Study of 226Ra mobility in natural man-influenced environments through experimental approaches and geochemical modelling

Clémence Besançon

▶ **To cite this version:**

Clémence Besançon. Study of 226Ra mobility in natural man-influenced environments through experimental approaches and geochemical modelling. Geochemistry. Sorbonne Université, 2022. English. NNT : 2022SORUS048 . tel-03715389

HAL Id: tel-03715389
https://theses.hal.science/tel-03715389

Submitted on 6 Jul 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

Ecole doctorale 398 GRNE

Orano Mining / DSSER R&D Environnement – IMPMC / Equipe PALM

Étude de la mobilité du radium-226 en milieu naturel anthropisé par approches expérimentales et modélisation géochimique

Par Clémence BESANÇON

Thèse de doctorat de Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

Dirigée par Michael DESCOSTES et Martine GERARD

Encadrée par Paul SARDINI et Sébastien SAVOYE

Soutenue le 15 février 2022

Devant un jury composé de :

Enzo CURTI	Senior scientist – Paul Scherrer Institute	Rapporteur
Pascal FICHET	Chercheur HDR – CEA	Rapporteur
Loïc LABROUSSE	Professeur – Sorbonne Université	Examinateur
Laurent DE WINDT	Directeur de recherche – Mines ParisTech	Examinateur
Michel JEBRAK	Professeur émérite – Université du Québec à Montréal	Examinateur
Michael DESCOSTES	Chercheur HDR – Orano Mining	Directeur de thèse
Martine GERARD	Chargée de recherches – IRD Sorbonne Université	Directrice de thèse
Paul SARDINI	Chercheur HDR – Université de Poitiers	Invité
Sébastien SAVOYE	Chercheur HDR – CEA	Invité

Except where otherwise noted, this work is licensed under
http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/

Résumé

Le ^{226}Ra, descendant radioactif de l'^{238}U et isotope majoritaire naturellement présent sur Terre, suscite de nombreuses problématiques environnementales en raison de sa demi-vie de 1600 ans dans des industries variées : hydrothermalisme, désalinisation de l'eau de mer et production de zircon par exemple ; mais surtout dans les industries extractives : pétrole et gaz de schiste, charbon, phosphate et uranium. Le ^{226}Ra est retenu au sein des résidus de traitement des mines d'U et sa mobilité est contrôlée par les mécanismes de sorption à la surface de minéraux (oxy-hydroxydes de fer, phyllosilicates, zéolithes), ou de la matière organique ou par la formation de solutions solides (minéraux sulfatés comme la barytine et minéraux carbonatés).

La concentration moyenne dans les roches lithosphériques étant de 32 Bq/kg, soit 1 ppt, l'identification des mécanismes de rétention de ce radionucléide à l'échelle du matériau échantillonné sur le terrain est rendue difficile par son caractère ultra-trace. Les extractions séquentielles, technique classique pour le suivi des éléments traces, peuvent être sujettes à de nombreux artefacts exacerbés pour les éléments ultra-traces. Dans le cadre de ce travail, une modélisation géochimique d'expériences de lixiviations séquentielles a en effet montré que cette technique conduit à des interprétations biaisées en particulier dans le cas du ^{226}Ra, soumis à de nombreux mécanismes de remobilisation aux différentes étapes de lixiviation.

Afin de mieux comprendre les processus de rétention du ^{226}Ra et la distribution de celui-ci dans les matériaux hétérogènes et finement divisés, dont font partie les résidus de traitement de l'extraction minière, une nouvelle approche a été développée couplant autoradiographie alpha, cartographies chimiques élémentaires et caractérisations minéralogiques obtenues entre autres par MEB/EDS sur lames minces pétrographiques. Une analyse globale directe de l'ensemble de l'activité de l'échantillon à l'échelle de la lame mince pétrographique est ainsi possible. Cette méthode a été qualifiée tout d'abord sur des échantillons de référence contenant un seul minéral synthétique ou naturel jouant un rôle important dans la rétention du ^{226}Ra en milieu naturel, puis à un assemblage de trois des principaux minéraux responsables de la rétention, à savoir : barytine, minéraux argileux et oxy-hydroxydes de fer. Enfin, elle a été directement appliquée à des résidus de traitement. Un premier corpus est issu des sites français de stockage post-miniers de Bellezane, où les résidus de traitement sont stockés sous couverture solide, et de Bois Noirs Limouzat, qui utilise une couverture liquide. Sont également considérés des résidus du site en activité de traitement de minerai de McClean Lake, au Canada, qui utilise un processus de neutralisation des résidus par précipitation de barytine.

Les résultats montrent que dans tous ces sites la barytine est le piège principal de ^{226}Ra via la formation d'une solution solide $(Ba,Ra)SO_4$. A l'échelle de quelques années, avec ou sans neutralisation par précipitation de barytine, il apparait que cette solution solide tend vers un équilibre de recristallisation qui contrôle la concentration de ^{226}Ra en solution. Ces résultats vont par la suite être intégrés dans des modélisations de type transport réactif pour prédire le comportement à long terme de ces résidus de traitement.

Abstract

^{226}Ra, a radioactive decay product of ^{238}U and the most prevalent naturally occurring isotope of radium leads to many environmental issues in various industries due to its half-life of 1600 years: hydrothermal energy, seawater desalination and zircon production among others. The most impacted industries are the extractive ones: shale oil and gas production, coal, phosphate and uranium extraction. ^{226}Ra remains in tailings from U mines and its mobility is controlled by retention mechanisms: sorption on mineral surfaces (iron oxy-hydroxydes, phyllosilicates, zeolites) and organic matter, or by the formation of solid solutions (sulfate minerals such as barite and carbonate minerals).

The average concentration in lithospheric rocks being 32Bq / kg, or 1ppt, the identification of the retention mechanisms of this radionuclide at the scale of the material sampled in the field is made difficult because it is an ultra-trace element. Sequential extractions are commonly used to assess the retention of trace elements, but this technique is subject to experimental and analytical artefacts which are exacerbated in the case of an ultra-trace element. In this work, geochemical modeling of sequential extractions experiments has indeed shown that this technique leads to biased interpretations, particularly in the case of ^{226}Ra which is remobilized during the different extraction steps.

In order to have a better understanding of the retention of ^{226}Ra and its distribution in heterogeneous and fine-grained materials, including mine tailings, a new approach has been developed. This approach combines alpha autoradiography, chemical elemental cartographies and mineralogical characterizations obtained on petrographic thin sections. A direct global analysis of the activity of the sample at the petrographic thin section scale is thus possible. This method was first qualified on model samples containing a single synthetic or natural mineral playing an important role in the retention of ^{226}Ra in the natural environment. It was then tested on an assemblage of three of the main minerals responsible for the retention, namely: barite, clay minerals and iron oxy-hydroxydes. Finally, it was applied to U-mine tailings. A first set of samples comes from the French post-mining storage sites of Bellezane, where the tailings are stored under a solid cover, and from Bois Noirs Limouzat, which uses a liquid cover. A second set of tailings sample comes from the on-going ore processing facility of McClean Lake, Canada, which uses a tailings neutralization process by barite precipitation. The results show that barite is the main trap of ^{226}Ra via the formation of a solid solution (Ba, Ra)SO_4 in all these tailings from different sites. Over a few years, with or without neutralization by barite precipitation, it appears that this solid solution tends towards a recrystallization equilibrium which controls the concentration of ^{226}Ra in solution. These results will subsequently be integrated into reactive transport type modeling to predict the long-term behavior of these tailings.

Remerciements

De nombreuses personnes m'ont suivie, accompagnée ou ont enrichi ma réflexion scientifique durant ces trois années et je tiens à les remercier.

J'adresse tout d'abord mes remerciements à MM. Enzo Curti, senior scientist au Paul Scherrer Institute, Pascal Fichet, chercheur HDR au CEA, Laurent De Windt, directeur de recherche à Mines ParisTech, Michel Jebrak, professeur émérite à l'Université du Québec à Montréal et Loïc Labrousse, professeur à Sorbonne Université, qui ont accepté de juger ce travail.

Je dois remercier chaleureusement les personnes qui m'ont encadrée durant ce travail, et qui m'ont suivi malgré mes apparitions aléatoires en raison de mes itinérances entre laboratoires et de la Covid-19 : M. Michael Descostes pour m'avoir accordé sa confiance et accepté de construire un sujet correspondant parfaitement à mes aspirations et intérêts scientifiques, ainsi que pour son soutien et son suivi tout au long de ces années. Mme Martine Gérard pour ses connaissances, sa patience et sa présence en particulier lors de ce doctorat et surtout lors des expérimentations. M. Paul Sardini pour son aide toujours calme, bienveillante et instructive, ainsi que pour toutes les connaissances qu'il a pu transmettre à la novice que j'étais en imagerie. M. Sébastien Savoye, qui a su me guider à travers les embuches expérimentales et administratives des manipulations de matériel radioactif et ses conseils toujours avisés.

Je remercie tous les membres de l'équipe R&D et DSSER d'Orano Mining, en particulier Camille pour son amitié et ses conseils pour les débuts de la thèse. Cette thèse riche en collaborations m'a permis de découvrir de nombreux laboratoires que je dois remercier pour la chaleur de leur accueil, que ce soit de la part des membres permanents ou des doctorants et post-doctorants. Je ne peux les citer tous nommément mais je dois souligner que leur amitié et leur aide m'ont aidé à manœuvrer cette étude à travers la Covid et les difficultés de la thèse. Il s'agit des équipes de l'IMPMC de Sorbonne Université, de l'IC2MP de l'Université de Poitiers et du L3MR au CEA.

Je suis reconnaissance de toute l'aide qui m'a été apportée par les personnes avec lesquelles j'ai été en contact dans le cadre de cette thèse : il s'agit en particulier de Kebbi Hughes et Hamid Mokhtari d'Orano Canada pour le partage d'échantillons et de données de grande valeur scientifique, de Vincent Lagneau, Nicolas Seigneur, Sophie Guillon et Jérôme Corvisier de Mines ParisTech pour leur expertise en modélisation, Omar Boudouma et Imène Estève de Sorbonne Université pour leur assistance au MEB, Julie Noël et Benoit Caron de la plateforme ALIPP6 pour un ICP-OES résistant aux aléas et Michel Fiallin et Nicolas Rividi de la plateforme CAMPARIS pour des métallisations remarquables et leur aide pour les mesures en WDS, Marja Siitari-Kauppi de l'Université d'Helsinki pour son expertise en spectrométrie

alpha, Thierry Pilorge de l’IRD pour son aide concernant le litholamellage et enfin Catherine Beaucaire pour son aide concernant les parties expérimentale et de modélisation sur et son suivi bienveillant tout au long de cette thèse.

Je dois bien évidement souligner ma reconnaissance à mes proches, amis et famille, qui m‘ont encouragés lors des choix personnels et professionnels qui m’ont amenée ici. Merci en particulier à mes parents, à Anne et David, et à Rudolph qui m’ont soutenue pendant ces années.

Sommaire

Résumé 3
Abstract 4
Remerciements 5
Sommaire 7
Liste des abréviations 21

Chapitre 1 Introduction 23
1.1 Le Radium dans l'environnement 23
1.1.1 Le Radium 23
1.1.2 Le ^{226}Ra 26
1.1.3 Minéraux porteurs pour le ^{226}Ra 29
1.2 Domaines d'application du ^{226}Ra 32
1.2.1 Les utilisations du ^{226}Ra 32
1.2.2 NORMs et ^{226}Ra : industries concernées 35
1.3 Détermination des phases porteuses du ^{226}Ra 42
1.4 Problématique de la thèse 43

Chapitre 2 Méthodes expérimentales et outils de modélisation 45
2.1 Préparations d'un échantillon géologique 46
2.1.1 Séparation de la fraction argileuse 46
2.1.2 Litholamellage 47
2.2 Caractérisations générales d'un échantillon géologique 47
2.2.1 Caractérisation chimique totale 48
2.2.2 Granulométrie 50
2.2.3 Diffraction des rayons X (DRX) 50

2.2.4 MEB/EDS 51
2.2.5 Microsonde WDS (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy) 53
2.3 Caractérisation de la radioactivité de l'échantillon 54
2.3.1 Radioactivité et rayonnement 54
2.3.2 Spectrométries gamma et alpha 55
2.3.3 Autoradiographie alpha 56
2.3.4 Observation de l'U par Spectroscopie Laser à Résolution Temporelle (SLRT) 61
2.4 Suivi de la rétention 63
2.4.1 Les lixiviations séquentielles 63
2.4.2 La mesure de la Capacité d'Echange Cationique (CEC) 65
2.5 Outils de modélisation thermodynamique et hydrodynamique 66
2.5.1 PHREEQC© 66
2.5.2 La base de données thermodynamiques 67

Chapitre 3 Etude préliminaire sur les extractions séquentielles appliquées au suivi du ^{226}Ra 69

Chapitre 4 Rétention du ^{226}Ra par les minéraux : solution solide et sorption 93
4.1 Etude bibliographique sur la solution solide : barytine et coefficient de partage 93
4.1.1 Qu'est-ce qu'une solution solide ? 93
4.1.2 Pourquoi le ^{226}Ra forme des solutions solides et avec quels minéraux ? 96
4.1.3 Différents types de solutions solides 98
4.1.4 La quantification de la formation de solutions solides 100
4.1.5 Prédominance : sorption ou solution solide ? 104
4.2 La barytine porteuse de ^{226}Ra : en pratique 108
4.2.1 Synthèse de radiobarytine par coprécipitation 110
4.2.2 Dopage de barytines par recristallisation 114
4.2.3 Radiobarytines naturelles 123
4.3 Phases porteuses de ^{226}Ra par sorption : minéraux argileux et HFO 128
4.3.1 Un rappel des phénomènes de sorption 128
4.3.2 Par des tectosilicates : les zéolithes du site de Bois Noirs Limouzat 132
4.3.3 Par de la ferrihydrite : les précipitations de ferrihydrite du site de Bois Noirs Limouzat 142

Chapitre 5 Etude d'un assemblage minéral porteur de ^{226}Ra 147
5.1 Présentation de la problématique et principaux résultats 147
5.2 Développement de l'étude d'un assemblage minéral porteur de ^{226}Ra 148
5.3 Compléments sur l'influence de la granulométrie 166

Chapitre 6 Application du couplage autoradiographie alpha/cartographies élémentaires à l'étude de la rétention du ^{226}Ra en contexte post-mine 169
6.1 Historique de l'activité minière d'U en France 169
6.2 Résidu de traitement dynamique issu du stockage de Bellezane 173
6.2.1 Présentation du site de Bellezane 173
6.2.2 Sélection et caractérisation des échantillons 174
6.2.3 Distribution des phases porteuses du ^{226}Ra 177
6.2.4 Application à la modélisation prédictive de l'évolution de l'activité du ^{226}Ra en contexte post-mine 183
6.3 Résidu de traitement dynamique issu du stockage des Bois Noirs Limouzat 184
6.3.1 Présentation du site des Bois Noirs Limouzat 184
6.3.2 Sélection et caractérisation des échantillons 186
6.3.3 Distribution des phases porteuses du ^{226}Ra 190
6.3.4 Modèle prédictif de l'évolution des activités en ^{226}Ra dans le bassin de stockage des résidus de traitement 194
6.4 Rétention du ^{226}Ra en contexte post-mine par la barytine identifiée par analyse globale 197
6.4.1 La barytine identifiée comme phase minérale principale contrôlant la mobilité du ^{226}Ra en milieu post-minier 197
6.4.2 Application de l'analyse globale de l'activité à des résidus de traitement miniers 199

Chapitre 7 Application du couplage autoradiographie alpha/cartographies élémentaires à l'étude de la rétention du ^{226}Ra au sein des résidus de traitement de l'usine de McClean (Canada) 203
7.1 Présentation du site de l'usine de McClean Lake 204
7.1.1 Historique de l'activité minière d'U au Canada 204
7.1.2 Les gisements de l'Athabasca, dont les mines de McClean Lake et de Cigar Lake 207
7.1.3 Le site de McClean Lake : usine de traitement et le site de stockage des résidus (Tailings Management Facility) 208
7.2 Résidu de traitement dynamique neutralisé issu du TMF de McClean Lake 212
7.2.1 Vue d'ensemble des échantillons de la campagne de prélèvement 2018 212
7.2.2 Caractérisations réalisées sur les échantillons sélectionnés 214
7.2.3 Distribution des phases porteuses de ^{226}Ra et mise en évidence de la contribution de la barytine 226

Chapitre 8 Conclusions et perspectives 239

Références 250

Annexes 269
Annexe II 270
II-1 Bilan des techniques analytiques employées 270
II-2 Limites de détection pour les analyses de chimie totale 2703
Annexe III 274
Annexe IV 284
IV-1 Caractérisation chimique de la barytine co-précipitée 284
IV-2 Diffractogrammes des échantillons de barytine utilisés dans le chapitre 4 285
IV-3 Morphologie des barytines utilisées pour l'expérience de recristallisation 286
IV-4 Caractérisation chimique et images MEB des échantillons de zéolithes prélevés au site de Bois Noirs Limouzat 287
IV-5 Caractérisation chimique des échantillons de ferrihydrite prélevés au site de Bois Noirs Limouzat 290
Annexe V 291
V-I Informations complémentaires à l'article présenté dans le chapitre 5 291
V-II Choix du filtre pour le traitement des cartographies MEB/EDS qualitatives 300
Annexe VI 304
VI-1 - Analyse chimique de l'échantillon BZN 13,25-14,75 de résidus de traitement du site de Bellezane 304
VI-2 – Distribution des phases porteuses du ^{226}Ra selon l'analyse de la cartographie B de l'échantillon BZN 13,25-14,75 305
VI-3 - Traitement des images EDS qualitatives des échantillons de résidus de traitement afin d'éliminer l'effet du chevauchement des spectres du Ba et du Ti et vérification par des images EDS quantitatives 307
VI-4 - Analyse chimique des échantillons de résidus de traitement du site des Bois Noirs Limouzat 311
VI-5 - Analyse par hot-spots des cartographies α des échantillons de résidus de traitement du site de Bois Noirs Limouzat 313
Annexe VII 315
VII-1 – Corrélations élémentaires établies sur les analyses chimiques de l'ensemble des échantillons de résidus prélevés en 2018 dans le TMF de McClean. 315
VII-2 – Analyse des données de granulométrie de l'ensemble des échantillons de résidus de traitement du site de McClean Lake 326
VII-3 – Caractérisations chimique, granulométrique, radiologique et de CEC des échantillons sélectionnés de résidus de traitement du site de McClean Lake. 328
VII-4 – Spectres α des échantillons de résidus du site de McClean Lake. 331
VII-5 – Diffractogrammes et spectres SLRT des échantillons de résidus du site de McClean Lake. 332
VII-6 – Cartographies alpha et cartographies élémentaires des échantillons de résidus de traitement de McClean Lake. 335
VII-7 – Analyse par hot-spots des cartographies α des échantillons de résidus de traitement du site de McClean Lake 341

Liste des Figures

Figure 1 : Modélisation de la répartition de la spéciation du radium en fonction de la concentration en sulfates. Tiré de (Reiller et Descostes, 2020). 25

Figure 2 : Chaine de décroissance radioactive de l'^{238}U avec durées de demi-vie des radionucléides. Adapté de Reynolds (2012) et Bé et al. (2016). 26

Figure 3 : Illustrations de la fascination de la lumière émise par le radium dans la culture populaire. A gauche, couverture de La Caverne au Radium, H. de Graffigny, J. Ferehczi et Fils, 1927. Source : gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France. La source enrichie en Ra est reconnue par les explorateurs par la lumière émise par les précipités. A droite : couverture de la partition The Radium Dance par J. Schwartz, Jerome H. Remick and Co., 1904. Le Ra est illustré par l'émanation de lumière. 32

Figure 4 : Publicités pour l'eau de Vichy (source ANDRA) et pour une crème de beauté Tho-Radia. 34

Figure 5 : Publicités pour des appâts pour pêche et des lames de rasoir utilisant le nom de Radium (vers 1920)..... 34

Figure 6 : Schéma synthétique des produits d'une mine d'U exploitée par MCO dans le cas d'un traitement dynamique du minerai en usine. 40

Figure 7 : Etapes principales du traitement des usines de concentration d'uranium. 41

Figure 8 : Schéma général des traitements et analyses des échantillons naturels et de synthèse ainsi que des outils numériques utilisés. En encadré bleu les analyses sous-traitées, en encadrée vert les analyses partiellement sous-traitées. 45

Figure 9 : Allonge de 1 L lors de la séparation de la fraction < 2 µm d'un échantillon de résidus de traitement de McClean avec surnageant récupéré lors d'une première étape de siphonage. 46

Figure 10 : Ionisation photoélectrique d'un électron appartenant aux couches électroniques d'un atome provoquant une fluorescence de rayons X (raie K). Tiré de (Potts and Webb, 1992). 48

Figure 11 : Spectre EDS entre 3,8 et 5,6 keV d'un échantillon de résidus de traitement de McClean. En rouge le spectre mesuré, en bleu la contribution du Ba, en beige la contribution du Ti et le gris leur signal combiné. 53

Figure 12 : A gauche : Lame mince pétrologique fixée avec adhésif cuivre sur le support pour acquisition MEB et le plot de référence de Cu pour la mesure de courant du détecteur EDS. A droite, plots avec échantillons bruts sur le support pour acquisition MEB. 53

Figure 13 : Illustration d'une désintégration alpha et d'une désintégration bêta avec rayonnement gamma associé. Inspiré de ANDRA (2018). 55

Figure 14 : Schéma du fonctionnement du détecteur PIM-MPGD dans le système BeaQuant. Adapté de Donnard et al. (2009) 57

Figure 15 : Photos des portoirs disponibles pour les acquisitions avec l'appareil BeaQuant©. A gauche le portoir GS (avec quatre lames minces disposées en contact avec les bords métalliques du portoir), au milieu le portoir SM. A droite, détail sur des lames minces disposées sur le portoir SM en appui sur les bords métalliques. 58

Figure 16 : Comparaisons de la même zone en BSE (à gauche), autoradiographie alpha portoir GS (au milieu) et autoradiographie alpha portoir SM (à droite). La taille de pixel pour les autoradiographies est de 50 µm. Les échantillons du site de McClean sont détaillés en partie 7..... 60

Figure 17 : Acquisition sur la lame mince de l'échantillon McClean TRT 2 (A) avec portoir GS sans métallisation (acquisition sur 8 heures), (B) avec portoir SM sans métallisation (sur 4 heures) et (C) avec portoir SM avec métallisation de la lame mince (6 heures). 61

Figure 18 : Photo du montage de la SLRT. Le trajet du laser est indiqué en vert. 62

Figure 19 : Spectre SLRT de l'échantillon de résidus de traitement du site de Bellezane (BZN 13,25-14,75 2T) et un spectre de smectite dopée avec de l'U sorbé. Tiré de Ballini et al. (2020). 63

Figure 20 : Résumé graphique des conclusions des modélisations des expériences de lixiviations séquentielles sur des échantillons de résidus de traitement stockés au site de Bois Noirs Limouzat (Besançon et al., 2020)..... 69

Figure 21 : Quantité de ^{226}Ra contenu dans le solide pour une quantité fixe de barytine (^{226}Ra incorporé dans la solution solide $(Ba,Ra)SO_4$) ou de montmorillonite (Ra sorbé sous forme de X-Ra). Les quantités de solide ont été fixées de façon à immobiliser 1000 Bq de ^{226}Ra dans une solution à 10 Bq/L, ce qui est dans l'ordre de grandeur des concentrations des eaux porales des résidus de traitement. La solution est à pH = 7 et contient Ba et SO_4 de façon à être à l'équilibre de solubilité avec la barytine, seul $[Ra]_{aq}$ est modifié. Les modélisations ont été réalisées avec le logiciel PHREEQC en considérant l'échange d'ions pour la sorption sur la montmorillonite et la formation d'une solution solide pour la barytine. 96

Figure 22 : Valeurs de coefficient de partage de solutions solides de carbonates et de sulfates avec ^{226}Ra, pondérées par le produit de solubilité ($Ks_{MeSO4/MeCO3}$), en fonction de la concentration aqueuse en ^{226}Ra à l'équilibre pour 1 kg de phase principale $MeSO_4$ pour le sulfate de cation Me ou $MeCO_3$ pour le carbonate de cation Me dans un volume de 1L d'eau et une activité massique de ^{226}Ra dans la solution solide de $[^{226}Ra]_{solid}$=25 Bq/g, activité massique moyenne observée dans les résidus de traitement du site de Bellezane, France (voir Lestini et al., 2019). 103

Figure 23 : Quantité de ^{226}Ra contenu dans le solide pour une quantité fixe de barytine (Ra incorporé dans la solution solide $(Ba,Ra)SO_{4(s)}$), de montmorillonite (Ra sorbé sous forme de X-Ra) ou de ferrihydrite (Ra sorbé sous forme de Hfo-Ra). Les quantités de solide ont été fixées de façon à bloquer 1000 Bq de ^{226}Ra dans une solution à pH = 7. La solution est à 10 Bq/L, ce qui est dans l'ordre de grandeur des concentrations des eaux porales des résidus de traitement, et contient Ba et SO_4 de façon à être à l'équilibre avec la barytine, seul le pH est modifié. Les modélisations ont été réalisées avec le logiciel PHREEQC en considérant l'échange d'ion pour la sorption sur la montmorillonite, la complexation de surface pour la sorption sur la ferrihydrite et la formation d'une solution solide pour la barytine. 107

Figure 24 : Représentation de la répartition de l'activité du ^{226}Ra dans des minéraux de barytines A/ dans le cas d'une coprécipitation et B/ dans le cas d'une recristallisation..... 108

Figure 25 : Trois cas hypothétiques de relations entre la géométrie des cristaux et le comptage alpha dans des amas de cristaux, de façon à étudier la distribution du ^{226}Ra dans les cristaux. Les cristaux sont considérés comme issus d'une même solution avec la même activité initiale en ^{226}Ra. Tiré de Billon et al. (2020) 109

Figure 26 : Images au microscope électronique à balayage des barytines synthétisées par le protocole de courte durée. A/ Image obtenue avec le détecteur BSE. Les barytines étant très denses, elles sont très marquées. La répartition en tailles est globalement homogène. B/ Image obtenue avec le détecteur SE2 permettant de mettre en valeur la topographie des barytines et montrant deux cristaux orthorhombiques imbriqués. 110

Figure 27 : Schéma du protocole expérimental de synthèse de radiobarytine et photo du montage à la fin de la synthèse. La barytine précipitée est visible au fond du flacon. 111

Figure 28 : Image optique des barytines synthétisées A/ par le protocole de durée courte, B/ par le protocole long..... 111

Figure 29 : Image optique en lumière réfléchie et par cartographie alpha de lames minces de barytines coprécipitées avec du ^{226}Ra par le protocole long. Deux lames minces ont été confectionnées et correspondent aux images A/ et B/. 112

Figure 30 : Images optiques en lumière réfléchie et par cartographie alpha de zones des lame mince de barytines coprécipitées avec du ^{226}Ra par le protocole long. La taille de pixel pour les cartographies alpha est de 30 µm. Les numéros des agrandissements se rapportent aux zones indiquées sur la Figure 29..... 113

Figure 31 : Zoom sur une partie de la lame mince de barytines coprécipitées en présence de ^{226}Ra A/ par imagerie optique en lumière réfléchie, B/ résultat du traitement de cette image pour isoler les surfaces de barytines, C/ cartographie alpha correspondante et activité de la zone..... 114

Figure 32 : Barytines de Lantigné (A) et de Chaillac (B) avant broyage, après tamisage (C) et en réaction avec la solution de dopage (D). 115

Figure 33 : Suivi de l'activité en ^{226}Ra dans la solution et dans le solide au cours du dopage de barytines naturelles par recristallisation, et suivi du coefficient de partage D. L'activité en solution est exprimée en % de l'activité initiale de la solution, l'activité du solide en % de l'activité totale du dopage. Les étapes 1 (en vert) et 2 (en jaune) illustrent la dynamique de l'enrichissement : 1/ une étape de diminution rapide et de la concentration en solution et 2/ une remontée vers l'équilibre. 116

Figure 34 : Image optique en lumière réfléchie et par cartographie αdes lames minces de barytines naturelles recristallisées en présence de ^{226}Ra. A/ Barytine de Chaillac, B/ barytine de Lantigné. A gauche le dopage faible et à droite le dopage fort. Le pixel de l'image par autoradiographie α est ici fixé à 30 µm..... 117

Figure 35 : Images optiques en lumière réfléchie et cartographies α de zones sélectionnées des lames minces de barytine de Chaillac recristallisée en présence de ^{226}Ra. Les numéros des images se rapportent aux zones indiquées sur la Figure 34. La taille de pixel de la cartographie α est de 30 µm. Les zones délimitées en rouge ont été imagées par MEB en Figure 36..... 118

Figure 36 : Images MEB en électrons secondaires de zones sélectionnées des lames minces de barytine de Chaillac recristallisée en présence de ^{226}Ra pour le dopage faible. Les numéros des images se rapportent aux zones indiquées sur la Figure 35. 119

Figure 37 : Images optiques en lumière réfléchie et cartographies α de zones sélectionnées des lames minces de barytine de Lantigné recristallisée en présence de ^{226}Ra pour le dopage faible. Les numéros des images se rapportent aux zones indiquées sur la Figure 34. La taille de pixel de la cartographie α est de 30 µm..... 120

Figure 38 : Images optiques en lumière réfléchie et cartographies α de zones sélectionnées des lames minces de barytine de Lantigné recristallisée en présence de ^{226}Ra pour le dopage fort. Les numéros des images se rapportent aux zones indiquées sur la Figure 34. La taille de pixel de la cartographie α est de 30 µm. Les zones délimitées en rouge ont été imagées par MEB en Figure 39. 121

Figure 39 : Images MEB en électrons secondaires de zones sélectionnées des lames minces de barytine de Lantigné recristallisée en présence de ^{226}Ra pour le dopage fort. Les numéros des images se rapportent aux zones indiquées sur la Figure 38. 122

Figure 40 : Barytines naturellement radioactives issues A/ de la mine du Maine-Reclesne et B/ du site de Lahošť..... 124

Figure 41 : Schéma des découpes effectuées sur les cristaux de radiobarytine naturelle afin d'observer la répartition de la radioactivité selon plusieurs directions, A/ pour les cristaux de barytine du Maine, B/ pour les cristaux de barytine de Lahošť. 125

Figure 42 : Images optique en lumière réfléchie et cartographies α des coupes du cristal A de la barytine du Maine..... 126

Figure 43 : Images optique en lumière réfléchie et cartographies α des coupes du cristal B de la barytine du Maine..... 126

Figure 44 : Images optique en lumière réfléchie et cartographies α des coupes de cristaux de la barytine de Lahošť. Les pixels de l'autoradiographie alpha sont ici fixés à 100 µm afin d'avoir un signal suffisant qui se détache du bruit de fond..... 127

Figure 45 : Installation de traitement des eaux de débordement du bassin de Bois Noirs Limouzat par mise en contact avec des zéolithes et localisation du prélèvement. 132

Figure 46 : Echantillons de zéolithes prélevés : A/ de la croute en surface, B/ en profondeur. 133

Figure 47 : Comparaison des diffractogrammes des deux échantillons de zéolithes prélevés au site de Bois Noirs Limouzat. A/ Echantillon total ; B/ Fraction fine. Abréviations : M (micas), Z (zéolithe chabazite), K (kaolinite), S (smectite), C (calcite), Q (quartz). 134

Figure 48 : Images MEB et spectres EDS associés mettant en évidence les phases observées dans les échantillons de zéolithes prélevés en profondeur et leur morphologie. ChCa : zéolithe chabazite, HFO : oxy-hydroxyde de fer, Kaol : kaolinite. 136

Figure 49 : Images MEB et spectres EDS associés mettant en évidence les phases observées dans les échantillons de zéolithes prélevés en surface et leur morphologie. ChCa : zéolithe chabazite, HFO : oxy-hydroxyde de fer, Kaol : kaolinite, PCa : apathite, Ba : barytine, Chlo : chlorite. 138

Figure 50 : Image optique en lumière transmise et cartographie α des échantillons de zéolithes prélevés au site de Bois Noirs Limouzat. Images de la lame mince totale pour A/ l'échantillon prélevé en profondeur, B/ l'échantillon prélevé en surface du lit de zéolithes. 139

Figure 51 : Image optique en lumière transmise et cartographie α zooms sur les lames minces des échantillons de zéolithes prélevés au site de Bois Noirs Limouzat. Les numéros des agrandissements se rapportent aux zones indiquées sur la Figure 50. 140

Figure 52 : A/ Image optique d'une zone de l'échantillon de zéolithes prélevé en profondeur et de l'échantillon prélevé en surface, B/ traitement de l'image de façon à faire ressortir le volume de minéral et C/ sa surface via le contour des ensembles. 141

Figure 53 : Diagramme de Pourbaix du fer pour une concentration totale de 10^{-6} mol/L (réalisé à partir des constantes thermodynamiques issues de Reiller and Descostes (2020). Les eaux du canal ont été mesurées par Husson et al. (2019) à $1{,}9 \times 10^{-5}$ mol/L (Eh = 0.3 mV/SHE) et à $6{,}7 \times 10^{-7}$ mol/L dans la rivière Besbre en amont du canal. 142

Figure 54 : Précipitation de la ferrihydrite dans des eaux riches en fer en contact avec l'atmosphère et sorption du ^{226}Ra sur les sites de complexation de surface de la ferrihydrite HFO (oxy-hydroxydes de fer). La sorption du ^{226}Ra a déjà lieu dans le canal mais est favorisée par le pH alcalin des eaux du bassin de la STE (d'après Husson et al., 2019 et (Sajih et al., 2014). 143

Figure 55 : Points de prélèvement des échantillons de ferrihydrite au site de Bois Noirs Limouzat. A/ Dans le canal, B/ dans les bassins de décantation de la STE. 143

Figure 56 : Comparaison des diffractogrammes des deux échantillons de ferrihydrite prélevés au site de Bois Noirs Limouzat. A/ Echantillon total ; B/ Fraction fine. Abréviations : M (micas), K (kaolinite), C (calcite), Q (quartz), Fe (ferrihydrite), Fds (Feldspaths potassiques). 144

Figure 57 : Image optique en lumière réfléchie et cartographie α des lames minces totales des échantillons de ferrihydrite prélevés au site de Bois Noirs Limouzat : A/ l'échantillon prélevé dans le canal, B/ l'échantillon prélevé dans le bassin de décantation. 145

Figure 58 : Images optiques en lumière réfléchie et cartographies α d'agrandissements sur les lames minces des échantillons de ferrihydrite prélevés au site de Bois Noirs Limouzat. Les numéros des agrandissements se rapportent aux zones indiquées sur la Figure 57. 146

Figure 59 : Résumé graphique de la méthode développée et des conclusions apportées sur un assemblage de minéraux synthétiques dopés au ^{226}Ra. 148

Figure 60 : Pour une sphère unique, évolution du rapport $A_{mass_calculée}/A_{mass}$ en fonction de la position et du diamètre de la sphère considérée. La position est définie comme la distance entre le centre de la sphère et l'interface échantillon/détecteur. Les zones en noir correspondent aux zones où la sphère n'intersecte pas l'interface échantillon/détecteur. En rouge, la zone où $A_{mass_calculée}/A_{mass} = 1 \pm 10\%$, les traits verts délimitent la zone où $0{,}5 < A_{mass_calculée}/A_{mass} < 2$. Les barytines utilisées dans cette partie ainsi que dans la partie précédente sont repérées en fonction de leur granulométrie moyenne sur ce graphe. Une

image optique et la cartographie alpha correspondant est proposée pour chaque type de barytine. 167

Figure 61 : Production annuelle d'U en France (OCDE and NEA, 2007) et part attribuée à la division de la Crouzille et à la mine des Bois Noirs Limouzat. Les productions de la division de la Crouzille et de la mine des Bois Noirs Limouzat sont des reconstitutions approximatives à partir de la production totale et des capacités des usines (Brunet, 2004 ; Lacotte, 1980 ; Paucard and Parquet, 1992). 171

Figure 62 : Principaux sites miniers d'U en France (en bleu) (Orano, 2020a). 172

Figure 63 : Composition élémentaire des résidus de traitement de BZN et $[U]_{solide}$, rapport d'activités massiques $[^{238}U]/[^{226}Ra]_{solide}$ et $[^{226}Ra]_{solide}$ en fonction de la profondeur. Tiré de Ballini et al. (2020). 175

Figure 64 : Diffractogrammes (a) pour l'échantillon global ainsi que (b) la minéralogie de la fraction fine et les espèces argileuses identifiées sur dépôt orienté, glycolé et chauffé de l'échantillon BZN 13,24-14,75. Abréviations : Sm : smectite, Chl : Chlorite, G : Gypse, K : Kaolinite, M : Mica, Q: Quartz, Kf : feldspath K, Pl: Plagioclase, Fe ox : oxy-hydroxyde de Fe, Px: Pyroxène. Publié dans Ballini et al. (2020). 175

Figure 65 : Spectre α pour une lame mince de l'échantillon BZN 13,25-14,75 ainsi que son interprétation établie à l'aide du logiciel de simulation AASI. 176

Figure 66 : Cartographie α et stitching de cartographies EDS qualitatives de deux zones de la lame mince de l'échantillon de résidus de traitement BZN 13,25-14,75. Les contours rouges correspondent aux zones cartographiées par MEB/EDS. Des cartographies élémentaires à une échelle permettant de distinguer les barytines sont disponibles en annexe VI-3. 177

Figure 67 : Comparaison entre activité α du ^{226}Ra mesurée par autoradiographie et les masses minérales de barytine, HFO, minéraux argileux et uraninite calculées à partir des images EDS pour la cartographie A réalisée sur l'échantillon BZN 13,25--14,75. Les deux cartographies ont des calibrations légèrement différentes. Les relations de corrélation sont fixées comme linéaires. 178

Figure 68 : Corrélation entre l'activité en ^{226}Ra déterminée par autoradiographie α et l'activité calculée à partir des masses en minéraux obtenues à partie des images MEB/EDS et les valeurs optimales de $A_{barytine}$, $A_{uraninite}$, A_{HFO} et $A_{min\ arg}$ pour l'échantillon BZN 13,25-14,75. Le décalage entre la droite de corrélation (en rouge) et la bissectrice (en noir) s'explique par le bruit de fond résiduel. 179

Figure 69 : Découpage de (A) la cartographie α initiale mesurée sur l'échantillon BZN 13,25-14,75 (en niveaux de gris) en ses composantes identifiées comme (B) des artefacts de signal, (C) des zones plus actives reconstruites en hot spots et (D) le signal qui ne sera pas pris en compte dans le cas d'une analyse des données par hot spots. 182

Figure 70 : Modélisation de la réactivité à long terme des résidus de traitement de Bellezane pour l'évolution du ^{226}Ra en solution ou dans le solide (A) sans compter la décroissance radioactive et (B) en prenant en compte la décroissance radioactive. Tiré de Ballini et al. (2020). 183

Figure 71 : Photo du site des Bois Noirs Limouzat. 185

Figure 72 : Comparaison des diffractogrammes des échantillons totaux représentatifs du faciès argoli-silteux, dont les échantillons C1P3B et C1P5H qui sont étudiés ici. Abréviations : Sm : smectites, Chl : Chlorites, K : Kaolinite, M : Micas, Q : Quartz, Kf : feldspaths potassiques, Pl : Plagioclases, Fe ox : Oxydes de Fe, P : Pyrite. Tiré de Chautard et al. (2020). 187

Figure 73 : Spectre α pour des lames minces des échantillons BNL C1P3B et BNL C1P5H ainsi que leur interprétation établie à l'aide du logiciel de simulation AASI. 188

Figure 74 : Cartographie α et stitching de cartographies EDS qualitatives d'une zone de la lame mince de l'échantillon de résidus de traitement BNL C1P3B. Le contour rouge correspond au contour de la zone qui a été cartographiée par MEB/EDS. 189

Figure 75 : Cartographie α et stitching de cartographies EDS qualitatives d'une zone de la lame mince de l'échantillon de résidus de traitement BNL C1P5H. Le contour rouge correspond au contour de la zone qui a été cartographiée par MEB/EDS. 189

Figure 76 : spectre SLRT obtenu sur l'échantillon BNL C1P3B comparé A/ aux spectres obtenus pour les échantillons de résidus des sites de Bellezane (BZN) ; B/ avec les spectres SLRT pour les étalons de scheopite et de U sorbé sur de la smectite, ainsi que le spectre de fit optimal obtenu pour 15% de smectite et 85% de schoepite. 191

Figure 77 : Corrélation entre l'activité en ^{226}Ra déterminée par autoradiographie α et l'activité calculée à partir des masses en minéraux obtenues à partie des images MEB/EDS et les valeurs optimales de $A_{barytine}$, $A_{uraninite}$, A_{HFO} et $A_{min\ arg}$ pour les échantillons BNL C1P3B et BNL C1P5H. 192

Figure 78 : Schéma conceptuel d'un état d'équilibre des résidus du site des Bois Noirs Limouzat et de la couverture liquide. Le mécanisme qui gouverne l'échange de ^{226}Ra entre le solide et la solution est la solution solide au sein de la barytine. 194

Figure 79 : Evolution avec le temps de la concentration en ^{226}Ra dans les eaux de la lame d'eau couvrant les résidus de traitement du site de Bois Noirs Limouzat et évolution du stock de ^{226}Ra présent dans la fraction solide des résidus de traitement. A/ sans compter la décroissance radioactive. B/ en considérant la décroissance radioactive du ^{226}Ra. Le modèle C/ considère la décroissance radioactive et que la fraction $XRaSO4s$du Ra impliqué dans la solution solide avec la barytine correspond à 30% du stock total de Ra solide. 196

Figure 80 : Pour une sphère unique, évolution du rapport $A_{mass_calculée}/A_{mass}$ en fonction de la position et du diamètre de la sphère considérée. Les zones en noir correspondent aux zones où la sphère n'intersecte pas l'interface échantillon/détecteur. En rouge, la zone où $A_{mass_calculée}/A_{mass}$ = 1 ± 10%, les traits verts délimitent la zone où 0,5 < $A_{mass_calculée}/A_{mass}$ < 2. Les échantillons de résidus de traitement utilisées dans cette partie ainsi que les barytines étudiées dans les parties précédentes sont repérés en fonction de leur granulométrie moyenne sur ce graphe. Une image BSE et la cartographie α correspondant est proposée pour chaque échantillon de résidus de traitement. 200

Figure 81 : % de l'activité pouvant être étudiée par l'approche par hot spots en fonction de la granulométrie moyenne de l'échantillon. Les échantillons étudiés de Bellezane (BZN 13,25), de Bois Noirs Limouzat (BNL C1P3B et BNL C1P5H) et l'assemblage minéral synthétique étudié en partie 5 sont placés sur ce graphe. 201

Figure 82 : A/ Localisation des mines d'U exploitées par le passé ou en cours d'exploitation au Canada, dont la mine de Cigar Lake et du site de McClean Lake. Tiré de (Natural Ressources Canada, 2018) B/ Image satellite (Google Maps) du site de McClean Lake. . 205

Figure 83 : Pays producteurs d'U en 2018. Tiré de (IAEA and NEA, 2020). 206

Figure 84 : Production annuelle d'U mondiale et au Canada (IAEA and NEA, 2020 et éditions antérieures) et part attribuée aux mines de McClean Lake et de Cigar Lake (AREVA ressources Canada Inc, 2015 ; World Nuclear Association, 2021). 206

Figure 85 : Profondeur des gisements d'U dans l'est du bassin gréseux d'Athabasca. Tiré de (Blaise, 2001). 207

Figure 86 : Schéma du procédé de traitement du minerai d'uranium à l'usine de McClean Lake (Orano Canada Inc, 2020a). 210

Figure 87 : Schéma du circuit de neutralisation des résidus de traitement à l'usine de McClean (AREVA ressources Canada Inc, 2015). En rouge les échantillons prélevés pour cette étude : les indications « TRT » correspondent aux prélèvements des échantillons de type « Tailings Reaction Tank ». 210

Figure 88 : A/ Photo aérienne du TMF de JEB (Orano Canada Inc, 2020b) ; B/ position des forages de 2018 correspondant aux échantillons TMF. Les forages choisis pour cette étude sont entourés en rouge (Orano Canada Inc, 2019) ; et schéma d'une coupe du TMF vers 2008 (Robertson et al., 2019). 211

Figure 89 : Répartition minéralogique des échantillons de résidus de McClean. En traits fins les données Orano Canada (en gris pour le minerai JEB/Sue et en rouge pour le minerai Cigar Lake). En traits épais les mesures granulométriques sur les échantillons issus du TMF pour cette étude (en bleu les mesures granulométriques sur les échantillons prélevés dans l'usine (TRT), en cyan les échantillons de TMF de minerai Cigar Lake et en vert les échantillons de TMF de minerai JEB/Sue). 216

Figure 90 : Comparaison des diffractogrammes pour l'échantillon TMF 1806 SA 16. En noir l'échantillon global, en orange la fraction < 2 µm. Barytine (B), chlorite (Chl), feldspath sodique (Fds), galène (G), goethite (Go), hématite (H), illite (I), kaolinite (K), muscovite (M), quartz (Q), pyrite (Py), scorodite (Sc). 218

Figure 91 : Comparaison des diffractogrammes la minéralogie de la fraction fine et les espèces argileuses identifiées sur dépôt orienté, glycolé et chauffé, pour l'échantillon TMF 1806 SA 16. 218

Figure 92 : Comparaison des diffractogrammes HR-DRX pour les fractions < 2 µm des échantillons TRT 3, TMF 1801 SA 01 et TMF 1811 SA 03. Barytine (B), chlorite (Chl), feldspath (Fds), galène (G), goethite (Go), hématite (H), hydroxyapatite (Ap), illite (I), kaolinite (K), muscovite (M), quartz (Q), pyrite et chalcopyrite (Py), scorodite (Sc), rutile (R), calcite (C), rammelsbergite (Ra), ferrihydrite (Fe). 219

Figure 93 : Images BSE acquises sur l'échantillon McC TMF 1801 SA 24, centrées autour d'une barytine et d'une uraninite. Fds-K : Feldspath potassiques, HFO : oxy-hydroxydes de fer, Min arg : minéraux argileux, Pyr : pyrite. 221

Figure 94 : Comparaison des cartographies alpha des échantillons TRT 3, TMF 1801 SA 01 et TMF 1801 SA 24. 222

Figure 95 : Cartographie α et cartographies EDS d'une zone de la lame mince de l'échantillon de résidu de traitement TMF 1801 SA 01. Le contour rouge correspond au contour de la zone qui a été cartographiée par MEB/EDS**.** 223

Figure 96 : Image ASB, cartographie alpha et cartographies élémentaires pour le Ba, le Fe, l'Al et l'U pour une zone de l'échantillon TMF 1811 SA 03. 224

Figure 97 : Image ASB, cartographie alpha et cartographies élémentaires pour l'U (deux cartographies avec échelles différentes), l'As, le Me, le Fe, le S, le Ba et le Pb pour une zone de l'échantillon TMF 1811 SA 03. 225

Figure 98 : Modélisations de la distribution du ^{226}Ra au sein des résidus de traitement de McClean (gauche : dans le solide ; droite : en solution) comparées avec les mesures in-situ. 226

Figure 99 : Découpage de (A) la cartographie α initiale mesurée (en niveaux de gris) en ses composantes identifiées comme (B) des artefacts de signal, (C) des zones plus actives reconstruites en hot spots et (D) le signal qui ne sera pas pris en compte dans le cas d'une analyse des données par hot spots. A gauche : échantillon TMF 1801 SA 01 ; à droite : échantillon TMF 1801 SA 24. 230

Figure 100 : Evolution du coefficient de partage et des paramètres entrant dans son calcul. Sont entourés en noir les résidus de traitement issus du minerai de Cigar Lake, dont la teneur est plus importante que le minerai de JEB/Sue. La quantité du ^{226}Ra à contenir est plus élevée donc la quantité de $BaCl_2$ ajoutée dans l'usine plus importante pour ces résidus. Les gammes des coefficients de partage pour la coprécipitation et la recristallisation sont indiquées. ... 232

Figure 101 : Evolution schématique de la concentration en ^{226}Ra en solution dans les résidus de traitement de McClean Lake avec le temps suivant l'évolution du coefficient de partage influencé par la diagénèse des résidus. 233

Figure 102 : Activité en ^{226}Ra dans les eaux porales des résidus issus du forage TMF 0101 en fonction de l'âge du dépôt (Rowson, 2011). 234

Figure 103 : Coupe du modèle de transport réactif en 3D à l'échelle régionale du TMF de McClean Lake. Transport du $^{226}Ra_{(aq)}$ au bout de 20 ans en prenant en compte ou pas les phénomènes de rétention. 237

Figure 104 : Schéma décrivant les analyses nécessaires et les résultats pouvant être atteints par la méthodologie développée dans cette étude. 241

Figure 105 : Représentation de la variété des échantillons étudiés en fonction de leur granulométrie, de leur activité massique globale et de leur origine..... 242

Figure 106 (page suivante) **:** Pour une sphère unique, variation du rapport $A_{mass_calculée}/A_{mass}$ en fonction de la position et du diamètre de la sphère considérée. La position est définie comme la distance entre le centre de la sphère et l'interface échantillon/détecteur. Les zones en noir correspondent aux zones où la sphère n'intersecte pas l'interface échantillon/détecteur. En rouge, la zone où $A_{mass_calculée}/A_{mass} = 1 \pm 10\%$, les traits verts délimitent la zone où $0,5 < A_{mass_calculée}/A_{mass} < 2$. Les barytines et les échantillons de résidus de traitement utilisés dans cette étude sont repérés en fonction de leur granulométrie moyenne sur ce graphe. Une image optique et la cartographie alpha correspondant est proposée pour chaque échantillon. 242

Figure 107 : Pourcentage de l'activité pouvant être étudiée par une approche par hot-spots en fonction de la granulométrie des échantillons d'assemblages pluri-minéraux synthétiques ou naturels présentés dans cette étude..... 244

Figure 108 : Rapport de l'activité totale calculée par échantillon en utilisant les activités massiques déterminées pour chaque minéral et la mesure par spectrométrie γ en fonction du % de minéraux d'U ayant résisté au traitement. 245

Figure 109 : Répartition des phases porteuses du ^{226}Ra dans les échantillons de résidus miniers étudiés en fonction du contexte de stockage et du protocole de neutralisation subi. Contribution de la **barytine**, des minéraux argileux, des oxy-hydroxydes de fer et des minéraux hérités d'U. 246

Figure 110 (page suivante) **:** Représentation de la variété des échantillons étudiés en fonction de leur granulométrie, de leur activité massique et de leur origine. A chaque échantillon est associé une cartographie alpha et la répartition du ^{226}Ra sur les phases porteuses. 247

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Abondances élémentaires dans la croute terrestre des éléments radioactifs les plus abondants (Haynes et al., 2017). 23

Tableau 2 : Isotopes du radium et quelques caractéristiques. 25

Tableau 3 : Concentrations en ^{238}U et ^{226}Ra dans les roches et eaux naturelles (Beaucaire, 1987 ; Fesenko et al., 2014 ; Gaillardet et al., 2003 ; Iyengar, 1990 ; O'Connell and Kaufmann, 1976 ; Ostlund et al., 1987 ; Rosenberg et al., 2013). Les concentrations en ^{238}U sont données en début de tableau à des fins de comparaison. 28

Tableau 4 (page suivante) **:** Matières devant faire l'objet d'une évaluation pour un éventuel contrôle réglementaire. Tiré de (IAEA, 2007). En orange sont mises en avant les matières NORMs dont le radionucléide prédominant est le Ra ou la chaine de décroissance à laquelle appartient un isotope du Ra et qui peut être à l'équilibre séculaire. 35

Tableau 5 : Eléments mesurés et limites de détection pour la mesure des majeurs par XRF selon la société ALS Geochemistry. 49

Tableau 6 : Eléments mesurés et limites de détection pour la mesure des majeurs par spectrométrie IR selon la société ALS Geochemistry. 49

Tableau 7 : Comparaison des acquisitions au BeaQuant© pour les lames minces de résidus du site de McClean avec les deux portoirs utilisés dans le cadre de cette thèse. 59

Tableau 8 : Propriétés des éléments alcalino-terreux et Pb. 98

Tableau 9 : Coefficients de partage D pour l'incorporation du Ra dans la barytine. 104

Tableau 10 : Surface spécifique et CEC de minéraux argileux. Tiré de Wissocq (2017) d'après Morel (1996). 129

Tableau 11 : Surface spécifique de la goethite et de la ferrihydrite. Tiré de Sajih et al. (2014). 130

Tableau 12 : Valeurs de Kd (en L/kg) de rétention du Ra par sorption pour des minéraux courants. 131

Tableau 13 : Composition en éléments majeurs et en quelques éléments traces pour les échantillons de zéolithes prélevés au site de Bois Noirs Limouzat. Les données Campana sont issues de la fiche technique du fournisseur ATZ Zeoliti, qui signale également environ 9% H_2O dans ses analyses. 133

Tableau 14 : Résumé des approches globales ou par hot-spots de l'analyse du signal. 166

Tableau 15 : Activité massique en ^{226}Ra calculée pour chaque minéral, masse relative des minéraux calculée à partir des analyses élémentaires et contribution de chaque minéral dans l'activité en ^{226}Ra totale de l'échantillon de Bellezane BZN 13,25-14,75 (deux zones cartographiées par EDS), et des échantillons des Bois Noirs Limouzat BNL C1P3B et BNL C1P5H. L'activité totale est calculée en multipliant les activités massiques déduites par les calculs développés précédemment et les masses relatives des minéraux dans l'échantillon. 180

Tableau 16 : Coefficients de corrélation entre activité en ^{226}Ra mesurée par autoradiographie α et masses minérales déterminées à partir des cartographies EDS pour les échantillons BNL C1P3B et BNL C1P5H. Les relations ont été fixées comme linéaires. 192

Tableau 17 : Facteurs de correction appliqués dans la quantification des phases porteuses de ^{226}Ra dans les échantillons de résidus de traitement de Bois Noirs Limouzat. 193

Tableau 18 : Expressions des termes utilisés pour l'expression de l'évolution de la quantité de ^{226}Ra dans les résidus de traitement du site de Bois Noirs Limouzat. 195

Tableau 19 : coefficients de partage de la solution solide $(Ba,Ra)SO_4$ calculés pour les échantillons de résidus stockés sur le site de Bellezane et des Bois Noirs Limouzat. Les valeurs utilisées pour le calcul des fractions solides de Ba et ^{226}Ra sont soit celles des

échantillons étudiés ci-dessus et calculées à partir des résultats de la corrélation, ou les valeurs mesurées sur tous les échantillons de résidus de traitement du site. 198

Tableau 20 : Volume de résidus de traitement produits selon l'origine du minerai pour la période 1999-2019 (Orano Canada Inc, 2020b). 212

Tableau 21 : Coefficients de corrélation des concentrations en Ba et en ^{226}Ra dans le solide avec des éléments d'intérêt dans le solide des échantillons de la campagne de 2018 des résidus de traitement de McClean. 213

Tableau 22 : Activité massique des radionucléides ^{226}Ra, ^{210}Pb et ^{238}U dans les échantillons de résidus de traitement de McClean Lake et contribution des radionucléides à l'activité alpha totale. Le pourcentage d'extraction de l'U est établi en considérant que l'échantillon de minerai est à l'équilibre séculaire : $\%extractionU = 226Ra - 238U226Ra$ 215

Tableau 23 : Résultats de la mesure de CEC sur les échantillons de résidus de McClean, sur l'échantillon brut et en considérant 10% de l'échantillon comme fraction <2µm. Les échantillons TRT1-B et TMF 1801 SA 24-B sont les doublons. 220

Tableau 24 : Répartition modélisée du ^{226}Ra entre les différentes phases porteuses possibles dans les résidus de traitement de McClean. 227

Tableau 25 : Détails sur la corrélation entre l'activité en ^{226}Ra déterminée par autoradiographie α et l'activité calculée à partir des masses en minéraux obtenues à partie des images MEB/EDS des résidus de McClean Lake. Les activités optimales pour les minéraux sont décrites. 227

Tableau 26 : Activité massique en ^{226}Ra calculée pour chaque minéral, masse relative des minéraux calculée à partir des analyses élémentaires et part de chaque minéral dans l'activité en ^{226}Ra totale des échantillons de résidus de traitement de McClean Lake. L'activité totale est calculée en multipliant les activités massiques déduites par les calculs développés précédemment et les masses relatives des minéraux dans l'échantillon. 228

Tableau 27 : Coefficient de partage homogène calculé pour les échantillons de résidus de McClean. Les échantillons sont triés par profondeur (donc âge de dépôt approximatif**).** ... 230

Liste des abréviations

AASI	Advanced Alpha Spectrometry Simulation
ASB	Electrons rétrodiffusés (Angle selective Backscattered)
BCR	Bureau Communautaire de Référence
BNL	Bois Noirs Limouzat
BSE	Electrons rétrodiffusés (Back-Scattered Eletrons)
BZN	Bellezane
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CEC	Capacité d'Echange Cationique
DRX	Diffraction des Rayons X
CIME	Centre d'Innovation en Métallurgie Extractive
DES	Direction des énergies
DPC	Département de Physique-Chimie
EDS	Energie dispersive de rayons X
Eh	Potentiel d'oxydo-réduction
EOC	Element of Concern
HFO	Oxy-hydroxydes de fer
HR-DRX	Diffraction des Rayons X Haute Résolution
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy)
ICPE	Installations Classées pour la Protection de l'Environnement
ICP-MS	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy)
IMPMC	Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie
ISR	In-Situ Recovery
IR	Infra-Rouge
L3MR	Laboratoire de Mesures et Modélisation de la Migration des Radionucléides
LANIE	Laboratoire de Développement Analytique Nucléaire Isotopique et Elémentaire

MEB / SEM	Microscope Electronique à Balayage / Scanning Electron Microscopy
MCO	Mine à Ciel Ouvert
NORM	Naturally Occuring Radioactive Material
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PALM	Equipe Propriétés des amorphes, liquides et minéraux
pH	potentiel Hydrogène
ppm	Partie par million, 10-6
ppt	Partie par billion (part per trillion), 10-12
REE	Terres rares (Rare Earth Elements)
ROI	Zone d'étude (Region Of Interest)
SE	Electrons secondaires (Secondary Electrons)
SEARS	Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces
SECR	Service d'Étude du Comportement des Radionucléides
SIMO	Société Industrielle des Minerais de l'Ouest
SLRT	Spectroscopie Laser à Résolution Temporelle
STE	Station de Traitement des Eaux
TMF	Installation de stockage et gestion des résidus de traitement (Tailings Management Facility)
TMS	Travaux Miniers Souterrains
TRT	Cuve de réaction des résidus de traaitement (Tailings Reaction Tank)
USGS	United States Geological Survey
WDS	Spectromètrie de dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy)
XRF	Spectrométrie par Fluorescence X

Chapitre 1 Introduction

1.1 Le Radium dans l'environnement

1.1.1 Le Radium

Abondance et histoire du Radium

Les matériaux naturels peuvent contenir des radionucléides impliqués dans divers phénomènes géologiques. Cette radioactivité naturelle constitue la principale source d'énergie dégagée par la Terre (entre 15 et 25 TW sur 46 TW). Les radioéléments à l'origine de la majorité de cette énergie sont issus des chaines du ^{232}Th, ^{238}U, ^{235}U et du ^{40}K (Thomas, 2014).

En termes d'abondance dans la croute terrestre, le radium montre des teneurs très faibles : ainsi que le montre le Tableau 1, il n'est présent qu'à l'échelle de 9 x 10^{-7} ppm (mg/kg) (Haynes *et al*., 2017). Il occupe néanmoins une place particulière au sein des radionucléides : c'est en effet le premier nouvel élément à avoir été isolé et identifié par Pierre et Marie Curie grâce à ses propriétés de radioactivité (Curie, 1911).

Tableau 1 : *Abondances élémentaires dans la croute terrestre des éléments radioactifs les plus abondants (Haynes et al., 2017).*

Elément	Abondance dans la croute terrestre (ppm)	Part des principaux isotopes radioactifs
K	2,09 x 10^{4}	^{40}K : 0,0117%
Th	9,6	^{232}Th : 100%
U	2,7	^{238}U : 99,27%, ^{235}U : 0,72%
Ra	9 x 10^{-7}	Principalement ^{226}Ra

En 1896, Henri Becquerel découvre que les sels d'uranium émettent des rayons X, un rayonnement découvert par Röntgen l'année précédente. Cette émission est continue et n'est pas liée à une source d'énergie connue.

Marie Curie étudie alors à partir de 1897 la pechblende, un minerai d'uranium. Pierre et Marie Curie découvrent que ce rayonnement est une propriété atomique, qu'ils appellent « radioactivité ». Dans la pechblende, des éléments connus comme l'U et le Th sont radioactifs mais ils sont également liés à un élément de radioactivité plus intense : les Curie parviennent à isoler en 1898 deux nouveaux éléments, le polonium (Po) et le radium (Ra) (Curie, 1911).

Spéciation aqueuse du Radium

Le Ra est l'élément le plus lourd parmi les alcalino-terreux (qui compte Be, Mg, Ca, Sr, Ba) qui forment des cations stables à la charge (+2). En raison de son caractère fondamental, l'ion divalent forme peu de complexes (Kirby and Salutsky, 1964). En raison de la proximité du rayon ionique de Ra (2,11 Å) avec Ba (2,06 Å) et de leur électronégativité (0,9 et 0,89 respectivement sur l'échelle de Pauling), ce dernier est souvent utilisé comme analogue chimique pour l'étude du Ra car leur comportement est similaire (Curti, 1997 ; Porcelli *et al*., 2014).

L'espèce libre Ra^{2+} est majoritaire dans les eaux peu salines à pH neutre. La prédominance de la forme Ra^{2+} est affirmée par Johnson and Gillham (1980) sur la gamme de pH 4-8 dans Carvalho *et al.* (2014), par les calculs de spéciation de Robin *et al.* (2017) qui indique que le Ra est présent principalement sous la forme Ra^{2+} (97-99% du Ra aqueux total) dans un milieu chloruré (0,11 M) à pH < 7,3. Reinoso-Maset and Ly (2016) ajoutent que cette prédominance est vraie sur toute la gamme de pH en l'absence d'agent complexant.

Dans les eaux salines, le Ra peut former des complexes faibles avec les anions sulfate, chlorure (Porcelli *et al.*, 2014) et carbonate (prédominant dans des eaux carbonatées à pH>9) (Bordelet *et al*., 2018). Les formations de ces complexes sont décrites par les réactions suivantes (Beneš, 1982 ; Langmuir and Reise, 1985) :

$$Ra^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow RaSO_4 \qquad K = 10^{2,75} \qquad (1)$$

$$Ra^{2+} + 2\,SO_4^{2-} \leftrightarrow Ra(SO_4)_2^{2-} \qquad K = 10^{2,9} \qquad (2)$$

$$Ra^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow RaCO_3 \qquad K = 10^{2,5} \qquad (3)$$

$$Ra^{2+} + HCO_3^{-} \leftrightarrow RaHCO_3^{+} \qquad K = 3{,}9 \qquad (4)$$

$$Ra^{2+} + 2\,HCO_3^{-} \leftrightarrow Ra(HCO_3)_2 \qquad K = 3{,}9 \qquad (5)$$

$$Ra^{2+} + OH^{-} \leftrightarrow RaOH^{+} \qquad K = 3{,}2 \qquad (6)$$

$$Ra^{2+} + Cl^{-} \leftrightarrow RaCl^{+} \qquad K = 0{,}8 \qquad (7)$$

La formation de ces complexes affecte peu la solubilité du Ra et sa mobilité dans les eaux naturelles. Dans des eaux salines ou chargées en agents complexants, la part de la forme complexée du Ra est non négligeable. Par exemple, elle représente 10% du Ra dans une eau à 20 mg/L de SO_4 (2 x 10^{-4} mol/L) ou à 5 g/L de chlorures (0,1 mol/L) (Dickson, 1990).

La Figure 1 représente la proportion de complexes sulfatés du Ra en fonction de la teneur en sulfates de la solution. Ces complexes représentent plus de la moitié du Ra total en solution pour des concentrations en sulfates supérieures à 3 mmol/L (380 mg/L) .

Le Ra peut également former des complexes avec les groupes organiques (acides humiques ou fulviques) dans les environnements chargés en matière organique (Kubach and Weigel, 1977 ; Schubert *et al*., 1950). Le Ra a moins tendance que les autres alcalino-terreux à former des complexes. Un résumé des constantes de complexation du Ra avec des agents complexants organiques est disponible dans Kirby and Salutsky (1964).

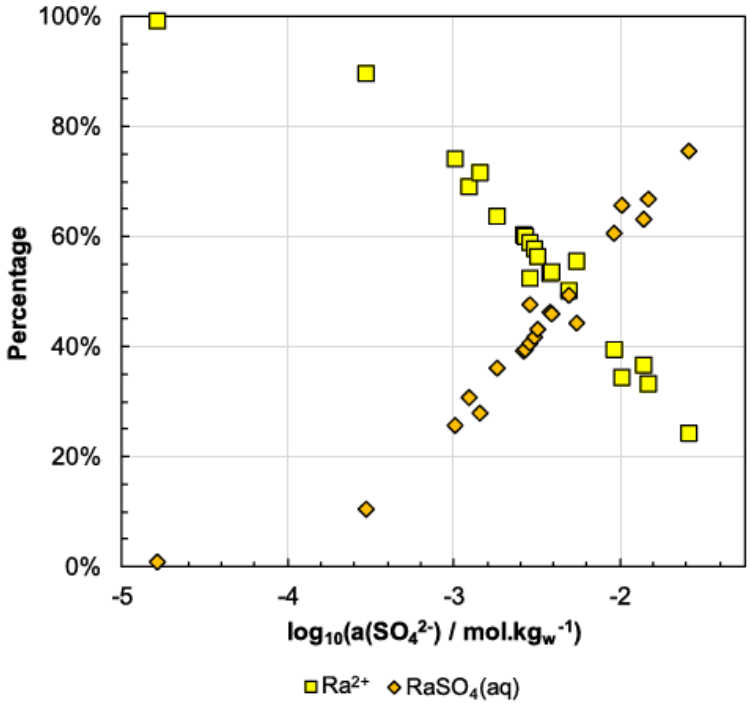


Figure 1 : *Modélisation de la répartition de la spéciation du radium en fonction de la concentration en sulfates. Tiré de (Reiller et Descostes, 2020).*

Isotopes du Radium

La désintégration radioactive est le phénomène par lequel un isotope parent instable forme un isotope fils en émettant de l'énergie sous forme d'émission de rayonnement particulaire ou électromagnétique. Si les particules émises sont des noyaux d'He, on parle d'émission α, et pour un électron/positron, il s'agit alors de rayonnement β-/+. Ces émissions sont souvent accompagnées d'un rayonnement à plus haute énergie, le rayonnement γ. Les différents types de rayonnement par radioactivité sont détaillés au chapitre 2 de ce manuscrit.

Le Ra peut former trente-six isotopes (Haynes *et al*., 2017), tous instables, dont seulement quatre sont rencontrés naturellement : ^{226}Ra, ^{228}Ra, ^{224}Ra et ^{223}Ra (Molinari and Snodgrass, 1990). Comme indiqué dans le Tableau 2, la durée de demi-vie des autres isotopes du Ra est inférieure à l'heure, trop courte pour que ces isotopes puissent avoir une importance dans les questions environnementales. Le ^{225}Ra a une durée de demi-vie de quelques jours mais est issu de la chaine de désintégration du ^{237}Np, un radioélément artificiel rare.

Tableau 2 : *Isotopes du radium et quelques caractéristiques.*

Isotopes du Ra	Chaine de décroissance	Nature de la désintégration radioactive	Demi-vie
^{226}Ra	**^{238}U**	**α**	**1600 a.**
^{228}Ra	^{232}Th	β-	6.7 a.
^{225}Ra	^{237}Np	β-	14.8 j.
^{223}Ra	^{235}U	α	11.7 j.
^{224}Ra	^{232}Th	α	3.64 j.
^{202}Ra, ^{203}Ra, ^{204}Ra, ^{205}Ra, ^{206}Ra, ^{207}Ra, ^{208}Ra, ^{209}Ra, ^{210}Ra, ^{211}Ra, ^{212}Ra, ^{213}Ra, ^{214}Ra, ^{215}Ra, ^{216}Ra, ^{217}Ra, ^{218}Ra, ^{219}Ra, ^{220}Ra, ^{221}Ra, ^{222}Ra, ^{227}Ra, ^{229}Ra, ^{230}Ra, ^{231}Ra, ^{232}Ra, ^{233}Ra, ^{234}Ra			<1h

1.1.2 Le ^{226}Ra

Principal isotope du Ra

Le ^{226}Ra est issu de la chaine de décroissance radioactive du ^{238}U, présentée en Figure 2. En raison de l'abondance naturelle de son isotope père radiogénique, l'^{238}U (cf Tableau 1, représentant 99,3% des isotopes de l'U (De Laeter *et al.*, 2003)) et de sa durée de demi-vie largement supérieure à celle des autres isotopes du Ra, le ^{226}Ra est l'isotope le plus abondant du Ra. Une revue des mesures du rapport ^{228}Ra/^{226}Ra dans la littérature est disponible dans Dickson (1990). Ce rapport est très variable, mesuré entre 0,2 et 41, les concentrations plus élevées en ^{226}Ra étant plus fréquentes qu'en ^{228}Ra. Le ratio ^{226}Ra/^{223}Ra se situe généralement entre 13,3 et 21,4.

Son abondance et sa durée de demi-vie compatible avec les processus environnementaux (altération des roches, transport par les eaux de surface et souterraines, incorporation dans la chaine alimentaire…) font du ^{226}Ra l'isotope du radium ayant la plus grande importance dans ces processus.

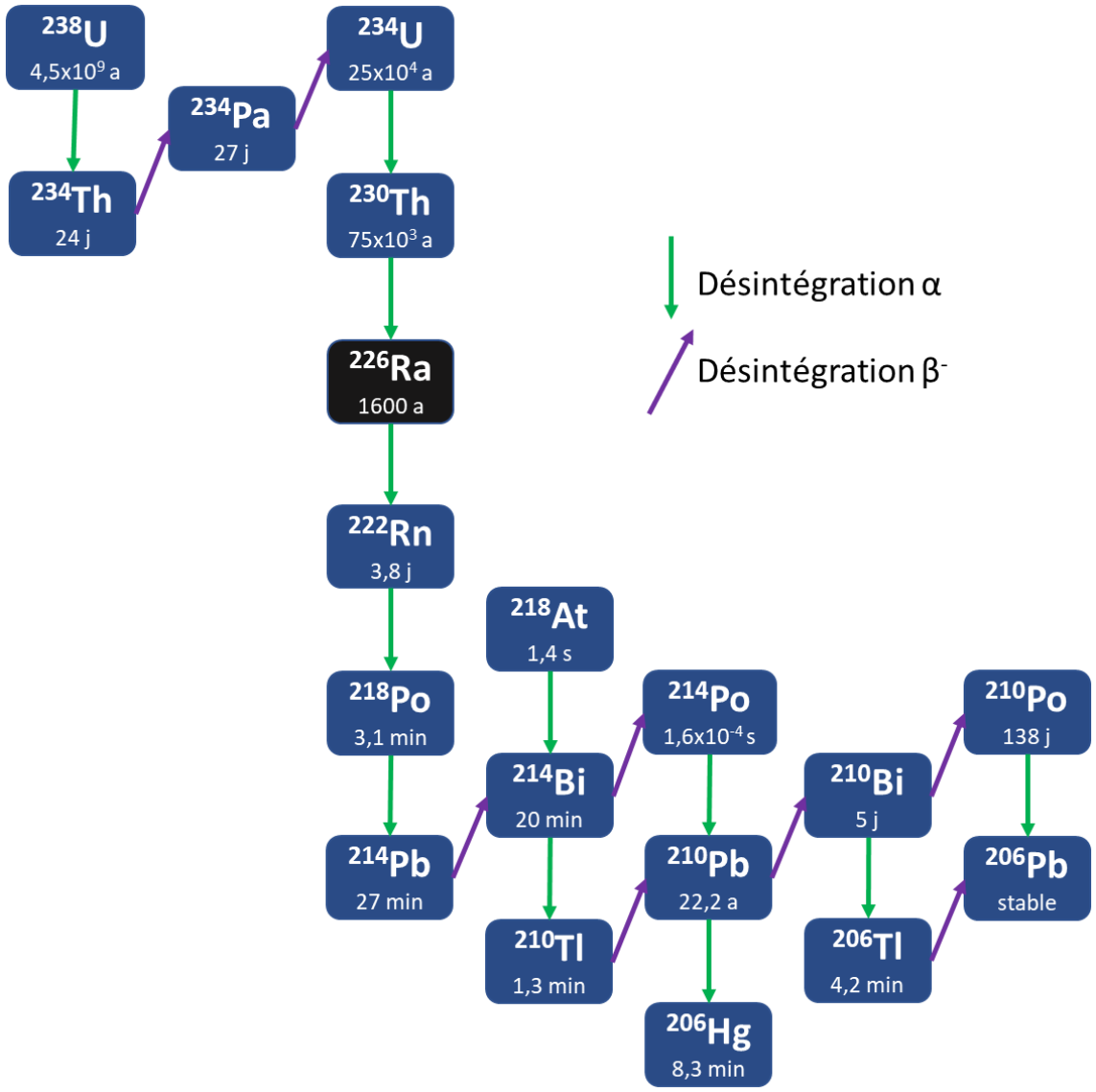


Figure 2 : *Chaine de décroissance radioactive de l'^{238}U avec durées de demi-vie des radionucléides. Adapté de Reynolds (2012) et Bé et al. (2016).*

Activités en ^{226}Ra dans le milieu naturel

Considérant la chaine de l'^{238}U, le ^{226}Ra présente de plus un intérêt par son activité spécifique élevée : 3,7 x 10^{10} Bq/g, à comparer avec les 1,2 x 10^{4} Bq/g de l'^{238}U. La désintégration du ^{226}Ra en ^{222}Rn se fait par l'émission d'une particule α, accompagnée par l'émission d'électrons et de rayonnement γ (IRSN, 2014).

Cette activité spécifique élevée explique des concentrations extrêmement faibles dans l'environnement : la production de ^{226}Ra est au maximum équivalente à l'équilibre séculaire avec l'^{238}U, la concentration molaire en ^{226}Ra est alors 2,8 millions de fois plus faible que celle du ^{238}U. Dans la nature, le Ra est donc un élément ultra-trace. Le Tableau 3 présente les gammes de concentrations en ^{226}Ra dans les eaux et roches naturelles comparées aux concentrations en ^{238}U.

Le ^{226}Ra est, de manière générale, concentré dans les roches riches en U. Au sein des roches, les granites couvrent une large gamme de concentrations mais les schistes et les roches phosphatées sont généralement les plus riches en ^{226}Ra, pouvant atteindre le Bq/g (certaines roches carbonatées pouvant également atteindre cette concentration). Concernant les sols, hors influences de gisements d'U ou de source hydrothermale proche, les concentrations les plus élevées sont rencontrées dans les sols bruns de déserts (70-126 Bq/kg), les sols les plus pauvres étant calcaires (3,7 Bq/kg) (Iyengar, 1990).

Les eaux de surface sont généralement pauvres en ^{226}Ra (<0,01 Bq/L), ainsi que le montrent les mesures effectuées dans quatre grands fleuves du monde. Elles peuvent néanmoins se concentrer en ^{226}Ra dans le cas de systèmes évaporitiques comme la mer d'Aral. Les eaux souterraines ont en moyenne des concentrations très inférieures à 1 Bq/L mais peuvent atteindre de plus fortes concentrations (jusqu'à 55 Bq/L) dans des conditions thermales ou à proximité de gisements d'U ou de P. L'exemple de sources thermales de Vichy-St Yorre (France) et de Sinclair (Etats-Unis) est donné dans le Tableau 3 (Beaucaire, 1987 ; O'Connell and Kaufmann, 1976).

Tableau 3 : *Concentrations en ^{238}U et ^{226}Ra dans les roches et eaux naturelles (Beaucaire, 1987 ; Fesenko et al., 2014 ; Gaillardet et al., 2003 ; Iyengar, 1990 ; O'Connell and Kaufmann, 1976 ; Ostlund et al., 1987 ; Rosenberg et al., 2013). Les concentrations en ^{238}U sont données en début de tableau à des fins de comparaison.*

^{238}U	**Bq/kg**	**mol/kg**	**ppm**
Croute continentale	33	$1,1 \times 10^{-5}$	2,7
Eaux de surface	1×10^{-3} - 5	$3,4 \times 10^{-10} – 1,7 \times 10^{-6}$	$8,1 \times 10^{-5} – 0,4$
^{226}Ra			
Roches et sols	**Bq/kg**	**mol/kg**	**ppm**
Croute continentale	33	4×10^{-12}	9×10^{-7}
Basalte	11 - 48	$1,3 - 5,9 \times 10^{-12}$	$3\text{-}13 \times 10^{-7}$
Granite	0,037 - 185	$0,0045 – 22 \times 10^{-12}$	$0,01 – 51 \times 10^{-7}$
Schistes	14,8 - 2220	$1,8 - 268 \times 10^{-12}$	$4 - 607 \times 10^{-7}$
Roches sédimentaires	9,2 - 15	$1,1 – 1,8 \times 10^{-12}$	$2,5 – 4,1 \times 10^{-7}$
Grès	7 - 55	$0,85 – 6,7 \times 10^{-12}$	$1,9 - 15 \times 10^{-7}$
Roches carbonatées	148 - 1480	$18 - 179 \times 10^{-12}$	$40 - 404 \times 10^{-7}$
Roches phosphatées	26 - 30	$3,1 – 3,6 \times 10^{-12}$	$7 - 8,2 \times 10^{-7}$
Roches argileuses	26 - 30	$3,1 – 3,6 \times 10^{-12}$	$7 - 8,2 \times 10^{-7}$
Sédiments lacustres	1,8 - 1200	$0,22 – 145 \times 10^{-12}$	$0,49 - 328 \times 10^{-7}$
Sols	3,7 – 126 (moyenne : 32)	$0,45 - 15 \times 10^{-12}$	$1 – 34 \times 10^{-7}$
Eaux	**Bq/L**	**mol/L**	**ppm**
Eaux souterraines	$<3,7 \times 10^{-3}$ - 55,5	$<4,5 \times 10^{-16} – 6,7 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-10} – 1,5 \times 10^{-6}$
Eaux thermales Vichy-St Yorre (Allier, France)	1,25	$1,5 \times 10^{-13}$	$3,4 \times 10^{-8}$
Eaux thermales Sinclair (Californie, Etats-Unis)	55	$6,6 \times 10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-6}$
Eaux de surface	$0,5 - 20 \times 10^{-3}$	$0,6 - 24 \times 10^{-16}$	$1,4 – 55 \times 10^{-11}$
Lacs	$0,37 - 63 \times 10^{-3}$	$0,45 - 76 \times 10^{-16}$	$1 - 172 \times 10^{-11}$
Rivières	$0,37 - 48 \times 10^{-3}$	$0,45 - 58 \times 10^{-16}$	$1 - 131 \times 10^{-11}$
Fleuve Mistassini (Canada)	$1,73 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-16}$	$4,7 \times 10^{-11}$
Fleuve Amazone (Brésil)	$3,25 - 11,2 \times 10^{-3}$	$3,9 - 14 \times 10^{-16}$	$8,9 - 31 \times 10^{-11}$
Fleuve Chang Jiang (Chine)	$1,73 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-16}$	$4,7 \times 10^{-11}$
Fleuve Gange (Inde)	$1,62 - 3,25 \times 10^{-3}$	$2 - 3,9 \times 10^{-16}$	$4,4 - 8,9 \times 10^{-11}$
Océans	$0,122 - 0,592 \times 10^{-3}$	$0,15 – 0,72 \times 10^{-16}$	$0,33 – 1,6 \times 10^{-11}$
Mer d'Aral	1	$1,2 \times 10^{-13}$	$2,7 \times 10^{-8}$

Aspects sanitaires

En tant que radionucléide naturel, une exposition limitée au ^{226}Ra est normale et ne développe pas d'effets adverses sur la santé. Le ^{226}Ra, en tant qu'émetteur α, présente peu de dangers en cas de contact externe à des concentrations modérées. Un dépôt de 1 Bq/cm^2 sur la peau délivre un débit de dose à la peau égal à 4,4 x 10^{-2} µSv/h (en France, la dose totale d'ionisation moyenne annuelle par personne est de 4,5 mSv/an dont les deux tiers proviennent de sources naturelles) (IRSN, 2021, 2014). Les rayonnements α ne traversent pas la peau. Un écran de papier permet de se prémunir d'une exposition externe aux rayonnements α. L'impact et la protection à adopter contre les différents types de rayonnements sont détaillés au chapitre 2. Une exposition prolongée augmente le risque de développer des cancers des organes en contact.

En cas d'exposition interne (ingestion, inhalation, injection), le ^{226}Ra a un comportement similaire au Ca : la majeure partie est éliminée mais une fraction est retenue principalement dans le squelette (IRSN, 2014). Pour des expositions faibles mais prolongées, par exemple par de l'eau de boisson contenant des radionucléides, il y a augmentation du risque de cancer chez l'homme à des doses supérieures à 100 mSv, tous radionucléides confondus (Brenner *et al*., 2003). En-dessous de cette dose, des études épidémiologiques n'ont pas permis d'identifier de risque accru. L'OMS donne ainsi un critère de dose individuel pour l'eau de boisson, qui n'entraînera vraisemblablement pas d'effet délétère sur la santé, à 0,1 mSv/an pour les radionucléides naturels (World Health Organization, 2017). L'ingestion d'une dose élevée de ^{226}Ra peut affecter le sang (anémies, leucémies), les yeux (cataractes) et les tissus osseux (fragilisation, réduction de la croissance osseuse, cancers). Aucune étude n'a permis d'établir la dose critique (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1990).

Les teneurs extrêmement faibles de ^{226}Ra décrites ci-dessus expliquent que le ^{226}Ra n'est pas étudié pour sa toxicité chimique, le risque étant majoritairement radiologique.

Le risque principal associé au ^{226}Ra demeure dans son radionucléide fils : le ^{226}Ra se désintègre en ^{222}Rn, un gaz noble, donc volatil, et radioactif. La forme gazeuse du ^{222}Rn favorise son inhalation, les produits de désintégration du ^{222}Rn s'accumulant dans les poumons. Le ^{222}Rn se concentre dans les bâtiments clos des zones dont les sols sont riches en U (sols granitiques) et est la principale source d'exposition naturelle aux rayonnements ionisants avec une dose efficace moyenne en France de 1,45 mSv/an (IRSN, 2021). Les eaux souterraines peuvent également accumuler du ^{222}Rn sous forme dissoute. L'OMS attribue au ^{222}Rn 14 % des cancers du poumon (World Health Organization, 2009).

1.1.3 Minéraux porteurs pour le ^{226}Ra

1.1.3.1 Minéraux d'uranium

L'équilibre séculaire radioactif est atteint lorsque les vitesses de production de chacun des isotopes fils d'une chaine sont égales. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre séculaire est généralement défini comme dix fois la période de demi-vie de l'isotope fils à la durée de demi-vie la plus longue. Dans le cas de la chaine de décroissance de l'^{238}U, il s'agit de dix-fois la demi-vie de l'^{234}U ($t_{1/2}$ = 2,5 x 10^5 a, cf Figure 2), donc 2,5 Ma.

Le ^{226}Ra étant formé par la désintégration radioactive du ^{238}U, il s'accumule au sein des minéraux d'U âgés, en particulier des minéraux ayant atteint l'équilibre séculaire (pechblende/uraninite (UO_2), carnotite ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$), coffinite ($U(SiO_4) \cdot nH_2O$) (Curie, 1911 ; Friedel and Cumenge, 1899 ; Weeks, 1955)). Le ^{226}Ra se maintient au sein de ces minéraux tant que ceux-ci sont intacts.

1.1.3.2 Phases pures de radium

En tant qu'élément appartenant au groupe des alcalino-terreux, le Ra est susceptible de former des phases solides pures qui sont analogues à celles formés par le Ba.

Il s'agit donc de sels solubles : chlorures, bromure, nitrates… ($RaF_{2(s)}$, $RaCl_{2(s)}$, $RaBr_{2(s)}$ et $RaI_{2(s)}$, $RaNO_3$, $Ra(NO_3)_{2(s)}$), d'oxydes ($RaO_{(s)}$, $Ra(OH)_{2(s)}$), de carbonates ($RaCO_{3(s)}$), et de minéraux très peu solubles dont le sulfate ($RaSO_{4(s)}$, $RaSeO_{4(s)}$, $RaCrO_{4(s)}$, $RaMoO_{4(s)}$, $Ra(IO_3)_{2(s)}$, $RaBeF_{4(s)}$, $Ra(NO_3)_{2(s)}$). Les composés de Ra sont généralement plus insolubles que les composés de Ba correspondants (Kirby and Salutsky, 1964 ; Reiller and Descostes, 2020).

Les très faibles concentrations naturelles en ^{226}Ra, un élément ultra-trace, ne permettent pas d'atteindre la solubilité des phases pures. Par exemple, $RaSO_{4(s)}$ est le sel le plus insoluble du Ra et son produit de solubilité est $K_{RaSO_4} = 10^{-10,26}$ (Langmuir and Reise, 1985 ; Reiller and Descostes, 2020). Même dans des eaux extrêmement sulfatées, par exemple des solutions utilisées dans l'exploitation par In Situ Recovery (ISR) avec des concentrations en sulfates de 0,2 mol/L (de Boissezon *et al*., 2020), la concentration nécessaire en ^{226}Ra pour atteindre le produit de solubilité est de 3,5 x 10^{-10} mol/L c'est-à-dire 3000 Bq/L, bien au-delà des concentrations naturelles ou rencontrées dans les milieux impactés.

Le comportement géochimique du ^{226}Ra est gouverné par les processus aux interfaces solution/minéral des phases majoritaires, soit par sorption soit par formation d'une solution solide.

1.1.3.3 Sorption à la surface de minéraux

La sorption est le transfert d'un composé de la solution vers une phase solide. L'adsorption se fait par la formation d'une liaison entre le composant initialement en solution et la surface de la phase solide grâce à la présence de charges ou de groupements réactifs sur la surface du minéral. En raison du grand nombre de minéraux sorbants dans les environnements naturels, la sorption a un rôle déterminant dans la mobilité des cations dans les eaux de surface.

Dans des solutions où les effets d'hydratation ionique dominent, la sorption est favorisée pour les ions de plus petit rayon ionique sous forme hydratée, l'affinité de sorption suit alors Ra^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+}. Cette série est inversée en cas de domination des interactions coulombiennes (Carvalho *et al*., 2014 ; Eisenman, 1962). Dans des solutions environnementales, la sorption du Ra est donc favorisée par rapport aux autres cations alcalino-terreux.

Les principales phases intervenant dans la rétention du Ra par sorption sont les minéraux argileux, les oxy-hydroxydes métalliques et la matière organique (Thompson and Goyne, 2012).

Les minéraux argileux ont des propriétés d'adsorption d'ions pour rééquilibrer le déficit de charge structural de leur surface. Ils sont ubiquistes et ont une forte capacité de sorption (la smectite a par exemple une surface spécifique de 700-800 m^2/g) (Morel, 1996), en particulier en raison de leur grande surface disponible ; ils constituent donc un piège majeur en milieu naturel. La sorption du ^{226}Ra sur les minéraux argileux est documentée notamment par Ames *et al.* (1983a), Chałupnik *et al.* (2013), Klinkenberg *et al.* (2021), Reinoso-Maset and Ly (2016), Robin *et al.* (2017) et Tachi *et al.* (2001).

Les oxydes métalliques (de fer, manganèse aluminium) sont des phases sorbantes majeures dans la nature en raison de leur abondance et de leur large surface de sorption (la ferrihydrite a par exemple une surface spécifique de 700-800 m^2/g) (Sajih *et al*., 2014). La sorption du

^{226}Ra sur les oxy-hydroxydes de fer a été documentée par Ames *et al*. (1983b), Benĕs *et al*. (1984), Chen and Kocar (2018), Nirdosh *et al*. (1990), Sajih *et al*. (2014), et Shi *et al*. (2020).

La matière organique constitue un sorbant majeur dans les sols de surface en raison des nombreux groupes réactifs à sa surface. La sorption du ^{226}Ra sur la matière organique a été étudiée notamment par Bordelet *et al*. (2018) et Nathwani and Phillips (1979).

La description du phénomène de sorption ainsi que des exemples de sorption du ^{226}Ra sur des zéolithes et de la ferrihydrite sont développés en partie 4.

1.1.3.4 Solution solide

Une solution solide minérale est un mélange homogène à l'échelle de substitutions atomiques de composition et propriétés cristallographiques intermédiaires entre plusieurs pôles purs, formant ainsi une composition non stœchiométrique. Une solution solide peut se former selon deux processus : soit par précipitation d'une nouvelle phase solide à partir d'éléments en solution, il s'agit alors de coprécipitation ; soit par échange entre une phase solide préexistante et la solution sans modification de la quantité de solide : il s'agit alors de recristallisation chimique.

Dans le cas du ^{226}Ra, élément ultra-trace, le Ra constitue un pôle minoritaire intégré dans une matrice minérale majoritaire.

Le Ra forme des solutions solides principalement avec les carbonates (Curti, 1999; Gnanapragasam and Lewis, 1995; Y. . Yoshida et al., 2008), les sulfates (Curie, 1911 ; Doerner and Hoskins, 1925 ; Langmuir and Reise, 1985) et les chlorures (Curie, 1911). De par la très faible solubilité de $RaSO_{4(s)}$ ($K_{RaSO_{4(s)}} = 10^{-10,26}$) comparé à $RaCO_{3(s)}$ ($K_{RaCO_{3(s)}} = 10^{-8,39}$) et $RaCl_{2(s)}$ ($K_{RaCl_2:2H_2O(s)} = 10^{-0,8}$) (Langmuir and Reise, 1985 ; Reed, 1989 ; Reiller and Descostes, 2020), les solutions solides de sulfate jouent un plus grand rôle dans la rétention du Ra dans l'environnement. En raison des similitudes entre les ions Ra et Ba, évoquées plus haut, la solution solide préférentielle du Ra est la radiobarytine $(Ba,Ra)SO_{4(s)}$.

Cette solution solide, où le pôle $BaSO_{4(s)}$ est majoritaire et $RaSO_{4(s)}$ est largement minoritaire, a été décrite dans des environnements naturels concentrés ((Ulrych *et al*., 2007) pour un contexte hydrothermal) ou non ((Grundl and Cape, 2006) dans un aquifère). La forte capacité de rétention de Ra par la barytine grâce à la formation de cette solution solide est utilisée dans des processus de décontamination au Ra dans les stations de traitement des eaux (Itzkovitch and Ritcey, 1979 ; Liu and Hendry, 2011 ; Moffett, 1979). En général, du $BaCl_{2(s)}$ est ajouté à la solution : $RaSO_{4(s)}$ et $BaSO_{4(s)}$ étant moins solubles que $BaCl_{2(s)}$ et $RaCl_{2(s)}$, de la barytine en solution solide avec le Ra précipite :

$$BaCl_{2(s)} \rightarrow Ba^{2+} + 2\,Cl^{-} \quad (8)$$

$$(1-x)Ba^{2+} + xRa^{2+} + 2\,SO_4^{2-} \rightarrow Ba_{1-x}Ra_x(SO_4)_{2\,(s)} \quad (9)$$

Ce procédé est également utilisé directement dans l'usine de production d'U comme étape de neutralisation des résidus de traitement miniers riches en Ra des sites de Rabbit Lake, Key Lake et McClean Lake au Canada (Robertson *et al*., 2019) : le ^{226}Ra est alors considéré piégé dans les résidus de traitement en raison de la faible solubilité de la barytine. Il est également utilisé pour traiter les eaux issues du site de stockage de résidus de traitement de Bellezane en France (Angileri, 2018 ; IRSN, 2007).

L'implémentation d'une solution solide dans les modélisations thermodynamiques se fait généralement en utilisant le modèle de Guggenheim, qui décrit l'excès d'énergie libre induite par la formation de la solution solide (Guggenheim, 1937). C'est le cas pour les outils de modélisation PHREEQC.

Un état de l'art des connaissances concernant la formation de solutions solides par le ^{226}Ra, en particulier avec $BaSO_{4(s)}$, ainsi que des exemples synthétiques et naturels de solutions solides sont proposés au chapitre 4.

1.2 Domaines d'application du ^{226}Ra

1.2.1 Les utilisations du ^{226}Ra

La découverte du radium, un nouvel élément symbole de la nouvelle propriété de la matière qu'est la radioactivité, a suscité un engouement à l'origine de nombreuses utilisations du Ra au début du XX^{e} siècle, dont certaines paraissent surprenantes de nos jours.

Une première propriété largement utilisée du Ra est sa luminescence. Deux types d'émission sont distinguables : d'un côté, les cristaux de bromure de Ra, utilisés pour sa concentration par cristallisations fractionnées, émettent une lumière bleutée (Himstedt and Meyer, 1905 ; Kabakjian, 1940) ; de l'autre, des matériaux exposés aux rayonnements α du Ra deviennent luminescents (Crookes, 1905, 1903 ; Shin-Piaw, 1941).

La luminescence intrinsèque du Ra a été peu utilisée mais a fait partie des sources de fascination pour ce nouvel élément. Cette lumière est entrée dans la vision populaire du Ra, comme le montrent les images présentées en Figure 3.

Figure 3 : *Illustrations de la fascination de la lumière émise par le radium dans la culture populaire. A gauche, couverture de La Caverne au Radium, H. de Graffigny, J. Ferehczi et Fils, 1927. Source : gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France. La source enrichie en Ra est reconnue par les explorateurs par la lumière émise par les précipités. A droite : couverture de la partition The Radium Dance par J. Schwartz, Jerome H. Remick and Co., 1904. Le Ra est illustré par l'émanation de lumière.*

La luminescence induite par le Ra a en revanche été utilisée depuis le début des années 1900 dans l'industrie pour la production de cadrans lumineux pour l'aviation, la signalétique et l'horlogerie entre autres. Ainsi l'usine Bayard à Saint-Nicolas d'Aliermont, en Seine Maritime, fabriquait des réveils matins et des cadrans pour l'aviation utilisant des peintures luminescentes à base de sulfure de zinc et de Ra (IRSN, 2010). Saint-Exupéry fait l'éloge de ces cadrans dans *Terre des hommes*, 1939 : « *mes minuscules constellations qui répandent la même lumière minérale que les étoiles, la même lumière inusable et secrète, et qui parlent le même langage* ».

Le Ra est également utilisé pour ses vertus médicales dès 1901, en particulier pour le traitement des cancers à l'initiative de Henri Becquerel et Pierre Curie qui étudièrent les brûlures causés par le Ra (Curie and Becquerel, 1901). La loi de Bergonié-Tribondeau, établie en 1906, stipule que « la sensibilité d'une cellule aux rayons X est directement proportionnelle à sa capacité de reproduction et inversement proportionnelle à son degré de différenciation » (Académie nationale de médecine, 2017) : les cellules cancéreuses sont donc plus sensibles aux radiations. La curiethérapie se développe et utilise des aiguilles au Ra ou des applications de surface dans le traitement des cancers. La Ra a par la suite été remplacé par des radionucléides artificiels moins dangereux : avec des durées de vie plus courtes ou des activités plus faibles comme ^{192}Ir (Porcelli *et al*., 2014). La téléthérapie utilise du ^{226}Ra placé dans un dispositif permettant d'envoyer un faisceau de photons vers le patient (IAEA, 1996). C'est en raison des applications médicales du ^{226}Ra que Pierre et Marie Curie choisirent de ne pas breveter les procédés de purification du radium (Curie, 1938). Depuis les années 50, le ^{226}Ra est progressivement remplacé par du ^{60}Co ou du ^{137}Cs.

Le ^{226}Ra n'est ainsi plus utilisé actuellement en médecine. Les radionucléides utilisés sont ^{99m}Tc, ^{18}F, ^{68}Ga et ^{123}I pour les diagnostics et ^{131}I, ^{177}Lu, ^{86}Sr, ^{90}Y, ^{188}Re, ^{153}Sm et ^{60}Co pour les traitements (Venkatesh and Kang, 2021). Le ^{223}Ra est en phase d'essais cliniques.

En raison des applications médicales du Ra ainsi que de la fascination causée par sa découverte, des vertus médicales non scientifiquement prouvées sont attribuées au Ra, en particulier des propriétés rajeunissantes. Se développe alors un marché de produits médicinaux et cosmétiques se ventant comme contenant du Ra dont quelques exemples sont visibles Figure 4. La culture populaire intègre ces supposées propriétés du Ra comme source de jouvence : ainsi l'écrivain populaire Maurice Leblanc écrit « *la Pierre-Dieu, l'épopée des tribus celtiques, errant avec la dalle funéraire de leurs rois, la dalle toute frissonnante de Radium, d'où part inlassablement un bombardement d'atomes vivifiants et miraculeux* » (Maurice Leblanc, *L'Ile aux trente cercueils*, 1919), ou encore « *elle contient, d'après lui, des principes d'énergie et de puissance qui en font vraiment une fontaine de jeunesse, principes provenant de la radioactivité stupéfiante qui en émane* » (Maurice Leblanc, *La demoiselle aux yeux verts*, 1927).

Figure 4 : *Publicités pour l'eau de Vichy (source ANDRA) et pour une crème de beauté Tho-Radia.*

Une autre application du Ra largement répandue en France est la fabrication de paratonnerres : la présence de ^{226}Ra autour de la pointe du paratonnerre est censée en augmenter la conductivité. L'IRSN estime à environ 40 000 le nombre de paratonnerres radioactifs (^{226}Ra ou ^{241}Am) installés en France jusqu'en 1987 (IRSN, 2018).

Le Ra est également tout simplement utilisé dans la première moitié du XX^{e} siècle comme symbole de modernité et est intégré dans la composition ou dans le nom de nombreux produits comme argument commercial. Des exemples sont présentés Figure 5.

Figure 5 : *Publicités pour des appâts pour pêche et des lames de rasoir utilisant le nom de Radium (vers 1920).*

Le Ra est interdit d'utilisation et de détention en France à partir des années 1970, sauf à des fins de recherche dans des instituts agréés. Au total seulement 1,5 kg de Ra sera utilisé dans le monde (IRSN, 2013). Une des dernières utilisations industrielles du Ra est la radiographie pour détecter des défauts dans les systèmes métalliques, mais il a là aussi été en grande partie remplacé par des radionucléides artificiels (^{192}Ir et ^{60}Co) (RNDT, n.d. ; U.S.NRC, 2021).

Actuellement, les utilisations du Ra sont limitées à la recherche en laboratoire (préparation de sources, de standards) (IAEA, 2014).

En géosciences, le Ra naturel est employé à des fins de datation. En raison de sa durée de demi-vie, il peut être utilisé pour des datations allant de 0,1 à 10 000 ans avec des méthodes de radiochronologie : pour une période <150 ans en utilisant le couple ^{210}Pb-^{226}Ra (Condomines et al., 2014) ; ou de quelques siècles à 8000 ans pour le couple ^{230}Th-^{226}Ra.

Le Ra peut s'incorporer dans les carbonates et les sulfates et se sorber sur les minéraux argileux et les oxy-hydroxydes métalliques : il est donc particulièrement adapté au suivi de la formation d'ensembles sédimentaires jeunes, par exemple les formation karstiques ou hydrothermales (Condomines *et al*., 1999 ; Guibert *et al*., 2009), les taux de sédimentation océaniques ou fluviaux (Olley *et al*., 1996 ; Paytan *et al*., 1996 ; Van Beek, 2001) ou encore le suivi de la formation des coraux et des coquillages (Andrews *et al*., 2005 ; Sabatier *et al*., 2012 ; Schmidt and Cochran, 2010). L'enchainement à l'échelle de quelques décennies des radionucléides naturels de la chaine du ^{238}U entre ^{230}Th et ^{210}Pb est utilisé pour étudier les phénomènes de diffusion et remobilisation dans les sédiments (Not et al., 2008).

Le Ra est également utilisé à des fins de traçage des mécanismes de formation des solides (Girault *et al*., 2017) ou de suivi des masses d'eaux par exemple (Mears *et al*., 2020 ; Young *et al*., 2008) en utilisant la signature isotopique en Ra des différentes sources afin de suivre leur mélange.

Enfin, il faut noter que le curie (Ci), unité de mesure de l'activité encore retenu comme unité en dehors du Système International (Bureau international des poids et mesures, 2006), a une valeur de $3{,}7\times10^{10}\ s^{-1}$, ce qui correspond à l'émission d'1 g de Ra.

1.2.2 NORMs et ^{226}Ra : industries concernées

Certaines activités humaines produisent des matériaux contenant des radionucléides naturels en quantité suffisamment importante pour conduire à une exposition considérée comme devant être surveillée : les NORMs (Naturally Occuring Radioactive Material). Les NORMs ne contiennent pas ou peu de radionucliéides non naturels (IAEA, 2019). La concentration des radionucléides engendrée peut éventuellement présenter un risque pour la santé des travailleurs, du public ou pour l'environnement, ce qui justifie son contrôle. Les radionucléides posant problème dans les NORMs sont principalement les isotopes de U, Th, Ra, Rn, Pb et Po (IAEA, 2013).

L'origine de l'activité relativement élevée des NORMs peut provenir d'une activité initialement élevée de la matière première utilisée, comme c'est le cas pour les activités extractives de l'U et du Th. L'activité peut également provenir d'une concentration des radionucléides initialement en concentration faibles dans la matière première mais redistribués de façon non homogène au cours des processus de transformation de cette matière. C'est le cas des procédés de traitement des eaux ou des dépôts de tartre dans l'industrie pétrolière.

Les radionucléides se retrouvent généralement concentrés dans les déchets ou les résidus de traitement produits (IAEA, 2013).

Le Tableau 4 liste les NORMs en fonction de leur type ainsi que du radionucléide à l'activité la plus forte. Le Ra est prédominant dans la majorité des NORMs, particulièrement dans les processus produisant un volume important de résidus classés NORMs. C'est donc généralement le ^{226}Ra ainsi que son descendant ^{222}Rn qui sont utilisés pour caractériser la diffusion des NORMs d'origine anthropique (Egidi and Hull, 1999) avec des concentrations entre 0,01 et 4000 Bq/g.

Ci-dessous sont décrits les principaux secteurs concernés par la production de NORMs.

***Tableau 4** (page suivante) **:** Matières devant faire l'objet d'une évaluation pour un éventuel contrôle réglementaire. Tiré de (IAEA, 2007). En orange sont mises en avant les matières NORMs dont le radionucléide*

prédominant est le Ra ou la chaine de décroissance à laquelle appartient un isotope du Ra et qui peut être à l'équilibre séculaire.

Catégorie	Matière/procédé	Radionucléide(s) dont l'activité est la plus haute	Activité courante (Bq/g)
Matières premières	Sables de monazite	Chaine du ^{232}Th	40–600
	Minerais métalliques : Nb/Ta, Cu, Au…	Chaines ^{238}U/^{232}Th	Jusqu'à 10
	Sables de zircon	Chaine du ^{238}U	2–4
	Roches phosphatées	Chaine du ^{238}U	0,03–3
	Matière première de TiO_2	^{232}Th	0,001–2
	Bauxite	Chaine du ^{232}Th	0,035–1,4
Résidus	Boues rouges de la production d'alumine	^{238}U, ^{232}Th	0,1–3
	Phopsphogyspes (procédé H_2SO_4)	^{226}Ra	0,015–3
Laitiers	Extraction du niobium	^{232}Th	20–120
	Fusion de l'étain	^{232}Th	0,07–15
	Fusion du cuivre	^{226}Ra	0,4–2
	Production thermique d'acide phosphorique	^{238}U	0,3–2
Entartrements, boues et sédiments	Entartrements (production de pétrolière et gazière)	^{226}Ra	0,1–15 000
	Entartrements (production d'acide phosphorique)	^{226}Ra	0,003–4000
	Résidus de l'extraction des terres rares	^{228}Ra	20–3000
	Entartrements (production de pigments de TiO_2)	^{228}Ra, ^{226}Ra	<1–1600
	Entartrements (extraction des terres rares)	^{226}Ra, ^{228}Th	1000
	Boues (production de pétrolière et gazière)	^{226}Ra	0,05–800
	Résidus de l'extraction du niobium	^{228}Ra	200–500
	Entartrements (mines de charbon riches en Ra)	^{228}Ra, ^{226}Ra	Jusqu'à 200
	Entartrements (fusion du fer)	^{210}Pb, ^{210}Po	Jusqu'à 200
	Entartrements (combustion du charbon)	^{210}Pb	>100
	Boues (fusion du fer)	^{210}Pb	12–100
	Résidus (production de pigments de TiO_2)	^{232}Th, ^{228}Ra	<1–20
	Boues (traitement des eaux)	^{226}Ra	0,1–14
Poussières des précipitateurs	Production thermique d'acide phosphorique	^{210}Pb	1000
	Production de zircons fondus	^{210}Po	600
	Extraction du niobium	^{210}Pb, ^{210}Po	100–500
	Fusion métallique	^{210}Pb, ^{210}Po	Up to 200
Produits intermédiaires	Composés de thorium	^{232}Th	Jusqu'à 2000
	Concentré de thorium	^{232}Th	Jusqu'à 800
	Concentré de pyrochlore (extraction du niobium)	^{232}Th	80
	Concentré de cerium (fabrication du verre)	^{232}Th	10
	Zircons fondus	^{238}U	2–8
Produits finaux	Manchons à incandescence	^{232}Th	500–1000
	Verre au thorium	^{232}Th	200–1000
	Poudres de polissage optique au thorium	^{232}Th	150
	Electrode de soudage au thorium	^{232}Th	30–150
	Alliages de thorium	^{232}Th	46–70
	Matériaux réfractaires au zirconium	^{238}U	1–4
	Engrais phosphatés	^{238}U	0,4–2
	Acide phosphorique	^{238}U	0,14–2
	Plaques de plâtre au phosphogyspe	^{226}Ra	0,004–0,7

1.2.2.1 Secteurs non directement liés aux activités extractives

Le traitement des eaux, les opérations de désalinisation, l'hydrothermalisme constituent une première source de rejets de NORMs. Le traitement des eaux en vue d'en retirer les radionucléides naturels se fait généralement soit par l'utilisation de résines échangeuses d'ions, soit par la précipitation de barytine comme il a été évoqué précédemment. Ces procédés conduisent à la production de résines chargées et de boues pouvant être chargées jusqu'à 10 Bq/g (Chalupnik and Skubacz, 2005 ; IAEA, 2007 ; Mangelson and Lauch, 1990 ; Moore and Cook, 1975). Les activités peuvent être particulièrement élevées dans le cas d'eaux souterraines salines utilisées comme sources d'eau potable ou dans le cadre de la production d'énergie par hydrothermalisme (jusqu'à 15 Bq/L) (Fisher, 1998 ; ISCORS, 2005 ; Rosenberg *et al*., 2013). Des augmentations en ^{226}Ra dans les sources d'eau potable jusqu'à 0,26 Bq/L en raison de la salinisation des routes ont été signalées (Lindsey *et al.*, 2021)

La limite recommandée par l'OMS pour l'eau de boisson est 1 Bq/L (World Health Organization, 2017).

Le concentré de Th est produit à partir de minerai riche en monazites ($(Ce,La,Nd,Th)PO_4$) ou autres minéraux de Th. Ce concentré et les composés de Th sont utilisés pour la fabrication de verres de haute performance, des électrodes et des fils à souder entre autres. Les résidus de traitement et les effluents de ces industries peuvent faire l'objet d'une surveillance car contenant ^{232}Th et ^{228}Ra (IAEA, 2007).

Le charbon contient généralement des radionucléides en faible quantité. L'extraction du charbon en lui-même ne génère alors pas de NORM mais sa combustion concentre les radionucléides dans les cendres, le laitier et les dépôts de précipités dans les chaudières jusqu'à des concentrations > 100 Bq/g en ^{210}Pb (Huijbregts *et al*., 2000). La formation de précipités radioactifs chargés en ^{226}Ra (de l'ordre de 40 Bq/g) peut néanmoins également avoir lieu dans les travaux miniers souterrains (TMS) des exploitations de charbon (Jirásek *et al*., 2020).

Doivent également être cités les sites contaminés par l'industrie du radium avant la classification NORM. L'industrie du Ra a été florissante entre 1900 et 1960 environ et a laissé des sites contaminés au Ra (Chambers *et al*., 2014 ; Murith *et al*., 2017).

1.2.2.2 Secteurs liés aux activités extractives

Les terres rares sont généralement extraites à partir de gisements riches en monazite ($(Ce,La,Nd,Th)PO_4$), bastnaésite ($Ce(CO_3)F$) et xénotime ($Y(PO_4)$). Les terres rares sont séparées des monazites par traitement acide. Les résidus solides et liquides de ce traitement sont donc enrichis en ^{232}Th et ^{228}Ra, à des concentrations qui dépassent celles de la matière première (IAEA, 2007 ; Talan and Huang, 2021). Les activités sont de l'ordre de 0,6 à 10 000 Bq/g (IAEA, 2013). Par exemple, l'usine RHODIA à La Rocelle a exploité la monazite pour les terres rares de 1946 à 1994 produisant 10003 m^3 de résidus classés résidus Solides Banalisés (RSB) contenant 1,15 % de Thorium et 0,05 % d'Uranium (ANDRA, 2020).

L'utilisation de concentrés de Ce est également associée à des concentrations élevées en ^{232}Th (Mobbs *et al*., 1999).

Le niobium et le ferroniobium sont extraits à partir de pyrochlore ($Ca_2Nb_2O_7$), columbite ($(Fe,Mn)Nb_2O_6$) ou tantalite ($(Fe,Mn)Ta_2O_6$), qui sont généralement riches en U et Th ainsi que leurs descendants, dont ^{226}Ra et ^{228}Ra.

Les résidus classés NORMs sont constitués des résidus de traitement de cette extraction ainsi que des résidus solides des fourneaux (Bureau d'audiences publiques sur l'environnement, 2002 ; El Hajj *et al*., 2019).

L'exploitation des sables minéraux lourds et l'utilisation des dioxyde de titane et zircon/zircone qui en sont tirés est une source de NORMs. TiO_2 et ZrO_2 sont produits à partir de rutile (TiO_2) et d'ilménite ($FeTiO_3$) pour l'un et de zircon ($ZrSiO_4$) pour l'autre provenant de sables minéraux lourds où ils sont généralement associés à des minéraux comme la monazite ou le xénotime. L'activité en ^{238}U de ces sables est autour de 2 Bq/g, et jusqu'à 45 Bq/g en ^{226}Ra (Hazin *et al*., 2008). La majorité des radionucléides est concentré dans le résidu solide qui fait suite à la séparation gravimétrique, les traitements chimiques peuvent également conduire au dépôt de tartre avec des activités en ^{226}Ra jusqu'à plus de 5000 Bq/g (IAEA, 2013 ; Mantero *et al*., 2013 ; McNulty, 2008).

Les résidus de l'industrie utilisant des pigments au TiO_2 ainsi que les résidus de conversion du zirconium contiennent également du ^{228}Ra.

Les minerais utilisés pour la production de la plupart des métaux « courants » (fer, acier, étain, cuivre, aluminium, zinc et plomb) peuvent être enrichis en radionucléides. Les radionucléides (^{210}Pb, ^{226}Ra, ^{232}Th) sont concentrés dans les laitiers des fourneaux et les résidus de traitement (IAEA, 2013 ; Omar *et al*., 1993). Les résidus de traitement de bauxite, pour la production d'Al, présentent une activité moyenne en ^{226}Ra de 0,3 Bq/g (Nuccetelli *et al*., 2015).

Les roches phosphatées sont exploitées pour la production d'acide phosphorique, utilisé en particulier pour la production d'engrais. Ce minerai contient en général de l'U en faible quantité (< 3 Bq/g) (Borges *et al*., 2013). Sa réaction avec de l'acide sulfurique afin de produire l'acide phosphorique génère une quantité importante de phosphogypse ($CaSO_4 :2H_2O$ associé à P) comportant une activité en ^{226}Ra de l'ordre de 0,5-0,7 Bq/g (Szajerski, 2020). Ces résidus de traitement constitués de phosphogypse peuvent être classés comme NORMs. Le Ra contenu dans les roches phosphatées peut également précipiter sous la forme de barytine accompagnée de gypse dans les équipements des usines de traitement. L'activité en ^{226}Ra dans ces résidus peut être de l'ordre de 1000 Bq/g (Baetslé, 1991).

Les formations de pétrole et de gaz exploitées par fracturation hydraulique sont parfois riches en U (Jew *et al*., 2020) et associées à des poches d'eau enrichie en ^{226}Ra, ^{228}Ra et ^{224}Ra et en de nombreux ions dissouts (Mg, Sr, Na, Ba, U…) (Renock *et al*., 2016). La fracturation hydraulique connecte les porosités des formations et libère ces fluides qui sont remontés par les puits d'extractions. Ces eaux produites au début de la production sont complétées par les eaux de retour qui découlent des injections de boue dans le puit pendant la production. Les eaux remontées, généralement des saumures, conservées sur les sites peuvent dépasser les 200 Bq/L (Fisher, 1998 ; Zhang *et al*., 2014) en ^{226}Ra . Ces eaux sont chargées en Ba issu de l'encaissant et des boues de forage (Jew *et al*., 2018), la barytine est un des principaux précipités se formant dans les tuyaux et les bassins de rétention des sites d'exploitation (Zielinski *et al*., 2001). Des activités en ^{226}Ra jusqu'à 15 000 Bq/g ont été reportées dans les précipités (USGS, 1999). Les eaux produites et de retour sont traitées afin de diminuer leur activité (Van Sice *et al*., 2018), le traitement utilisant généralement la précipitation de barytine pour retenir le ^{226}Ra (Ouyang *et al*., 2019 ; Zhang *et al*., 2014).

L'extraction minière de l'U est également génératrice de résidus de traitement de type NORM et est détaillée ci-dessous.

1.2.2.3 Extraction minière de l'uranium

Il est à noter que le Ra a été exploité avant l'U. Ainsi, en 1914 la revue Science publie « *L'intérêt [pour les minéraux d'uranium] n'est bien entendu liée à ces minéraux en soi, ni à l'uranium qu'ils contiennent, mais au radium qui l'accompagne* » ("The Production of Radium, Uranium and Vanadium Ores in 1913," 1914). Et cela malgré la très faible quantité de Ra

disponible : pour 19,25 t d'oxyde d'U n'est produit que 8,3 g de bromure de Ra hydraté. Le Ra est exploité pour les applications industrielles (peintures luminescentes, paratonnerres) et médicales (radiothérapie) développées ci-dessus. Les mêmes gisements ont donc pu être exploités pour le Ra puis pour l'U.

Variété des gisements d'U et équilibre séculaire

Il a été dit précédemment que l'équilibre séculaire entre le ^{226}Ra et le ^{238}U était atteint en 2 Ma. La plupart des minéralisations d'U exploitées sont bien plus anciennes : les paleoplacers du Canada et d'Afrique du Sud (2 Ga), les gisements canadiens associés aux discordances (1,5 Ga), les dépôts magmatiques de France (335-270 Ma pour le gisement hercynien de Bois Noirs Limouzat), les gisements de contexte tectonique du Niger (200-140 Ma) (Cuney, 2008, 2005, 1978 ; Pagel *et al*., 2005). Le ^{238}U est donc considéré en équilibre séculaire avec le ^{226}Ra, à l'exception des gisements de type roll-front qui sont souvent encore en cours de formation (Mathieu *et al*., 2015) et qui présentent des déséquilibres ^{238}U/^{226}Ra dans certaines zones (Angileri *et al*., 2020 ; Boulesteix *et al*., 2019) pouvant atteindre un rapport de 7.

Traitement du minerai et formation des résidus

Ainsi qu'il est schématisé en Figure 6, l'exploitation par la mise en place d'une mine à ciel ouvert (MCO) ou en travaux miniers souterrains (TMS) conduit au creusement de stériles miniers, roches non économiquement exploitables mais devant être extraites afin d'accéder au corps minéralisé, et de minerai, c'est-à-dire de la roche économiquement exploitable. Les stériles peuvent contenir de l'U mais à des concentrations inférieures à la teneur de coupure. Ces roches, dont l'U est à l'équilibre séculaire avec les descendants de ses chaines de décroissance, subissent des processus d'altération en surface pouvant concentrer localement les radionucléides. Kanzari *et al*. (2017) a mesuré des teneurs en U de 30 à 4000 ppm dans les stériles miniers issus de mines de la division de La Crouzille en France et Boekhout *et al.* (2015) des teneurs en U de 9 à 333 ppm dans les stériles de la mine des Vieilles Sagnes en France.

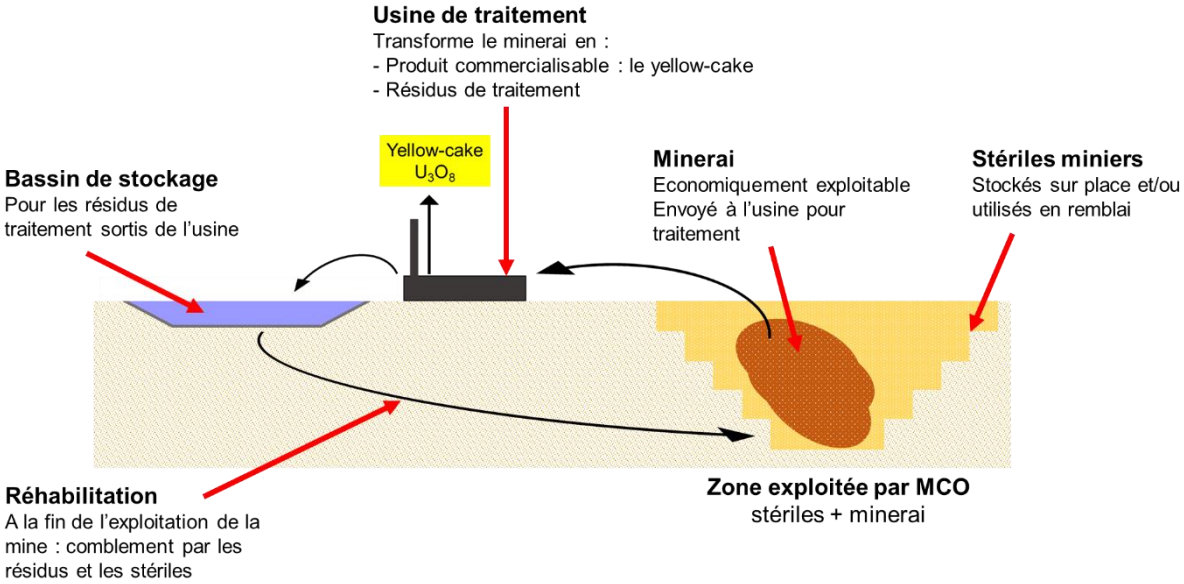


Figure 6 : *Schéma synthétique des produits d'une mine d'U exploitée par MCO dans le cas d'un traitement dynamique du minerai en usine.*

Le procédé des usines de concentration d'U est schématisé en Figure 7. Le minerai subi un processus de traitement mécanique, qui permet de réduire sa granulométrie à la *maille de libération minéralogique,* plutôt entre 0,1 et 3 mm, et d'accéder plus facilement aux minéraux

porteurs d'U. Les boues de minerai obtenues subissent ensuite une attaque chimique, le plus souvent par dissolution dans l'acide sulfurique (une attaque alcaline peut être envisagée pour les minerais riches en carbonates). L'U sous forme de complexes sulfatés est passé en solution. Les solutions uranifères sont ensuite séparées du résidu solide par lavages et filtrations.

Les solutions uranifères sont purifiées (élimination des métaux autres que l'U par des échangeurs ioniques) puis l'uranium est précipité sous forme de concentré en ajoutant aux solutions de la magnésie (usines SIMO, en France) ou de l'ammoniac (usine de McClean, au Canada).

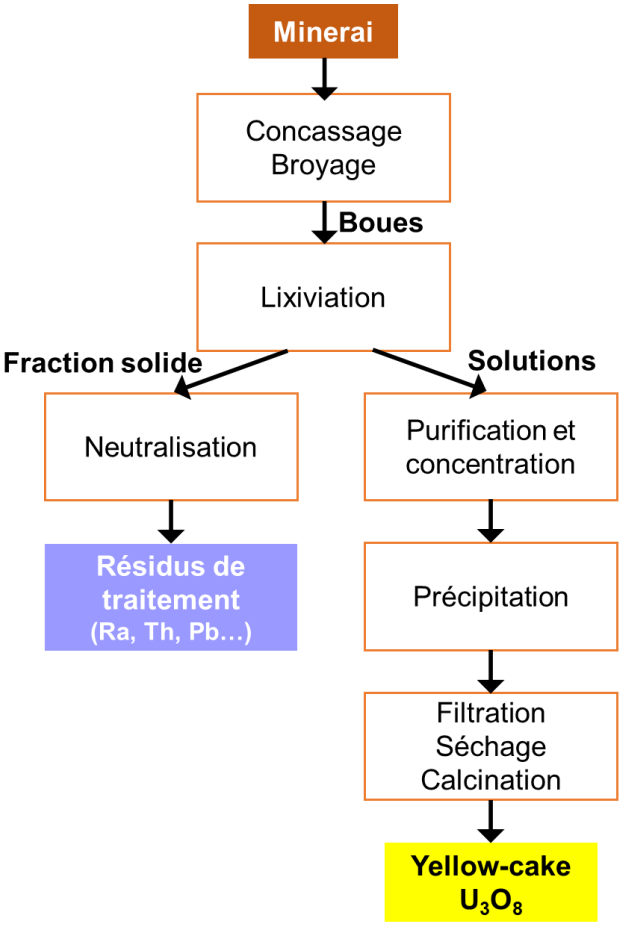


Figure 7 : *Etapes principales du traitement des usines de concentration d'uranium.*

Le processus d'extraction physico-chimique dans les usines des sites miniers vise spécifiquement l'uranium, créant un fort déséquilibre $^{238}U/^{226}Ra$. Le ^{226}Ra ainsi que les autres éléments issus de la chaine de désintégration de l'U sont séparés de l'U à l'étape de lixiviation ou de purification et finissent dans les résidus de traitement. Ces derniers font l'objet d'une neutralisation à la chaux afin de stabiliser le pH et sur certains sites comme l'usine de McClean d'un ajout de $BaCl_2$ afin de bloquer le Ra par précipitation de barytine. L'ajout de floculants pour maitriser la densité et la rhéologie de cette pulpe a lieu dans certaines usines dont McClean. Les résidus de traitement sont stockés à proximité de l'usine, le plus souvent derrière une digue ou comme remblais dans les cavités des mines dont l'exploitation est achevée. Une des principales problématiques de ces résidus est, comme il a été souligné précédemment pour les matériaux contenant du ^{226}Ra, l'émission de ^{222}Rn. Afin de bloquer sa diffusion, les résidus sont stockés sous forme de bassins sous couverture solide ou liquide.

Typologie des résidus de traitement

Les résidus de traitement sont donc des matériaux fins à la minéralogie complexe. Ils comportent les minéraux hérités du minerai mais également des minéraux néoformés suite

au traitement en usine (changements de pH, ajout de sulfures, de chaux…) ou à la diagénèse rapide des résidus. Cette diagénèse est variable en fonction du type de couverture choisie, solide ou liquide, de l'activité bactériennes, des conditions climatiques et est sensible au changement climatique (température, variation hydriques…) : suite à leur dépôt, les équilibres chimiques au sein des résidus sont modifiés par une progressive mise à l'équilibre suite au traitement en usine et l'altération causée par les processus de surface (Ballini *et al.*, 2020 ; Chautard *et al.*, 2020 ; Déjeant *et al.*, 2016 ; Lahrouch *et al.,* 2022 ; Robertson *et al*., 2019 ; Seigneur *et al.*, 2021). Les minéraux comme la pyrite ou l'hématite vont par exemple s'oxyder.

Au sein des zones de stockage, les résidus peuvent être relativement inhomogènes car ils reflètent les évolutions du minerai d'entrée et du procédé de l'usine de traitement ainsi que les éventuelles remobilisations des résidus avant leur stockage actuel.

1.3 Détermination des phases porteuses du ^{226}Ra

Ainsi qu'il a été développé ci-dessus, de nombreuses industries sont impactées par les problématiques environnementales causées par le ^{226}Ra. Il est donc important de pouvoir déterminer les phases porteuses de ^{226}Ra pour mieux appréhender la mobilité du ^{226}Ra. Plusieurs techniques sont disponibles pour mesurer le ^{226}Ra. Ainsi que le signalait déjà Marie Curie lors de sa découverte, le ^{226}Ra est un élément ultra-trace dont les concentrations sont dans la majorité des cas trop faibles pour être mesurées par les méthodes élémentaires classiques : les mesures nucléaires sont nécessaires (Curie, 1911).

Ces mesures nucléaires permettent de mesurer la quantité de ^{226}Ra présente dans un échantillon : sont utilisés généralement la spectrométrie γ, la spectrométrie α, l'émanation Rn et la scintillation liquide (El Afifi *et al*., 2006). Ces techniques sont parfois sujettes à des interférences entre les radionucléides qui obligent à passer par des conversions (Breitner *et al*., 2008).

Des techniques d'analyses en éléments traces telles la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) peuvent être utilisées sur des échantillons en solution après pré-concentration par exemple par évaporation ou dans des capteurs passifs (Leermakers *et al*., 2009 ; Porcelli *et al*., 2014).

Ces méthodes ne donnent accès qu'à des informations quantitatives sur le ^{226}Ra dans l'échantillon global mais ne permettent pas de déterminer sa forme chimique ni de mesurer le ^{226}Ra dans les minéraux. Or, la forme chimique contrôle la réactivité et la mobilité du ^{226}Ra en milieu naturel : du ^{226}Ra encore incorporé dans un minéral d'U insoluble sera beaucoup moins disponible dans l'environnement que du ^{226}Ra sorbé sur des minéraux argileux par exemple.

Des méthodes alternatives sont utilisées afin d'obtenir de plus amples informations sur la forme chimique du ^{226}Ra. Il s'agit par exemple du suivi de corrélations géochimiques appliquées à l'hydrologie (Lauria and Godoy, 2002), ce qui présuppose un comportement analogue des éléments ; ou l'utilisation d'analogues comme le baryum pour l'acquisition de données complémentaires étendues au radium (Sajih *et al*., 2014 ; Sverjensky, 2006).
Sont également utilisées les lixiviations séquentielles, technique de détermination indirecte de l'environnement chimique du ^{226}Ra. Cette approche présente l'inconvénient majeur de comporter beaucoup d'incertitudes, les lixiviations pouvant conduire à des phénomènes de re-précipitation et à des changements de comportement de l'élément cible (Bacon and Davidson, 2008 ; Willis and Johannesson, 2011). Les incertitudes associées aux lixiviations séquentielles dans le cadre du suivi du ^{226}Ra font l'objet du chapitre 3. De plus, les lixiviations séquentielles doivent être généralement couplées avec des caractérisations minéralogiques, chimiques et une modélisation aux interfaces : les méthodes expérimentales indirectes nécessitent de nombreuses compétences complémentaires et lourdes à mettre en œuvre pour un industriel.

Ainsi, la majorité des études portant sur la mobilité et la réactivité du ^{226}Ra en milieu naturel sont basées sur des hypothèses non vérifiables (Phrommavanh *et al*., 2013), ce qui rend la modélisation prédictive du comportement du radium en milieu naturel encore difficile (de Boissezon *et al*., 2020).

Une technique récente permet de tracer le ^{226}Ra in situ dans un échantillon : l'Université de Poitiers et la société Ai4R ont optimisé l'autoradiographie numérique des particules alpha pour l'adapter aux géomatériaux, applicable aux déséquilibres radioactifs et plus particulièrement au ^{226}Ra (Sardini *et al*., 2016). L'autoradiographie alpha s'applique aux matériaux naturellement radioactifs (NORM) : combinée à la cartographie chimique de l'uranium, elle permet d'établir une cartographie de l'état d'équilibre de la chaîne de l'^{238}U dans un échantillon solide à l'échelle de la section polie pluri-centimétrique, ceci avec une résolution atteignant 30 µm (Angileri *et al*., 2018). Son efficacité a été démontrée sur des échantillons d'intérêt sélectionnés, tels que du minerai, du résidu de traitement et des boues de station de traitement des eaux (Angileri, 2018).

Les mesures par spectrométrie γ et α, par ICP-MS et par autoradiographie α sont développées au chapitre 2 de ce manuscrit.

1.4 Problématique de la thèse

Les enjeux industriels et environnementaux d'une caractérisation efficace et fiable de la forme chimique du ^{226}Ra sont importants : gestion de volumes importants de sous-produits classés comme NORMs et transport du ^{226}Ra pour les problématiques de contamination ou de traçage entre autres développés ci-dessus. Au regard de ces enjeux, ce travail investigue les mécanismes de rétention du ^{226}Ra dans un matériau à granulométrie fine et minéralogie variée comme les résidus de traitement des mines d'U. Cette étude se fait à travers le développement d'une méthodologie utilisant en particulier l'autoradiographie alpha et la cartographie élémentaire et permettant d'associer activité alpha et minéralogie.

L'objectif est double. Il s'agit d'une part d'identifier et de quantifier les avantages présentés par l'autoradiographie alpha appliquée à la détection du ^{226}Ra dans des géomatériaux d'intérêt par rapport aux méthodes utilisées plus traditionnellement pour identifier l'environnement du ^{226}Ra (caractérisation chimique, minéralogique et extractions séquentielles) ; et d'autre part, d'utiliser les données ainsi acquises afin d'améliorer les modélisations de l'empreinte environnementale du ^{226}Ra en aval des sites miniers.

Ces résultats permettront ainsi :

(1) de mieux connaitre les phases porteuses de ^{226}Ra en milieu naturel ;

(2) de quantifier les gains en précision, temps et procédures de l'autoradiographie alpha pour la connaissance de l'environnement du ^{226}Ra dans un échantillon naturel ;

(3) et ainsi de contraindre les modèles de transport réactif pour appréhender la migration à long terme du ^{226}Ra dans les environnements étudiés.

Le présent mémoire est organisé selon trois grandes parties articulées selon huit chapitres.

- Première partie : Après ce premier chapitre d'introduction générale et de généralités sur les probatiques du ^{226}Ra, un deuxième chapitre présente les méthodes expérimentales, analytiques et de modélisation employées au cours de cette thèse. Ces méthodes se décomposent en observations directes et indirectes, dont les lixiviations séquentielles. Une question essentielle portant sur les méthodes indirectes concerne ces lixiviations séquentielles : leur utilisation est-elle fiable pour le suivi de ^{226}Ra et son affinité aux phases minérales ? Afin d'investiguer ce point, les lixiviations séquentielles visant le ^{226}Ra sont abordées dans le troisième chapitre *via* des

modélisations thermodynamiques. Des corpus de données complètes de lixiviation pour le ^{226}Ra sont disponibles dans la littérature.

- Seconde partie : Ces modélisations permettant de soulever des limites essentielles de l'utilisation des lixiviations séquentielles pour connaitre les phases porteuses de ^{226}Ra, le développement d'une nouvelle méthodologie d'observation directe du ^{226}Ra est proposé dans les chapitres 4 et 5. Afin de développer une méthodologie fiable, la connaissance des mécanismes de rétention du ^{226}Ra dans les environnements d'intérêt est essentielle. Le quatrième chapitre aborde les notions de formation solide et de sorption du ^{226}Ra à travers une synthèse bibliographique, des synthèses minérales et des échantillons naturels. La technique d'autoradiographie alpha est introduite, son application à des minéraux purs est vérifiée. L'observation des résidus de traitement nécessitant un changement d'échelle et la discrimination des minéraux dans un assemblage, l'autoradiographie alpha est couplée dans le cinquième chapitre à des analyses par Microscopie Electronique à Balayage et Energie dispersive de rayons X (MEB/EDS). Ce couplage permet de développer une méthodologie permettant d'associer minéralogie et occurrence du ^{226}Ra à l'échelle du minéral (la dizaine de µm) et d'atteindre une quantification de la contribution de chaque mécanisme de rétention.
- Troisième partie : Cette méthode est ensuite appliquée à des échantillons de résidus de traitement miniers de sites de stockage post-miniers en France qui sont caractérisés dans le sixième chapitre ; puis à des échantillons de résidus de traitement neutralisés spécifiquement au $BaCl_2$ du site en activité de McClean Lake, au Canada, dans le septième chapitre. L'objectif de ces chapitres est de pouvoir identifier et quantifier expérimentalement les mécanismes de rétention du ^{226}Ra au sein des résidus de traitement, malgré des minéralogies, des activités, des traitements, des environnements de stockage et des diagénèses chimiques variés. Les conclusions sur la caractérisation de ces résidus et sur la rétention du ^{226}Ra permettent de compléter les connaissances actuelles sur les équilibres chimiques à long terme de ces sites et sont intégrés dans un modèle de transport réactif.

  Le huitième chapitre permet d'établir une synthèse générale des résultats obtenus et des conclusions qui en découlent concernant la rétention du ^{226}Ra et l'évolution des résidus de traitement. A partir de ces résultats, des perspectives d'étude sont envisagées afin d'approfondir la connaissance de l'évolution à long terme des résidus de traitement, la mobilité du ^{226}Ra étant mieux contrainte.

Chapitre 2 Méthodes expérimentales et outils de modélisation

La caractérisation des échantillons étudiés, en particulier de leur minéralogie et de leur composition en radioéléments, fournit les informations indispensables à l'étude de la rétention du ^{226}Ra. Ces analyses se font à différentes échelles, des caractéristiques de l'échantillon macroscopique à sa composition élémentaire et son observation à l'échelle micrométrique. Les informations expérimentales peuvent ensuite être reportées de façon appropriée dans des logiciels de simulation thermodynamiques et complétées par des données de terrain afin d'améliorer la modélisation des matériaux étudiés.

Chaque méthode et outil de modélisation employé est décrit de façon succincte ci-dessous. Leur application sur les échantillons de cette étude, qu'ils soient naturels et prélevés sur le terrain ou de synthèse, est schématisée en Figure 8. Ces analyses ont été employées pour chaque échantillon lorsque cela était nécessaire. Un bilan des potentialités de chaque technique analytique est présenté en annexe II-1.

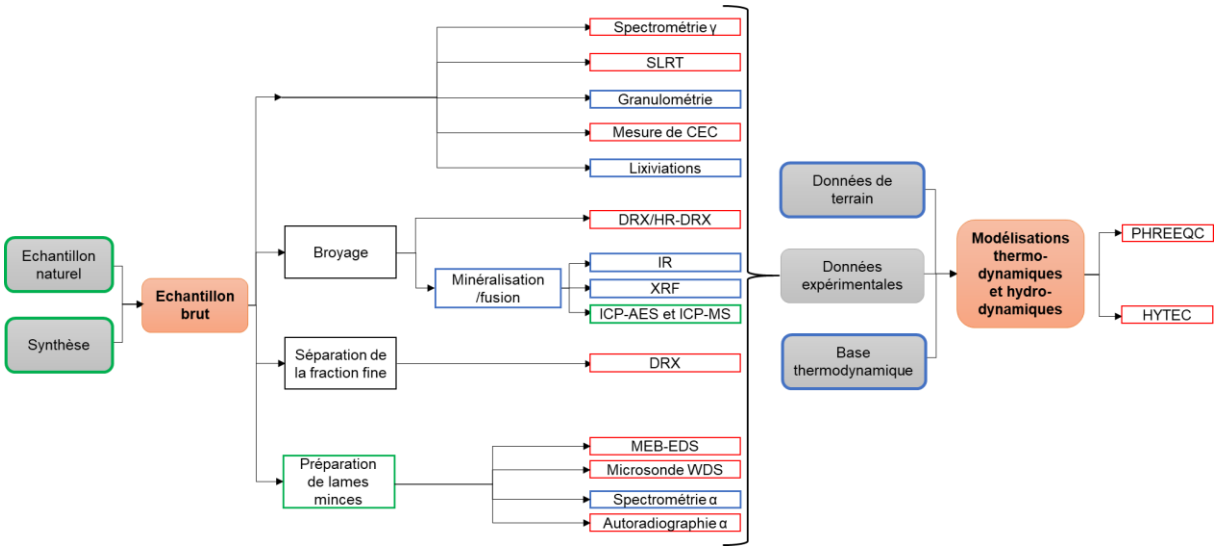


Figure 8 : *Schéma général des traitements et analyses des échantillons naturels et de synthèse ainsi que des outils numériques utilisés. En encadré bleu les analyses sous-traitées, en encadrée vert les analyses partiellement sous-traitées.*

2.1 Préparations d'un échantillon géologique[1]

Certaines analyses nécessitent une préparation préalable des échantillons.

2.1.1 Séparation de la fraction argileuse

La fraction argileuse (< 2 µm) est séparée du reste de l'échantillon géologique par décantation dans l'eau. Cette séparation est basée sur la loi de Stockes. Pour une particule sphérique en suspension dans un fluide la vitesse de chute s'exprime de la façon suivante :

$$v = \frac{2r^2 g\delta(\rho)}{9\mu} \quad (10)$$

Avec v la vitesse limite de chute, r le rayon de la sphère, g l'accélération de la pesanteur, $\delta(\rho)$ la différence volumique entre la sphère et le fluide et µ la viscosité dynamique du fluide.

Il est à noter qu'une particule argileuse est aplatie, et non sphérique, et qu'elle est généralement chargée. L'équation (10) permet néanmoins de conclure qu'une séparation en fonction de r peut être effectuée en distinguant les vitesses de chute, les particules de plus faible dimension et les moins denses étant les plus lentes à décanter.

Environ 5 g d'échantillon de résidus de traitement (donc de sédiments non indurés) préalablement séchés à l'air libre sont mélangés à 500 mL d'eau déionisée et agités sous ultrasons pendant 20 min. Le mélange est ensuite versé dans une allonge de 1 L et complété par 500 mL d'eau deionisée. Après agitation manuelle, le mélange est laissé décanter pendant une heure, puis les 400 mL de surnageants sont siphonnés. Cette étape, illustrée Figure 9, est répétée trois fois. Les surnageants sont ultracentrifugés à 10 000 t/min pendant 20 min.

Figure 9 : *Allonge de 1 L lors de la séparation de la fraction < 2 µm d'un échantillon de résidus de traitement de McClean avec surnageant récupéré lors d'une première étape de siphonage.*

[1] On définira « échantillon géologique » comme un minéral unique ou un assemblage de minéraux, qu'ils soient naturels ou de synthèse. Un « échantillon naturel » est un échantillon géologique prélevé ayant subi des processus environnementaux comme la diagénèse ou l'altération.

Le culot correspond à la fraction < 2 µm. La solution restant dans l'allonge après les siphonages est également centrifugée à 4 000 t/min pendant 20 min. Le culot correspond à la fraction grossière. Les culots sont récupérés puis séchés à l'air libre. Ils sont pesés afin de les comparer avec la masse initiale de l'échantillon.

Cette méthode présente toutefois l'inconvénient de dissoudre les phases très solubles comme le gypse et ne permet pas ainsi de pouvoir caractériser ce type de minéraux dans la fraction fine.

Ces séparations sont effectuées au laboratoire CEA/DES/DPC/SECR/L3MR.

2.1.2 Litholamellage

Des lames minces polies de minéraux synthétiques ont été confectionnées manuellement pour cette étude au CEA/DES/DPC/SECR/L3MR. Un échantillon préparé de la sorte fait l'objet du chapitre 5.

Le dépôt en lame mince des poudres de minéraux synthétiques se fait dans un sac à gants afin de limiter au maximum la dispersion des poudres dopées mais également pour éviter une trop forte aspiration de la sorbonne lors de leur manipulation. Une lame mince de verre est préalablement dépolie puis couverte sur toute sa surface d'une couche de résine epoxy EPO-TEK© 301. Les minéraux synthétiques sous forme de poudre sont déposés sur la résine puis mélangés à l'aide d'une spatule en plastique. Ces dépôts restent en séchage pendant 48 heures minimum puis le polissage se fait manuellement avec une pâte diamantaire jusqu'à atteindre une taille de grain du polissage de 1 µm.

Afin de minimiser la formation d'artefacts lors de la mesure par autoradiographie alpha, la lame mince doit idéalement être parfaitement plane, donc recouverte par de la résine sur toute sa surface. L'épaisseur de la résine sur les lames minces sera contrôlée par micromètre (Mitutoyo Absolute).

Les autres lames minces d'échantillons présentés dans cette étude, que ce soit pour certains échantillons synthétiques ou tous les échantillons naturels, ont été confectionnés par la société ALS Geochemistry suivant les instructions que nous leur avons données afin d'optimiser l'acquisition faite par autoradiographie alpha. Ces instructions précisent en particulier que la résine epoxy doit couvrir de façon homogène toute la surface de la lame mince et que le polissage doit avoir une précision < 1 µm.

2.2 Caractérisations générales d'un échantillon géologique

La caractérisation des échantillons géologiques a été faite par (i) analyse des concentrations en éléments majeurs et traces, (ii) étude de la morphologie par mesure de la granulométrie et (iii) analyse minéralogique par Diffraction des rayons X (DRX). Ces mesures permettent d'obtenir des informations sur l'ensemble de l'échantillon mais ne tiennent pas compte des hétérogénéités.

Des observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB), généralement associées à de la microanalyse par Energie dispersive de rayons X (EDS : Energy dispersive Spectroscopy) et par microsonde électronique à spectromètres de dispersion de longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersive spectroscopy) permettent d'obtenir des informations sur la chimie (éléments majeurs ou traces) et la micromorphologie de l'échantillon à l'échelle submétrométrique, mettant en valeur les hétérogénéités minéralogiques et géochimiques microscopiques au sein d'un échantillon.

2.2.1 Caractérisation chimique totale

Les analyses de chimie totale ont été externalisées au laboratoire de chimie ALS Geochemistry en utilisant les packages analytiques commerciaux ME-XRF26 avec ajouts IR08 et C-IR06, et ME-MS-41L avec ajout REE (Rare Earth Eléments). Les analyses ont été réalisées par Spectrométrie par Fluorescence X (XRF) après fusion au borate de lithium pour les éléments majeurs ; par Spectroscopie infrarouge (IR) pour la composition en carbone ; et par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy : ICP-AES) et spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry : ICP-MS) pour les éléments majeurs, traces et ultratraces.

La spectrométrie XRF permet d'obtenir une détection multi-élémentaire simultanée. Elle peut être utilisée sur des échantillons liquides, solides ou des boues. La détection élémentaire repose sur la mesure de l'intensité et de la longueur d'onde du rayonnement X émis par l'échantillon irradié par un faisceau de rayons X primaire comme illustré Figure 10.

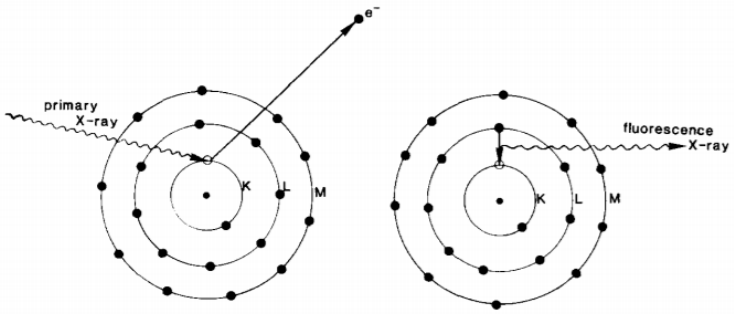


Figure 10 : *Ionisation photoélectrique d'un électron appartenant aux couches électroniques d'un atome provoquant une fluorescence de rayons X (raie K). Tiré de (Potts and Webb, 1992).*

Sa rapidité de mise en œuvre est compensée par une sensibilité relativement faible, qui dépend du détecteur utilisé. La sensibilité est particulièrement faible pour les éléments légers : aucun élément plus léger que le Na n'est quantifié (Iida *et al*., 1985 ; Potts and Webb, 1992). La limite de détection déclarée par ALS Geochemistry est indiquée dans le Tableau 5.

La spectroscopie d'absorption IR du spectre électromagnétique est appliquée à un échantillon liquide ou solide placé dans un four de fusion par induction à haute fréquence à 1350°C.Elle repose sur l'absorption dans la gamme infrarouge des molécules qui convertissent cette absorption en vibration moléculaire. La molécule est considérée comme un oscillateur dont la vibration d'élongation suite à l'absorption d'énergie a une longueur d'onde caractéristique de la molécule et des liaisons qui la caractérisent. L'identification des niveaux d'énergie d'excitation *via* le spectre de la transmittance en fonction de la longueur d'onde permet de remonter aux types de liaison et donc aux éléments d'intérêt présents (Trouillet, 2016). Cette technique est généralement utilisée pour le soufre et le carbone (Terashima, 1988). La limite de détection donnée par ALS Geochemistry est indiquée dans le Tableau 6.

Tableau 5 : *Eléments mesurés et limites de détection pour la mesure des majeurs par XRF selon la société ALS Geochemistry.*

Analyte	Symbole	Unité	Limite inférieure	Limite supérieure
Aluminum	Al_2O_3	$\%_{mass}$	0,01	100
Baryum	BaO	$\%_{mass}$	0,01	66
Calcium	CaO	$\%_{mass}$	0,01	60
Chrome	Cr_2O_3	$\%_{mass}$	0,01	10
Fer	Fe_2O_3	$\%_{mass}$	0,01	100
Potassium	K_2O	$\%_{mass}$	0,01	15
Magnésium	MgO	$\%_{mass}$	0,01	50
Manganèse	MnO	$\%_{mass}$	0,01	39
Sodium	Na_2O	$\%_{mass}$	0,01	10
Phosphore	P_2O_5	$\%_{mass}$	0,01	46
Soufre	SO_3	$\%_{mass}$	0,01	34
Silicium	SiO_2	$\%_{mass}$	0,01	100
Titane	TiO_2	$\%_{mass}$	0,01	30

Tableau 6 : *Eléments mesurés et limites de détection pour la mesure des majeurs par spectrométrie IR selon la société ALS Geochemistry.*

Analyte	Symbole	Unité	Limite inférieure	Limite supérieure
Carbone	C	$\%_{mass}$	0,01	50
Soufre	S	$\%_{mass}$	0,01	50
C organique	C_{org}	$\%_{mass}$	0,01	100

La spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) et spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) pour les éléments traces sont appliquées à des échantillons liquides et nécessitent donc la digestion préalable d'un échantillon solide. Ces techniques analytiques permettent de mesurer quantitativement la composition élémentaire d'une solution.

La solution est introduite dans un plasma d'argon. En ICP-AES, les atomes sont excités thermiquement dans le plasma et émettent de la lumière à des longueurs d'onde caractéristiques. La lumière est diffractée et amplifiée, l'intensité est mesurée en fonction de la longueur d'onde. En ICP-MS, le plasma est utilisé pour générer des ions qui sont collectés en fonction de leur masse et de leur charge. La conversion en concentration se fait par comparaison avec des étalons (eurofins, 2021).

Les analyses utilisant le plasma à couplage inductif permettent de mesurer en même temps de très nombreux éléments dans un seul échantillon sur plusieurs ordres de grandeur de concentrations. La précision des analyses dépend également des effets de matrice et de la qualité des étalons. Ces sources d'incertitude sont prises en compte dans la limite de détection déclarée par ALS Geochemistry et indiquée dans l'annexe II.

2.2.2 Granulométrie

Des analyses par granulométrie ont été effectuées sur les échantillons de résidus miniers, soit au McClean Lake Operations soit au Centre d'Innovation en Métallurgie Extractive (CIME) d'Orano. Les analyses ont été faites avec un granulomètre laser par voie humide qui détecte la diffraction du faisceau laser par les particules de l'échantillon sous agitation. Par voie humide, une légère dissolution des phases très solubles telles que le gypse peut intervenir mais est ici négligeable au regard de la durée de la mesure.

La mesure se fait sur échantillon brut légèrement désagrégé manuellement. Les appareils utilisés sont pour les deux laboratoires un Malvern Mastersizer 3000 Particle Size Analyzer. La taille minimale des particules détectées est de 0,3 µm.

2.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier les substances cristallines. La DRX peut éventuellement être utilisée pour quantifier la proportion des différents minéraux (par affinement Rietweld ou étalonnage spécifique).

Le principe de la DRX est basé sur l'interaction d'un faisceau de rayons X avec les réseaux périodiques d'atomes qui forment la structure des minéraux.

L'interaction entre les photons du rayonnement X provenant d'un générateur à anode métallique, et les électrons du matériau provoque des interférences constructives et destructives selon la structure atomique tridimensionnelle du cristal, générant ainsi un diffractogramme unique caractéristique du cristal. Ce diffractogramme identifie nature, structure et orientation du cristal. Il est la résultante de la position angulaire θ des raies de diffraction en fonction des distances interréticulaires d(hkl) selon la loi de Braggs reliant la longueur d'onde du rayonnement X aux distances interatomiques via l'équation suivante :

$$2dsin\theta = n\lambda \tag{11}$$

avec *d* la distance interréticulaire, *θ* l'angle d'incidence et *λ* la longueur d'onde du rayonnement. *n* est l'ordre de réflexion, un entier positif. Les raies de diffraction sont également indexées selon leur indice de Miller (hkl) caractérisant les plans cristallographiques.

Dans le cadre de cette étude c'est la diffraction sur poudre qui a été essentiellement effectuée. Les échantillons polycristallins étudiés présentent ainsi dans une poudre l'ensemble des orientations cristallines de chaque minéral du matériau.

L'appareil utilisé est un X'Pert Pro Panalytical (IMPMC, Sorbonne Université, Paris) avec anode de cobalt opérant à 40 kv et 40 mA. Un filtre de Fe élimine la raie Kβ du cobalt. Des fentes de Soller (0,04 rad), divergence (0,25°) et anti-diffusion (0,5°) permettent de paralléliser le faisceau de façon optimale. Le porte échantillon est rotatif afin d'optimiser la désorientation des poudres.

Dans la pratique, les pics identifiés sur un diffractogramme sont analysés à l'aide du logiciel PANalytical Data Viewer et comparés à ceux des minéraux de banques de données PDF (Powder Diffraction File), COD (Crystallography Open Data Base) et diverses publications (Brindley and Brown, 1980). La limite de détection est d'environ 5%.

Deux types de mesures distinctes sont généralement réalisées : une sur l'échantillon total sur des poudres désorientées et l'autre sur la fraction fine de l'échantillon sur la fraction argileuse séparée préalablement.

Les échantillons bruts sont préalablement broyés finement avec un mortier et pilon en agate. L'utilisation de l'agate permet d'éviter la contamination des échantillons causés par des mortiers dans un matériau plus fragile (métal ou porcelaine) en raison de la haute teneur en

quartz de la majorité des échantillons étudiés qui sont des résidus de traitement. L'acquisition se fait sur dépôt de poudre désorientée, l'échantillon subissant une rotation avec une période de 4 s afin de maximiser l'homogénéisation et la désorientation du dépôt. L'enregistrement a lieu entre les angles *2θ* de 3° à 70° avec un pas de 0,016° et un temps de comptage de 150 s par pas.

L'identification des minéraux argileux par DRX se fait habituellement après séparation de la fraction argileuse (< 2 µm) de l'échantillon. La fraction séparée est déposée sur une pastille de verre et laissée sécher afin d'obtenir un dépôt respectant l'orientation préférentielle des particules argileuses et permettant d'obtenir un dépôt homogène. Le dépôt orienté est mesuré par DRX avant et après plusieurs traitements permettant l'identification des minéraux argileux (Brindley, 1951). Ces derniers traitements identifient les différents minéraux argileux en fonction de caractéristiques de leur raies basales (001) dans le domaine angulaire 3 à 15° 2*θ*. La distinction essentielle concerne les phyllosilicates 1:1(kaolinite à 0,715 nm), des phyllosilicates 2:1 sensibles à l'hydratation (à 1 nm à l'état anhydre, mais à 1,2 -1,5 nm état d'hydratation en fonction des couches d'eau telles les smectites), et les chlorites (à 1,4 nm). La solvatation dans une solution d'éthylène glycol (solution choisie ici : 50% éthylène glycol, 50% eau déionisée) a pour but de faire « gonfler » les smectites en remplaçant les molécules d'eau entre les feuillets par l'éthylène glycol. Le chauffage à 550°C pendant trois heures déshydrate la kaolinite, provoquant une disparition de son pic mais n'a pas d'influence sur la chlorite.

L'enregistrement pour les dépôts de fraction fine a lieu en entre les angles 2θ de 2° à 20° avec un pas de 0,016° et un temps de comptage de 245 s par pas.

DRX-HR

Des analyses minéralogiques par diffraction à Haute Résolution (DRX-HR) ont été réalisées par F. LAROUCH pour cette étude sur la ligne de lumière CRISTAL du synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France). La DRX-HR permet d'obtenir des diffractogrammes de grande qualité avec un fort ratio signal/bruit, des pics plus étroits, plus intenses et des positionnements de pics plus précis que pour la DRX simple. L'échantillon brut broyé est introduit dans des capillaires doubles de polyimide (Kapton) (Microlumen, Oldsmar, USA) de 0,5 mm de diamètre intérieur.

La ligne CRISTAL est équipée d'un monochromateur DCM (Double Crystal Monochromator) $Si_{(111)}$. La longueur d'onde sélectionnée est λ=0,7270 Å, calibrée avec un standard LaB_6. Le détecteur utilisé est un Mythen II 9x Dectris. L'enregistrement par HR-DRX a lieu entre les angles 2θ de 0° à 60° avec un pas de 0,004° à 293 K. Pour plus de détails, se rapporter à Lahrouch *et al*. (2022).

Les données obtenues par DRX et HR-DRX sont visualisées à l'aide du logiciel PANalytical DataViewer version 1.3b.

2.2.4 MEB/EDS

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet d'obtenir avec une résolution microscopique (pouvant aller jusqu'au nanométrique) des images d'échantillons solides selon l'état de surface avec des détecteurs d'Electrons secondaires (SE) ou la densité des composants avec des détecteurs d'Electrons rétrodiffusés BSE (AsB).

Les mesures ont été réalisées à la plate-forme de microscopie de l'IMPMC, Sorbonne-Université. Le MEB utilisé est un appareil Zeiss ULTRA55, doté d'une source FEG-Schottky et d'une colonne électronique Ultra Haute Résolution Gemini©. Les détecteurs utilisés sont :

- Le détecteur Everhart Thornley pour l'imagerie en SE ;
- Le détecteur d'électrons secondaires annulaire In-Lens ;
- Le détecteur AsB ;
- Le Microanalyseur EDS Bruker QUANTAX.

Afin d'obtenir des données jusqu'aux pics de détection de l'U, la mesure a été acquise à 15 kV avec un diaphragme de 60 µm. Le volume investigué par l'EDS correspond à environ 1 μm^3.

Les électrons émis par la source et focalisés par la colonne électronique interagissent avec la matière de l'échantillon sous le faisceau. L'interaction produit :

i. Des électrons secondaires, collectés par le détecteur SE. Ils sont émis lorsque le faisceau excite les atomes de la surface de l'échantillon qui émet alors des électrons secondaires avec une énergie faible (< 50 eV). Les images obtenues par la détection de ces électrons de faible énergie sont une représentation de la topographie de l'échantillon ;

ii. Des électrons rétrodiffusés, collectés par le détecteur BSE. Ce sont les électrons du faisceau renvoyés par les atomes de l'échantillon dans une direction proche de celle d'origine avec une énergie plus faible. Les éléments chimiques possédant un numéro atomique élevé renvoient davantage d'électrons. Les images obtenues par la détection de ces électrons rétrodiffusés sont une représentation qualitative de l'hétérogénéité chimique de l'échantillon permettant de distinguer les éléments lourds. Notons qu'en raison de la différence d'énergie entre électrons secondaires et rétrodiffusés, les images SE sont de meilleure résolution que celles par BSE ;

iii. Des rayons X, captés par le microanalyseur EDS. Ces rayons X sont produits lorsque le faisceau d'électrons éjecte des électrons des couches électroniques de l'atome à la surface de l'échantillon. Un électron éjecté est remplacé par un électron d'une couche supérieure, provoquant l'émission d'un photon comme illustré dans la Figure 10. Le rayonnement est caractéristique du numéro atomique de l'atome : le signal est mesuré sous forme de raies représentant le nombre de photons reçus selon leur énergie. Le spectre obtenu est comparé à une base de données afin de reconnaitre les éléments. Les éléments en quantité inférieure à environ 0,2% en masse ne pourront pas être détectés (ECAM Lyon, 2021), ce qui explique que le ^{226}Ra n'est pas détecté par EDS dans les échantillons environnementaux.

L'utilisation du MEB permet ainsi d'avoir une image précise de la topographie, de l'hétérogénéité et des éléments majeurs présents à la surface d'un échantillon solide. Elle ne renvoie pas d'information sur l'arrangement des éléments entre eux, et donc leur agencement cristallographique.

L'acquisition par EDS analyse les photons en fonction de leur énergie. Cela signifie que des éléments dont l'émission de photons est proche en énergie peuvent rencontrer des chevauchements de pics. Ce chevauchement conduit à des erreurs dans l'identification et la quantification des éléments lorsque les pics chevauchés sont ceux utilisés pour l'élément. Dans le cas des analyses réalisées pour cette étude, un chevauchement courant est celui de Ba et Ti, les échantillons de résidus de traitement comportant du rutile et de la barytine. Les raies utilisées car les plus énergétiques sont la Lα pour le Ba (4.465 keV) et la Kα pour le Ti (4.508 keV) (JEOL, 2019). Ainsi que l'illustre la Figure 11 ces raies se chevauchent sur le spectre EDS.

Plusieurs articles mentionnent le problème de cette interférence de par la proximité de leurs raies, que ce soit en EDS, en WDS et en XRF (Gallhofer and Lottermoser, 2018 ; Iida *et al*., 1985 ; Newbury and Ritchie, 2015). Certains proposent de circonvenir au problème soit par une déconvolution spécifique (Potts and Tindle, 1991), soit par une analyse alternative (Coleman *et al*., 2011). Dans cette étude, ce chevauchement doit impérativement être pris en compte dans la déconvolution des spectres EDS et conduit à une augmentation des incertitudes sur la quantification du Ba et du Ti. Cet effet sera corrigé pour les cartographies élémentaires des échantillons de résidus de traitement de Bellezane, Bois Noirs Limouzat et McClean Lake. La confirmation de la quantification de ces éléments pourra se faire par microsonde WDS, qui est plus précise et n'est pas sujette aux chevauchements des raies élémentaires.

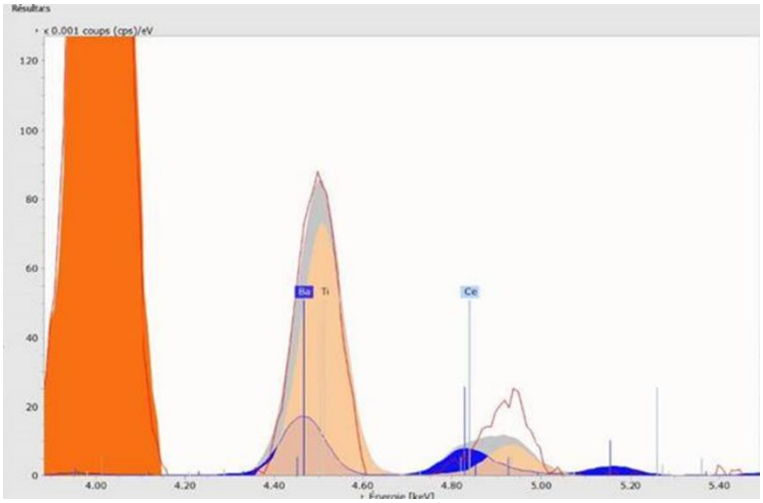


Figure 11 : *Spectre EDS entre 3,8 et 5,6 keV d'un échantillon de résidus de traitement de McClean. En rouge le spectre mesuré, en bleu la contribution du Ba, en beige la contribution du Ti et le gris leur signal combiné.*

Deux types d'échantillons ont été observés au MEB :

- Les lames minces : préalablement métallisées au carbone, elles sont fixées au support à l'aide d'adhésif cuivre afin d'assurer le passage de courant du support à la surface de l'échantillon ; le montage est visible Figure 12 ;
- Les échantillons bruts : déposées sur un adhésif de carbone puis métallisés au carbone et fixés au support.

Pour les lames minces, les images BSE est cartographies EDS multiples sont acquises en « multiscan » puis recollées (« stitching ») afin de couvrir une large surface (jusqu'à quelques cm^2).

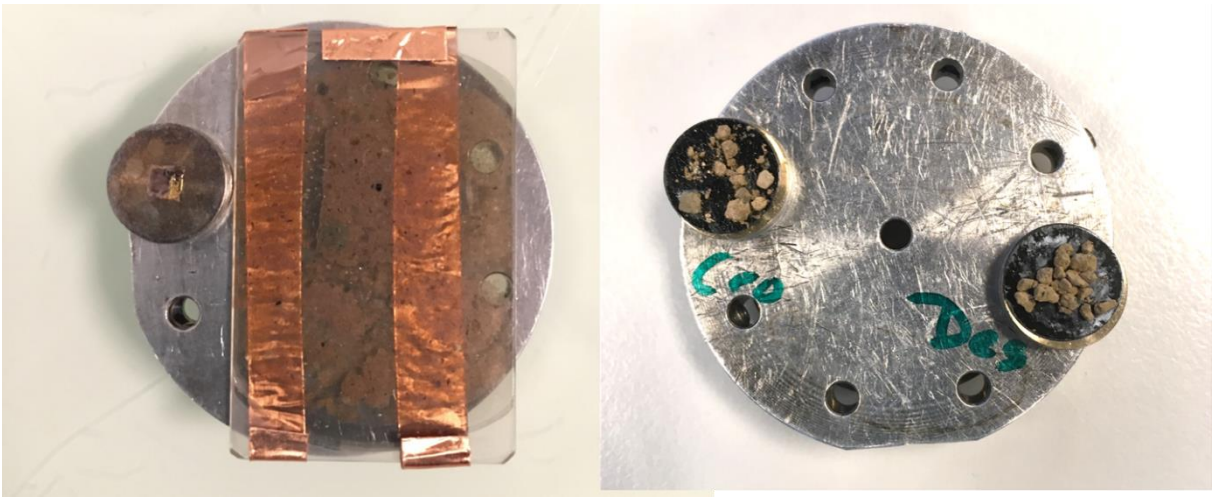


Figure 12 : *A gauche : Lame mince pétrologique fixée avec adhésif cuivre sur le support pour acquisition MEB et le plot de référence de Cu pour la mesure de courant du détecteur EDS. A droite, plots avec échantillons bruts sur le support pour acquisition MEB.*

2.2.5 Microsonde WDS (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy)

Cette méthode permet une quantification chimique précise d'un échantillon solide avec une très forte résolution.

Dans le cas d'une microsonde WDS, l'énergie du photon est sélectionnée par un cristal analyseur avec une résolution < 10 eV alors que l'EDS analyse simultanément toutes les raies

X. L'analyse se fait donc de façon séquentielle (une gamme de longueur d'onde par cristal analyseur). La mesure d'émission X en longueur d'onde permet une bonne résolution spectrale avec beaucoup moins d'interférences comparativement à l'EDS. Les résultats quantitatifs sont plus précis que pour l'EDS et permettant l'analyse des éléments traces.

Les mesures ont été effectuées à la plate-forme CAMPARIS (Sorbonne-Université, OSU-Ecce Terra, INSU-CNRS) sur la microsonde CAMECA SX-FIVE équipée de 5 spectromètres WDS comprenant chacun plusieurs cristaux analyseurs. Les mesures sont rapportées à des étalonnages précis de minéraux de référence acquis avant chaque séance dans les mêmes conditions de tension et ampérage. Les cartographies à la microsonde électronique WDS ont été réalisées à une tension de 15 kV, 40 nA, à une résolution de 2 µm. Les analyses ont été faites sur des lames minces métallisées, soit ponctuellement soit par l'acquisition de cartographies. Les éléments suivis sont K, Na, Fe, S, Pb, Mn, Mg, Ca, Ni, Zr, P, Al, Ti, Cu, Ba, U, Si, As. Seules des lames minces ont été analysées par microsonde électronique WDS.

2.3 Caractérisation de la radioactivité de l'échantillon

2.3.1 Radioactivité et rayonnement

La radioactivité est un phénomène physique qui correspond à l'émission spontanée d'énergie sous forme de rayonnement particulaire ou électromagnétique par des noyaux instables, dits radioactifs. L'instabilité peut être due à un élément trop lourd (trop grand nombre de particules atomiques), à un écart trop important entre le nombre de protons et de neutrons ou à un trop plein d'énergie. Cette radioactivité peut être naturelle (le noyau est par essence radioactif) ou artificielle (le noyau a été rendu radioactif).

Trois types de rayonnement peuvent être émis, selon la nature de l'instabilité (L'Annunziata, 2003). Ils sont illustrés en Figure 13 :

- Le rayonnement α est constitué de noyaux d'He. Il ne concerne que l'émission par des noyaux instables car trop lourds. Il est directement ionisant mais a une pénétration très faible dans la matière : il ne parcourt que quelques centimètres dans l'air et est stoppé par une couche simple (feuille de papier, aluminium, couches de la peau) ;
- Le rayonnement β provient de la transformation dans le noyau soit d'un neutron en proton (il y a alors émission d'un électron β-) soit d'un proton en neutron (il y a émission d'un positon β+). Il est indirectement ionisant et a une pénétration faible dans la matière : il parcourt quelques mètres dans l'air et est stoppé par une feuille d'aluminium ;
- Le rayonnement γ est un rayonnement électromagnétique. Il est émis le plus souvent par des noyaux possédant encore un excès d'énergie à évacuer après une désintégration α ou β. Il est indirectement ionisant et a une pénétration importante dans la matière : il peut parcourir plusieurs centaines de mètres dans l'air et n'est stoppé que par une épaisseur importante de matériau dense (plomb, béton).

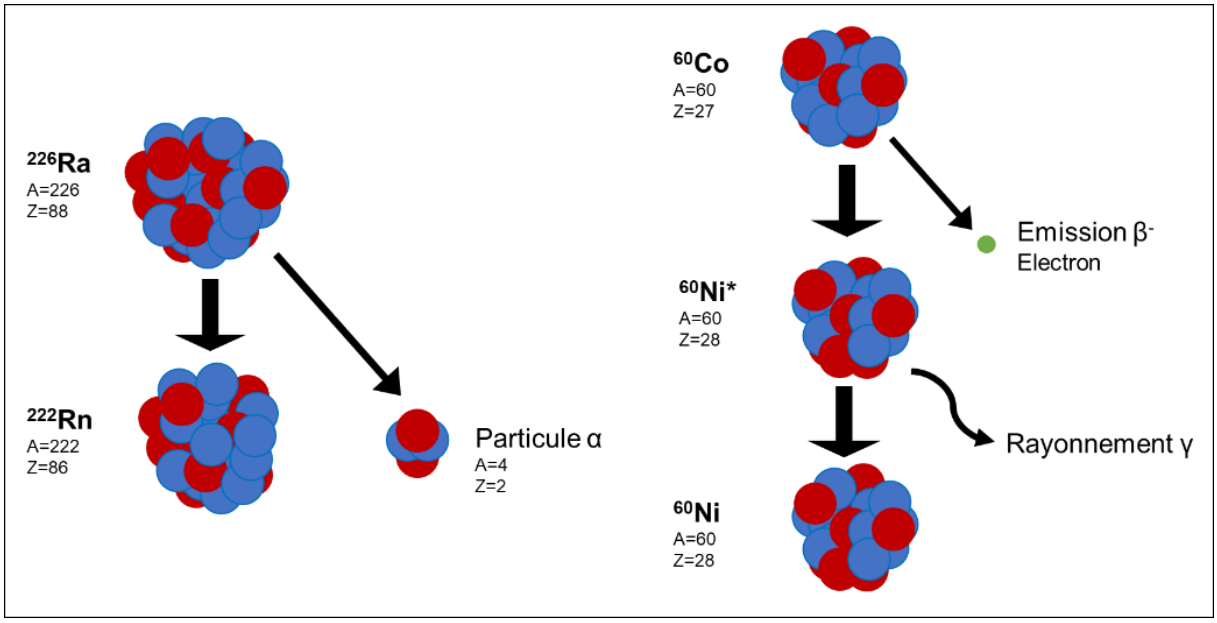


Figure 13 : *Illustration d'une désintégration alpha et d'une désintégration bêta avec rayonnement gamma associé. Inspiré de ANDRA (2018).*

2.3.2 Spectrométries gamma et alpha

Les spectrométries γ et α font partie des méthodes les plus employées pour la détections des radionucléides et en particulier des isotopes du Ra (IAEA, 2014). Ces deux méthodes consistent à détecter les émissions radioactives d'un échantillon et d'en analyser le signal afin d'identifier le radionucléide émetteur et d'en quantifier l'activité. En effet chaque radionucléide émetteur α ou γ, émet des particules α ou un rayonnement γ avec une énergie qui lui est propre. Un spectre représente le comptage des émissions (α ou γ) en fonction de leur énergie : la lecture de l'énergie permet d'identifier le nucléide émetteur, la lecture du comptage permet de remonter à l'activité.

La spectrométrie γ, ou plus généralement de photons, permet d'identifier et de quantifier les radionucléides émetteurs X et γ présents dans un échantillon quelconque. Aucune préparation n'est requise pour l'échantillon mais la géométrie d'acquisition est fixée. La spectrométrie gamma a ainsi été utilisée pour des échantillons liquides (en utilisant une géométrie SG50 : fioles pour spectrométrie gamma remplies à un volume de 50 cm^3) et des échantillons solides (en essayant de se rapprocher le plus de la géométrie SG50). Le détecteur employé est un High Purity Germanium (HPGe) type NGC 20195 de DSG au CEA/DES/DPC/SECR/L3MR. L'étalonnage a été réalisé à l'aide d'une solution étalon multigamma fournie par le LEA (Laboratoire Etalons d'Activité). Les données sont enregistrées et traitées à l'aide du logiciel InterWinner 6.0. Les pics sont identifiés à partir de tables d'énergie et d'intensité (Bé *et al.*, 2016). Le ^{226}Ra est identifié grâce à son pic à 186,2 keV. Ce pic ne peut être utilisé que lorsque la composition de l'échantillon en U est faible, le pic de l'^{235}U étant proche (185.7 keV). Les échantillons naturels considérés sont des résidus après extraction de l'U, sa proportion est donc théoriquement faible. La limite de détection pour cette spectrométrie gamma est de l'ordre du Bq. La durée de comptage a été adaptée à l'activité de chaque échantillon (de quelques heures à quelques jours).

La spectrométrie α est une technique permettant de détecter et d'identifier les radionucléides émetteurs α en fonction de l'énergie cinétique de leur émission. La spectrométrie α a été utilisée pour des échantillons solides sous forme de lames minces. Les émissions α détectées dépendent de la géométrie d'acquisition. Le détecteur employé est un CANBERRA A450 PIPS® (Laboratoire de Radiochimie, Université d'Helsinki) avec une chambre de 55 mm de diamètre. La distance entre l'échantillon et le détecteur est de 9 mm. La calibration fut faite

avec un échantillon de référence contenant ^{237}Np (E_α = 4788 keV, probabilité = 47 %), ^{241}Am (E_α = 5486 keV, probabilité = 84,5 %) et ^{244}Cm (E_α = 5805 keV, probabilité = 76,4 %). Deux chambres d'acquisition ont été employées, une calibration a été faite pour chaque chambre. Pour chacune, le nombre de canaux d'énergie employé est de 1024. Chaque échantillon a été analysé pendant environ 24 heures, puis tourné et à nouveau pendant 24 heures. L'acquisition des données et leur traitement ont été réalisés avec le logiciel MAESTRO version 6.05. L'épaisseur de l'échantillon influence l'aspect du spectrogramme mesuré en raison de la perte d'énergie des particules α lorsqu'elles traversent le matériau. Un spectrogramme d'échantillon solide présentant une masse n'a donc pas l'aspect de pics mais de marches. L'analyse de tels spectres a été faite *via* des simulations utilisant le logiciel AASI (Advanced Alpha Spectrometry Simulation) (Pöllänen *et al*., 2007 ; Siiskonen *et al*., 2008). L'épaisseur de l'échantillon doit être prise en compte dans la simulation. L'incertitude est d'environ 5% et dépend du comptage total.

2.3.3 Autoradiographie alpha

L'autoradiographie alpha digitale, développée récemment pour des applications sur les géomatériaux, sera une technique privilégiée dans cette étude et est donc présentée de façon développée dans la présente partie.

Systèmes d'autoradiographie

L'autoradiographie correspond à un système permettant d'imager en deux dimensions les émissions radioactives d'un échantillon. Il s'agit généralement d'un détecteur plan mis en contact avec un échantillon solide. Cette technique est donc particulièrement adaptée à l'étude d'échantillons solides macroscopiques radioactifs naturellement ou dopés artificiellement.

Des systèmes d'autoradiographie sont disponibles pour la détection des émissions γ, β et α. L'autoradiographie alpha est la plus pertinente dans la présente étude, le ^{226}Ra étant un émetteur α. L'émission α est plus énergétique que la β mais a une profondeur de pénétration moins importante que le rayonnement γ et β : l'autoradiographie alpha est donc plutôt représentative de l'émission en surface que l'autoradiographie béta, ce qui est plus adapté à une comparaison avec des données EDS qui ne sont acquises que sur une profondeur d'environ 1 µm. Une différence sur la profondeur de mesure persiste néanmoins et sera discutée en partie 5.

Plusieurs systèmes d'autoradiographie alpha existent. Une rapide comparaison des systèmes de détection est proposée en partie 5. L'appareil choisi pour cette étude est le système BeaQuant©.

Autoradiographie digitale BeaQuant©

Le BeaQuant© est un système d'autoradiographie digitale en temps réel sans film. Il est constitué d'un détecteur MPGD (Micro-Pattern Gaz Detector) utilisant des micro-grilles en configuration PIM (Parallel Ionization Multiplier). L'échantillon, fixé sur une lame mince de verre, est placé sur un portoir, face orientée vers le détecteur gazeux en bas. La chambre du détecteur est remplie d'un mélange gazeux Ne-10%CO_2. Deux micro-grilles de nickel divisent la chambre comme indiquée en Figure 14.

La première division, entre l'échantillon et la première grille, est une chambre d'amplification du signal. Lorsqu'une particule α ou β pénètre dans cet espace, elle interagit fortement avec le gaz et l'ionise en éjectant des électrons. Ces électrons sont amplifiés à leur tour, créant l'« avalanche » électronique. Les électrons secondaires pénètrent la deuxième division, entre les deux grilles, qui est un espace de diffusion du nuage électronique. Une troisième division, entre la deuxième grille et l'anode, est une seconde étape d'amplification du signal. Les électrons amplifiés sont détectés par l'anode pixélisée en 2D.

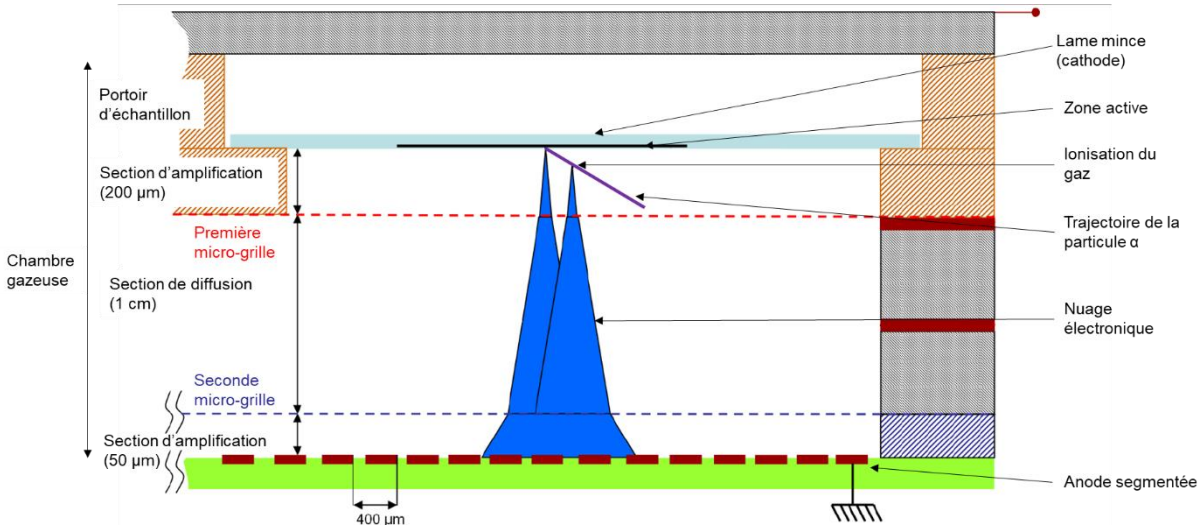


Figure 14 : *Schéma du fonctionnement du détecteur PIM-MPGD dans le système BeaQuant. Adapté de Donnard et al. (2009)*

Le détecteur MPGD permet l'imagerie des particules α et β avec une bonne résolution (30 µm) (Donnard *et al*., 2007) sans être affecté par le rayonnement X. En effet, en raison de la faible densité et faible épaisseur de la chambre gazeuse, les rayonnements X et γ interagissent peu avec les particules de gaz et ne provoquent qu'un bruit de fond limité (de l'ordre de $2x10^{-3}$ $cp.s^{-1}.cm^{-2}$, principalement dû aux muons cosmique, détaillé au chapitre 4). Le BeaQuant© est originalement utilisé pour cartographier les émissions β mais son efficacité a été démontrée pour la cartographie quantitative des émissions α (Sardini *et al*., 2016). Les particules α et β ionisent toutes deux le gaz mais les particules α provoquent des trajectoires rectilignes et fortement ionisées. Un ajustement du gain du détecteur dans l'espace d'amplification permet de ne détecter que les particules α.

L'utilisation du BeaQuant© sur des géomatériaux a été confirmée, en particulier pour l'étude des déséquilibres de la chaine de désintégration de l'^{238}U (Angileri *et al.*, 2020, 2018 ; Sardini *et al.*, 2016). La sensibilité du détecteur est déclarée par le fabricant comme étant de 50×10^{-4} $cpm.mm^{-2}$. La valeur maximale par acquisition est de 30 $kcp.s^{-1}$.

Utilisation du BeaQuant© pour cette étude

Les données par autoradiographie alpha ont été acquises sur un appareil BeaQuant©, produit par la société Ai4R, selon le mode d'acquisition optimisé pour la chaine de l'^{238}U implémenté à l'Université de Poitiers. Le temps d'acquisition est fortement dépendant de l'activité de l'échantillon de façon à obtenir une image résolue, et assez de coups pour pouvoir quantifier l'activité de l'échantillon. L'acquisition est stoppée lorsque le comptage total dépasse un million de coups. Il est possible d'acquérir une mesure sur plusieurs échantillons en même temps selon le portoir utilisé, les échantillons sont alors choisis pour avoir une activité proche et le temps d'acquisition est adapté.

Les données acquises sont traitées avec le logiciel BeaMage©, qui permet de visualiser le comptage en contrôlant la définition de l'image. Dans le cadre de cette étude, le taille du pixel de visualisation sera toujours fixée à 50 µm. Les données disponibles rassemblent également le temps d'arrivée de chaque coup mais ces temps ne seront pas utilisés dans le cadre de cette étude. Seul le cumul des arrivées sur chaque pixel est exploité.

Une précédente étude (Sardini *et al*., 2016) a démontré qu'une partie des particules α (environ 18%) n'était pas détectée, ce qui conduit à un facteur de correction proche de 1,22. Ce facteur de correction a été réévalué à 1,12 dans le cadre de cette étude à l'aide d'un échantillon de veine d'uraninite d'activité connue.

Le bruit de fond est déterminé à chaque mesure en mesurant l'activité acquise sur une zone de la grille sans échantillon. Il correspond à une activité de 1±1 x 10^{-3} cpm.mm^{-2}. Son origine et son incidence sur la mesure d'échantillons de faible activité seront discutées en partie 4.2.3.

Choix d'un portoir adapté

L'appareil BeaQuant© peut être utilisé avec deux portoirs d'échantillons visibles dans la Figure 15 :

- Le portoir « GS », qui présente une seule grille large ;
- Le portoir « SM », qui est divisé en plusieurs cases adaptées aux échantillons géologiques selon différents formats, principalement des lames minces.

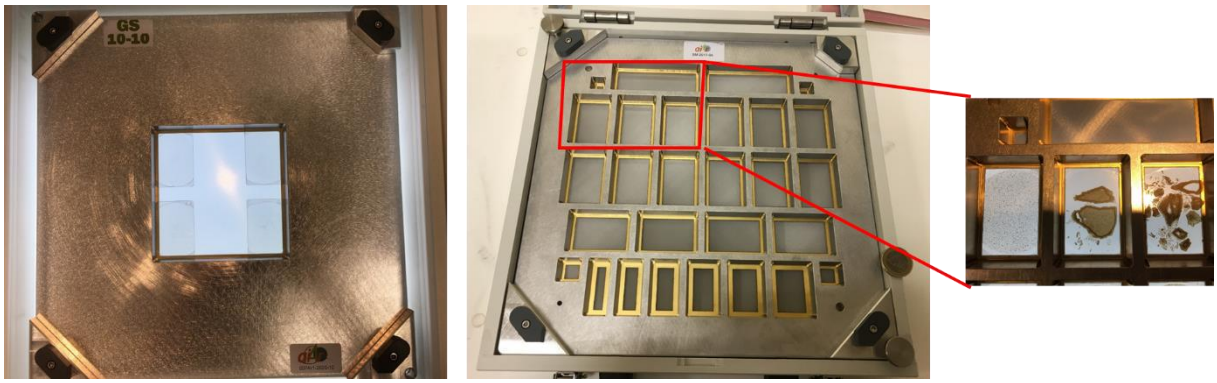


Figure 15 : *Photos des portoirs disponibles pour les acquisitions avec l'appareil BeaQuant©. A gauche le portoir GS (avec quatre lames minces disposées en contact avec les bords métalliques du portoir), au milieu le portoir SM. A droite, détail sur des lames minces disposées sur le portoir SM en appui sur les bords métalliques.*

Quatre critères de sélection du portoir le plus adapté ont été choisis : (i) la facilité de préparation préalable de l'échantillon, qui permet plus de flexibilité quant au type d'échantillons qui sont passés ; (ii) l'efficacité de comptage, qui permet de réduire le temps d'acquisition, ce paramètre étant majeur dans le cadre de l'étude d'échantillons de faible activité ; (iii) la résolution spatiale des cartographies acquises, paramètre particulièrement important pour l'étude de matériaux de granulométrie fine que sont les résidus de traitement : et enfin (iv) la sensibilité du portoir et sa tendance à former des effets de charge qui affectent la qualité de la mesure.

Le portoir GS sera choisi pour les acquisitions de cette étude. Des tests présentés ci-dessous indiquent que ce portoir est moins efficace mais plus résolu, permet plus de flexibilité concernant la préparation de l'échantillon et forme moins d'artefacts de mesure que le portoir SM ; il est donc plus adapté pour l'étude des échantillons de cette thèse

Le portoir GS permet plus de flexibilité sur le format de l'échantillon ainsi que sur sa préparation : il ne nécessite pas une surface d'échantillon absolument sans défaut topographiques ou métallisée, même si cela est fortement conseillé. La largeur de la grille oblige de positionner l'échantillon sur le bord de l'emplacement afin de pouvoir le soutenir par les bords métalliques. Le portoir SM est plus sensible à la qualité de la surface de l'échantillon, qui doit impérativement être métallisé pour réaliser l'acquisition. Il est considéré comme permettant d'avoir une acquisition plus efficace en comptage, ainsi que d'avoir une plus haute résolution spatiale. Les deux portoirs ont été utilisés pour l'acquisition d'images sur les échantillons de résidus de traitement du site de McClean qui seront détaillés en Partie 7.

Concernant l'efficacité de comptage, le comptage pour chaque lame mince testée est indiqué dans le Tableau 7. Le portoir SM permet d'acquérir en moyenne 1,5 fois plus de coups que le portoir GS pour un même échantillon, ce qui réduit le temps d'acquisition.

Tableau 7 : *Comparaison des acquisitions au BeaQuant© pour les lames minces de résidus du site de McClean avec les deux portoirs utilisés dans le cadre de cette thèse.*

Echantillon	**Portoir GS lame mince non métallisée**			**Portoir SM lame mince métallisée**			Rapport SM/**GS**
	Temps d'acquisition	Coups sur la lame mince	Comptage	Temps d'acquisition	Coups sur la lame mince	Comptage	**Rapport de l'efficacité**
	(s)	(cp)	(cp/s)	(s)	(cp)	(cp/s)	
TRT 1	28247	571157	20,2	22479	709731	31,6	**1,56**
TRT 2	28247	631324	22,4	22479	695129	30,9	**1,38**
TRT 3	28247	482652	17,1	22479	568478	25,3	**1,48**
TMF 1801 01	52143	1291210	24,8	22479	704714	31,3	**1,27**
TMF 1803 02	28247	540401	19,1	22479	633761	28,2	**1,47**
TMF 1811 03	52143	1,69E+06	32,4	22479	1,10E+06	48,8	**1,51**
TMF 1806 16	52143	347935	6,7	22479	164763	7,3	**1,10**
TMF 1801 24	52143	118637	2,3	22479	113866	5,1	**2,23**

Concernant la résolution spatiale, l'observation visuelle de certaines zones des lames minces comparées avec l'aspect de surface semble indiquer que le portoir GS aurait en fait une résolution spatiale meilleure (à comptage total équivalent), ou sans différence tranchée. Des exemples sont proposés Figure 16.

Concernant la sensibilité du portoir, le critère de sélection choisi a été l'occurrence d'artefacts de mesure. Ces artefacts sont des effets de charge qui peuvent être causés par une poussière, une irrégularité de la lame mince ou un mauvais passage du courant, ce qui produit une accumulation de coups localisée. Les artefacts liés à la mesure ont été extraits des données acquises en utilisant le logiciel ImageJ. Un artefact a été défini par un ensemble morphologique centré autour d'un point d'activité « aberrante », trop élevée par rapport au reste de l'échantillon. Pour les mesures sur les échantillons de résidus de traitement du site de McClean, ces artéfacts pour les deux portoirs représentent en moyenne 0,8% (±1%) de l'activité totale mesurée sur la lame mince. L'activité portée par les artefacts pour le portoir SM était en moyenne 3 fois plus élevée que celle par l'acquisition avec le portoir GS. Ces données sont pour une lame mince non métallisée pour l'acquisition avec le portoir GS et métallisée pour le portoir SM. Une tentative d'acquisition avec lame mince non métallisée pour le portoir SM donnait un nombre extrêmement élevé d'artefacts de mesure. Les résultats sont visibles Figure 17. Une acquisition avec lame mince métallisée pour le portoir GS aurait sans doute diminué encore le nombre d'artefacts. Il est à noter que plusieurs artefacts sont liés au bord de la grille, ce qui explique en partie un nombre plus faible de ce type d'artefacts pour le portoir GS qui ne touche l'échantillon que par deux bords contre quatre pour le portoir SM (ce qui implique aussi un rognage plus important de l'échantillon dans le cas du portoir SM). La mesure par le portoir GS semble donc plus fiable qu'avec le portoir SM, malgré une préparation moindre de l'échantillon.

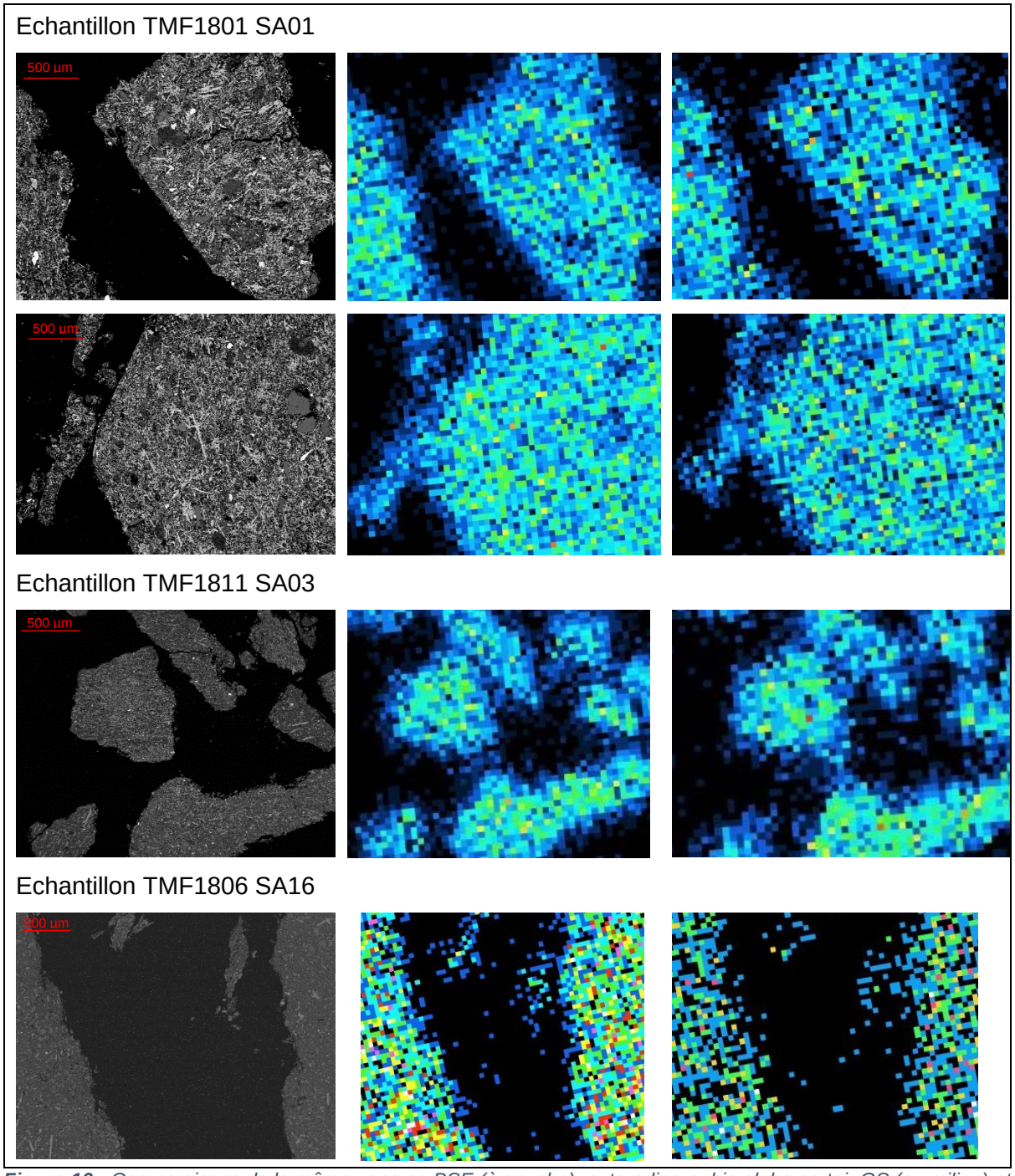


Figure 16 : *Comparaisons de la même zone en BSE (à gauche), autoradiographie alpha portoir GS (au milieu) et autoradiographie alpha portoir SM (à droite). La taille de pixel pour les autoradiographies est de 50 µm. Les échantillons du site de McClean sont détaillés en partie 7.*

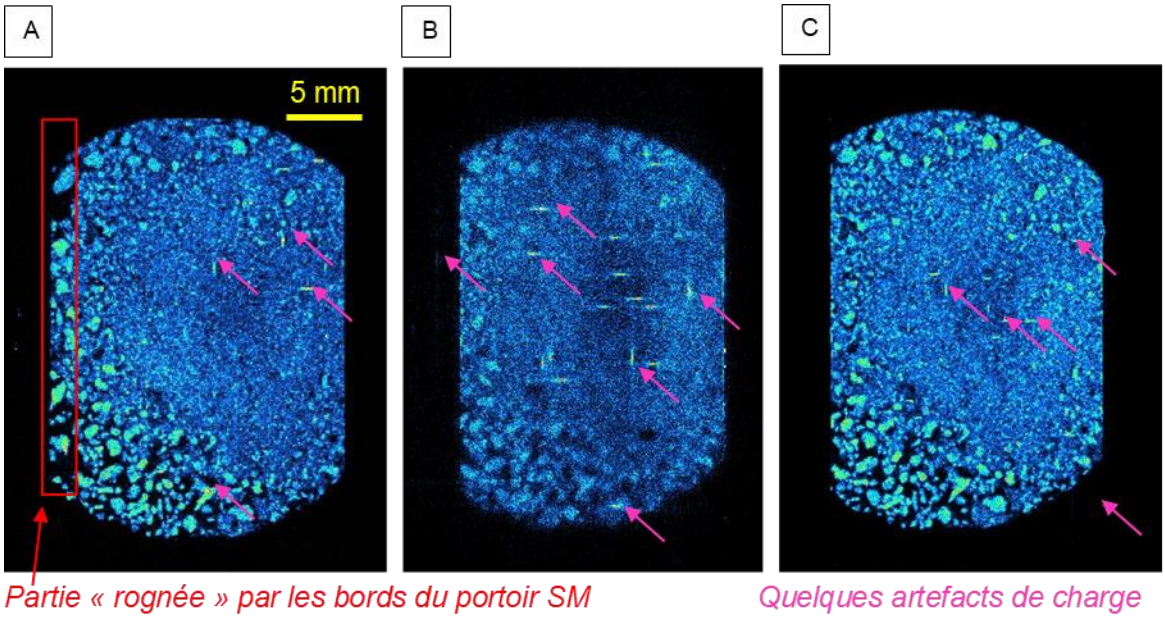


Figure 17 : *Acquisition sur la lame mince de l'échantillon McClean TRT 2 (A) avec portoir GS sans métallisation (acquisition sur 8 heures), (B) avec portoir SM sans métallisation (sur 4 heures) et (C) avec portoir SM avec métallisation de la lame mince (6 heures).*

2.3.4 Observation de l'U par Spectroscopie Laser à Résolution Temporelle (SLRT)

Une analyse des échantillons par Spectroscopie Laser à Résolution Temporelle (SLRT) peut permettre d'identifier la spéciation de l'U grâce à l'analyse de la fluorescence de l'U induite dans un échantillon par un pulse laser.

Principe de la SLRT

La fluorescence est une émission de radiation électromagnétique en réponse à une exposition d'une radiation du même type. Elle correspond à la relaxation radiative des électrons des couches extérieures du nuage électronique des éléments excités par l'absorption d'énergie vers l'état fondamental de l'élément. Les bandes d'émission correspondent à des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie associés aux couches de valence et s'expriment surtout dans le domaine UV-visible : les bandes sont ainsi associées à la coordination chimique de l'élément fluorescent.

La SLRT ne permet de détecter que la forme uranyle U^{VI} : les composés d'U^{IV} n'émettent que sur une très courte durée dans l'UV (quelques ns) et ne sont donc pas observables (Stohr *et al*., 2018). L'U^{IV} émet pour quelques microsecondes dans la région 450-600 nm.

Parmi les avantages de la SLRT, il y a sa grande facilité de mise en œuvre. Les analyses peuvent ainsi se faire sur échantillon solide (Ballini *et al*., 2020 ; Wang *et al*., 2008) ou liquide (Oher *et al*., 2020 ; Szenknect *et al*., 2020), sans préparation. Elle est également non destructive et ne modifie pas l'environnement chimique, ce qui est essentiel pour le suivi de la spéciation. Dans le cadre de cette étude, la SLRT a été appliquée uniquement à des échantillons de résidus de traitement solides. Les mesures ont été testées sur des échantillons sous forme de blocs résinés ou de poudre libre fixée sur du ruban adhésif. La configuration de poudre a permis d'obtenir des résultats de meilleure qualité.

Le phénomène de fluorescence n'est possible que lorsque la longueur d'onde est assez basse pour passer les électrons à un niveau d'énergie émetteur. Le laser permet d'obtenir une

excitation pulsée en envoyant un faisceau à la longueur d'onde souhaitée avec des tirs d'une durée de quelques nanosecondes (Lourenço, 2007).

Mesure par SLRT

Une photo du montage de SLRT est présentée en Figure 18.

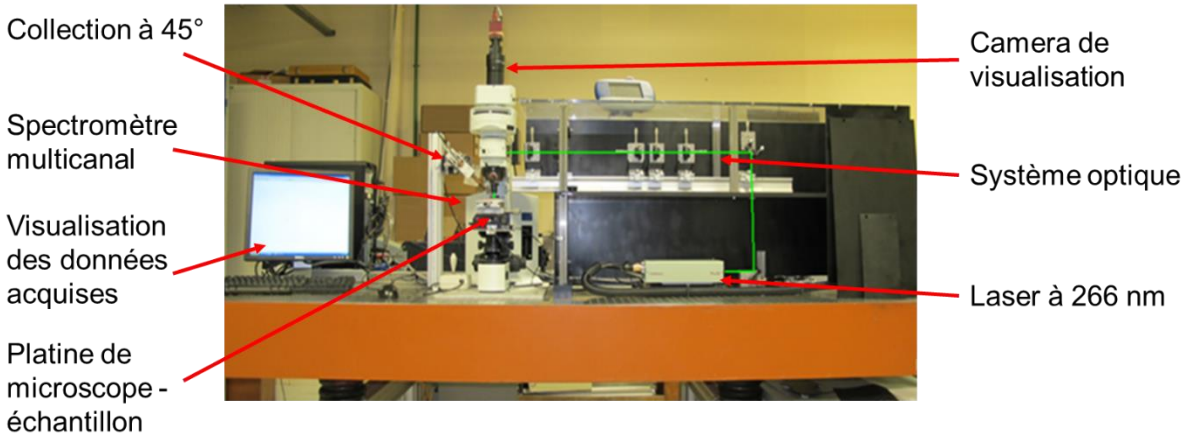


Figure 18 : *Photo du montage de la SLRT. Le trajet du laser est indiqué en vert.*

Un laser de longueur d'onde 266 nm est conduit par une succession de miroirs en un faisceau touchant la surface de l'échantillon sur une surface millimétrique. Le signal lumineux issu de l'échantillon est transmis par une fibre optique à un spectrophotomètre, muni de différents réseaux permettant de sélectionner la plage de longueur d'onde à observer, puis capté par une caméra CCD (Charge Coupled Device). Cette caméra permet de contrôler les paramètres de délai entre émission laser et mesure, la durée de la mesure et le nombre de spectres acquis. L'U a un temps de vie de fluorescence supérieur à la microseconde et variable en fonction de sa spéciation. Le délai entre l'émission du faisceau laser et la mesure du signal permet d'éliminer la contribution lumineuse du laser mais également la fluorescence de courte durée des composés organiques qui peuvent être présents.

La rapidité d'analyse de la SLRT (quelques secondes par spectre) permet de réaliser plusieurs mesures sur un même échantillon. La haute sensibilité des mesures permet des analyses de l'U en très faibles concentrations et en traces, jusqu'à 10^{-12} M d'U (Moulin *et al.*, 1995). Cette limite de détection est pourtant grandement affectée par les phénomènes de quenching, des interférences du spectre de l'U. En particulier pour des échantillons géologiques, le fer inhibe la fluorescence de l'U. Cette méthode est donc difficilement applicable à des échantillons riches en Fe. Les spectres obtenus sont complexes à analyser. Les position et intensité des pics de fluorescence associés à l'U dépendent de sa spéciation et doivent être comparés à des spectres enregistrés sur des échantillons de référence afin d'être identifiés. L'interprétation des spectres dépend donc grandement de la base de données spectrales disponible pour les associer à une famille chimique (Othmane *et al.*, 2016 ; Vercouter *et al.*, 2017). Un exemple de spectre par SLRT de résidus de traitement du site de Bellezane comparé avec un spectre d'U lié à de la smectite disponible dans la base de données est donné Figure 19.

Les données de SLRT acquises au laboratoire CEA/DES/DPC/SEARS/LANIE sur les échantillons de résidus de traitement étudiés dans cette thèse seront présentées aux chapitres 6 et 7.

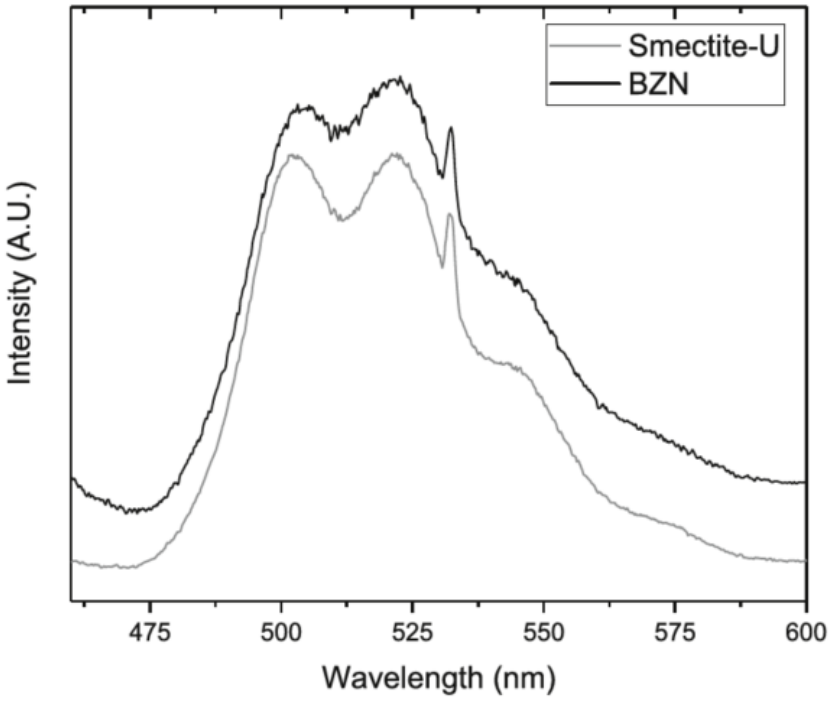


Figure 19 : *Spectre SLRT de l'échantillon de résidus de traitement du site de Bellezane (BZN 13,25-14,75 2T) et un spectre de smectite dopée avec de l'U sorbé. Tiré de Ballini et al. (2020).*

2.4 Suivi de la rétention

2.4.1 Les lixiviations séquentielles

La compréhension de la mobilité et de la disponibilité d'un élément dans l'environnement passe en particulier par l'identification des phases minéralogiques auxquelles il est lié. Le mode de rétention et la réactivité de ces phases contrôlent le piégeage de l'élément dans l'environnement.

Dans le cas des éléments traces, en particulier du ^{226}Ra, le lien entre phase porteuse et élément d'intérêt ne peut se faire par des méthodes d'observation directe, type microsondes EDS ou WDS, en raison de leur trop faible concentration. Le recours à des méthodes indirectes est alors indispensable, en particulier les lixiviations séquentielles.

Objectifs des lixiviations séquentielles

Les lixiviations séquentielles permettent ainsi d'étudier les phases porteuses d'éléments traces difficiles à identifier de manière directe, contrairement aux éléments majeurs. Mais elles sont également utilisées pour étudier la réactivité des majeurs et des traces. L'objectif des lixiviations séquentielles est de décomposer un matériau solide en des fractions spécifiques grâce à l'usage de réactifs appropriés utilisés de façon successive. La concentration en éléments traces d'intérêt est mesurée dans les lixiviats et est associée à la part retenue par la fraction visée à chaque étape.

Les lixiviations séquentielles ont été développées à l'origine par Tessier *et al*. (1979) pour l'étude des sols et ont été étendues aux échantillons géologiques. Elles sont utilisées dans deux buts :

1. De déterminer la phase porteuse d'un élément trace dans un échantillon solide polycristallin en attribuant la quantité de contaminant récupérée à chaque étape de lixiviation au compartiment visé (Beneš *et al*., 1981) ;
2. D'étudier la disponibilité d'un contaminant dans un solide selon les conditions physico-chimiques imposées par les réactifs employés affectant la capacité de rétention des phases porteuses (Perez-Moreno *et al*., 2018).

Les lixiviations séquentielles sont employées de façon récurrente pour le suivi des NORMs, du fait de la nécessité de leur suivi malgré leur faible concentration dans l'environnement (Perez-Moreno *et al*., 2018 ; Phan *et al*., 2015 ; Regenspurg *et al*., 2010 ; Virtanen *et al*., 2013).

C'est une technique d'observation indirecte : son action est la séparation des fractions de l'échantillon et doit être complétée par de nombreuses autres études en amont ainsi qu'en aval pour mieux contraindre et dimensionner le protocole et les interprétations. Ces études complémentaires rendent sa réalisation particulièrement longue, au-delà des manipulations relativement fastidieuses des extractions en elles-mêmes. L'élaboration du protocole nécessite une bonne connaissance des phases porteuses potentielles et donc des analyses minéralogiques mais aussi du contexte de formation de l'échantillon. Le traitement des résultats requiert des analyses de chimie du solide, afin de déterminer le stock élémentaire total, et des solutions lixiviées. Les résultats obtenus doivent être de préférence complétés par des observations *in-situ* et des modélisations géochimiques de transport des éléments d'intérêt.

Contraintes d'utilisation

De nombreuses contraintes réactionnelles sont de plus associées à l'utilisation des lixiviations séquentielles. Elles sont en particulier liées à :

- La non-sélectivité des réactifs : un réactif idéal est fortement sélectif de la fraction désirée tout en n'affectant pas les autres compartiments qui sont visés par la suite. Néanmoins, l'utilisation de réactifs modifie les équilibres de l'échantillon et il est extrêmement peu probable que les autres phases ne soient pas affectées (Beneš *et al*., 1981) ;
- La protection de phases : la lixiviation séquentielle s'appuie sur la disponibilité totale des fractions aux réactifs. Cela est favorisé par un broyage préalable de l'échantillon mais la disponibilité n'est pas toujours totale (Jew *et al*., 2020). Les éléments traces d'intérêt peuvent être contenus dans les phases protégés par des minéraux non affectés par le réactif utilisé ; les phases protégées seront alors lixiviés par une étape ultérieure ou resteront dans la fraction résiduelle, ce qui fausse les résultats ;
- La possible redistribution des éléments d'intérêt (Kheboian and Bauer, 1987 ; Schultz *et al*., 1998), qui ont souvent plusieurs phases porteuses possibles. La modification chimique de l'échantillon par l'utilisation de réactifs peut modifier ces équilibres ;
- La précipitation de phases en cours de protocole qui peut être causée par l'interaction entre le réactif et les éléments présents dans l'échantillon, ou encore entre un réactif et les éléments apportés par le réactif précédent (Boer *et al*., 1993 ; Croudace, 1980 ; Dodd *et al*., 2000) ;
- La multiplicité des protocoles, qui diffèrent par les réactifs utilisés, les temps de réaction et le rapport solide/solution. Depuis leur développement, le protocole des extractions séquentielles a souvent été adapté pour correspondre parfaitement à chaque cas étudié. Cette tentative d'avoir des résultats plus fiables pour chaque étude conduit à l'incapacité de pouvoir comparer les résultats de lixiviations avec des données précédentes. Cette variété de procédures demeure malgré des initiatives de promouvoir des protocoles standards comme celle du Bureau Communautaire de Référence (BCR) (Directorate General for Research and Innovation *et al*., 2001 ; Leermakers *et al*., 2019 ; Perez-Moreno *et al*., 2018 ; Whalley and Grant, 1994). Un

développement sur le rapport solide/solution est proposé dans les Informations Complémentaires de la partie 3.

Ces artefacts peuvent causer soit une distorsion des résultats, ou tout du moins empêcher leur comparaison avec d'autres résultats de lixiviations.

Le protocole qui est considéré dans le cadre de cette étude est présenté au chapitre 3. Les lixiviations séquentielles présentées n'ont pas été réalisées pour cette étude mais sont les résultats d'une étude précédente (Chautard *et al*., 2020) qui sont modélisés dans cette étude (Besançon *et al*., 2020).

2.4.2 La mesure de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)

La sorption par une phase minérale est largement dépendante de sa surface spécifique. Les échantillons géologiques dont les minéraux présentent une grande surface spécifique vont plus sorber que les autres assemblages minéralogiques. Cette propriété est quantifiée à l'échelle d'un échantillon comme sa Capacité d'Echange Cationique (CEC). Elle définit le nombre de moles de charges positives que le matériau peut sorber par unité de masse et est exprimée en meq/kg ou meq/100g de matière sèche. Elle est généralement considérée comme le résultat des effets combinés de sorption des minéraux argileux, des oxy-hydroxydes de fer et de la matière organique (Appelo and Postma, 2005). La caractérisation fine du matériau, ou des mesures sur des fractions granulométriques spécifiques permettent d'associer plus précisément la mesure de CEC aux phases réactives constitutives du matériel géologique étudié.

La mesure de la CEC d'un échantillon permet non seulement de confirmer la disponibilité des minéraux sorbants présents mais également de pouvoir développer un modèle de sorption plus précis. Le protocole utilisé est adapté de Wissocq (2017) : il consiste à mesurer la quantité de cations initialement en excès libérés lors d'un nouvel échange avec un cation de plus forte affinité.

Un échantillon de 1,2 g est placé une semaine au contact de 5 mL d'une solution de KCl à 0,1 M dont le pH est fixé à 9 par une solution de KOH 2 M, puis une semaine dans 5 mL d'une solution de CsCl 0,1 M. Durant les deux semaines de mise à équilibre, les tubes sont soumis à agitation multidimensionnelle au TURBULA 71. Les solutions de KCl et CsCl sont prélevées après équilibrage par ultracentrifugation à 15000 tours/min pendant 30 min. Le surnageant est récupéré par ultracentrifugation et analysé par ICP-AES. La CEC est calculée en considérant le K^+ mesuré dans le deuxième surnageant. Des doublons ont été faits sur certains échantillons et montrent une très faible variation au sein d'un même échantillon et la bonne reproductibilité de la méthode employée.

Les manipulations sont effectuées au CEA/DES/DPC/SECR/L3MR, les mesures par ICP-AES à la plate-forme ALIPP6 (Sorbonne-Université, OSU-Ecce Terra, INSU-CNRS).

Les échantillons de résidus de traitement étudiés contiennent des minéraux argileux et des oxy-hydroxydes de fer qui sont ciblés par cette mesure. Les résultats des mesures de CEC sur les échantillons de résidus de traitement de McClean seront traités au chapitre 7.

2.5 Outils de modélisation thermodynamique et hydrodynamique

2.5.1 PHREEQC©

Des calculs de spéciation et de réactions à l'équilibre de cette étude ont été réalisés avec le logiciel PHREEQC version 2.18.00 prenant en compte la solubilité des minéraux, les phénomènes de sorption et la formation de solutions solides. PHREEQC est un logiciel de calcul de spéciation aqueuse appliqué à la géochimie à basse température développé par l'U.S. Geological Survey (USGS). Il est adapté pour les calculs de spéciation et des indices de saturation ; les réactions en *batch* ou en transport 1D incluant des phases solides, aqueuses et gazeuses ; la modélisation inverse de transfert entre phases (Parkhurst and Appelo, 1999).

Les possibilités en détail sont :

- Possibilité d'implémenter une base thermodynamique
- Pour ce qui est des réactions en solution aqueuse :
  - Le mélange de solutions ;
  - Les réactions irréversibles en solution ;
  - La cinétique des réactions ;
  - Le changement de température ;
- Pour ce qui est de la phase solide :
  - La dissolution ou la précipitation de phases solides en solution afin d'atteindre l'équilibre ;
  - Les équilibres solide/solution ;
  - La formation d'une solution solide ;
- Pour ce qui est de la sorption :
  - Les équilibres par échange d'ions ;
  - Les équilibres par complexation de surface ;
  - La variation des sites de complexation ou d'échange d'ion avec la proportion de minéral ou de réactif ;
- Pour ce qui est de la phase gazeuse :
  - Les équilibres gazeux à pression constante ;
  - Les équilibres gazeux à volume constant ;
- Pour ce qui est du transport :
  - Le transport advectif ;
  - Transport par diffusion en 1D ;
  - Transport 1D ;
- Modélisation inverse avec balance isotopique.

PHREEQC ajuste la concentration d'un élément afin d'atteindre l'équilibre avec la phase solide ou gazeuse. Cet équilibre est défini au sens du système dans son ensemble, et pas seulement de la phase aqueuse.

Les réactions proposées par PHREEQC permettant la rétention qui sont utilisés sont :

- L'échange d'ions : l'équilibre d'échange cationique est calculé selon la convention de Gaines-Thomas, qui utilise les fractions équivalentes de l'activité des cations échangeables (Appelo, 2002) ;
- La complexation de surface : plusieurs options sont proposés par le logiciel, le modèle généralisé à deux couches de Dzombak et Morel (Dzombak and Morel, 1990), un modèle de calcul de la couche diffuse (Borkovec and Westall, 1983) et un modèle non électrostatique (Davis and Kent, 1990). Le premier modèle a été adopté dans cette thèse ;

- La formation d'une solution solide : PHREEQC utilise la définition par Guggenheim de formation d'une solution solide en appliquant le formalisme défini par Glynn and Reardon (1990).

PHREEQC présente également plusieurs avantages d'utilisation par rapport à d'autres modèles de calcul de spéciation : il est en particulier gratuit et bien documenté (Parkhurst and Appelo, 1999) ce qui lui permet d'être utilisé par une importante communauté qui complémente sa documentation en open-sourcing grâce à sa grande flexibilité. Il est également apprécié car codé en C++ et intégrable à des procédures, ce qui permet d'automatiser les calculs PHREEQC (De Lucia and Kühn, 2013 ; Dunnington and Wilke, 2019).
Il est à noter que PHREEQC utilise les associations d'ions et les expressions de Debye Huckel pour définir la non-idéalité de solutions. Il est donc adapté pour des solutions géochimiques courantes, à faible force ionique, mais pas pour les hautes forces ioniques (il est signalé pouvoir ne pas converger pour des solutions plus concentrées que l'eau de mer) (Parkhurst and Appelo, 1999). Les solutions étudiées dans le cadre de cette étude entrent dans le cadre des approximations de Debye et Huckel. Dans le cas contraire, d'autres corrections de la force ionique (en utilisant l'équation de Davies par exemple) peuvent être employées. Le développement de bases de données thermodynamiques selon le formalisme de Pitzer tend à résoudre cette question (André *et al*., 2019 ; Pitzer, 1973).
Des modélisations utilisant le logiciel PHREEQC seront utilisées aux chapitres 3 et 8. Des calculs par PHREEQC ont également été utilisés pour dimensionner les synthèses et dopages étudiés au chapitre 4.

2.5.2 La base de données thermodynamiques

La comparaison et surtout la cohérence des résultats de modélisation chimiques ne peut se faire qu'en s'assurant de la cohérence des paramètres d'entrée de ces modèles, en particulier de la base de données thermodynamiques. Cette dernière rassemble les informations sur les espèces chimiques et la description des réactions physico-chimiques (espèces concernées, constantes d'équilibre, cinétique…) : équations de complexation aqueuse, de dissolution et formation d'une phase solide ou gazeuse, parfois de sorption…

Les logiciels PHREEQC et CHESS, qui sera par la suite utilisé pour développer un modèle de transport réactif, intègrent tous deux des bases de données pouvant être utilisées : par exemple les bases de données llnl.dat, minteq.dat ou encore phreeqc.dat pour PHREEQC et chess.dat, une extension de la base du LLNL, pour CHESS.

Chacune de ces bases de données peut s'avérer incomplète selon le type de milieu utilisé, en ce qui concerne les colloïdes ou les molécules organiques.

Afin d'homogénéiser les calculs de modélisation avec les autres modélisations réalisées chez Orano et d'utiliser une base de données adaptée aux espèces qui seront considérées, la base PRODATA a été employée.

La base de données PRODATA est issue d'une collaboration entre Orano et le CEA et a été développée en visant particulièrement les modélisations de l'activité minière ou du suivi environnemental liés à l'U (Reiller and Descostes, 2020). Elle rassemble en particulier les phases d'intérêt pour modéliser la chimie de l'U et du Ra, les contaminants usuellement associés (As, Pb, Ni…) ainsi que d'autres définitions qui sont d'importance dans les modélisations de sites miniers. Cette base de données thermodynamiques est mise à jour régulièrement, toutes les constantes étant recalculées afin d'être cohérentes entre elles. Le choix de la base de données s'explique principalement par son auto-cohérence et sa cohérence avec les modèles de sorption qui seront adoptés dans cette étude.

PRODATA est exprimée de façon à pouvoir être implémentée dans de nombreux modules de chimie, notamment PHREEQC et CHESS, mais aussi par exemple GWB (Geochemist's WorkBench).

Cette base de données thermodynamiques est complétée lors des calculs par certaines espèces ou réactions qui sont nécessaires dans le cadre spécifique modélisé : par exemple les espèces du groupe des acétates ou encore les réactions de sorption. Ces ajouts seront développés dans les parties 3 et 7.

Bilan de cette partie

→ Les caractérisations des échantillons d'intérêt se font au travers :

- Des méthodes globales (DRX, mesure de la CEC, spectrométries α et γ…) qui donnent des informations sur l'ensemble de l'échantillon, des mesures localisées (MEB/EDS, SLRT…) et des mesures intermédiaires (autoradiographie alpha…) ;
- Des méthodes directes (autoradiographie alpha, SLRT, MEB, microsondes, DRX…) ou indirectes (mesure de la CEC ; lixiviations séquentielles).

→ Pour le suivi du ^{226}Ra :

- Les méthodes globales (spectrométries α et γ…) fonctionnent mais ne donnent pas d'indication sur le type de rétention et les phases porteuses
- Les méthodes localisées (MEB/EDS…) ne sont pas adaptées.

→ Les questions sous-jacentes auxquelles devront répondre cette étude sont :

- Pourquoi la méthode indirecte des lixiviations séquentielles, utilisée pour le suivi des contaminants, n'est-elle pas adaptée au suivi du ^{226}Ra ?
- Une méthode directe d'observation du ^{226}Ra peut être elle développée en utilisant l'autoradiographie alpha ?

Chapitre 3 Etude préliminaire sur les extractions séquentielles appliquées au suivi du ^{226}Ra

Il a été souligné en partie précédente que les lixiviations séquentielles étaient utilisées de façon routinière pour le suivi de la rétention des contaminants, et en particulier des NORMs ; or, cette méthode longue, fastidieuse et nécessitant de nombreuses analyses conduit très souvent à des biais possibles dans les résultats. Il a alors paru essentiel dans le cadre de cette étude, d'évaluer la fiabilité des lixiviations séquentielles pour le suivi du ^{226}Ra.

Dans une démarche préliminaire, des résultats de lixiviations séquentielles préalablement acquis sur des échantillons de résidus de traitement du site de Bois Noirs Limouzat (présenté en détails dans la partie 6) ont donc été modélisés *via* le logiciel PHREEQC, afin de vérifier si l'interprétation sur la base de la modélisation géochimique est en ligne avec les résultats de la lixiviation.

L'ensemble des résultats est rassemblé au sein d'un article scientifique publié en 2020 dans le journal *Minerals* :

Besançon, C.; Chautard, C.; Beaucaire, C.; Savoye, S.; Sardini, P.; Gérard, M.; Descostes, M. The Role of Barite in the Post-Mining Stabilization of Radium-226: A Modeling Contribution for Sequential Extractions. *Minerals* **2020**, *10*, 497. https://doi.org/10.3390/min10060497

Les *Informations supplémentaires* relatives à cet article peuvent être trouvés en annexe III, les scripts de modélisation sont disponibles sur demande à l'auteur correspondant. La Figure 20 est un résumé graphique des conclusions.

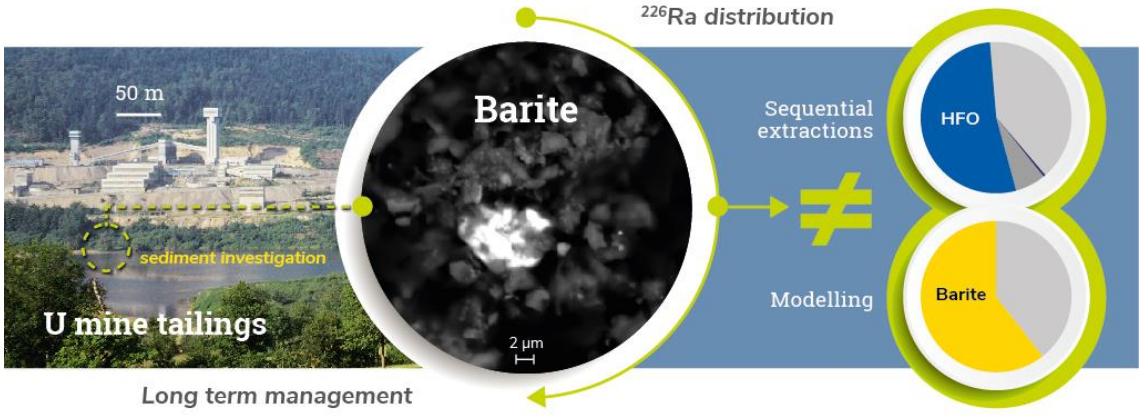


Figure 20 : *Résumé graphique des conclusions des modélisations des expériences de lixiviations séquentielles sur des échantillons de résidus de traitement stockés au site de Bois Noirs Limouzat (Besançon et al., 2020).*

Les résultats de modélisation indiquent que le ^{226}Ra est piégé dans les échantillons de résidus de traitement par la barytine *via* un phénomène de formation d'une solution solide. Ce résullat est obtenu malgré le choix de maximiser les phénomènes de sorption en utilisant la montmorillonite comme phase argileuse sorbante. Ces résultats sont en contradiction avec l'interprétation directe des résultats de lixiviations séquentielles, qui ont conclu que le ^{226}Ra était retenu dans les échantillons par sorption sur les oxy-hydroxydes de fer en majorité et par les minéraux argileux tels les montmorillonites. La modélisation du processus des lixiviations séquentielles sur les échantillons de résidus de traitement explique cette différence par la redistribution du ^{226}Ra sur les phases sorbantes au cours des réactions de lixiviation. Cette redistribution est en particulier favorisée par le caractère ultra-trace du ^{226}Ra (de l'ordre de la dizaine de Bq/g donc de 0,1 ppb) dans les échantillons) et la multiplicité de phases porteuses potentielles, qui sont ainsi toutes en excès dans l'échantillon. Elle peut donc avoir lieu dans le cas d'autres éléments ultra-traces concernés par plusieurs mécanismes de rétention.

Ces résultats sont issus de la première modélisation de lixiviations séquentielles qui soulignent les lacunes causées par l'omission des phases mineures mais essentielles dans les processus de rétention, ici la barytine. Les lixiviations séquentielles requièrent impérativement de considérer la réactivité du solide et de l'élément suivi. L'évaluation de la fiabilité des lixiviations séquentielles n'est possible qu'avec une connaissance précise du solide étudié mais également de la composition des eaux porales lors du prélèvement qui permettent de développer une modélisation des réactions de rétention aux interfaces eau/roche. Elles ne semblent donc pas applicables pour les éléments ultra-traces tels que le ^{226}Ra dont la réactivité est gouvernée selon plusieurs mécanismes de rétention (sorption et solution solide) ; les différentes étapes des lixiviations séquentielles affectant grandement la stabilité des phases et la répartition des éléments traces au sein de l'échantillon.

Ces résultats soulignent de plus l'importance de la rétention du ^{226}Ra par la formation de solutions solides avec la barytine dans les résidus miniers d'U. Ces résultats de modélisation seront par la suite confirmés expérimentalement par des méthodes autres que les lixiviations séquentielles.

Bilan de cette partie

→ Les lixiviations séquentielles ne peuvent pas être utilisées pour le suivi de la rétention du ^{226}Ra dans les échantillons environnementaux ; car :

- Le ^{226}Ra est un élément ultra-trace (de l'ordre de la dizaine de Bq/kg au Bq/g dans les roches, donc de 0,1 ppt à 10 ppt) donc difficile à localiser ;
- Les lixiviations provoquent des changements d'équilibres de la stabilité des minéraux et de la répartition des éléments traces trop radicaux ;
- Les lixiviations ne sont pas adaptées à tous les types de phases porteuses, comme par exemple la barytine.

→ Il est nécessaire de développer une méthode directe d'observation de la rétention du ^{226}Ra ne modifiant pas la chimie des échantillons.

→ La barytine jouerait un rôle essentiel dans la rétention du ^{226}Ra dans les échantillons de résidus de traitement.

minerals

MDPI

Article

The Role of Barite in the Post-Mining Stabilization of Radium-226: A Modeling Contribution for Sequential Extractions

Clémence Besançon [1,2,*], Camille Chautard [1], Catherine Beaucaire [3], Sébastien Savoye [4], Paul Sardini [5], Martine Gérard [2] and Michael Descostes [1]

[1] R&D Department, ORANO Mining, 92320 Chatillon, France; camille.chautard@orano.group (C.C.); michael.descostes@orano.group (M.D.)
[2] Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPMC), CNRS UMR7590, MNHN, IRD, Sorbonne Université, F-75005 Paris, France; martine.gerard@sorbonne-universite.fr
[3] 21540 Chevannay, France; catherine.beaucaire@free.fr
[4] Des, Service d'Etude du Comportement des Radionucléides (SECR), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France; sebastien.savoye@cea.fr
[5] Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, Poitiers 86073 Cedex 9, France; paul.sardini@univ-poitiers.fr
* Correspondence: clemence.besancon@orano.group

Received: 15 April 2020; Accepted: 27 May 2020; Published: 29 May 2020

Abstract: Barite is ubiquitous and known to incorporate ^{226}Ra through the formation of a solid-solution. In U mining mill tailings, barite is one of the dominant sulfate-binding minerals. In such environments, sequential extractions are generally used to identify the U- and ^{226}Ra-binding phases and their associated reactivity. To better decipher the main processes governing the behavior of ^{226}Ra during such sequential extractions, a geochemical model was developed with PHREEQC mimicking the sequential extraction of U and ^{226}Ra from Bois-Noirs Limouzat U mine tailings, France. The model results were compared with a dataset produced by an experimental sequential extraction from the same mine tailings and including data on the solids and selective extraction results with the major elements, U and ^{226}Ra. The simulations reproduced the results of the experimental chemical extractions accurately, with iron oxyhydroxides being the major U binding phase. However, the modeling indicated rather that barite would be the main ^{226}Ra binding phase, instead of the iron oxyhydroxides identified by the experimental extractions. This is consistent with the ^{226}Ra concentration measured in pore water, but in disagreement with the direct interpretation of the sequential extractions. The direct interpretation disregarded the role of barite in the geochemical behavior of ^{226}Ra because barite was not specifically targeted by any of the extraction steps. However, the modeling showed that the dissolution of ^{226}Ra-binding barite by reactants would lead to a ^{226}Ra redistribution among the clay minerals, resulting in a skew in the experimental results. Similar results were achieved by referring simply to the bulk mineralogy of the tailings. This study highlights the importance of considering the mineralogy, mineral reactivity and retention capacity for more realistic interpretation of sequential extractions. Moreover, this paper provides new perspectives on the long-term consequences of these mill tailings in which barite controls the geochemical behavior of the ^{226}Ra.

Keywords: sequential extractions; U and ^{226}Ra modeling; barite; uranium mill tailings

1. Introduction

Most environmental studies aim to understand the mobility of the chemical elements and their environmental and human health risk. Such studies require (i) the analysis of the chemistry of solutions and the reactivity of solids and (ii) the linking of the in situ observations to experimental results and models [1–4]. The sequential extraction technique allows for the characterization of the binding phases and the retention capacity (solubility of phase, sorption, coprecipitation) of an element of interest in a solid sample. This is achieved through the successive use of specific reactants. Theoretically, the content of the leachate corresponds to the quantity of the targeted binding phase in the solid sample [5]. However, some authors mentioned various disadvantages of this technique. The main question about sequential extractions is whether they give information on the reactivity of the species under a certain chemical environment or actually allow the identification of the binding phases. The attribution of the element of interest to a specific solid form has to be confirmed by complementary analyses [6–10] such as mineralogy, solid, water and leachate chemistry, and the sample's history. Distortion of the results may be caused by (i) the possible re-distribution of the elements of interest between the mineral phases during extraction [7,11], (ii) the non-selectivity of reagents for the target phases [5], (iii) incomplete extraction of a binding phase [12,13] and (iv) mineral neoformation during extraction [14]. Another drawback is the wide variety of existing protocols related to the type of samples. This results in a variety of reactants, reaction time, solid/liquid ratio and number of extracting steps [15,16], making cross-comparison difficult. For example, Figure S1 in Supplementary Materials shows that when comparing 25 sequential extraction studies, the liquid to solid ratio values varied from 6 to 100 mL/g [2–4,6–9,12,15–26]). An important experimental constraint is also the number of replicates required, making this technique time consuming.

Radium-226 is the predominant radionuclide in terms of activity of most Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) waste [27]; it belongs to the decay chain of ^{238}U, the most abundant isotope of U in natural materials (99.27% of U isotopes by mass) [28]. ^{226}Ra's half-life of 1600 years makes it the most relevant radium isotope to study for environmental processes. ^{226}Ra is an alpha emitter with a high specific activity (3.7×10^{10} Bq/g) [29]. This is an issue for U mining, and also for other extractive industries such as coal mining [27,30], the production of phosphate fertilizers [27] and of non-conventional oil and gas [3,17,23,31]. U-bearing ore usually presents ^{226}Ra in secular equilibrium with ^{238}U because most U mineralization is older than 1.5 million years [32–35]. The U extraction process by leaching specifically targets U, creating a strong $^{238}U/^{226}Ra$ disequilibrium. Almost all the Ra and the other daughter elements of U end up in the residues and are stored in the tailings [36,37].

^{226}Ra is an ultra-trace element: 0.5–20 mBq/L in environmental water (from 6.10^{-17} to 2.10^{-15} mol/L), reaching up to 3000 mBq/L (4.10^{-13} mol/L) at U mining sites [38]. These concentrations do not allow for pure radium phases to precipitate. ^{226}Ra's chemistry is controlled by co-precipitation with other elements or by adsorption. The U-bearing minerals contain ^{226}Ra produced by the decay of ^{238}U [18,39]. ^{226}Ra adsorption occurs on clay minerals [40–42], iron and manganese oxyhydroxides [36,43,44], and organic matter [45]. As for other alkaline earth elements, ^{226}Ra forms solid solutions, mostly sulfate minerals where ^{226}Ra substitutes for another alkali earth [46,47]. ^{226}Ra has close physicochemical properties to Ba (in terms of ionic radii, ionization potential and electronegativity, for example [39]). The most active solid-solution trap for ^{226}Ra in the environment is barite, forming a $(Ba,Ra)SO_4$ solid-solution [46,48,49]. Today, some U mine mill processes add barium chloride at the end of the U extraction to fix ^{226}Ra in insoluble barite [37]. Some studies have also shown the importance of barite in the control of ^{226}Ra concentrations in natural systems [50,51]. Barite is ubiquitous in U granitic ores and in U mill tailings [37,52–54]. Ba concentrations increase with the weathering of silicate rocks, and the sulfuric acid mill treatment add massive quantities of sulfates into the system thereby promoting barite neoformation [1]. Barite is insoluble in most reactants ($\log(Ks) = 9.97$) [55]; barite is usually considered to remain in the residual solid of the sequential extractions [56]. No sequential extractions have been developed to specifically target barite, despite

its imperfect recovery yield [57,58]. Benĕs et al. [5] noted the partial dissolution of barite by the reactants during a sequential extraction procedure when barite quantities were small.

^{226}Ra concentrations in solids are too low to be measured by Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy (WDS). The detection limit for heavy elements is around 10 ppm [59,60], i.e., 5×10^5 Bq/g of ^{226}Ra, far above the activities found in environmental samples. Sequential extractions are therefore deemed necessary for the study of ^{226}Ra; its concentration in leachate being determined either by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (HR-ICP-MS) or techniques using its decay emissions. Many studies have used sequential extractions to localize Ra [5,61]. ^{226}Ra was usually reported mainly in the residual phase [3,9,13,17,62], but also with high extraction rates (>10% of the total ^{226}Ra) in the soluble fraction [17,18], the exchangeable fraction (adsorbed on clay minerals surfaces) [9,63], the organic matter fraction [13,63], the reducible (Fe and Mn oxides) fraction [4,8] and the carbonate fraction [3]. Some conclusions clearly contradict each other [48,52,64,65]. Indeed, as an ultra-trace element, Ra is capable of exacerbating some issues of sequential extractions relating to the redistribution of the element or the need of a proper identification of the binding phase present.

All of these issues regarding sequential extractions and the localization of ^{226}Ra in binding phases such as barite have led to the construction of a geochemical model using PHREEQC [66], mimicking some sequential extraction experiments used to target ^{226}Ra on samples from U mill tailings. A complete experimental dataset recently acquired by Chautard et al. [22] was used, including data on the solid, and selective extractions results on the major elements and also U and ^{226}Ra. Test models were performed to evaluate the reactivity of the minerals involved in ^{226}Ra retention with the reactants used during sequential extractions. Then, sequential extraction of U and ^{226}Ra from U-mine mill tailings was modeled using the experimental data of Chautard et al. [22]. The model was used to monitor the behavior of major cations and U, which are well understood, to assess its robustness. It was then applied to ^{226}Ra.

The objectives of this numerical modeling study are to compare the results obtained by calculations which consider thermodynamic equilibria (solubility and sorption) with the experimental data, but also to complement the experimental data with additional information generated by the model's outputs and intermediary calculations. The main objective is to better identify the main processes governing the behavior of ^{226}Ra during such sequential extractions so as to determine the possible ^{226}Ra binding phases. To the authors' knowledge, the present study is the first to draw on experimental data to model a sequential extraction procedure on tailings by considering a combination of solid mineralogy, sorption, solubility and aqueous complexation. This approach may be used for other extraction schemes targeting ^{226}Ra in a medium containing barite, and also to provide a better understanding of the results of sequential extractions targeting other trace elements.

2. Materials and Methods

2.1. An Example of Sequential Extractions Targeting U and ^{226}Ra in Mill Tailings

2.1.1. Study on Bois Noirs Limouzat Tailings (Chautard et al. [22])

The Bois Noirs Limouzat site (BNL), located in the Forez region of France, is a former U mine, which operated from 1959 to 1980. The ore treatment process involved a chemical treatment with sulfuric acid to leach the U. There was a total of 1.3 million tons of tailings, which includes U (205 ppm—8.6×10^{-4} mol/kg) and ^{226}Ra (47 Bq/g) (mean concentrations). Tailings were stored under a water cover (acting as radiological protection) in a basin. The BNL site is subject to environmental monitoring and respects French environmental standards. These concentrations are the result of chemical equilibria between the water and the tailings.

In the tailings, a sandy silty facies and a clayey silty facies were identified in relation to the U milling process. In order to localize both U and ^{226}Ra, and predict their retention under current storage conditions, a detailed characterization (grain size, chemical, mineralogical and radiological

characterization) was carried out and completed by sequential extractions for the soluble phases, the exchangeable fraction on the clay minerals, the carbonates and poorly crystallized ferric oxyhydroxides and the crystallized iron oxyhydroxides. This extraction protocol is described in Table 1. The extraction protocol was derived from the literature on sequential extractions for U. The basin water undergoes treatment before its discharge into the environment, in particular because the ^{226}Ra concentration (mean concentrations in the basin's water are 2.3 Bq/L for ^{226}Ra and 0.06 mg/L—2.5×10^{-7} mol/L—for U) [67]: it is higher than the waste water local regulation (0.74 Bq/L [22]). These data are important to assess the duration of the water treatment.

This study on BNL tailings is one of the few studies providing the concentrations of the chemical elements released through all stages of the sequential extractions, for both the major elements and the targeted contaminants, as well as the solid chemistry and mineralogy of the samples. These data are usually unavailable, which hinders the possibilities for further modeling and complete understanding.

The present study focuses on modeling the results of these sequential extractions.

Table 1. The four steps of the sequential extraction protocol and the reactants used in each step by the experimental (Chautard et al. [22]) and modeling work (this study).

Step	Reactant Used	
	Experimental Study [22]	**Modeling (This Study)**
1—targeting soluble phases	40 mL deionized water	40 mL pure water in equilibrium with atmospheric CO_2
2—targeting elements sorbed on clay minerals	40 mL 10^{-2}M CsCl	40 mL 10^{-2} M CsCl solution in equilibrium with atmospheric CO_2
3—targeting carbonates and weakly crystallized ferric oxyhydroxides	40 mL solution 1 M sodium acetate in 25% acetic acid, pH = 4	40 mL solution pH fixed at 4 solution concentrations: Na: 1 M Acetate: 5.2 M (1 M from sodium acetate, 4.2 M from 25% acetic acid)
4—targeting strongly crystallized ferric oxyhydroxides	40 mL solution NH_2OH 0.04 M under the form of hydroxylamine hydrochloride + hydrochloric acid to fix pH = 2	40 mL solution solution concentrations: Cl: 0.05 M (0.04 M for hydroxylamine hydrochloride + 0.01 M for HCl to pH = 2) Solution in equilibrium with H_2 gas phase fixing Eh = −3 V/SHE

2.1.2. Selection of Samples for this Study

This study only considered the clayey silty samples C1P3B, C1P5H and C1P11B. These are the most interesting because of their higher concentrations of U (mean concentration of 243.3 ppm—1.02×10^{-3} mol/kg U) and ^{226}Ra (mean activity of 64.7 Bq/g) compared to the sandy silty samples. These samples underwent the A (strong) extraction protocol from the Chautard et al. study [22].

2.1.3. Identification of the Minerals of Interest in the Mineral Assemblage for the Sequential Extractions Modeling

The mineralogy of the clayey silty samples, determined by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM/EDS) characterization [22], consists of the following: primary minerals originating from the granitic ore such as quartz, feldspar, micas and pyrite , and secondary minerals linked to the milling and the weathering of the ore such as clay minerals, gypsum and iron oxyhydroxides. Table 2 summarizes the mineralogy of the clayey silty samples and how it was implemented in the model.

The primary minerals were deemed negligible for the retention of U and ^{226}Ra as they either present weak adsorption and solid solution properties, or are not considered to react during the sequential extractions. The oxidizing conditions of the tailings promote the formation of secondary iron oxyhydroxides, the model calculations therefore neglected pyrite.

Clay minerals, iron oxyhydroxides and barite are known to have a strong influence on the mobility of ^{226}Ra, and were included in the model. The first two can adsorb ^{226}Ra while barite can incorporate ^{226}Ra in the form of a solid-solution. SEM/EDS confirmed the presence of barite in the samples as an accessory mineral (see Figure S2 in Supplementary Materials). Montmorillonite is a common clay mineral in granite, and because its sorption capacity is far greater than other clay minerals (cation exchange capacity (CEC) of 0.89 meq/g for montmorillonite and 0.0563 meq/g for kaolinite [68,69]), it was considered that montmorillonite governs the cation retention caused by the clay minerals. This assumption maximizes the role of clay adsorption, which is discussed below. Ferrihydrite, a short-range ordered mineral, is the most common secondary iron oxyhydroxide identified with a high adsorption capacity [70,71]. The primary iron oxides are either dissolved during the mill process or are mostly in the form of inclusions [72]. Gypsum is ubiquitous, highly soluble, and formed in substantial quantity because of the lime neutralization. It is of substantial importance in the chemistry of the leachates and could influence the major elements and the reactivity of other minerals through sorption competition on the clay minerals and iron oxyhydroxides.

The assemblage comprising gypsum, montmorillonite, ferrihydrite and barite is the standard mineral assemblage for this study.

Table 2. Minerals observed in the clayey silty samples, determined by X-ray diffraction (XRD) and confirmed by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM/EDS), and the phases considered in the model.

Minerals	Observations	As Considered in the Model
Primary minerals	Quartz predominant, K-feldspar and plagioclases	Not considered
Clay minerals	Kaolinite, smectite, chlorite	Included as montmorillonite
Micas	Biotite, muscovite	Included as montmorillonite
Sulfate minerals	Gypsum, barite	Included
Sulfides	Partly oxidized pyrites	Included as ferrihydrite
Oxides/oxyhydroxides	Secondary iron oxyhydroxydes: ferrihydrite and goethite	Included as ferrihydrite
U-minerals	Uraninites included in quartz, apatites, monazites, uranyl phosphates	Considered as refractory part of U, not included

2.2. Development of the Model

The model aims to complement the experimental data with additional information generated by the model's outputs and intermediary calculations. It is worth noting that the establishment of most thermodynamic constants employed to analyze the geochemical behavior of ^{226}Ra has only happened in recent years.

The PHREEQC software was used [66] to describe the initial equilibrium between the tailings and the pore water, and to model the sequential extraction steps. The modeling was performed using the PRODATA 1.1.0.4 thermodynamic database, especially built for mining applications with an emphasis on U and Ra [73]. It was completed with the acetate complexation constants from the Minteq database (minteq.dat 3568 2009-07-13). The acetate-Ra complexation constant was derived from the extrapolation of the complexation constants for the other acetate-alkaline earth metals.

The sorption onto ferrihydrite was modeled by using the surface complexation modeling routine within PHREEQC with the sorption constants and the site density from Dzombak and Morel [71]. The carbonate surface complexation constants onto ferrihydrite originated from the Minteq database,

the uranyl-carbonate surface complexation constants from Mahoney et al. [74], the cesium sorption constant from Gossuin et al. [75] and the Ra surface complexation constants and specific surface area from Sajih et al. [44]. The sorption on montmorillonite used a multi-site ion exchange model according to the Gaines-Thomas convention. The exchange constants for montmorillonite originated from Robin et al. [42] and the Ra exchange constants are the constants on beidellite from Robin et al., which are applicable to montmorillonite [76]. The sorption of Ba on montmorillonite was assumed to be equivalent to the sorption of Ra. Supplementary Materials Section 3.2 describes the calculation of the Cs and U sorption constants [77–79].

The model for a $(Ba,Ra)SO_4$ solid solution was implemented using partition parameters from Curti et al. [80]. This solid solution allowed the incorporation of ^{226}Ra into the structure of barite. The ^{226}Ra equilibrium in the solid solution is described by a distribution coefficient D (see Equation 1) at thermodynamic equilibrium [46,81].

$$D = \frac{\left(\frac{Ra}{Ba}\right)_{solid}}{\left(\frac{Ra}{Ba}\right)_{solution}} = \frac{\lambda BaSO_4 \cdot \gamma Ra \cdot K_s^0(BaSO_4)}{\lambda RaSO_4 \cdot \gamma Ba \cdot K_s^0(RaSO_4)}. \quad (1)$$

The term γ is the ion activity coefficient and λ is the activity coefficient of the phases in the solid solution. $K^0_S(BaSO_4)$ and $K^0_S(RaSO_4)$ are the solubility constants of $BaSO_4$ and $RaSO_4$ respectively. In a dilute regular solid solution, application of Henry's law to the trace end-member ($RaSO_4$) and Raoult's law to the major end-member ($BaSO_4$) leads to the following simplification: $Ln(\lambda BaSO_4) = 0$ and $Ln(\lambda RaSO_4) = a_0$, where a_0 is the Guggenheim parameter indicating the deviation from an ideal solid solution. The implementation of the solid-solution model here used an a_0 value of 1.5, the value found by Curti et al., Zhang et al. and Brandt et al. at 23 ± 2 °C [51,80,82].

Table S1 in Supplementary Materials Section 3.1 summarizes the modeling parameters used to describe the sorption and the formation of the solid solution. The calculations were performed at 25 °C with coherent thermodynamic constants [73].

2.3. Model Construction for the Sequential Extractions on Bois Noirs Limouzat Mill Tailing Samples

2.3.1. Mineral Quantities

The quantity of montmorillonite was determined using the total Al content of the samples measured by chemical analysis of the tailings. The Al content of a sample does not only reflect the montmorillonite content but also the presence of other phyllosilicates and feldspars. These minerals have lower sorption capacities than montmorillonite. However, in the clayey silty samples, Al was considered to be a good approximation, bearing in mind that the quantity of montmorillonite is then overstated.

The model did not include the chemical composition of montmorillonite, as it was assumed that montmorillonite did not react during sequential extraction. The calculated quantity allowed the determination of the number of sorption sites according to the site concentrations from Tertre [68].

Two models were constructed based on how the quantities of gypsum, barite and ferrihydrite were derived from:

1. For the optimum model: from the quantities of total aqueous SO_4, total aqueous Ba and total aqueous Fe respectively that were extracted during the sequential extractions. This "optimum model" will be discussed in the Results Section 3;
2. For the bulk model: only from the bulk analysis of the samples. The quantity of ferrihydrite was determined using the total Fe content of the bulk samples measured by chemical analysis, the quantity of gypsum from the total sulfur (S) content and the quantity of barite from the total Ba content. This "bulk model" will be discussed in the Discussion Section 4.1.

For both models, the quantity of barite is one order of magnitude lower than that of gypsum, its contribution to the S content is deemed negligible in the calculation of the quantity of gypsum. The mineral assemblages appear in Table 3. The assumptions on which the mineral quantities are based and the sensitivity of the model to the mineral quantities will be discussed in Section 4.1.

Table 3. Mineral quantities in the mineral assemblages implemented in the optimum model, and the model derived from the bulk mineralogy.

Sample	Gypsum (mol/g)		Ferrihydrite (mol/g)		Barite (mol/g)		Montmorillonite (g/g)
	Optimum model	Bulk model	Optimum model	Bulk model	Optimum model	Bulk model	Both models
C1P3B	2.8×10^{-4}	1.69×10^{-4}	2.5×10^{-5}	3.6×10^{-4}	1.1×10^{-5}	5.1×10^{-6}	0.37
C1P5H	1.4×10^{-4}	2.35×10^{-4}	4.0×10^{-5}	4.1×10^{-4}	2.9×10^{-6}	2.1×10^{-6}	0.43
C1P11B	5.8×10^{-5}	8.1×10^{-5}	2.0×10^{-5}	3.6×10^{-4}	3.9×10^{-6}	2.1×10^{-6}	0.47

2.3.2. Building the Initial State of the Model for the Tailing Samples

The mineral assemblage of the tailings was considered to be in equilibrium with the pore water. Knowledge of the composition of the interstitial solution is necessary to implement the sorption and mineral equilibria of the modeled tailing samples before undertaking the sequential extraction procedure: it allows the initial state to accurately model the cation distribution on the sorption sites of the material that will govern the sorption equilibrium of the radionuclides in trace concentrations. The pore water analysis was chosen from a previous study on the Bois Noirs Limouzat tailings [83] The pore water analysis labelled S4 in this study was selected for its close-to-equilibria electrical balance and its analogy to a clayey silty sample: it was in equilibrium with a solid sample with high ^{226}Ra and U solid concentrations (103 Bq/g and 735 ppm—3.09×10^{-3} mol/kg, respectively). The chemistry of the pore water (see Supplementary Materials Section 4 Table S2), confirmed the solubility equilibrium of the minerals considered.

The U concentration in the pore water solution was chosen from the mean value of the concentrations measured by the IPSN (now Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire IRSN) study [83] by squeezing: 1×10^{-5} mol/L. It was checked that the U value fixed on the solid assemblage was close to the quantity of U extracted during the sequential extractions. It was initially assumed that all the extractable ^{226}Ra is bound in the (Ba,Ra)SO_4 solid solution. This assumption will be discussed below. The ^{226}Ra extracted during the sequential extractions from each sample was inserted into the (Ba,Ra)SO_4 solid-solution, which then equilibrated with the other phases in the model to reach the initial equilibrium. Only the extractable U and ^{226}Ra were considered. Proportions of U and ^{226}Ra that are not extracted during the sequential extractions were assumed to be in refractory minerals and was considered inactive and immobile.

2.3.3. Modeling the Extraction Steps

The extraction steps, the reactants used in each step and their quantities are shown in Table 1. The liquid:solid ratio (defined as volume of reagent solution in mL to mass of solid sample in g) used in the sequential extractions is 25 mL/g. Five washes with the same reactant during 2–5 h reaction time each were performed experimentally [22], and all five washes were modeled but the results presented here only gather the composition of the first two washes as in the experimental extractions. This choice for the experimental extractions was justified by the observation that these first washes accounted for most of the U extracted. This observation did not consider ^{226}Ra. Depending on the retention mechanism for ^{226}Ra, its behavior might be different. If ^{226}Ra is bound by a solid solution, its leachability will not drastically change with the washes as long as the solid-solution is not completely depleted of ^{226}Ra.

The purpose of sequential extractions requires sizing, which aims to guarantee equilibrium and complete dissolution of the targeted fractions. It was, therefore, considered that thermodynamic equilibrium is reached at the end of each wash in agreement with our modeling hypotheses.

2.4. Test Model for the Mineral Reactivity Towards Each of the Reactants

First, a test model was performed to better understand the considered mineral reactivity towards each of the reactants used, and to identify possible constraints on the use of this protocol, especially in the search for the ultra-trace ^{226}Ra.

The test model used the C1P3B sample considering the equivalent to a 1.6 g sample built with the "optimum model" construction (refer to Table 3). The ^{226}Ra activity of the sample was fixed at 50 Bq/g, the ^{226}Ra being only bound by one of three possible phases: montmorillonite, ferrihydrite or barite. The objective was to survey how each of the possible binding phases reacts with the reactants used. Five washes with 40 mL of one of the reactants are simulated on this assemblage. The liquid:solid ratio (25 mL/g) is the same as the experimental ratio and is close to the standard ratio for sequential extractions, as seen previously (see Figure S1). The results depend greatly on the liquid:solid ratio used which fixes the solubility of the minerals: it must ensure a complete dissolution of the targeted phase by the corresponding extraction step. Because of the small amount of solid being considered, compared to the quantity of reactant, it is expected that all minerals should undergo partial to major dissolution.

The aqueous forms of sulfur were forced to stay in their S(VI) forms, preventing their reduction during the hydroxylamine hydrochloride + hydrochloric acid reaction. This should not affect the final results as sulfates were not involved during this step of the sequential extractions. In order to fix 50 Bq/g ^{226}Ra on the minerals, the aqueous concentration of ^{226}Ra in the initial equilibrium solution was modified. It was set at 1.1 Bq/L to fix 50 Bq/g ^{226}Ra on the barite, 2.0×10^3 Bq/L for montmorillonite and 2.5×10^5 Bq/L for ferrihydrite. The in-situ solution measured in 1984 was between 1.4 and 22.6 Bq/L [83].

3. Results

3.1. The Reactivity of the Minerals with Each Reactant

Because of the high liquid:solid ratio, at least partial dissolution of the barite in the extraction solutions is expected, although barite is usually considered insoluble [37,55,58,84]. The reactivity of barite with most of the reactants can be explained by its low quantity in the mineral assemblage compared to the volume of reactant used (6–18 µmoles barite in five consecutive washes of 40 mL of reactant), and by the relative abundance of montmorillonite (and ferrihydrite, but to a lesser extent) which can sorb the barium [85–87], and thus enhance the dissolution of the barite. Figure 1 illustrates the solubility of barite in deionized (DI) water with or without 1.475 g montmorillonite—consistent with sample C1P3B. Ba sorbs until the sulfate concentration is high enough to reach the saturation for barite with this small amount of Ba in solution. More details on the solubility of barite and ferrihydrite during the DI water extraction can be found in Supplementary Materials Section 5 (Figures S3 and S4 for barite and Figure S5 for ferrihydrite).

The results of the reactivity of the minerals with each reactant are plotted in Figure 2. The reactivity of the minerals is expressed by the remaining proportion of each mineral phase left after reaction with one reactant.

These results illustrate the selectivity effectiveness of each of the reactants (Figure 2a). Gypsum was dissolved by all the reagents and was thus appropriately targeted in the first stage of the extraction protocol (100% of the gypsum was dissolved after the five washes with deionized water). Ferrihydrite was not dissolved by deionized water or 10^{-2} M CsCl but was completely dissolved by the other two reactants (100% was dissolved after five washes with the 1 M sodium acetate + 25% acetic acid and with 0.04 M hydroxylamine hydrochloride + HCl). Barite constituted the main issue: no extraction step specifically targeted barite, and yet it was affected by all the reactants. This lack of reactant selectivity compromises the efficiency of the extraction protocol. As previously mentioned, there is no protocol for efficiently extracting barite. This was not considered a problem since this extraction protocol was initially established for the study of U, which does not react with barite. Some studies using sequential extractions do test the reactivity of some pure phases, including barite, with

the reactants [4,61], but not as a part of a mineral assemblage, which greatly influences the dissolution of barite.

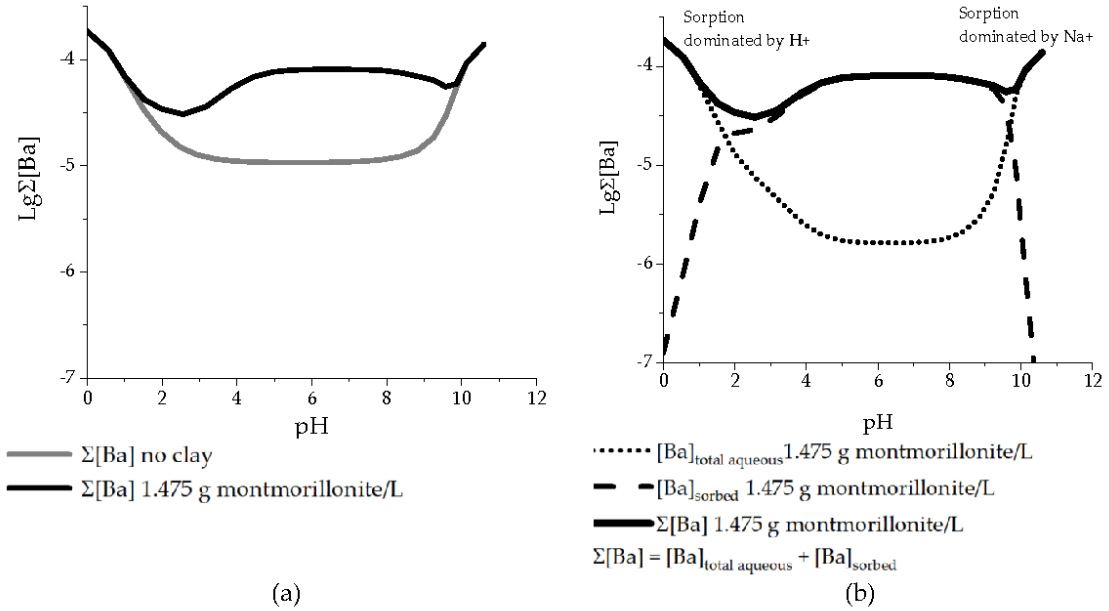


Figure 1. Solubility of barite in deionized (DI) water. (**a**) Concentration in mol/L of total Ba dissolved in a DI water solution in equilibrium with pure barite or with barite and 1.475 g montmorillonite per liter (i.e., 0.59 g per 40 mL). The solution pH is adjusted with HCl or NaOH. The clay minerals sites are initially put in equilibrium with a 1M $CaCl_2$ solution for the occupation of the clay minerals sorption sites to be close to the Ca-dominant case of this study. (**b**) Distribution of the total Ba dissolved between aqueous Ba in solution and sorbed Ba in mol/L in a DI water solution in equilibrium with barite and 1.475 g montmorillonite per liter. The solubility of the barite is determined by $\Sigma[Ba] = [Ba]_{total\ aqueous} + [Ba]_{sorbed}$.

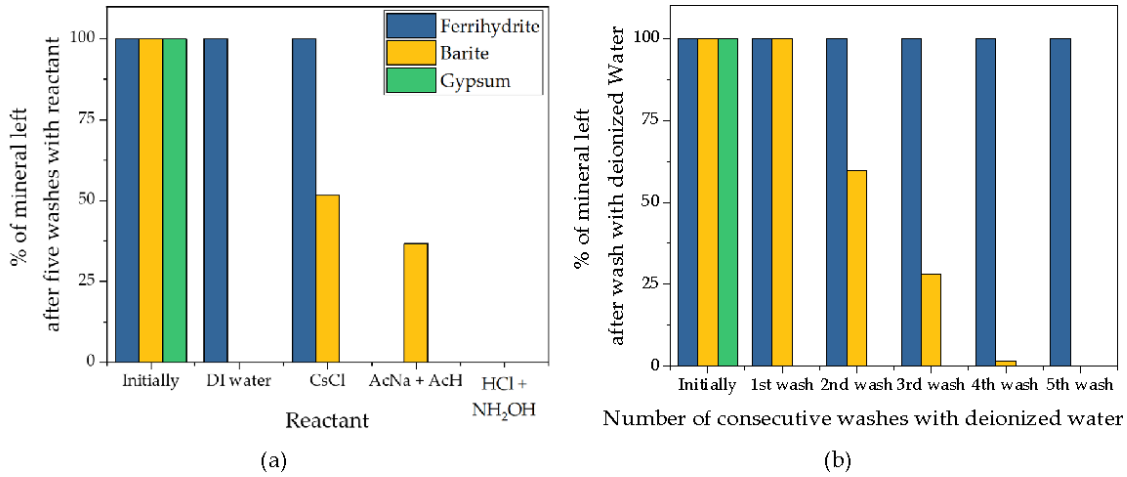


Figure 2. Selectivity effectiveness of each extraction reactant. Each reactant was tested individually on the mineral assemblage and not in consecutive steps. Percentage of minerals left, according to the model, after: (**a**) five washes of one of the reactants in the sequential extractions protocol; (**b**) each of the five washes with deionized water. Ac—Acetate.

As shown in Figure 2b, gypsum was the first to dissolve in deionized water. The dissolution of gypsum limited the dissolution of barite because of the high amount of sulfate in the solution and the sorption of part of the Ca onto the clay minerals. The sulfate produced by the dissolution of the sulfate minerals was removed with the extraction solution between each wash, allowing for the dissolution

of barite to start and continue throughout the washes: the total aqueous Ba and SO_4^{2-} concentrations in solution were fixed at each wash by the solubility of the barite until its complete dissolution. Ba has a stronger affinity towards montmorillonite than other cations (refer to Table S1 in Supplementary Materials). As seen on Figure 1, the Ba did not remain in the deionized water solution but was sorbed onto the clay minerals at this step, allowing for barite to continue to dissolve. This could explain some of the Ba that was found in the exchangeable fraction during sequential extractions on samples containing both clay minerals and barite [3]: part of the Ba sorbed onto the clay minerals at the first step and then exchanged for Cs (or another cation, depending on the reactant used) on the clay mineral sorption sites. The low occurrence of barite in the tailing samples does not permit XRD identifications. During the experimental extractions, the remaining solid was observed by SEM after the deionized water extraction step. Before the extractions, barite was easily identified in the fine fraction of the residues (see Supplementary Materials Section 2). After the extraction, no barite was seen. These observations are in accordance with the complete dissolution of barite.

The test model now considers that 80 Bq of ^{226}Ra is initially bound in 1.6 g of the solid assemblage to montmorillonite, ferrihydrite or barite, respectively. The subsequent ^{226}Ra extracted by each reactant can be seen in Figure 3.

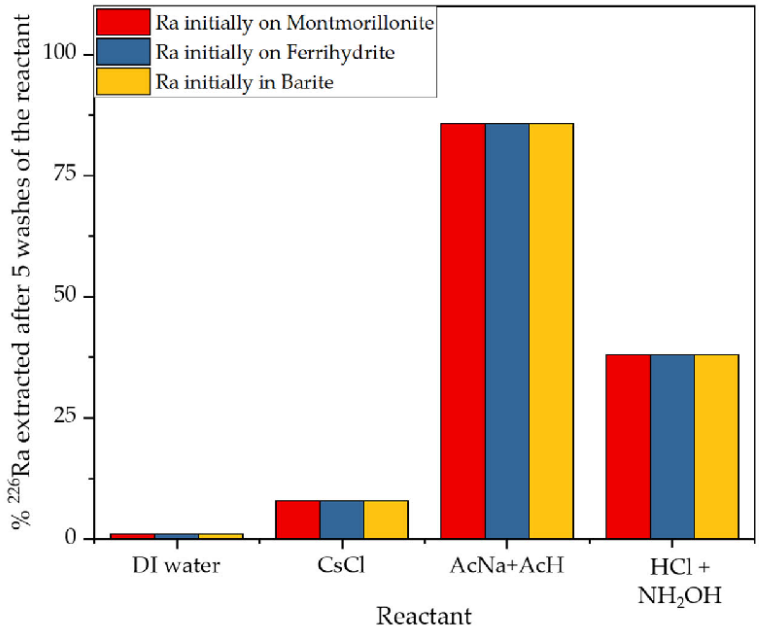


Figure 3. Percentage of ^{226}Ra extracted by five washes of one of the reactants depending on the mineral the ^{226}Ra is initially bound to.

The test model shows that regardless of the initial origin of the ^{226}Ra, the extraction results with each of the reactants are the same. This is explained by the redistribution processes of ^{226}Ra between the minerals that happen during the reaction with the extraction reactants. Figure 4 shows the modeled distribution of ^{226}Ra, before and after the reaction with deionized water. Because of the small quantity of barite, combined with the presence of montmorillonite, the deionized water dissolves the barite and the ^{226}Ra is totally redistributed onto the montmorillonite and ferrihydrite. Montmorillonite has a greater affinity for Ra and a larger sorption capability due to its greater abundance compared with ferrihydrite. ^{226}Ra therefore sorbs preferentially onto montmorillonite. The ^{226}Ra will reach a new equilibrium during the first extraction step, this equilibrium depending on the remaining mineralogy of the solid and not on the origin of ^{226}Ra. This illustrates well the redistribution processes which may happen during extractions and which can lead to misinterpretations.

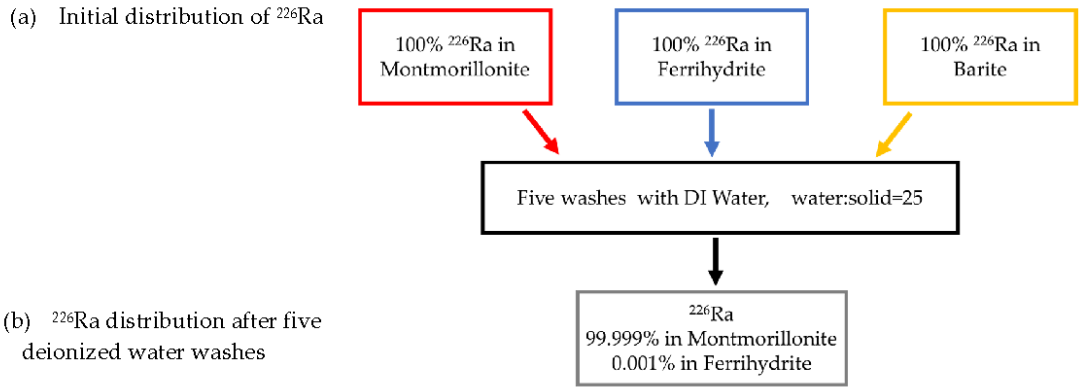


Figure 4. Illustration of the redistribution of the ^{226}Ra after five washes with deionized water. ^{226}Ra distribution in the mineral assemblage (**a**) before reaction, the ^{226}Ra was initially considered to be on montmorillonite or ferrihydrite or barite, respectively; (**b**) after reaction with five washes of deionized water (water:solid ratio of 25). The result is the same for the three initial scenarios.

Figure 3 shows that, regardless of the initial ^{226}Ra-binding mineral, the 10^{-2} M CsCl reactant only extracted around 10% of the ^{226}Ra. The Cs sorption affinity on the sorption site of montmorillonite being weaker than for ^{226}Ra, this concentration of 10^{-2} M Cs is not sufficient to desorb the Ra from the clay minerals. On the other hand, the acetate extraction, designed to target weakly-crystallized iron oxides, released the majority (85%) of the ^{226}Ra regardless of whether it was initially bound with barite, ferrihydrite or montmorillonite. The 25% acetic acid, 1M sodium acetate reactant dissolved both ferrihydrite and most of the barite (65%), and the concentration of cations during this extraction step, 1 M Na^+ and 10^{-4} M H^+, was sufficiently high to desorb most cations from the clay minerals by exchanging those cations with Na^+ and H^+ on the sorption sites. Part of the ^{226}Ra remained trapped in the (Ba,Ra)SO_4 solid solution (about 15% of extractable ^{226}Ra here).

Now the sequential extractions are modelled to estimate the influence of non-selectivity and redistribution processes on the results of the experimental sequential extractions.

3.2. *Understanding the Sequential Extraction of Tailing Samples through Modeling*

The model considered the sequential extraction protocol being applied to three clayey silty-type samples. The results discussed here concern only the C1P3B sample. The results for samples C1P5H and C1P11B, which are quite similar, are presented in Supplementary Materials Section 6.1 in Figures S6 and S7, respectively.

The "optimum model" is the sequential extraction model being discussed here. The "bulk model" in this figure will be discussed in Section 4.1. As mentioned earlier, this "optimum" model was built from calculations based on assumed equilibrium solubility and sorption using existing thermodynamic data and using apparent mineral quantities estimated from the mineral-specific leaching steps and bulk mineralogy for the clay content. The model extractions are in good agreement with the experimental sequential extractions, from major to ultra-trace elements, as can be seen in Figure 5 showing the quantities of selected major (Ca, SO_4^{2-}), accessory (Fe, Ba), trace (U) and ultra-trace (^{226}Ra) elements extracted during the sequential extractions. The maximum deviation between the experimental and modeled data for the C1P3B sample is the Ba extracted at the acetate extraction step: 6×10^{-7} mol/g was measured while 2×10^{-6} mol/g was modeled.

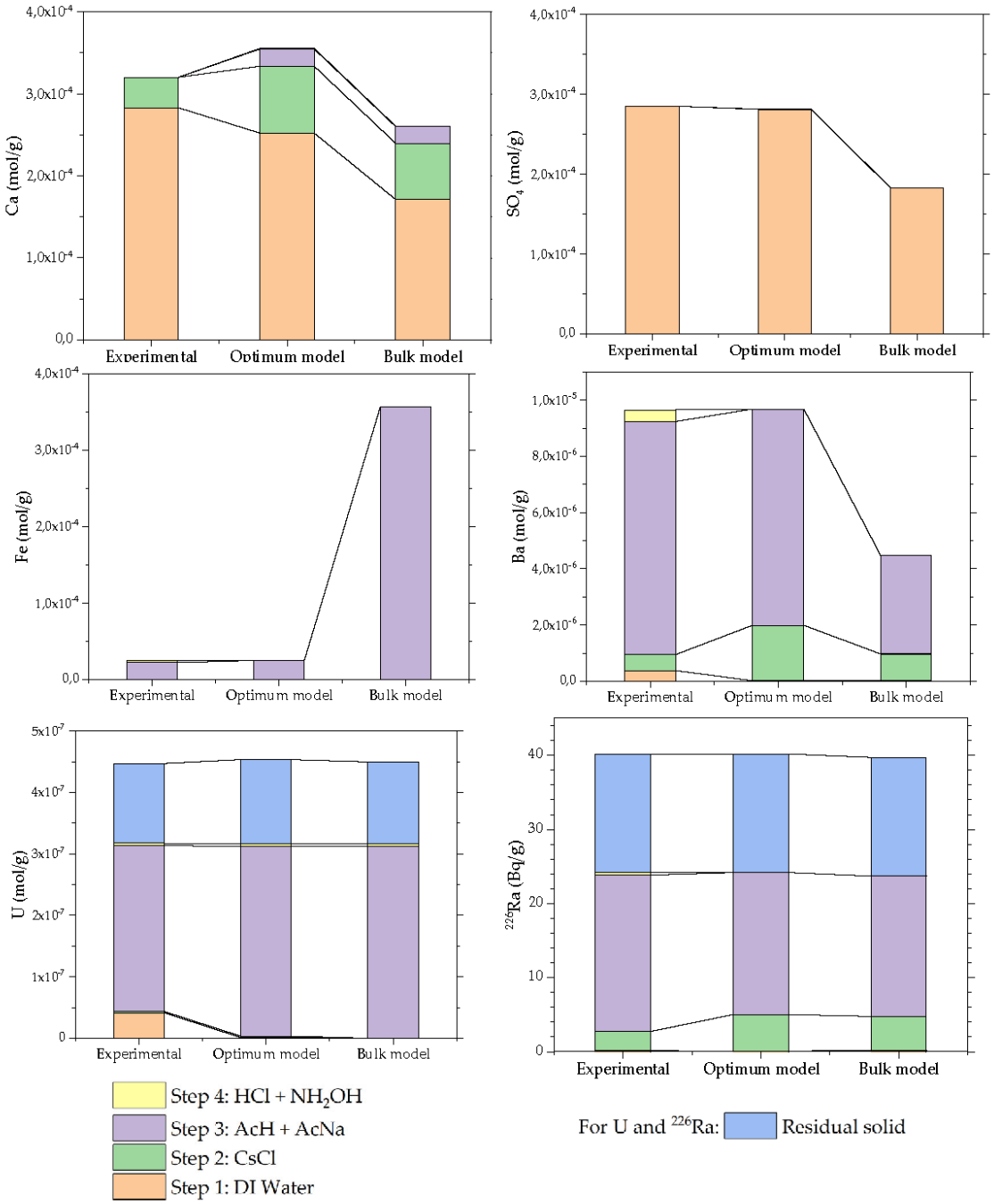


Figure 5. Extraction results for experimental data extractions (Chautard et al. [22]) and this study's model optimized ("optimum model") and built from bulk data ("bulk model") for Ca, SO_4, Fe, Ba, U and ^{226}Ra per g of solid for the C1P3B sample.

3.2.1. Behavior of the Major Elements

Among the major elements, two categories are distinguishable: the first type represents the major elements whose chemistry is governed by the dissolution of sulfate minerals, and includes SO_4, Ca and Ba; the second consists of Fe whose behavior during the extractions is governed by the reactivity of the iron oxyhydroxides. The model also considered the other major elements but those were either used as reactants (Na and Cl) or in small quantities and are not relevant to the behavior of the minerals in the model (Mg and K).

Ca, SO_4^{2-}, Ba

The main sources of aqueous Ca, aqueous SO_4 and aqueous Ba are gypsum and barite. As seen previously, both were dissolved by deionized water during the first extraction step. SO_4 sorption is limited [71], inducing its total extraction during the first extraction step. The clay sorption sites were initially occupied mostly by Ca but also by Mg, Na and K which are major cations in the pore water solution. Part of the Ca and most of the Ba from the dissolution of the sulfate minerals were sorbed onto the clay minerals, especially as these were in a less concentrated solution than the tailings pore water and could desorb part of the Na and Mg which had been initially sorbed. This part of the Ca and Ba was then extracted during the steps that desorbed those elements from the clay minerals, i.e., the 10^{-2} M CsCl extraction step to some extent, and also the acetate extraction step. For all samples, the 10^{-2} M CsCl extraction step extracted about 20% of the Ba, and the acetate extraction step, 80%; for Ca it was about 30% and 10%.

Fe

The main source of iron in the model is ferrihydrite. It was not affected by the first two extraction steps but completely dissolved during the acetate extraction which extracted 100% of the leachable Fe.

3.2.2. Trace and Ultra-Trace Elements Behavior and Distribution: U and ^{226}Ra

The modeled extraction of U and ^{226}Ra is close to the experimental results for all three samples (Figure 5 and Supplementary Materials Section 6.1): the acetate extraction step aiming for iron oxides released 98% of the extractable U and 80% of the extractable ^{226}Ra. However, the model also provides an indication on the initial U and ^{226}Ra distribution equilibrium in the mineral assemblage before extractions. This distribution is presented in Figure 6 as well as the distribution of U and ^{226}Ra derived from a direct interpretation of the sequential extraction results, which directly associates the elements extracted at each step to the targeted fraction. The distributions for the samples C1P5H and C1P11B are shown in Supplementary Materials Section 6.2 in Figures S8 and S9, respectively.

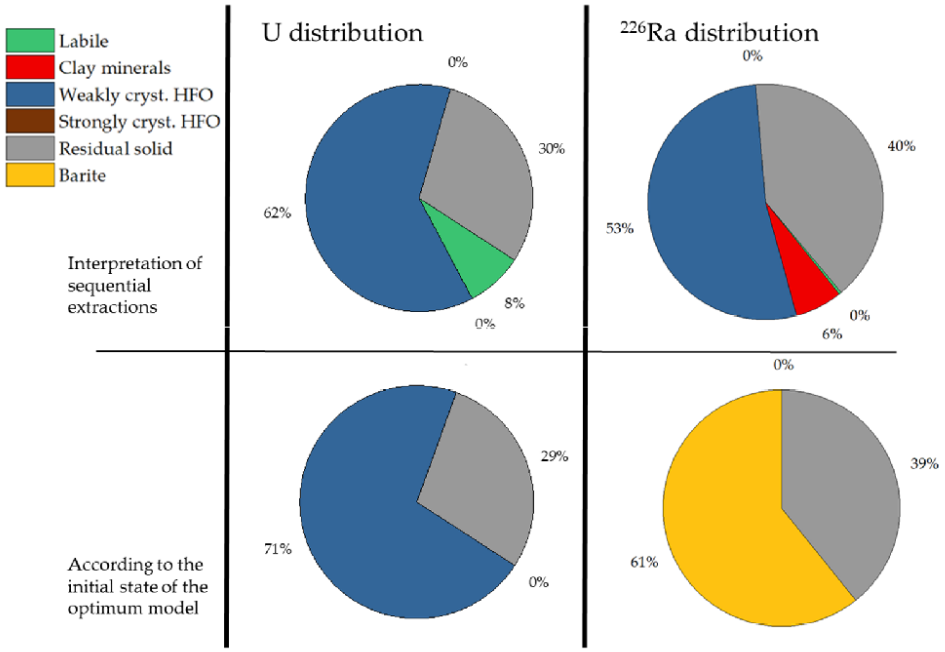


Figure 6. U and ^{226}Ra initial distribution in the C1P3B sample according to the direct interpretation of the sequential extraction results (the concentrations in the leachates) and the initial state model (the thermodynamic equilibrium between the minerals present and the pore water) (cryst.—crystallized, HFO—hydrous ferric oxyhydroxides).

U

According to the sequential extraction results, the extractable U is mostly bound to the ferric oxyhydroxides, and a small part (<10%) to the labile fraction (C1P3B sample, Figure 6) and to the clay minerals (C1P11B sample, Figure S9). The initial state model agrees with this general distribution but attributes an even larger part to the contribution of ferrihydrite binding to almost all the extractable U (clay minerals are accountable for less than 1% of the U). It seems that during the deionized water extraction, part of the U sorbed on ferrihydrite was replaced by protons (the pH of the deionized water is lower than the 8.1 of the pore water). The desorbed U remained in the solution or sorbed on the clay minerals: the first step extracted about 1% of the U. During the first extraction step, using deionized water, the clay minerals were in a solution that was much less concentrated than the pore water (see Supplementary Materials Table S2): at the first extraction step the clay minerals released some Mg, Na, K, and could sorb the part of U released by the ferrihydrite. Then, the extraction step using 10^{-2} M CsCl reactant partially released this part of the U (refer to Table S1 in Supplementary Materials). The C1P11B sample is richer in Al, and therefore probably also in clay minerals, than the other two samples (see Supplementary Materials Section 4). The clay minerals sorbed more U at the deionized water extraction step and released more U at the CsCl step: this step released 4% of the extractable U for the C1P11B sample against 1% for the two other samples.

The initial distribution of U as described in the model is in good agreement with the distribution obtained from the direct interpretation of the experimental results by Chautard et al. [22]. This sequential extraction protocol is suitable for the study of U in the tailing samples, as it was designed to specifically target the minerals identified as U-binding phases. ^{226}Ra was also monitored, knowing that the binding phases are not the same.

^{226}Ra

Direct interpretation of the sequential extractions indicates that the extractable part of ^{226}Ra is bound to the ferrihydrite, with a small portion on the clay minerals (6% of ^{226}Ra on clay minerals for the C1P3B sample). According to the model, barite is the major source of extractable ^{226}Ra.

In Section 2.4, it was mentioned that the ^{226}Ra concentration of the solution initially in equilibrium with the sample should be much higher when the ^{226}Ra is bound to montmorillonite or ferrihydrite. The initial state of the same samples was modeled without considering the possibility of a $(Ba,Ra)SO_4$ solid solution. According to the ^{226}Ra concentration measured in pore water (1.5 Bq/L) and used in the model presented here, the ^{226}Ra sorbed on clay minerals and ferrihydrite only accounted for less than 1.5% of the extractable ^{226}Ra of the samples. It should be stressed that the model did reach these results, albeit by maximizing the quantity of clays. Thus, barite is necessarily a major source of ^{226}Ra in the samples considered, justifying the assumption of Section 2.3.2.

However, as this mineral was not considered during the extraction protocol, it does not appear on the experimental results interpretation. The ^{226}Ra extracted and attributed to other minerals is the result of partial to complete dissolution of the barite and redistribution of Ba and ^{226}Ra. Barite was completely dissolved during the deionized water extraction step because of its small quantity and the ability of clay minerals to sorb Ba (Figure 1). The ^{226}Ra that was initially in $(Ba,Ra)SO_4$ solid solution was mostly sorbed on the clay minerals. Because ^{226}Ra sorption on montmorillonite is strong, the 10^{-2} M CsCl extraction was not sufficient to desorb this ^{226}Ra (Figure 3). The protocol aimed to desorb U, which works using Cs. However, ^{226}Ra does not have the same sorption constants: Ra has more affinity towards montmorillonite than Cs (refer to Table S1 in Supplementary Materials). Ra remained sorbed on the clay minerals until the 25% acetic acid/1M sodium acetate step brought a concentration of cations sufficient to desorb all other cations from the clay minerals, including ^{226}Ra. Thus, all the ^{226}Ra that was initially in solid solution with the barite was extracted during the acetate extraction that aimed initially to target the weakly-crystallized iron oxyhydroxide compartment.

The sequential extraction modeled results are similar for all three samples: the extraction results are accurately reproduced but ^{226}Ra is bound to the barite. The extraction protocol is not well designed for Ra because it is an ultra-trace element, its behavior is influenced by different binding phases (including barite) and its high sorption affinities.

4. Discussion

4.1. Building the Model with Less Data: A Sensitivity Study

The model presented in Section 4 refers partially to data from sequential extractions and therefore requires that experimental part beforehand. However, a comparable model can be constructed without sequential extraction results.

The same model was applied to the sequential extractions on the C1P3B, C1P5H and C1P11B samples, but by constructing the mineralogical assemblage modeled with mineral quantities derived only from the bulk analysis of the samples. Only the ^{226}Ra and U quantities came from the total quantity of ^{226}Ra and U extracted and measured in the residual solid after the extractions. This forms the "bulk model", described in Section 2.3.1. The comparison of:

1. the experimental results with
2. the results obtained from the sequential extraction model presented previously—the "optimum model" built upon the mineral quantities derived from experimental leaching data—and with
3. the results of this modeling of sequential extractions—the "bulk model" can be found for sample C1P3B in Figure 5, and for samples C1P5H and C1P11B in Supplementary Materials Section 6.1.

Compared to the experimental results, the construction of the bulk model provided less accurate results than the optimum model for the total aqueous concentrations of Ca, Fe, Ba, SO_4 as their total quantity may be affected by a skew in the subsampling. This model is built with less accurate data concerning the sample and thus provides results of poorer quality. However, despite changes in total amount of elements available, the behavior of the major elements remained similar to the experimental results.

It should be highlighted that the results from both models for U and ^{226}Ra ("optimum" and "bulk") were close to the experimental results, because the sorption sites and the solid-solution's capacity to trap U and ^{226}Ra are in excess in both models. U and ^{226}Ra retention do not vary much when small adjustments of the mineralogy are performed. The sensitivity of the model to the quantities of the minerals is relatively low. The results of the sequential extractions on U, ^{226}Ra, and other trace elements could be modeled only from bulk analyses—perhaps with pore water data—and the quantities of extractable U and ^{226}Ra. The latter are determined experimentally by a non-complete digestion (1 M acetate reactant for example). In this study, it leads to a better understanding of the interactions during sequential extractions. For many trace elements, this kind of modeling could avoid the need for the tedious procedure of chemical extractions and help with an immediately improved understanding of the host phases of the extractable fraction.

4.2. Field Application: A Different Interpretation on the Origin of Extractable ^{226}Ra in Tailing Samples

This study highlights the importance of barite as the initial ^{226}Ra-binding mineral in these tailing samples. This is consistent with the precipitation of barite due to the addition of large quantities of sulfate during the mill process.

The model only considers the total extractable fractions of U and ^{226}Ra because they were deemed the most important parts in relation to environmental issues. The experimental study determined that a majority of ^{226}Ra and 30% of U are not extractable, i.e., not mobile in the environment. These non-mobile fractions of U and Ra are most likely bound to U-oxides, uranyl-phosphates and aluminum phosphate—sulfates which the extractants used do not solubilize. The extraction procedure could have dissolved a minute proportion of the phosphates which is considered to be negligible. The extractable part of U and ^{226}Ra, was identified by the experimental study as being bound to iron oxyhydroxides. This phase is quite stable in the tailings environment but is vulnerable to changes of pH and redox, which could lead to the release of the sorbed ^{226}Ra. However, the current numerical study concludes that extractable ^{226}Ra would be in the form of a $(Ra,Ba)SO_4$ solid-solution.

At the scale of the tailing system, this statement changes the conclusions for the long-term behavior of the extractable part of ^{226}Ra. Barite is stable in the calcium sulfate-rich pore waters of the tailings. The solubility equilibrium of the solid solution governs the Ra concentration, as long as the water renewal does not extract all the ^{226}Ra bound to the barite in the tailings. The pore water ^{226}Ra concentration at equilibrium with the mineral assemblage is around 0.5 to 1 Bq/L, close to the 1.4 to 22.6 Bq/L measured in the pore water of the residues [83], but also to the 2.5 Bq/L of the water-covered basin of the Bois Noirs Limouzat tailings facility [88]. This means that the whole Bois Noirs Limouzat tailing system is in equilibrium with a $(Ra,Ba)SO_4$ solid-solution controlling all the extractable part of the ^{226}Ra in the tailings.

The ^{226}Ra activity of 2.5 Bq/L in the basin water is consistent with a simple model of water in equilibrium with tailings containing barite in the form of a solid solution with the following composition Ba_1, $Ra(2.9 \times 10^{-7})$. Calculations show that close to 20% of the total stock of ^{226}Ra in the tailings is retained in barite. Most of the remaining ^{226}Ra may be considered non-mobile. The long-term equilibrium and behavior of the tailing system when it comes to ^{226}Ra can be derived from the model of a homogeneous mineral assemblage containing barite in particular, but also clay minerals and iron oxyhydroxides. More detail on this calculation can be seen in Supplementary Materials Section 7. For future research, this study underlines one of the potential benefits of developing an extraction protocol for barite. The investigation of the physical separation of barite in a dry medium is possible. It is difficult to determine the binding phases of ^{226}Ra in rocks using sequential extractions. This lack of accuracy is of noteworthy importance for many industrial environmental issues. Direct observation of the spatial distribution of ^{226}Ra would bring more robust information on its mobility. Such localization techniques for ^{226}Ra on solid samples, for instance alpha autoradiography, have been used only in recent years and are yielding promising results [47,89–92].

5. Conclusions

The modeled results of the sequential extractions in this study are in good agreement with the experimental results for the elements of interest which are both the major and the trace elements (U and ^{226}Ra). This model could be applied to gain additional information on the behavior of the elements and minerals during the sequential extraction procedure. This sequential extraction protocol is well designed for the study of uranium in such samples, as the possible minerals which U can be associated with, and their reactivity, were well identified. This is not entirely the case for ^{226}Ra: the modeled extraction results are close to the experimental results but the initial distribution of ^{226}Ra is different. The absence of a barite extraction step at the beginning of the extraction protocol leads to the redistribution among other minerals of the ^{226}Ra initially in the $(Ba,Ra)SO_4$ solid solution. ^{226}Ra is particularly prone to redistribution as it is an ultra-trace element that can be bound to many different phases, all of which are in excess in terms of retention capacity for ^{226}Ra in the studied samples.

The current study establishes a rather simple model of tailing samples which nonetheless accurately reproduces the experimental results of sequential extractions conducted on these samples. The information provided by this model illustrate the problems regularly discussed concerning sequential extractions. This study particularly addresses the issues of the lack of operative protocols (no protocol exists to extract barite specifically), the non-selectivity of reagents in many cases and the redistribution of the elements of interest during the extraction procedure. Sequential extractions often target elements of interest in trace quantities, which are likely to be affected even by accessory minerals. However, few studies using sequential extractions consider the importance of accurate mineralogical characterization. Similarly, few sequential extraction procedures consider the importance of measuring a large set of trace elements (not only the targeted element) in the leachate at each step. Regardless of the sample or the extraction protocol, this study illustrates the importance of an extensive knowledge of the mineralogy of the sample, including accessory minerals, and of the chemical behavior of the element of interest. This study therefore concludes that the sequential extraction technique is to be used with extreme caution and is particularly inappropriate in the case of ^{226}Ra, notably if the sample includes barite. Even a minute quantity of barite magnifies some of the limitations of sequential extractions, including the non-selectivity of reactants and the redistribution

of ^{226}Ra, which can lead to interpretative distortions or uncertainties. These conclusions can be applied to sequential extractions in other fields of study, for example, the study of trace radioelements in shales or phosphogypsum. Such modeling can also prevent the erroneous use of sequential extractions for many trace elements and help with an immediately improved understanding of the host phases of the extractable fraction of these elements.

Barite is the host phase of the available ^{226}Ra in the mill tailings that were studied. This may be in contradiction with other studies on similar tailings [4,18], which could therefore benefit from being reinterpreted with this new perspective in mind. This brings a new light on the projection of the long-term stability of ^{226}Ra in those tailings. This conclusion only concerns the available, extractable and as such potentially mobile part of ^{226}Ra. Our experiments established that much of the ^{226}Ra is in a refractory state and is not chemically available.

Supplementary Materials: The following are available online at www.mdpi.com/2075-163X/10/6/497/s1, Figure S1: Liquid:solid ratio used in some sequential extractions, Figure S2: SEM micrograph of barite minerals observed in the C1P3B sample and associated EDS spectra, Table S1: Parameters used in this study to model the sorption on montmorillonite and ferrihydrite and the formation of a (Ba,Ra)SO4 solid-solution, Table S2: Pore water implemented in the model. It is derived from the IPSN, 1984 study, Figure S3: Amount of residual barite after the use of 40mL DI water washes on 3.8 µmol barite, Figure S4: Distribution of the Ba when 17 µmol of barite is put in equilibrium with 40 mL DI water, pure and with 0.59 g montmorillonite, Figure S5: Aqueous concentration of Fe species at equilibrium with ferrihydrite and Ba species at equilibrium with barite, Figure S6: Extraction results for experimental data extractions (Chautard et al. [22]) and this study's model optimized and built from bulk data for Ca, SO_4, Fe, Ba, U and ^{226}Ra per g of solid for the C1P5H sample, Figure S7: Extraction results for experimental data extractions (Chautard et al. [22]) and this study's model optimized and built from bulk data for Ca, SO_4, Fe, Ba, U and ^{226}Ra per g of solid for the C1P11B sample, Figure S8: U and ^{226}Ra initial distribution in the C1P5H sample according to the direct interpretation of the sequential extractions results and the initial state for the optimum model, Figure S9: U and ^{226}Ra initial distribution in the C1P11B sample according to the direct interpretation of the sequential extractions results and the initial state for the optimum model.

Author Contributions: Conceptualization, M.D.; Investigation, C.C.; Methodology, C.B. and M.D.; Resources, C.C.; Supervision, M.G. and M.D.; Validation, C.C., C.B. and M.D.; Writing – original draft, C.B.; Writing – review and editing, S.S. and P.S. All authors read and approved the final version of the manuscript.

Funding: This research was funded by ORANO Mining, R&D Department through Envir@Mines.

Acknowledgments: The authors would like to thank E. Tertre (Université de Poitiers) for his help on clay minerals' sorption properties modeling, and P. Reiller (CEA) for his expertise on complexation constants.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Ballini, M.; Chautard, C.; Nos, J.; Phrommavanh, V.; Beaucaire, C.; Besançon, C.; Boizard, A.; Cathelineau, M.; Peiffert, C.; Vercouter, T.; et al. A multi-scalar study of the long-term reactivity of uranium mill tailings (Bellezane, France). *J. Environ. Radioact.* **2020**, *218*, 106223.
2. Phan, T.T.; Capo, R.C.; Stewart, B.W.; Graney, J.R.; Johnson, J.D.; Sharma, S.; Toro, J. Trace metal distribution and mobility in drill cuttings and produced waters from Marcellus Shale gas extraction: Uranium, arsenic, barium. *Appl. Geochem.* **2015**, *60*, 89–103.
3. Van Sice, K.; Cravotta, C.A.; McDevitta, B.; Taskera, T.L.; Landisc, J.D.; Puhra, J.; Warnera, N.R. Radium attenuation and mobilization in stream sediments following oil and gas wastewater disposal in western Pennsylvania. *Appl. Geochem.* **2018**, *98*, 393–403.
4. Liu, D.J.; Hendry, M.J. Controls on ^{226}Ra during raffinate neutralization at the Key Lake uranium mill, Saskatchewan, Canada. *Appl. Geochem.* **2011**, *26*, 2113–2120.
5. Beněs, P.; Sedláček, J.; Šebesta, F.; Šandrik, R.; John, J. Method of selective dissolution for characterization of radium and barium in natural and waste waters. *Water Res.* **1981**, *15*, 1299–1304.
6. Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisso, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 844–851.

7. Schultz, M.K.; Burnetta, W.C.; Inn, K.G.W. Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments. *J. Environ. Radioact.* **1998**, *40*, 155–174.
8. Perez-Moreno, S.M.; Gazquez, M.J.; Perez-Lopez, R.; Bolivar, J.P. Validation of the BCR sequential extraction procedure for natural radionuclides. *Chemosphere* **2018**, *198*, 397–408.
9. Virtanen, S.; Vaaramaa, K.; Lehto, J. Fractionation of U, Th, Ra and Pb from boreal forest soils by sequential extractions. *Appl. Geochem.* **2013**, *38*, 1–9.
10. Bacon, J.; Davidson, C. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst* **2008**, *133*, 25–46.
11. Kheboian, C.; Bauer, C.F. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1417–1423.
12. Leermakers, M.; Mbachou, B.E.; Husson, A.; Lagneau, V.; Descostes, M. An alternative sequential extraction scheme for the determination of trace elements in ferrihydrite rich sediments. *Talanta* **2019**, *199*, 80–88.
13. Blanco, P.; Vera Tomé, F.; Lozano, J.C. Sequential extraction for radionuclide fractionation in soil samples: A comparative study. *Appl. Radiat. Isot.* **2004**, *610–611*, 345–350.
14. Dodd, J.; Large, D.J.; Fortey, N.J.; Milodowski, A.E.; Kemp, S. A petrographic investigation of two sequential extraction techniques applied to anaerobic canal bed mud. *Environ. Geochem. Health* **2000**, *22*, 281–296.
15. Gleyzes, C.; Tellier, S.; Astruc, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. *Trends Analyt. Chem.* **2002**, *21*, 451–467.
16. Vandenhove, H.; Vanhoudt, N.; Duquène, L.; Autunes, K.; Wannijn, J. Comparison of two sequential extraction procedures for uranium fractionation in contaminated soils. *J. Environ. Radioact.* **2014**, *137*, 1–9.
17. Ouyang, B.; Renock, D.J.; Ajemigbitse, M. a.; Van Sice, K.; Warner, N.R.; Landisa, J.D.; Feng, X. Radium in hydraulic fracturing wastewater: Distribution in suspended solids and implications to its treatment by sulfate co-precipitation. *Environ. Sci. Process. Impacts* **2019**, *21*, 339–351.
18. Somot, S. Radium, uranium et métaux dans les résidus de traitement dynamique, acide et alcalin, de minerais d'uranium. Ph.D. Thesis, Université Henri Poincaré, Nancy, France, 1997.
19. Kersten, M.; Förstner, U. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Sci. Technol.* **1986**, *18*, 121–130.
20. Menozzi, D.; Dosseto, A.; Kinsley, L. Assessing the effect of sequential extraction on the uranium-series isotopic composition of a basaltic weathering profile. *Chem. Geol.* **2016**, *446*, 126–137.
21. Gontier, A. Quantification de l'altération dans les sols par les déséquilibres radioactifs: Approche sur sol total et phases minérales séparées. Ph.D. Thesis, Université de Strasbourg, Strasbourg, France, 2014.
22. Chautard, C.; Beaucaire, C.; Gérard, M.; Roy, R.; Savoye, S.; Descostes, M. Geochemical characterization of U tailings: U and ^{226}Ra retention (Bois Noirs Limouzat, France). *J. Environ. Radioact.* **2020**, *218*, 106251.
23. Renock, D.J.; Landis, J.D.; Sharma, M. Reductive weathering of black shale and release of barium during hydraulic fracturing. *Appl. Geochem.* **2016**, *65*, 73–86.
24. Regenspurg, S.; Margot-Roquier, C.; Harfouche, M.; Froidevaux, P.; Steinmann, P.; Junier, P.; Bernier-Latmani, R. Speciation of naturally-accumulated uranium in an organic-rich soil of an alpine region (Switzerland). *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, *74*, 2083–2098.
25. Shaw, S.A.; Hendry, M.J.; Essilfie-Dughan, J.; Kotzer, T.; Wallschläger, D. Distribution, characterization, and geochemical controls of elements of concern in uranium mine tailings, Key Lake, Saskatchewan, Canada. *Appl. Geochem.* **2011**, *26*, 2044–2056.
26. Stewart, B.W.; Chapman, E.C.; Capo, R.C.; Johnson, J.D.; Graney, J.R.; Kirby, C.S.; Schroeder, K.T. Origin of brines, salts and carbonate from shales of the Marcellus Formation: Evidence from geochemical and Sr isotope study of sequentially extracted fluids. *Appl. Geochem.* **2015**, *60*, 78–88.
27. IAEA. *Management of NORM Residues*; IAEA-TECDOC-1712: Vienna, Austria, 2013; ISBN 978-92-0-142710-6.
28. Meija, J.; Coplen, T.B.; Berglund, M.; Brand, W.A.; De Bièvre, P.; Gröning, M.; Holden, N.E.; Irrgeher, J.; Loss, R.D.; Walczyk, T.; et al. Isotopic Compositions of the Elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2016**, *88*, 293–306.
29. IRSN. *Radium-226*; Radioprotection: Radionucléides; IRSN: Fontenay-aux-Roses, France, 2014.
30. Karsten, L.; Michalik, B.; Wiegand, J. Availability of radium isotopes and heavy metals from scales and tailings of Polish hard coal mining. *J. Environ. Radioact.* **2007**, *94*, 137–150.

31. Rowan, E.L.; Engle, M.A.; Kirby, C.S.; Kraemer, T.F. *Radium Content of Oil- and Gas-Field Produced Waters in the Northern Appalachian Basin (USA): Summary and Discussion of Data*; U. S. Geological Survey: Reston, VA, USA, 2011.
32. Cuney, M. The extreme diversity of uranium deposits. *Miner. Depos.* **2008**, *44*, 3–9.
33. Cuney, M. World-class unconformity-related uranium deposits: Key factors for their genesis. In Proceedings of the Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge, Beijing, China, 18–21 August 2005; Springer: Berlin, Heidelberg, 2005.
34. Cuney, M. Geologic environment, mineralogy, and fluid inclusions of the Bois Noirs-Limouzat uranium vein, Forez, France. *Econ. Geol.* **1978**, *73*, 1567–1610.
35. Pagel, M.; Mao, J.; Bierlein, F.P. Uranium deposits in the Arlit area (Niger). In *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2005.
36. Nirdosh, I.; Muthuswami, S.V.; Baird, M.H.I. Radium in uranium mill tailing – Some observations on retention and removal. *Hydrometallurgy* **1984**, *12*, 151–176.
37. Robertson, J.; Hendry, M.J.; Kotzer, T.; Hughes, K.A. Geochemistry of uranium mill tailings in the Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2019**, *29*, 1237–1293.
38. Fesenko, S.; Carvalho, F.; Martin, P.; Moore, W.S.; Yankovic, T. Radium in the Environment. In *The Environmental Behaviour of Radium: Revised Edition*; IAEA: Vienna, Austria, 2014; pp. 33–105.
39. Molinari, J.; Snodgrass, W.J. The Chemistry and Radiochemistry of Radium and the Other Elements of the Uranium and Thorium Natural Decay Series. *Environ. Behav. Radium* **1990**, *1*, 11–56; IAEA Technical Report Series No. 310, ISBN 92-0-125090-8.
40. Ames, L.L.; McGarrah, J.E.; Walker, B.A. Sorption or uranium and radium by biotite, muscovite and phlogopite. *Clays Clay Miner.* **1983**, *32*, 343–351.
41. Reinoso-Maset, E.; Ly, J. Study of uranium(VI) and radium(II) sorption at trace level on kaolinite using a multisite ion exchange model. *J. Environ. Radioact.* **2016**, *157*, 136–148.
42. Robin, V.; Tertre, E.; Beaufort, D.; Regnault, O.; Sardini, P.; Descostes, M. Ion exchange reactions of major inorganic cations (H^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} and K^+) on beidellite: Experimental results and new thermodynamic database. Toward a better prediction of contaminant mobility in natural environments. *Appl. Geochem.* **2015**, *59*, 74–84.
43. Nirdosh, I.; Trembley, W.B.; Johnson, C.R. Adsorption-Desorption Studies on the ^{226}Ra-Hydrated Metal Oxide Systems. *Hydrometallurgy* **1990**, *24*, 237–248.
44. Sajih, M.; Bryan, N.D.; Livens, F.R.; Vaughan, D.J.; Descostes, M.; Phrommavanh, V.; Nos, J.; Morris, K. Adsorption of radium and barium on goethite and ferrihydrite: A kinetic and surface complexation modelling study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2014**, *146*, 150–163.
45. Bordelet, G.; Beaucaire, C.; Phrommavanh, V.; Descostes, M. Chemical reactivity of natural peat towards U and Ra. *Chemosphere* **2018**, *202*, 651–660.
46. Doerner, H.A.; Hoskins, W.M. Co-precipitation of radium and barium sulfates. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 662–675.
47. Curie, M.; Radium and the New Concepts in Chemistry; Nobel Lecture, 1911.
48. Lestini, L.; Beaucaire, C.; Vercouter, T.; Ballini, M.; Descostes, M. Role of trace elements in the 226-radium incorporation in sulfate minerals (gypsum and celestite). *ACS Earth Space Chem.* **2019**, *3*, 295–304.
49. USGS Fact Sheet FS-142-99. *Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in Produced Water and Oil-Field Equipment—An Issue for the Energy Industry*; USGS: Denver, CO, USA, 1999.
50. Grundl, T.; Cape, M. Geochemical factors controlling radium activity in a sandstone aquifer. *Ground Water* **2006**, *4*, 518–527.
51. Brandt, F.; Curti, E.; Klinkenberg, M.; Rozov, K.; Bosbach, D. Replacement of barite by a (Ba,Ra)SO_4 solid solution at close-to-equilibrium conditions: A combined experimental and theoretical study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2015**, *155*, 1–15.
52. Somot, S.; Pagel, M.; Thiry, J. Spéciation du radium dans les résidus de traitement acide de mineai d'uranium de l'Ecarpière (Vendée–France). *Compte-rendu de l'Académie des Sciences, Sciences de la terre et des planètes (Earth Planet. Sci.)* **1997**, *325*, 111–118.
53. Abdelouas, A. Uranium mill tailings: Geochemistry, mineralogy, and environmental impact. *Elements* **2006**, *2*, 335–341.

54. Stieff, L.R. The characterization of uranium mill tailings using alpha-sensitive nuclear emulsions. In Proceedings of the 7th Symposium on Management of Uranium Mill Tailings, Low-Level Waste and Hazardous Waste, Fort Collins, CA, USA, 6–8 February 1985.
55. Wagman, D.D.; Evans, W.H.; Parker, V.B.; Schumm, R.H.; Halow, I.; Bailey, S.M.; Churney, K.L.; Nuttall, R.L. The NBS Tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1982**, *1*, 407.
56. Rutten, A.; de Lange, G.J. A novel selective extraction of barite, and its application to eastern Mediterranean sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2002**, *198*, 11–24.
57. Van Beek, P. Utilisation de la barytine sédimentaire marine pour les études paléocéanographiques de l'Holocène. Ph.D. Thesis, Université Paris VI, Paris, France, 2001.
58. Eagle, M.; Paytan, A.; Arrigo, K.R.; van Dijken, G.; Murray, R.W. A comparaison between excess barium and barite as indicators of carbon export. *Paleoceanogr. Paleoclimatol.* **2003**, *18*, 1021.
59. Sato, A.; Mori, N.; Takakura, M.; Notoya, S. Examination of analytical conditions for trace elements based on the detection limit for EPMA (WDS). *JEOL News* **2007**, *42*, 46–52.
60. Batanova, V.G.; Sobolev, A.V.; Magnin, V. Trace element analysis by EPMA in geosciences: Detection limit, precision and accuracy. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *304*, 012001.
61. Goulden, W.D. The geochemical distribution of radium-226 in Cluff Lake uranium mill tailings. Master's Thesis, University of Saskatchewan, Saskatoon, SK, Canada, 1997.
62. Bunzl, K.; Kretner, R.; Schramel, P.; Szeles, M.; Winkler, R. Speciation of ^{238}U, ^{226}Ra, ^{210}Pb, ^{228}Ra, and stable Pb in the soil near an exhaust ventilating shaft of a uranium mine. *Geoderma* **1995**, *67*, 45–53.
63. Landis, J.D.; Sharma, M.; Renock, D.; Niu, D. Rapid desorption of radium isotopes from black shale during hydraulic fracturing. 1. Source phases that control the release of Ra from Marcellus Shale. *Chem. Geol.* **2018**, *496*, 1–13.
64. Gnanapragasam, E.K.; Lewis, B.-A.G. Elastic stain energy and the distribution coefficient of radum in solid solutions with calcium salts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 5103–5111.
65. Yoshida, Y.; Nakazawa, T.; Yoshikawa, H.; Nakanishi, T. Partition coefficient of Ra in gypsum. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2009**, *280*, 541–545.
66. Parkhust, D.L.; Appelo, C.A.J. *User's Guide to PHREEQC Version2: A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations*; Water-Resources Investigations; U.S. Departpment of the Interior, USGS: Denver, CO, USA, 1999.
67. Combes, P.; Schmitt, J.M. *Etude Hydrologique et géochimique du Site Minier Des Bois Noirs*; CIG Paris School of Mines: Fontainebleau, France, 2006.
68. Tertre, E.; Ferrage, E.; Bihannic, I.; Michot, L.J.; Prêt, D. Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na+ exchange on montmorillonite. Part 2: Understanding the effect of the m/V ratio. Implications for pore water composition and element transport in natural media. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *363*, 334–347.
69. Reinoso-Maset, E.; Ly, J. Study of major ions sorption equilibria to characterize the ion exchange properties of kaolinite. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 4000–4009.
70. Schwertmann, U. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant Soil* **1991**, *130*, 1–25.
71. Dzombak, D.A.; Morel, F.M.M. *Surface Complexation Modelling. Hydrous Ferric Oxide*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 1990.
72. Nos, J.; Boizard, A.; Peiffert, C.; Cathelineau, M.; Phrommavanh, V.; Descostes, M. *Caractérisation et réactivité des résidus de traitement issus de l'exploitation des minerais d'uranium en France (Lavaugrasse, Bellezane, Ribière, Cellier)*; Projet Envir@Mines–PNGMDR 2; AREVA: Paris, France, 2014.
73. Reiller, P.; Descostes, M. Development and application of the thermodynamic database PRODATA dedicated to the monitoring of mining activities from exploration to remediation. *Chemosphere* **2020**, *251*, 126301.
74. Mahoney, J.; Cadle, S.; Jakubowski, R. Uranyl adsorption onto hydrous ferric oxides—A re-evaluation for the diffuse layer model database. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 9260–9266.
75. Gossuin, Y.; Colet, J.-M.; Roch, A.; Muller, R.N.; Gillis, P. Cesium Adsorption in Hydrated Iron Oxide Particles Suspensions: An NMR Study. *J. Magn. Reson.* **2002**, *157*, 132–136.
76. Robin, V.; Tertre, E.; Beaucaire, C.; Regnault, O.; Descostes, M. Experimental data and assessment of predictive modeling for radium ion-exchange on beidellite, a swelling clay mineral with a tetrahedral charge. *Appl. Geochem.* **2017**, *85*, 1–9.

77. Tertre, E. *Détermination d'une base de données opérationnelle relative à l'adsorption sur les minéraux argileux*; AREVA: Paris, France, 2017.
78. Pabalan, R.T.; Turner, D.R. Uranium(6+) sorption on montmorillonite: Experimental and surface complexation modeling study. *Aquat. Geochem.* **1997**, *2*, 203–226.
79. Tertre, E.; Beaucaire, C.; Coreau, N.; Juery, A. Modeling of Zn sorption onto clayey sediments using a multi-site and multi-component ion-exchange model. *Appl. Geochem.* **2009**, *24*, 1852–1861.
80. Curti, E.; Fujiwara, K.; Iijima, K.; Tits, J.; Cuesta, C.; Kitamura, A.; Glaus, M.A.; Müller, W. Radium uptake during barite recrystallization at 23 ± 2 °C as a function of solution composition: An experimental ^{133}Ba and ^{226}Ra tracer study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, *74*, 3553–3570.
81. Langmuir, D.; Reise, A.C. The thermodynamic properties of radium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1985**, *49*, 1593–1601.
82. Zhang, T.; Gregory, K.; Hammack, R.W.; Vidic, R.D. Co-precipitation of radium with barium and strontium sulfate and its impact on the fate of radium during treatment of produced water from unconventional gas extraction. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 4596–4603.
83. Chuiton, G.; Sanchez, B. *Etude de la Composition Chimique de l'eau Interstitielle des sédiments du Grand Bassin du Forez*; Gestion des résidus du Forez—Analyses sur produits carottés; Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire—CEA: Fontenay-aux-Roses, France, 1984.
84. Blount, C. Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300 °C and 1400 bars. *Am. Mineral.* **1977**, *62*, 9–10.
85. Atun, G.; Bascetin, E. Adsorption of barium on kaolinite, illite and montmorillonite at various ionic strengths. *Radiochimica Acta* **2003**, *91*, 223–228.
86. Eylem, C.; Erten, H.N.; Göktürk, H. Sorption of barium on kaolinite, montmorillonite and chlorite. *Analyst* **1989**, *114*, 351–353.
87. Zhang, P.; Brady, P.; Arthur, S.; Zhou, W.Q.; Sawyer, D.; Hesterberg, D. Adsorption of barium (II) on montmorillonite: An EXAFS study. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *190*, 239–249.
88. COGEMA. *Site des Bois Noirs Limouzat-Situation Actuelle et études d'hypothèses d'améliorations Pour Assurer Une sécurité Durable*; COGEMA: Paris, France, 1998.
89. Sardini, P.; Angileri, A.; Descostes, M.; Duval, S.; Oger, T.; Partier, P.; Rividi, N.; Siitari-Kauppi M.; Toubon, H.; Donnard, J. Quantitative autoradiography of alpha particle emission in geo-materials using the Beaver™ system. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **2016**, 833, 15–22.
90. Angileri, A.; Sardini, P.; Donnard, J.; Duval, S.; Lefeuvre, H.; Oger, T.; Partier, P.; Rividi, N.; Siitari-Kauppi, M.; Toubon, H.; et al. Mapping ^{238}U decay chain equilibrium state in thin sections of geo-materials by digital autoradiography and microprobe analysis. *Appl. Radiat. Isot.* **2018**, 140, 228–237.
91. Angileri, A.; Sardini, P.; Beaufort, D.; Amiard, G.; Beaufort, M.F.; Nicolai, J.; Siitari-Kauppi, M.; Descostes, M. Mobility of daughter elements of ^{238}U decay chain during leaching by In Situ Recovery (ISR): new insights from digital autoradiography. *J. Environ. Radioact.* **2020**, 220–221, 106274.
92. Billon, S.; Sardini, P.; Angileri, A.; Beaucaire, C.; Parneix, J.-C.; Siitari-Kauppi, M.; Descostes, M. Quantitative imaging of ^{226}Ra ultratrace distribution using electronic autoradiography: case of doped celestines. *J. Environ. Radioact.* **2020**, 217, 106211.

© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Chapitre 4 Rétention du ^{226}Ra par les minéraux : solution solide et sorption

La partie précédente a démontré l'importance de connaître les mécanismes de rétention des phases porteuses d'un élément trace d'intérêt, ainsi que le rôle prépondérant de la barytine dans la rétention du ^{226}Ra au sein des résidus de traitement.

La rétention du ^{226}Ra par la barytine se fait par la formation d'une solution solide (Ba,Ra)SO_4, un phénomène connu depuis les débuts de la radiochimie. Une synthèse bibliographique portant sur les concepts de la solution solide et en particulier de (Ba,Ra)SO_4 est proposée afin de pouvoir identifier quel mécanisme sera à l'œuvre dans les échantillons naturels et comment l'exprimer dans les modélisations.

Ensuite des solutions solides de (Ba,Ra)SO_4 sont analysées par autoradiographie alpha afin de pouvoir évaluer le potentiel de cette technique pour le suivi de la rétention du ^{226}Ra. Elle est enfin appliquée à d'autres phases connues pour leurs propriétés de rétention du ^{226}Ra que sont les oxy-hydroxydes de fer et les minéraux argileux.

4.1 Etude bibliographique sur la solution solide : barytine et coefficient de partage

4.1.1 Qu'est-ce qu'une solution solide ?

4.1.1.1 Description

Une solution solide minérale est un mélange homogène à l'échelle atomique de composition et propriétés cristallographiques intermédiaires entre plusieurs pôles purs, formant ainsi un mélange non stoechiométrique. L'intérêt des solutions solides se traduit par le développement d'alliages métalliques très anciens mais leur description scientifique commence principalement par l'introduction du principe d'isomorphie par Mitscherlich (1821) : les substances ayant des compositions analogues, cristallisant selon des formes similaires et pouvant se mélanger en toutes proportions sont isomorphes. La formation des solutions solides est découverte par Wollaston (1812) et par Beudant (1824) qui montrèrent que des cristaux isomorphes mis en solution recristallisaient en ne formant qu'une seule phase, les espèces isomorphes pouvant ainsi former toute une gamme de solutions solides entre elles. On appellera impureté l'élément définissant la phase minoritaire dans une solution solide. Cette impureté peut être élément majeur (Na/K comme c'est le cas pour les solutions solides

de feldspaths) ou un élément trace (comme c'est le cas pour les solutions solides incorporant du ^{226}Ra).

Dans le cas d'un élément trace, il s'agit de son incorporation comme impureté dans la matrice d'un minéral dont les composantes sont des éléments majeurs du système. Les éléments traces sont piégés dans la matrice d'un solide de composition stœchiométrique. La distribution d'un élément trace dans le solide peut se faire selon plusieurs mécanismes d'incorporation décrits dans Curti (1997) :

- La substitution isomorphe d'un ion trace dans la matrice occupée initialement par un ion majeur du système cristallin. Seule cette substitution permet la formation de véritables solutions-solides dont il sera question dans cette partie. Dans le cas d'éléments majeurs, cette formation concerne par exemple les feldspaths alcalins qui évoluent dans la série isomorphe entre le pôle sodique albite $NaAlSi_3O_8$ et le pôle potassique orthose $KAlSi_3O_8$;
- L'incorporation dans les défauts du réseau cristallin. Ces incorporations sont à l'origine des couleurs du corindon, translucide lorsqu'il est pur et de variété rubis dans le cas d'impuretés de Cr ou saphir en cas d'impuretés de Fe et Ti. L'acier est une solution solide dans laquelle les atomes de C s'introduit dans les interstices de la structure du fer Fe ;
- L'incorporation non uniforme par l'isolation physique de particules de solution dans le solide (particule solide piégée dans la croissance cristalline d'un minéral plus grand par exemple). Par exemple les inclusions d'aiguilles de rutile dans le quartz lors de sa formation sont courantes.

La formation d'une solution solide est souvent plus thermodynamiquement stable que le mélange physique des deux pôles cristallins : l'énergie libre de Gibbs est réduite par l'augmentation de l'entropie des réseaux cristallins en solution solide (Grandia *et al*., 2008 ; Prieto *et al*., 2013). Pour une solution solide non-idéale, les effets enthalpiques peuvent stabiliser ou non la solution solide. Dans les conditions naturelles de formation d'une solution solide, c'est-à-dire à faible température et avec un élément secondaire à l'état de trace, cette incorporation ne dépasse pas quelques pourcents molaires (Curti, 1997). La diffusion à l'état solide de l'élément chimique dans le volume solide peut participer à la formation et à l'homogénéisation d'une solution solide par absorption mais ce phénomène est négligé à des températures inférieures à 100°C (Bosbach *et al*., 2010). La différence entre solution solide et sorption est décrite plus bas.

4.1.1.2 Histoire de la solution solide en radiochimie

La formation de solutions solides par les radioéléments a été utilisé très tôt comme méthode de purification de ces éléments. La formation de solutions solides par le ^{226}Ra est un phénomène clé de l'étude du radium et par extension des radioéléments. C'est *via* la purification séquentielle par coprécipitation de solutions solides de radium avec les sulfates et les chlorures de baryum que Marie Curie parvint à isoler des chlorures de radium et ainsi démontrer l'existence de ce nouvel élément (Curie, 1911).

La première expérience de recristallisation a été menée par Germann (1921) qui, en ajoutant du sulfate de baryum, précipité préalablement, dans une solution de chlorure de baryum et radium acidifiée, a repéré un piégeage du ^{226}Ra en solution. Germann (1921) a conclu que de la sorption avait eu lieu à la surface des cristaux de barytine. Doerner and Hoskins (1925) firent plusieurs variations de cette expérience et réfutèrent cette hypothèse de la sorption en concluant à la formation d'une solution solide.

4.1.1.3 Rétention par solution solide et contrôle de la concentration en solution

Les minéraux naturels contiennent toujours une part d'impuretés sous la forme de solution solide, en particulier dans le contexte minier, les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, les minéraux argileux et les minéraux sulfatés (Glynn and Reardon, 1990). Le cas de la solution solide thorite-coffinite (U,Th)SiO_4, courante en contexte minier, ne sera pas détaillée ici (Clavier *et al*., 2014 ; Fuchs and Gebert, 1958). L'importance des processus de formation des solutions solides pour le contrôle des concentrations en solutions naturelles des éléments mineurs a été soulignée par (Tesoriero and Pankow, 1996). Elle intervient dans la rétention des éléments mineurs et s'explique principalement par la solubilité plus faible des solutions solides par rapport aux phases pures.

Considérons la solution solide (Ba_{1-x}, Ra_x)$SO_{4(s)}$, x étant la fraction molaire de $RaSO_4$ dans le système. L'activité du Ra^{2+} aqueux définie par l'équilibre de solubilité de $RaSO_{4(s)}$ peut également être décrite *via* le produit de solubilité du solide $RaSO_4$, défini par les activités

$$Ks_{RaSO_4}(s) = \frac{a(Ra^{2+}) \times a\left({SO_4}^{2-}\right)}{a\left(RaSO_{4(s)}\right)} \quad (12)$$

avec $a(RaSO_4) = \gamma(RaSO_4) * x$, $\gamma(RaSO_4(s))$ étant le coefficient d'activité de $RaSO_{4(s)}$. Si on considère la solution solide (Ba_{1-x}, Ra_x)$SO_{4(s)}$ comme quasi idéale, $\gamma(RaSO_4)$≈1. Alors,

$$a(Ra^{2+}) = \frac{Ks_{RaSO_{4(s)}} \times \gamma(RaSO_{4(s)}) \times x}{a\left({SO_4}^{2-}\right)} \quad (13)$$

$a(Ra^{2+})$ est donc proportionnel à x. C'est également le cas pour une solution non-idéale mais pour laquelle $x < 0{,}01$. Sans solution solide, $x = 1$ et $\gamma(RaSO_{4(s)}) = 1$, l'activité du Ra en solution n'est dépendante uniquement que de $Ks_{RaSO_4(s)}$. En cas de formation de solution solide, le Ra est incorporé comme impureté dans une matrice principale de $BaSO_4$ donc x << 1, ce qui réduit drastiquement l'activité du Ra aqueux, $a(Ra^{2+})$.

La formation d'une solution solide apparait donc comme un piège pour certains éléments traces limitant les concentrations de cet élément en solution.

Le développement ci-dessus est une simplification de la solution solide considérant le mélange comme physiquement séparé. Il faut ajouter que dans le cas de la formation d'une solution solide qui forme un ensemble homogène, la concentration de Ra^{2+} en solution n'est pas contrôlée par la solubilité de $RaSO_{4(s)}$ mais par celle de (Ba_{1-x},Ra_x)$SO_{4(s)}$. Ra étant l'élément trace du système, $RaSO_{4(s)}$ coprécipité avec $BaSO_{4(s)}$ a une solubilité plus faible que celle de la phase pure $RaSO_{4(s)}$ (Nirdosh *et al*., 1984).

Cette rétention par la formation d'une solution solide peut être un piège très efficace : ainsi Brandt *et al*. (2015) a piégé 99% du Ra dans une solution de 20 mL à 5,0 x 10^{-6}mol/L ^{226}Ra par recristallisation avec de la barytine commerciale à 0,5 et 5 g/L après 883 jours.

4.1.1.4 Différence avec la sorption

La rétention d'un élément par une phase minérale peut se faire selon deux principaux mécanismes : la précipitation et la sorption (le piégeage d'un élément trace dans le réseau poreux de minéraux est ici négligé).

La précipitation est un phénomène nécessitant la formation d'une nouvelle phase solide qui contient les éléments qui sont retirés à la solution. Il est ainsi possible de faire un lien direct entre décroissance des concentrations en solution et masse de phase solide formée (Curti, 1997). L'incorporation de l'élément par la phase solide se fait selon une structure tridimensionnelle : la maille cristalline (Weber, 2017).

La sorption ne forme pas de nouvelle phase solide : le piégeage des éléments dépend de la présence d'une surface solide préexistante (Appelo and Postma, 2005). La modification des

concentrations en solution peut ne pas être liée à une modification de la masse de la phase solide. L'incorporation de l'élément par la phase solide se fait selon une surface de sorption, et non un volume.

Le comportement de la rétention en fonction de la concentration en élément trace peut drastiquement différer selon le mécanisme de rétention. La modélisation de ce comportement est développée en Figure 21. Dans le cas d'une solution solide, la rétention augmente avec une augmentation de la concentration en solution (c'est le cas des minéraux carbonatés tels que la calcite, la dolomite, la strontianite, la rhodocrosite, l'ankerite et la witherite pour la rétention du Ra par exemple (Jones *et al*., 2011)) ; si le mécanisme gouvernant la rétention du Ra est la sorption, celle-ci diminue ou n'est pas modifiée avec une augmentation de la concentration en solution au-delà d'un palier, correspondant alors à la saturation des sites de sorption (comme les minéraux argileux de type kaolinite et smectite (Reinoso-Maset and Ly, 2014 ; Robin *et al*., 2017) ainsi que certains minéraux carbonatés tels que la sidérite, la magnésite et l'ankerite pour la rétention du Ra (Jones *et al*., 2011). Cette saturation a été observée dans le cas de la sorption Ra par Klinkenberg et al. (2021).

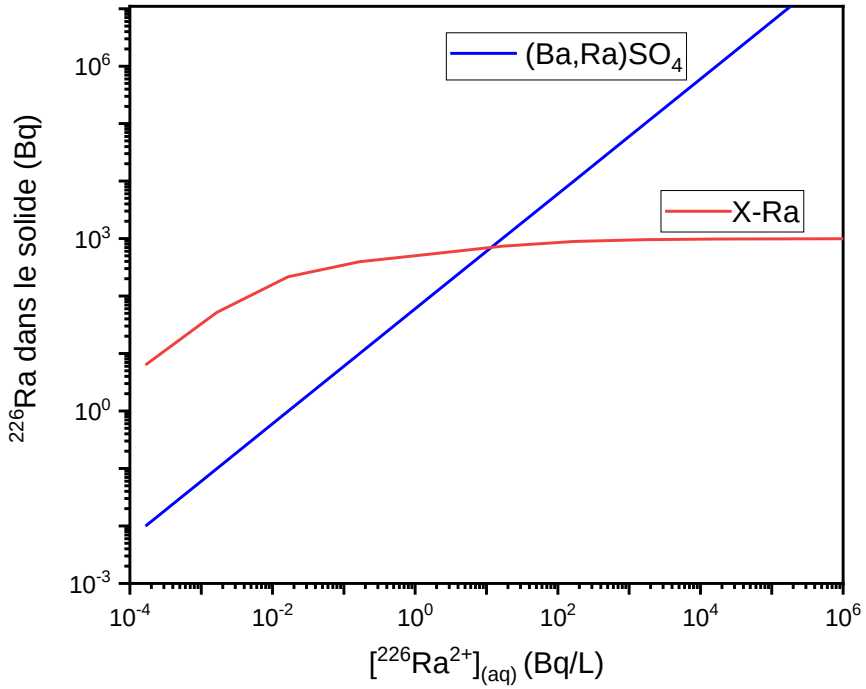


Figure 21 : *Quantité de ^{226}Ra contenu dans le solide pour une quantité fixe de barytine (^{226}Ra incorporé dans la solution solide (Ba,Ra)SO$_4$) ou de montmorillonite (Ra sorbé sous forme de X-Ra). Les quantités de solide ont été fixées de façon à immobiliser 1000 Bq de ^{226}Ra dans une solution à 10 Bq/L, ce qui est dans l'ordre de grandeur des concentrations des eaux porales des résidus de traitement. La solution est à pH = 7 et contient Ba et SO$_4$ de façon à être à l'équilibre de solubilité avec la barytine, seul [Ra]$_{aq}$ est modifié. Les modélisations ont été réalisées avec le logiciel PHREEQC en considérant l'échange d'ions pour la sorption sur la montmorillonite et la formation d'une solution solide pour la barytine.*

4.1.2 Pourquoi le ^{226}Ra forme des solutions solides et avec quels minéraux ?

4.1.2.1 Formation de solutions solides

Dans le cas des radioéléments, les concentrations rencontrées en milieu naturel sont généralement extrêmement faibles ; ces radioéléments sont considérés comme des traces ou ultra-traces (de 1 à 5000 mBq/L donc de 10^{-4} à 0,5 ppm pour l'^{238}U et de 0,5 à 20 mBq/L donc de 10^{-11} à 10^{-9} ppm (0,01 à 1 ppq) pour le ^{226}Ra en moyenne dans les eaux de surface par

exemple*).* Ces concentrations ne permettent pas d'atteindre la solubilité des phases pures de ces éléments (sauf en cas de minéral très peu soluble). Les éléments traces sont alors incorporés comme impuretés dans d'autres phases solides issues de la précipitation de cristaux à partir des éléments majeurs du système (Curti, 1997).

Ainsi, l'étude de la mobilité du ^{226}Ra ne doit pas se faire par la prise en compte de minéraux de radium comme le $RaSO_{4(s)}$ mais par la prise en compte de phénomènes de rétention par des phases minéralogiques majeures, au travers des mécanismes de rétention que sont la sorption et l'incorporation dans des solutions solides.

4.1.2.2 Quels minéraux ?

Tous les minéraux naturels peuvent incorporer des éléments traces en formant des solutions solides mais certains minéraux s'y prêtent plus que d'autres de par leur structure cristalline. Ainsi les sulfates forment des structures cristallines étendues favorables aux substitutions chimiques (Glynn, 2000). Les quatre membres du groupe isostructural de la barytine, $BaSO_{4(s)}$, $PbSO_{4(s)}$, $SrSO_{4(s)}$ et $RaSO_{4(s)}$ sont connus pour former des solutions solides entre eux (Grandia *et al*., 2008). Ainsi les barytines naturelles sont le plus souvent des composés $(Ba_{1-x}Sr_x)SO_4$ (Brandt *et al*., 2020 ; Ouyang *et al*., 2019).

Le Ra s'incorpore particulièrement dans les solutions solides de sulfates car $RaSO_4$ est un des minéraux radifères les plus stables. En effet il a été rappelé précédemment qu'en tant qu'alcalin le Ra est susceptible de former des minéraux très peu solubles ($RaSO_{4(s)}$, $RaSeO_{4(s)}$, $RaCrO_{4(s)}$, $RaMoO_{4(s)}$, $Ra(IO_3)_{2(s)}$, $RaBeF_{4(s)}$, $Ra(NO_3)_{2(s)}$), des carbonates ($RaCO_{3(s)}$), des oxydes ($RaO_{(s)}$) et hydroxydes ($Ra(OH)_{2(s)}$) et des sels d'halogénures ($RaF_{2(s)}$, $RaCl_{2(s)}$, $RaBr_{2(s)}$ et $RaI_{2(s)}$) et de nitrate ($RaNO_3$) (Kirby and Salutsky, 1964).

Les halogénures de ^{226}Ra existent mais leur structure cristalline ne permet pas de résister aux dommages causés par les rayonnements (Weber, 2017 ; Weigel and Trinkl, 1968).

Les alcalino-terreux forment habituellement des solutions-solides avec les carbonates, cela a été observé pour le Ra dans les solutions à haute concentration en carbonates, par exemple avec la calcite (Curti, 1999; Gnanapragasam and Lewis, 1995; Y. Yoshida et al., 2008). La formation de cette solution solide est encore mal comprise, les données expérimentales contredisant les modélisations (Langmuir and Reise, 1985).

La solution solide la plus courante observée en milieu naturel contenant du Ra est donc une solution de sulfates.

4.1.2.3 Quel ion substitué ?

Ainsi qu'il a été dit en section 4.1.1, le mécanisme de formation d'une solution solide repose sur la substitution isomorphe. Cette dernière est favorisée par l'affinité entre les ions substituant/substitué, c'est-à-dire par leur proximité en rayon ionique, en charge et en configuration électronique (Curti, 1997).

Ces caractéristiques pour les alcalino-terreux (et Pb qui forme également aisément des sulfates) sont présentées dans le Tableau 8 (Haynes *et al*., 2017 ; Reiller et Descostes, 2020). Ils présentent tous la même charge (+2) que le Ra.

Ces caractéristiques montrent bien que le Ra a une plus grande affinité pour les structures où il se substitue au Ba en raison de la similarité de leurs ions (en particulier leur rayon ionique : 2,11 Å pour Ra et 2,06 Å pour Ba, et leur électronégativité ; 0,9 pour Ra et 0,89 pour Ba), qui permet la substitution, et des structures cristallines qu'ils forment, favorisant ainsi la formation d'une solution solide proche de l'idéalité.

Ceci a été confirmé par Matyskin (2016) qui a mis en avant que quasiment tous les composés de Ba et de Ra sont isostructurels et cristallisent selon le même groupe ortho-rhombique Pnma. Les caractérisations par DRX ont également montré que la solution solide $(Ba,Ra)SO_{4(s)}$ adoptait une forme cristalline orthorhombique et isostructurelle avec les phases pures de $RaSO_{4(s)}$, $BaSO_{4(s)}$, $SrSO_{4(s)}$ et $PbSO_{4(s)}$.

La différence de rayon ionique entre Ra et Ca (2,11 contre 1,74 Å) par exemple participe à la moindre incorporation du Ra dans la calcite et le gypse (Lestini *et al*., 2019). La forme la plus courante du sulfate de Ca étant sa forme dihydratée ($CaSO_4$:$2H_2O$), le degré d'hydratation diminue également l'affinité à former des solution solides (Langmuir and Reise, 1985). Cette faible affinité est également exacerbée par la solubilité plus importante du gypse comme il sera discuté plus loin (Cf. §.Figure 22).

Tableau 8 : *Propriétés des éléments alcalino-terreux et Pb.*

Me	Ra	Ba	Sr	Ca	Mg	Be	Pb
Rayon ionique (covalent) (Å)	2,11	2,06	1,90	1,74	1,40	0,99	1.45
Electronégativité (échelle de Pauling)	0,9	0,89	0,95	1,00	1,31	1,57	1.8
Polarisabilité (10^{-24} cm^3)	36,48	39,7	27,6	22,8	10,6	5,60	7,01
Structure cristalline de la forme allotrope **a(nm)** **HT = haute température**	Im3m 0,5148	Im3m 0,50227	Fm3m 0,6084 (forme Im3m à HT : 0,487)	Fm3m 0,55884 (forme Im3m à HT : 0,4480)	P63/mmc 0,32094	P63/mmc 0,22859 (forme Im3m à HT : 0,25515)	Fm3m 0,49502
Groupe isostructural de la forme sulfatée	Ortho-rhombique Pnma	Ortho-rhombique Pnma	Ortho-rhombique Pnma	Mono-clinique A2/a (pour la forme dihydratée gypse)	Ortho-rhombique Pnma	Tétragonal	Ortho-rhombique Pnma
Energie réticulaire sulfate (kJ mol-1)		2469	2577	2489	2874		2534
K_s (Me-$SO_{4(s)}$) **Me-$SO_{4(s)}$ = Me^{2+} + SO_4^{2-}**	$10^{-10,26}$	$10^{-9,97}$	$10^{-6,63}$	$10^{-4,54}$	$10^{5,06}$	supérieure à $MgSO_4$	$10^{-7,86}$

La barytine apparait ainsi comme le minéral préférentiel d'incorporation du Ra en milieu naturel (Rosenberg *et al*., 2011 ; Weber, 2017), même si une forte incorporation est également notée dans la célestine et l'anglésite (Goldschmidt, 1940 ; Langmuir and Reise, 1985).

La barytine présente également la spécificité d'être ubiquiste dans les environnements naturels. Le Ba est généralement présent suite à l'altération des silicates (feldspaths et micas) (Beaucaire, 1987) et la barytine se caractérise par sa faible solubilité (Ks = $10^{-9,97}$). C'est le moins soluble des sulfates d'alcalino-terreux à l'exception de $RaSO_{4(s)}$ (Zhu, 2004). Son abondance naturelle en fait donc une phase susceptible de piéger le Ra dans de nombreux environnements (voir partie 4.2.5).

4.1.3 Différents types de solutions solides

4.1.3.1 Deux modalités de formation de solutions solides : coprécipitation et recristallisation

En étudiant l'incorporation du Ra dans la barytine, Doerner and Hoskins (1925) firent pour la première fois la distinction entre deux formations de solutions solides : la « *coprécipitation* », qui était bien identifiée précédemment notamment pour la purification des radionucléides, et le « *remplacement* » (ou recristallisation).

La coprécipitation se fait par la précipitation d'une nouvelle phase solide à partir d'une solution. La partie du minéral se formant est en équilibre avec la solution. Eléments majeurs et trace de la solution solide sont soustraits de la solution en même temps. La recristallisation se fait par le changement (ou réarrangement) d'une phase préexistante étant à saturation dans la solution. Seule la surface du minéral est en équilibre avec la solution. Néanmoins, contrairement à la sorption, la recristallisation implique bien la rétention de l'élément trace dans la matrice du minéral et non la formation de liaisons en surface. La composition chimique de la phase porteuse est modifiée par échange entre élément substitué et élément substituant avec la solution (Curti, 1997 ; Doerner and Hoskins, 1925 ; Zhang *et al*., 2014).

La recristallisation a lieu dans le cas de la mise en présence d'une barytine préexistante avec une solution contenant du Ra. Elle peut être décrite selon un équilibre de solubilité, à savoir un équilibre entre une phase de dissolution du solide en contact avec la solution et la précipitation simultanée d'une phase cristalline plus stable et en équilibre avec la solution. Elle est donc contrôlée par la différence d'énergie entre les phases initiale et précipitée et les concentrations en solution qui provoquent un déséquilibre avec la phase solide (dissolution/reprécipitation autocatalytique). Cette dissolution/précipitation est favorisée par la porosité du minéral qui est modifiée au cours de la formation de la nouvelle phase plus stable (Curti, 1997 ; Curti *et al*., 2010 ; Grambow *et al*., 2014 ; Putnis, 2009 ; Weber, 2017).

Curti (1997) propose ainsi un modèle de formation de solution-solide des cations Cd^{2+} et Mn^{2+} par recristallisation dans le cas de la calcite et a identifié les étapes suivantes :

1- Adsorption du cation trace par échange avec Ca^{2+} à la surface du minéral ;
2- Déshydratation du cation trace ;
3- Migration du cation trace par déplacement du Ca^{2+} depuis la couche de surface et incorporation du cation trace dans la matrice de surface ;
4- Incorporation du cation trace dans la matrice minérale du volume.

D'autres modèles de formation de solution solide reposent plutôt sur une dissolution de la surface du minéral d'origine et d'une reprécipitation associée de la solution solide en équilibre avec la solution (Brandt *et al*., 2015 ; Prieto *et al*., 2013). L'incorporation par recristallisation commence à la surface mais peut se propager sur tout le volume du minéral (Klinkenberg *et al*., 2014). La recristallisation est considérée comme un phénomène assez lent, qui sera négligé dans certaines études : la phase solide préexistante est alors considérée comme un système fermé (Zielinski *et al*., 2001).

Il est à noter que cette distinction est une description macroscopique. A l'échelle nanométrique, la distinction entre coprécipitation et recristallisation est plus ténue, l'incorporation dans la solution solide se faisant par les microporosités (Weber *et al*., 2017) et les microcristallites en surface des minéraux.

4.1.3.2 Des solutions solides à trois pôles

Il a été mentionné précédemment que les barytines naturelles étaient souvent des solutions solides $(Ba,Sr)SO_4$. La rétention du Ra dans un système naturel peut donc se faire par la formation d'un système ternaire $(Ba,Sr,Ra)SO_4$.

L'étude de Vinograd *et al*. (2018) montre que l'incorporation du Ra dans $(Ba,Sr)SO_4$ est possible. Néanmoins, il y a un décalage entre l'idéalité des solutions solides de Ra avec $BaSO_4$ et $SrSO_4$. L'incorporation se fait alors par nucléation et la création de deux pôles solides, un riche en Ba et enrichi en Ra, et l'autre riche en Sr et pauvre en Ra. Parallèlement, Lestini *et al*. (2019) ont montré que le gypse pouvait incorporer du ^{226}Ra de manière plus significative en présence d'impuretés de type Ba et Sr.

Dans le cas de la solution solide (Ba,Sr,Ra)SO4, l'incorporation d'une faible quantité de Sr dans la barytine a une forte influence sur la rétention du Ra : selon Vinograd *et al.* (2013), une incorporation de 10% de Sr peut modifier le coefficient de partage jusqu'à deux ordres de grandeur. Les données sur le Sr ne sont malheureusement pas disponibles pour tous les sites qui seront présentés dans cette étude, l'influence du Sr sera donc discutée en conclusion.

4.1.4 La quantification de la formation de solutions solides

La description d'une solution solide se fait généralement selon deux approches :

- Sa description selon des équilibres thermodynamiques ;
- Sa description selon des modèles empiriques qui établissent des lois de partition.

4.1.4.1 Modélisation thermodynamique de la solution solide : coefficients de Guggenheim

La réaction de dissolution congruente de la solution solide (Ba, Ra)SO_4(s) s'écrit comme suit :

$$Ba_{1-x}Ra_xSO_{4(s)} \leftrightarrow (1-x)Ba^{2+} + xRa^{2+} + SO_4^{2-} \quad (14)$$

L'équilibre thermodynamique de cette solution solide est défini par les équations de l'action de masse :

$$(Ba^{2+})(SO_4^{2-}) = K_{BaSO_{4(s)}}\,\alpha_{BaSO_{4(s)}} = K_{BaSO_4(s)}(1-x)\gamma_{BaSO_4(s)} \quad (15)$$

$$(Ra^{2+})(SO_4^{2-}) = Ks_{RaSO_4(s)}\,\alpha_{RaSO_4(s)} = K_{s\,RaSO_4(s)}\,x\,\gamma_{RaSO_4(s)} \quad (16)$$

Avec (Ra^{2+}), (Ba^{2+}) et (SO_4^{2-}) les activités aqueuses des ions, $\alpha_{BaSO_4(s)}$ et $\alpha_{RaSO_4(s)}$ les activités des phases solides pures ; $\gamma_{BaSO_4(s)}$ et $\gamma_{RaSO_4(s)}$ les coefficients d'activité des phases solides pures, et $Ks_{BaSO_4(s)}$ et $Ks_{RaSO_4(s)}$ les constantes de solubilité des phases solides pures.

A partir de ces équations, Guggenheim (1937) a écrit l'équation de l'excès d'énergie libre de formation de Gibbs pour la solution solide :

$$G^E = x\,(1-x)R\,T\,\left(a_0 + a_1\big((1-x)-x\big) + a_2\big((1-x)-x\big)^2 + \cdots\right) \quad (17)$$

avec R la constante des gaz parfaits, T la température et les a_i des paramètres sans dimension (coefficients de Guggenheim d'excès d'énergie libre). Ces paramètres peuvent également s'écrire sous leur forme dimensionnée $A_i = R\,T\,a_i$ (Glynn, 2000 ; Guggenheim, 1937). Les coefficients de Guggenheim caractérisent l'écart à l'idéalité de la solution solide.

Dans le cas d'une solution solide idéale, $a_0 = a_1 = 0$

Dans le cas d'une solution solide non-idéale, il est possible alors de définir les coefficients de Margules (1985) (α_2 et α_3, sans dimension), ou les coefficients de Thompson et Waldbaum (1969) (W_{BaSO_4}et W_{RaSO_4} en J mol^{-1}) comme suit :

$$\alpha_2 = a_0 - 3a_1 \quad (18)$$

$$\alpha_3 = 4a_1 \quad (19)$$

$$W_{BaSO_4} = RT\,(a_0 - a_1) \quad (20)$$

$$W_{RaSO_4} = RT\,(a_0 + a_1) \quad (21)$$

Selon le modèle de Margules (1985) ou celui de Thompson et Waldbaum (1969), l'excès d'énergie libre de formation de Gibbs (G^E) comme est définie selon (Glynn, 1991 ; Margules, 1985 ; Thompson and Waldbaum, 1969) :

$$G^E = x\,(1-x)\,RT\left[\alpha_2 + \alpha_3\left(1 - \frac{x}{2}\right)\right] \quad (22)$$

$$G^E = x\,(1-x)\left(W_{BaSO_4}(1-x) + W_{RaSO_4}x\right) \quad (23)$$

Le terme « coefficients de Margules » est parfois utilisé même pour la forme en J.mol^{-1}. Ces coefficients seront utilisés dans la définition des solutions solides, par exemple lors de leur description dans un code de modélisation géochimique (Parkhust and Appelo, 1999).

Dans le cas de solutions solides diluées, comme c'est majoritairement le cas pour $Ba_{1-x}Ra_xSO_4$ ($x < 0{,}01$), les lois de Henry pour le Ra et de Raoult pour le Ba peuvent être

appliquées pour exprimer les activités des composants solides (Anderson, 2005 ; Curti *et al*., 2010) selon :

$$\gamma_{RaSO_4} = a_0\,(1-x)^2 \approx\ a_0 \tag{24}$$

$$\gamma_{BaSO_4} =\ a_0\,x^2 \approx 0 \tag{25}$$

L'approche exclusivement par des équilibres thermodynamiques ne permet pas de prendre en compte les effets cinétiques et exclue *de facto* la présence d'autres réactions cinétiquement rapides (Curti, 1997). De plus, les paramètres utilisés ne s'appliquent que dans le cas des solutions solides dites idéales.

4.1.4.2 Modélisation empirique de la solution solide : coefficient de distribution

Afin de réduire les contraintes liées à la description thermodynamique, qui ne considère que des phases à l'équilibre, les solutions solides sont généralement décrites par des modèles de lois de partition, plus flexibles.

Il s'agit de lois empiriques établies lors d'expériences de coprécipation et de recristallisation. Elles ont été établies en premier par Doerner and Hoskins (1925) dans le cas du coefficient de partition hétérogène λ. Le coefficient de partition homogène D est quant à lui proposé pour une solution solide uniforme à l'équilibre avec la solution, comme c'est le cas par exemple pour une coprécipitation. La solution solide peut évoluer dans le temps. λ est utilisé pour décrire la solution solide d'un cristal zoné entre son cœur et sa surface dont seule cette dernière est en équilibre avec la solution.

Les coefficients de partition hétérogène λ et homogène D de la solution solide (Ba,Ra)SO_4(s) s'écrivent selon :

$$\lambda = \frac{\frac{Xs_{RaSO_{4(s)}}}{Xs_{BaSO_{4(s)}}}}{\frac{[Ra^{2+}]}{[Ba^{2+}]}} \tag{26}$$

et

$$D = \frac{\frac{X_{RaSO_{4(s)}}}{X_{BaSO_4(s)}}}{\frac{[Ra^{2+}]}{[Ba^{2+}]}} \tag{27}$$

Avec $Xs_{RaSO_{4(s)}}$ et $Xs_{BaSO_{4(s)}}$ les fractions molaires des phases $RaSO_{4(s)}$ et $BaSO_{4(s)}$ à la surface de la solution solide, $X_{RaSO_{4(s)}}$ et $X_{BaSO_{4(s)}}$ les fractions molaires des composés $RaSO_{4(s)}$ et $BaSO_{4(s)}$ de la solution solide dans son ensemble et $[Ra^{2+}]$ et $[Ba^{2+}]$ les concentrations totales aqueuses des ions substituant/substitué (Glynn and Reardon, 1990).

Par définition,

- si λ,D > 1, le solide à l'équilibre est enrichi en élément trace par rapport à la solution, son incorporation est favorisée ;
- si λ,D < 1, le solide à l'équilibre est appauvri en élément trace par rapport à la solution ;
- la solution solide incorpore une partie de l'élément trace en solution quelle que soit la concentration de celui-ci tant qu'elle est non nulle.

Les formulations de « *coefficient de partition* », « *coefficient de distribution* », « *d'échange* », « *de partage* », « *de séparation* » ou « *de fractionnement* » peuvent être trouvés dans différentes publications.

D peut également être écrit en fonction des constantes de solubilité des pôles de la solution solide lorsque l'équilibre thermodynamique est vérifié :

$$D = \frac{Ks_{BaSO_{4(s)}} \gamma_{BaSO_{4(s)}} \gamma[Ra^{2+}]}{Ks_{RaSO_{4(s)}} \gamma_{RaSO_{4(s)}} \gamma[Ba^{2+}]} \quad (28)$$

Avec $Ks_{RaSO_{4(s)}}$ et $Ks_{BaSO_{4(s)}}$ le produit de solubilité de $RaSO_{4(s)}$ et $BaSO_{4(s)}$ respectivement, $\gamma_{RaSO_4(s)}$ et $\gamma_{BaSO_4(s)}$ les coefficients d'activité de $RaSO_{4(s)}$ et $BaSO_{4(s)}$, et $\gamma(Ra^{2+})$ et $\gamma(Ba^{2+})$ les coefficients d'activité des ions en solution.

Entre différentes solutions solides, la valeur de D dépend de l'affinité de l'ion substituant pour la solution solide. Ainsi qu'il a été développé précédemment dans la section 4.1.2, le coefficient de distribution, D, dépend de la proximité ion substitué/ion substituant quant au rayon ionique, la charge, la structure de la matrice cristalline (taille, morphologie cristalline), des cinétiques de précipitation… Pour un même ion il peut varier selon le degré d'hydratation comme on le verra dans le cas du gypse et de l'anhydrite.

Pour une même composition de solution solide, D peut également varier. Dans sa définition, D dépend des concentrations des éléments sous forme ionique, il est donc variable avec la spéciation et la force ionique de la solution. Les autres facteurs sont entre autres (Brandt *et al*., 2015 ; Curti, 1997 ; Langmuir and Reise, 1985) :

- la température : en général, D diminue avec l'augmentation de la température ;
- les concentrations en solution : D diminue avec l'augmentation des concentrations vers la sursaturation ;
- la cinétique de précipitation ;
- le couplage avec la sorption, qui favorise l'incorporation en surface de l'élément substitué. La sorption et la surface de la phase principale sont également affectées par la force ionique de la solution (Zhang *et al*., 2014).

La variabilité du coefficient de partition avec de nombreux paramètres physico-chimiques réduit grandement le pouvoir prédictif des modèles par les lois de partition (Curti, 1997).

4.1.4.3 Idéalité de la solution solide (Ba,Ra)$SO_{4(s)}$

Comme abordé précédemment, la quantité d'élément substitué et la non-idéalité du mélange de la solution solide dépend de la différence de taille et de charge des ions substituant/substitué dans un site structural de la matrice cristalline ainsi que de la géométrie de ce site (Weber, 2017).

La solution solide (Ba,Ra)$SO_{4(s)}$ est considérée comme proche de l'idéalité (Brandt *et al*., 2015). La solution solide idéale correspond à $\gamma_{RaSO_{4(s)}} = \gamma_{BaSO_{4(s)}} = 1$ et pour les coefficients de Guggenheim à $a_0 = a_1 = a_x = 0$.

Dans ce cas, la relation (28) devient :

$$D = \frac{Ks_{BaSO_{4(s)}} \gamma(Ra^{2+})}{Ks_{RaSO_{4(s)}} \gamma(Ba^{2+})} \quad (29)$$

Heberling *et al*. (2018) ont comparé les valeurs de D correspondant à l'idéalité pour la solution solide (Ba,Ra)$SO_{4(s)}$ avec celles disponibles dans la littérature. Ils trouvent une valeur de D_{ideal} = 1,95 mais avec une incertitude forte due à l'incertitude sur la constante de solubilité de $RaSO_{4(s)}$. Les valeurs de la littérature correspondent plutôt à une solution proche de l'idéalité avec $a_0 = 0{,}0 \pm 0{,}3$. Des valeurs plus élevées de a_0, par exemple dans (Curti *et al*., 2010 ; Vinograd *et al*., 2013) ($1{,}5 < a_0 < 2{,}5$ et $a_0 = 1{,}0 \pm 0{,}4$ respectivement), correspondent à un plus grand écart à l'idéalité mais peuvent tomber dans l'incertitude liée à la valeur de $Ks_{RaSO_4(s)}$.

4.1.4.4 Synthèse bibliographique des valeurs du coefficient de partage pour l'incorporation du ^{226}Ra

Le coefficient de partage est certes déterminant pour évaluer la capacité de rétention d'un minéral. Mais ce n'est pas le seul facteur : dans les conditions environnementales, l'occurrence et la solubilité du minéral, qui participent à sa capacité de rétention du ^{226}Ra doivent également être considérées. Le choix d'une représentation des valeurs du coefficient de partage D pondéré par la solubilité de la phase principale de la solution solide a donc été adoptée et proposée initialement par Lestini *et al*. (2019). Les valeurs des produits de solubilité sont tirées de la base de données PRODATA (Reiller and Descostes, 2020). Les valeurs de coefficient de partage des solutions solides du Ra avec des minéraux carbonatés et des sulfatés issues de la littérature (Brandt et al., 2020, 2015 ; Curti, 1999b ; Curti et al., 2010 ; Doerner and Hoskins, 1925 ; Gnanapragasam and Lewis, 1995 ; Goldschmidt, 1940 ; Gordon and Rowley, 1957 ; Heberling et al., 2018 ; Langmuir and Reise, 1985 ; Lestini, 2013; Lestini et al., 2019 ; Marques, 1934 ; Rosenberg et al., 2013, 2011 ; Yoshida et al., 2009 ; Zhang et al., 2014) sont compilées et représentées dans la Figure 22.

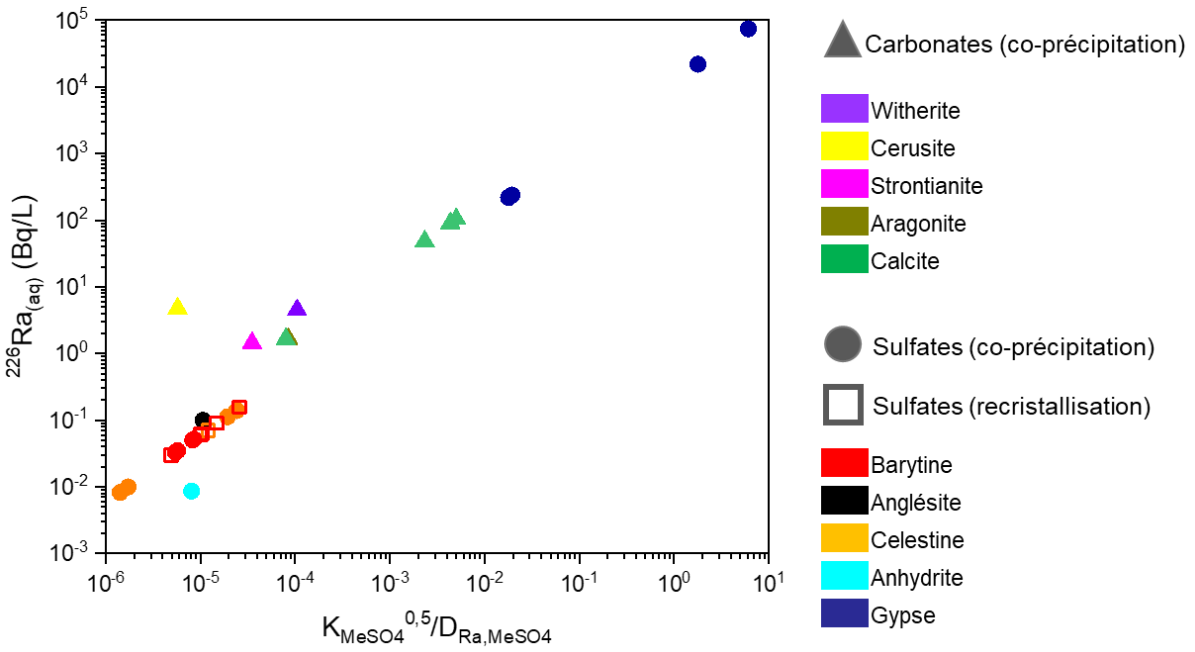


Figure 22 : *Valeurs de coefficient de partage de solutions solides de carbonates et de sulfates avec ^{226}Ra, pondérées par le produit de solubilité ($Ks_{MeSO4/MeCO3}$), en fonction de la concentration aqueuse en ^{226}Ra à l'équilibre pour 1 kg de phase principale $MeSO_4$ pour le sulfate de cation Me ou $MeCO_3$ pour le carbonate de cation Me dans un volume de 1L d'eau et une activité massique de ^{226}Ra dans la solution solide de $[^{226}Ra]_{solid}$=25 Bq/g, activité massique moyenne observée dans les résidus de traitement du site de Bellezane, France (voir Lestini et al., 2019).*

Un minéral formant une solution solide avec un élément trace est considéré comme un piège efficace pour la rétention de cet élément trace, non seulement si sa capacité de rétention décrite par le coefficient de partage est élevée, mais également si ce minéral est peu soluble et courant (Prieto *et al*., 2013). Cette figure permet de représenter la capacité d'un minéral à retenir le ^{226}Ra en milieu naturel qui est dépendante de sa capacité à l'incorporer dans une solution solide (donc de la valeur de $D_{Ra,MeSO4}$ élevée) mais aussi de sa solubilité (donc d'une valeur de K_{MeSO4} faible). Ainsi plus le $K_{MeSO4}/D_{Ra,MeSO4}$ est faible, plus le minéral peut retenir du ^{226}Ra, ce qui explique que la valeur de ^{226}Ra en solution à l'équilibre soit faible.

Ainsi, le gypse ($CaSO_4.2H_2O_{(s)}$) présente un coefficient de partage faible (D=8,8x10^{-4}-0,3) mais également une solubilité élevée (Ks ($CaSO_4:2H_2O_{(s)}$) = $10^{-4,54}$), ce qui en fait une phase de faible capacité de rétention du ^{226}Ra. Néanmoins, la présence d'impuretés dans le gypse favorise la rétention du ^{226}Ra, ce qui explique une rétention plus importante dans le gypse $(Ca,Sr)SO_4:2H_2O_{(s)}$ de l'étude de Lestini *et al*. (2019). Les minéraux carbonatés apparaissent comme des pièges moins efficaces que tous les minéraux sulfatés à l'exception du gypse. La célestine ($SrSO_{4(s)}$) présente un coefficient de partage proche (D=20-340) et même supérieur à celui de la barytine (D=0,4-2,1) mais est observée de façon moins courante dans le milieu naturel et minier. En tant que principal piège de ^{226}Ra par solution solide dans les environnements naturels, les valeurs de coefficient de partage pour la barytine sont également reportées dans le Tableau 9. Il est important de noter qu'en moyenne, le coefficient de partage de recristallisation de $(Ba,Ra)SO_{4(s)}$ est plus faible (D_{rec} = 1,0) que celui pour la coprécipitation de $(Ba,Ra)SO_{4(s)}$ (D_{cop} = 1,6).

Peu de données sont disponibles pour les minéraux carbonatés. Ils ne présentent pas la même dynamique que les sulfates car ils n'ont pas la même évolution de la solubilité. Les propriétés des sulfates sont celles de solutions solides intermédiaires entre des pôles purs et s'alignent donc sur la Figure 22.

Tableau 9 : *Coefficients de partage D pour l'incorporation du Ra dans la barytine.*

Référence	Expérience	Valeur du coefficient de partage D	Valeur moyenne
(Doerner and Hoskins, 1925)	Coprécipitation	1,8	1,6 ± 0,3
(Marques, 1934)		1,8-2	
(Langmuir and Reise, 1985)		1,8	
(Gordon and Rowley, 1957)		1,21	
(Zhang *et al*., 2014)		1,07-1,54	
(Brandt *et al*., 2020)	Recristallisation	0,2-1	1,0 ± 0,6
(Curti *et al*., 2010)		0,12-0,61	
(Rosenberg *et al*., 2011)		1,04	
(Brandt *et al*., 2015)		1	
(Heberling *et al*., 2018)		2,1	
(Vinograd *et al*., 2013)		1	

4.1.5 Prédominance : sorption ou solution solide ?

4.1.5.1 Environnements de formation des radiobarytines

Les barytines radifères sont observées dans de nombreux environnements. Elles sont observées en particulier dans les contextes naturels hydrothermaux (Jirásek *et al*., 2020 ; Ulrych *et al*., 2007), ce qui inclue les systèmes hydrothermaux océaniques dont les dorsales (Kipp *et al*., 2018 ; Moore and Stakes, 1990 ; Reyes *et al*., 1995). Leur rôle dans la rétention du ^{226}Ra a également été montré dans le cas de certains aquifères (Grundl and Cape, 2006). Les radiobarytines sont également des produits de nombreuses industries comme l'exploitation de pétrole et de gaz de schiste (Van Sice *et al*., 2018 ; Zhang *et al*., 2014), certaines mines en particulier de charbon et les opérations de désalinisation (Rosenberg *et al*., 2013), ce qui conduit à la formation de produits classés comme NORM (Naturally Occurring Radioactive Material) (IAEA, 2013).

La capacité de piège efficace du Ra de la barytine, par son coefficient de partage mais aussi sa faible solubilité, est couramment employée pour le traitement des eaux. Ainsi un traitement pour diminuer la concentration en ^{226}Ra dans des eaux, en particulier les eaux issues des résidus de traitement des mines d'uranium, est l'ajout de $BaCl_2$. Ces eaux sont riches en sulfates suite au traitement d'extraction de l'U utilisant généralement de l'acide sulfurique, l'ajout de Ba permet de sursaturer le système en barytine et de causer la précipitation de $(Ba,Ra)SO_{4(s)}$ (Robertson *et al*., 2019 ; Sebesta *et al*., 1981). Ce traitement sera développé plus en détail en partie 7.

4.1.5.2 Facteurs de la compétition

Plusieurs facteurs entrent en compte dans la rétention du Ra d'une solution en contact avec un assemblage solide par la sorption ou la formation de solutions solides. Le premier facteur est évidemment la quantité de matière disponible, soit de surface sorbante, soit de phase majeure de solution solide. L'équilibre ou la saturation des phases en question doit également être assurée.

Au-delà de ces premières conditions, d'autres facteurs peuvent intervenir en lien avec les mécanismes de rétention :

- **la cinétique de la rétention :** La sorption s'effectue sur des sites immédiatement disponibles tandis que la solution solide nécessite le temps d'incorporation dans la matrice cristalline. Celle-ci peut être assez rapide en cas de coprécipitation, la vitesse d'incorporation dépend alors de la vitesse de précipitation du minéral porteur. Elle est plus lente en cas de recristallisation (Billon *et al*., 2020).

- **la concentration en élément trace et la compétition :** Comme montré en partie 4.1.1, le comportement de la rétention en fonction de la concentration en contaminant est différente entre sorption et solution solide. Dans le cas d'une solution solide, la rétention augmente toujours avec la concentration en solution tandis que la sorption est sensibles aux phénomènes de saturation. Cela signifie que :
  - *i.* la solution solide sera le piège le plus efficace en cas de concentration élevée en élément trace ;
  - *ii.* la réduction de la concentration de l'élément trace en solution causée par la sorption : en cas de surface de sorption importante, la concentration en élément trace en solution diminue et donc l'échange avec la solution solide qui se fait par équilibre entre la phase solide et la phase aqueuse. La solution solide est donc un piège plus efficace en cas de faible sorption (Curti, 1997) ;
  - *iii.* la présence d'une grande quantité de sorbant diminue également la concentration en solution du cation de la phase majeure de la solution solide, donc provoque sa dissolution partielle ;
  - *iv.* enfin, dans la même idée que le point ii/ une solution solide initialement enrichie en élément trace au contact d'une solution appauvrie en élément trace, se mettra à l'équilibre et tendra à augmenter la concentration aqueuse de l'élément trace. Ce point sera abordé plus loin dans le § 6.2 concernant le stockage sous lame d'eau de résidus du site de Bois Noirs Limouzat. Une solution faiblement chargée ne provoquera pas de relargage des ions sorbés.

- **la capacité de rétention :** Le coefficient de partage et la surface spécifique d'une phase sorbante définissent l'intensité de la rétention possible. En particulier, Curti (1997) note que la formation de solution solide est totalement inefficace pour une valeur de $D < 0,01$. Cela a été souligné par Lestini *et al*. (2019): le gypse, avec un coefficient de partage $D = 8,8 \pm 1,5 \times 10^{-4}$, n'est pas un piège efficace pour le ^{226}Ra. Pour

les minéraux argileux, la capacité d'échange cationique est dix fois plus forte pour la montmorillonite (CEC = 80-150 meq/100g) que pour la kaolinite (CEC = 3-15 meq/100g). Le type d'argile est donc tout aussi déterminant que la quantité pour déterminer le potentiel de sorption.

- **la stabilité de la rétention et celle du minéral :** Une phase est considérée comme un piège efficace si une grande quantité d'élément trace est piégée mais également si ce piège est stable. Ainsi, la sorption se base sur des liaisons faibles, bien plus sensibles aux changements de conditions chimiques de la solution, que l'incorporation dans une matrice cristalline par solution solide (Landa, 1991). La formation d'une nouvelle phase est un phénomène moins réversible que la sorption (Poinssot and Geckeis, 2015). La solution solide n'est pas pour autant un piège parfaitement stable. La barytine, par exemple, est considérée comme très insoluble. Néanmoins, il a été observé dans les résidus de traitement des mines d'uranium une dissolution de la barytine dans les zones anoxiques causée par l'action de bactéries sulfato-réductrices (Abdelouas, 2006 ; Martin *et al*., 2003 ; Phillips *et al*., 2001).

- **la présence d'un compétiteur et le pH** : Un point à observer est la présence de compétiteurs. Par exemple, la solubilité d'un minéral peut être affectée par le pH mais non sa capacité à former des solutions solides car le proton n'est pas un compétiteur. Cela est d'autant plus vrai pour les solutions solide $(Ba,Ra)SO_4$, $BaSO_4$ et $RaSO_4$ présentant une solubilité similaire. En revanche, un pH faible implique la présence d'une quantité importante de protons réduisant la sorption du ^{226}Ra. La Figure 23 présente l'évolution du ^{226}Ra piégée par une masse fixe de phase porteuse (barytine, ferrihydrite ou montmorillonite) correspondant à un piège de 1000 Bq de ^{226}Ra dans 1L d'eau pure à pH=7. La dissolution des minéraux avec le pH n'est pas prise en compte afin de conserver une quantité de matière fixe. La solution solide est peu affectée par la diminution du pH, c'est donc le mécanisme majoritaire à pH faible. A pH plus élevé, la sorption constitue un mécanisme de piégeage non négligeable. Il en est de même pour tous les cations qui entrent en compétition avec le ^{226}Ra pour la sorption. Ainsi, au niveau de stockages de résidus de traitement les solutions sont concentrées en cations et l'incorporation dans une solution solide de barytine sera le mécanisme majoritaire de rétention du Ra. Dans des solutions environnementales peu concentrées et non acides, la sorption peut jouer un rôle non négligeable dans la rétention du ^{226}Ra. Ceci a été souligné par de Boissezon *et al*. (2020) qui ont mis en avant le rôle prépondérant de la barytine dans la rétention du ^{226}Ra lors d'un test d'exploitation minière par In Situ Recovery en milieu acide sulfurique, alors que sorption du ^{226}Ra sur la smectite devenait significative pour des pH modérément acides une fois la phase d'acidification terminée.

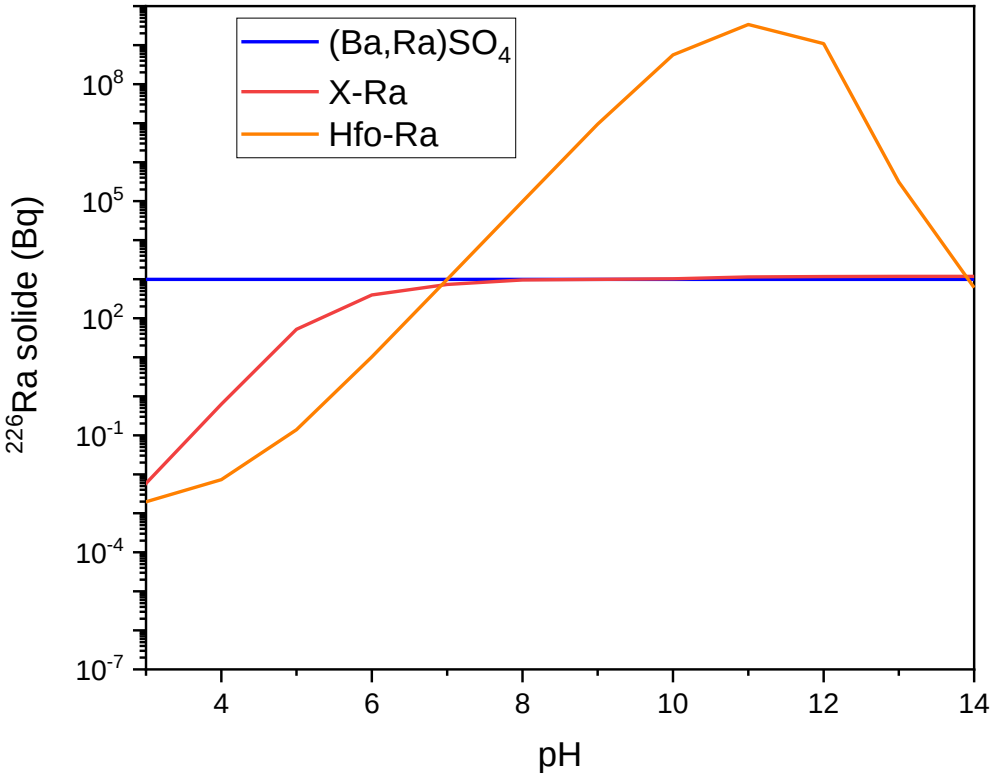


Figure 23 : *Quantité de ^{226}Ra contenu dans le solide pour une quantité fixe de barytine (Ra incorporé dans la solution solide (Ba,Ra)SO$_{4(s)}$), de montmorillonite (Ra sorbé sous forme de X-Ra) ou de ferrihydrite (Ra sorbé sous forme de Hfo-Ra). Les quantités de solide ont été fixées de façon à bloquer 1000 Bq de ^{226}Ra dans une solution à pH = 7. La solution est à 10 Bq/L, ce qui est dans l'ordre de grandeur des concentrations des eaux porales des résidus de traitement, et contient Ba et SO$_4$ de façon à être à l'équilibre avec la barytine, seul le pH est modifié. Les modélisations ont été réalisées avec le logiciel PHREEQC en considérant l'échange d'ion pour la sorption sur la montmorillonite, la complexation de surface pour la sorption sur la ferrihydrite et la formation d'une solution solide pour la barytine.*

4.1.5.3 Résultat de la compétition entre rétention par solution solide et par sorption

A partir des mécanismes de rétention du ^{226}Ra présentés précédemment, il est important d'identifier quel est le phénomène prépondérant observé en milieu naturel et contexte minier. Une revue bibliographique résumée ci-dessous permet d'apporter des informations intéressantes sur les phases qui seront étudiées dans la suite de cette thèse.

Van Sice *et al*. (2018) ont évalué l'évolution du mécanisme de rétention du ^{226}Ra au sein d'effluents avant et après traitement par ajout de de $BaCl_2$, mais également en aval du rejet dans le milieu naturel. La sorption du ^{226}Ra par les minéraux présents dans le lit du ruisseau devient importante et la dilution par l'eau peu chargée pauvre en ^{226}Ra de la rivière diminue ainsi la part de la rétention par la solution solide (86% du ^{226}Ra est retenu par la barytine au point de rejet contre 62% en aval).

Les études portant sur la rétention du ^{226}Ra au sein des résidus de traitement miniers d'uranium présentent des conclusions encore partagées quant au mécanisme prépondérant. Ainsi, des études par extractions séquentielles indiquent la sorption comme mécanisme prépondérant de rétention : 73% pour les HFO contre 17% pour la barytine dans les résidus de la mine de Key Lake traités au $BaCl_2$ étudiés par Liu and Hendry (2011). Il faut souligner que l'évaluation de la contribution par les différents mécanismes *via* l'utilisation de lixiviations séquentielles est sujette aux nombreux artefacts soulignés en partie 3. Ainsi sur des résidus de traitement similaires mais non traités au $BaCl_2$ de Cluff Lake, Goulden (1997) a identifié la

barytine comme le contrôle principal de la concentration en ^{226}Ra en solution. Les résidus de McClean qui seront considérés en partie 7 ont été traités au $BaCl_2$.

L'étude de la rétention du ^{226}Ra en contexte minier exploité par ISR a été mentionné précédemment (de Boissezon *et al.*, 2020).

4.2 La barytine porteuse de ^{226}Ra : en pratique

Les deux types de solution solide, à savoir coprécipitation et recristallisation, sont étudiés, *via* des échantillons synthétiques et naturels de barytine. L'analyse par autoradiographie alpha vise à observer la distribution de la radioactivité au sein de ces barytines.

La coprécipitation et la recristallisation peuvent être distinguées en étudiant la distribution spatiale de l'activité alpha, qui peut être corrélée avec un paramètre géométrique des grains de minéraux étudiés.

Dans le cas d'une analyse de minéraux isolés et singularisés, le modèle de coprécipitation se traduira par une activité alpha répartie dans tout le volume du minéral. L'observation des cartographies alpha liera l'activité alpha à la section visible du minéral dans le plan de coupe. Le modèle de recristallisation se traduira par une activité répartie de façon inhomogène entre la surface et le centre du minéral. L'observation des cartographies alpha liera l'activité alpha au pourtour visible du minéral. Cette distinction est schématisée Figure 24.

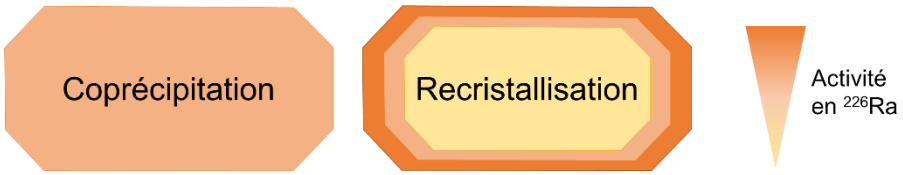


Figure 24 : *Représentation de la répartition de l'activité du ^{226}Ra dans des minéraux de barytines A/ dans le cas d'une coprécipitation et B/ dans le cas d'une recristallisation.*

Cette représentation est simplifiée, elle ne tient pas compte de différentes phases possibles de croissance du minéral, aspect qui sera mentionné en partie 4.3.2.

Dans le cas d'une analyse par ROIs couvrant plusieurs minéraux, les processus d'incorporation du ^{226}Ra pourront être distingués en se référant aux paramètres à analyser mentionnés par Billon *et al*. (2020) et reportés Figure 25. Sur cette figure, la coprécipitation correspond au modèle homogène et la recristallisation au modèle hétérogène.

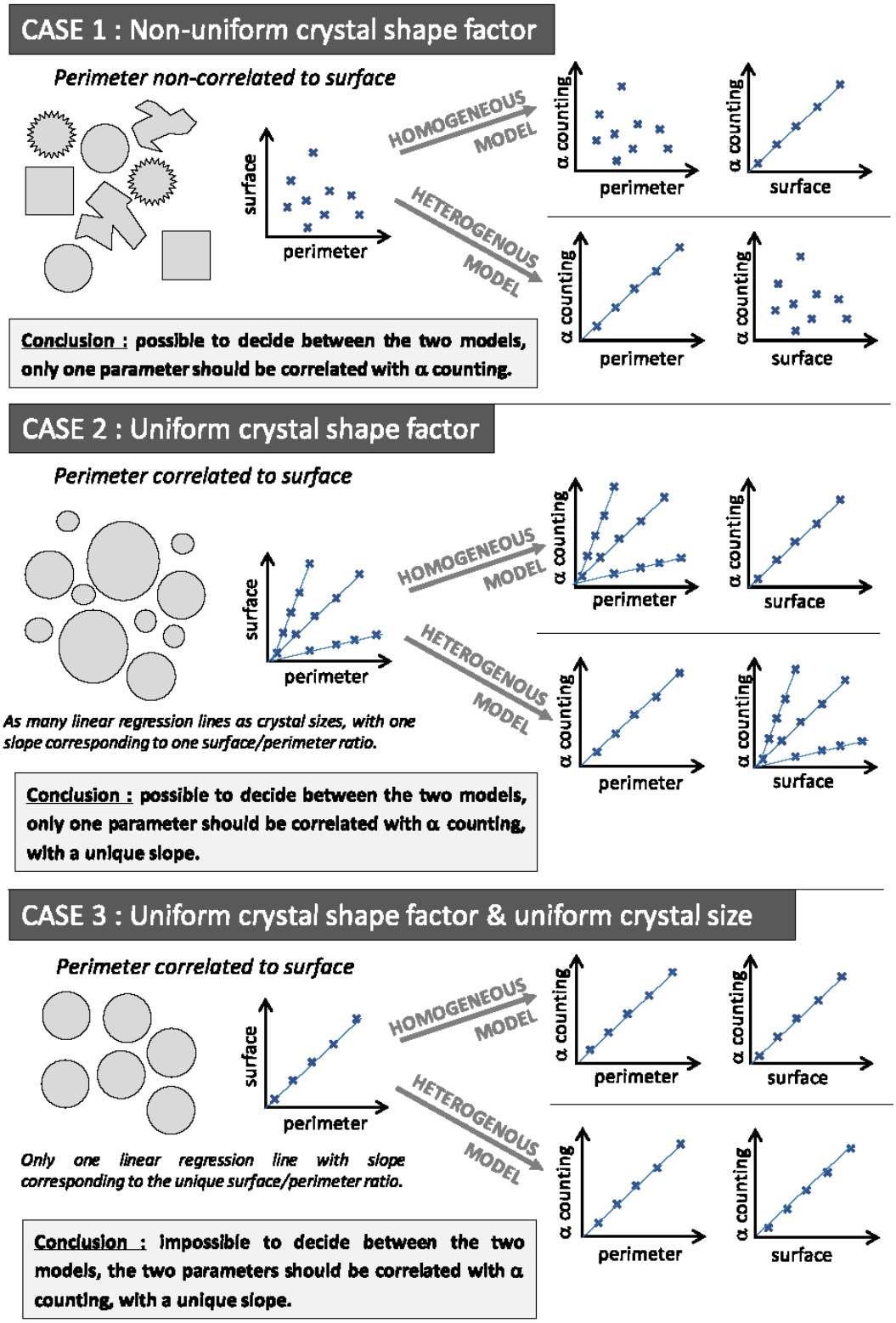


Figure 25 : *Trois cas hypothétiques de relations entre la géométrie des cristaux et le comptage alpha dans des amas de cristaux, de façon à étudier la distribution du ^{226}Ra dans les cristaux. Les cristaux sont considérés comme issus d'une même solution avec la même activité initiale en ^{226}Ra. Tiré de Billon et al. (2020)*

4.2.1 Synthèse de radiobarytine par coprécipitation

La synthèse de barytines porteuses de ^{226}Ra permet d'obtenir des cristaux dont la chimie et l'activité sont contrôlées.

Un premier type de barytine a été synthétisé par ajout d'une solution de Na_2SO_4 0,01M (#MERCK pour analyses Art. 6649) dans une solution de $BaCl_2$ 0,01M (PROLABO Normapur pour analyses 21 716.290) acidifiée par 0,3M d'HCl (VWR Chemicals AnalaR 20252.290) et avec une concentration en ^{226}Ra de 1,2x10^4 Bq/L (source Eckert & Ziegler N° 1823-77, ^{226}Ra sous forme $Ra(NO_3)_2$ dans 1M HNO_3) et à une température de 40°C. La précipitation de la barytine est décrite dans l'équation ci-dessous :

$$BaCl_{2(s)} + Na_2SO_{4(s)} \leftrightarrow BaSO_{4(s)} + 2\,Na^+ + 2\,Cl^- \qquad (30)$$

L'ajout de solution de Na_2SO_4 se fait par ajouts successifs toutes les heures pendant 12 heures et agitation vigoureuse manuelle puis sur une table d'agitation. La solution est ensuite laissée sur une table d'agitation pendant 36 heures.

Une caractérisation par DRX des cristaux obtenus, ainsi qu'une caractérisation chimique totale sont disponibles en annexes IV-1 et IV-2. Ces mesures sont réalisées sur des barytines synthétisées par le même protocole mais sans ajout de ^{226}Ra. Elles confirment qu'il s'agit bien de barytine pure. Des images MEB des barytines obtenues sont visibles Figure 26. Le système cristallin orthorhombique de la barytine est reconnaissable. Les cristaux obtenus avec ce protocole sont assez homogènes et font en moyenne 20 µm avec une taille maximale de 50 µm, ce qui est trop faible pour pouvoir être observé avec précision avec le BeaQuant©, la taille minimale du pixel étant de 30 µm. Ce premier type de barytine sera utilisé dans la partie 5. L'activité mesurée après ce dopage est de 5,7(±0,6) x 10^3 Bq/g.

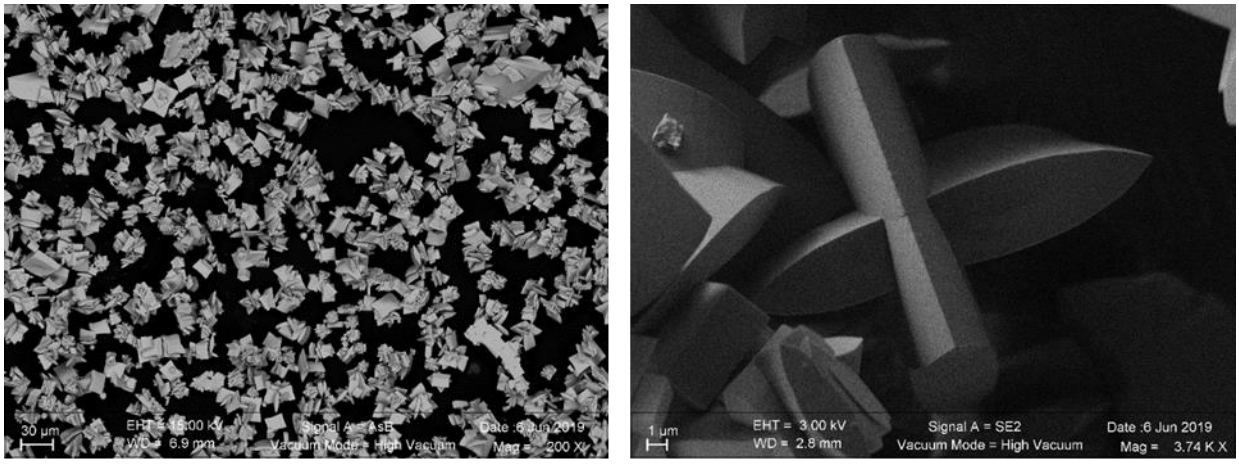


Figure 26 : *Images au microscope électronique à balayage des barytines synthétisées par le protocole de courte durée. A/ Image obtenue avec le détecteur BSE. Les barytines étant très denses, elles sont très marquées. La répartition en tailles est globalement homogène. B/ Image obtenue avec le détecteur SE2 permettant de mettre en valeur la topographie des barytines et montrant deux cristaux orthorhombiques imbriqués.*

Des variations de température (entre la température ambiante et 80°C), de vitesse d'adjonction (de 1h à 1 semaine) et d'acidification (non acidifié ou acidifié) ont été testées dans le but d'obtenir des cristaux de barytine de taille plus importante, c'est-à-dire supérieure à 100 µm. Le protocole final adopté est inspiré de Blount (1974). Il utilise les mêmes solutions que celles présentées précédemment mais la solution de $BaCl_2$ est maintenue à 80°C par un apport de chaleur localisé permettant une agitation douce par convection et l'ajout de solution

de Na_2SO_4 se fait en goutte à goutte pendant une semaine. Le montage est présenté Figure 27. Ces conditions permettent de diminuer le nombre de germes de nucléation et ainsi favoriser la croissance cristalline. La Figure 28 présente les différences de morphologie pour des barytines avec le protocole de synthèse court et le protocole en ajout long présentés ici. Ce dernier protocole permet d'obtenir des barytines de toutes tailles dont de nombreux cristaux de plus de 100 µm. La taille moyenne des cristaux est de 65 µm et la taille maximale de 250 µm.

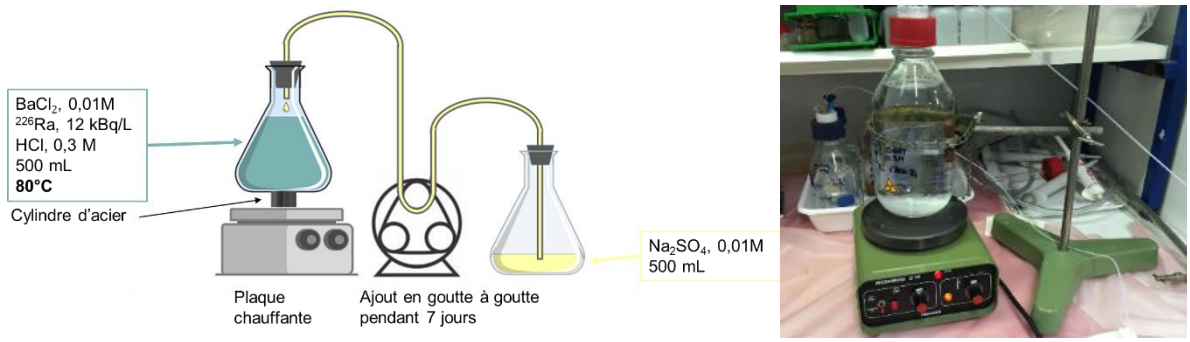


Figure 27 : *Schéma du protocole expérimental de synthèse de radiobarytine et photo du montage à la fin de la synthèse. La barytine précipitée est visible au fond du flacon.*

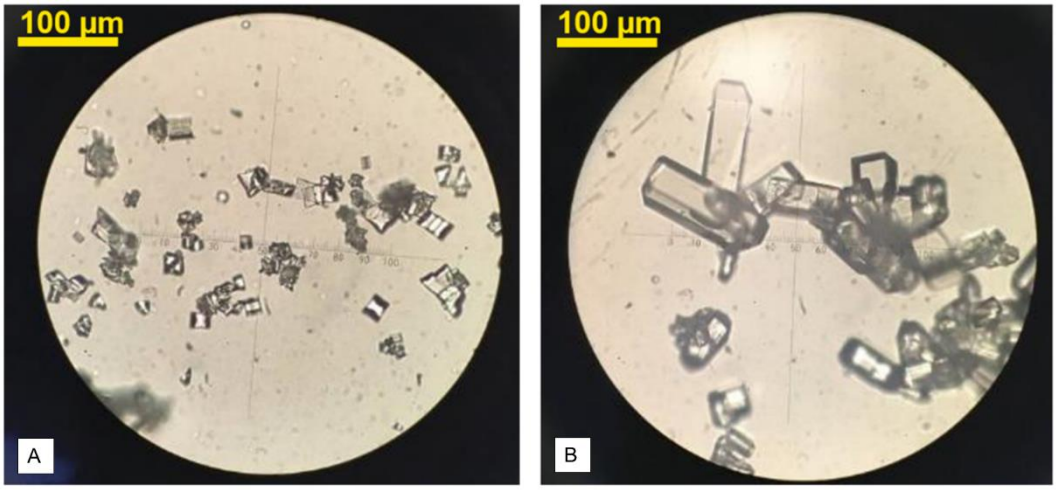


Figure 28 : *Image optique des barytines synthétisées A/ par le protocole de durée courte, B/ par le protocole long.*

L'activité des barytines précipitées mesurée par spectrométrie γ est égale à 1,1 x 10^4 Bq/g.

Les barytines ont été montées en lames minces et observées au microscope optique (Olympus BX51) puis au BeaQuant© pendant 18 h (64555 s). Les observations sur les deux lames minces réalisées sont visibles en Figure 29. Des agrandissements de ces observations sont présentés Figure 30.

Une bonne correspondance entre la présence de barytines en surface de la lame mince et un signal α, est observée confirmant l'utilisation pertinente de l'autoradiographie α pour localiser les radiobarytines. La superposition des images optique et d'autoradiographie permet de voir que de la radioactivité est localisée de manière homogène au sein des cristaux de barytine, que ce soit des contours des cristaux jusqu'à leur centre. Les images par autoradiographie ont été acquises quatre mois après la synthèse de ces barytines conservées à température ambiante, ce qui n'est pas suffisant pour la diffusion du ^{226}Ra dans les minéraux. La diffusion devient un phénomène significatif à partir de températures supérieures à $0{,}4 \times T_{fusion}$, avec T_{fusion} la température de fusion du matériau en question (Askeland and Wright, 2018). Pour

la barytine, on a $T_{fusion} = 1580\,°C$. Le ^{226}Ra est donc bien intégré dans l'ensemble de la matrice de la barytine au cours de la précipitation selon un mécanisme de coprécipitation.

Le coefficient de partage calculé pour cette expérience de coprécipitation est égal à $D_{dopage_coprécipitation}$ = 0,14 ± 0,04, valeur dans la fourchette basse des valeurs de coefficient de partage reportées dans la littérature mais assez faible pour de la coprécipitation.

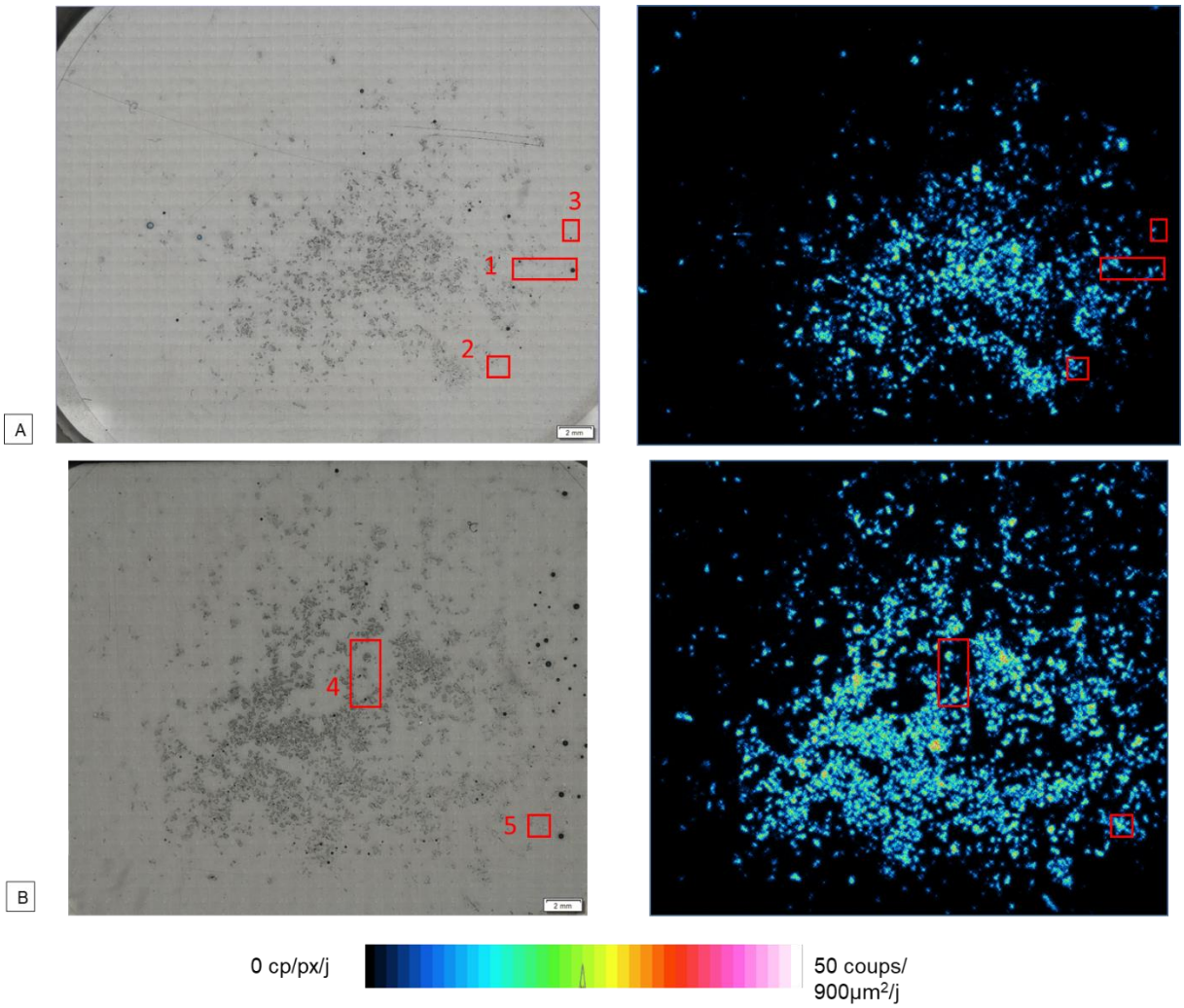


Figure 29 : *Image optique en lumière réfléchie et par cartographie alpha de lames minces de barytines coprécipitées avec du ^{226}Ra par le protocole long. Deux lames minces ont été confectionnées et correspondent aux images A/ et B/.*

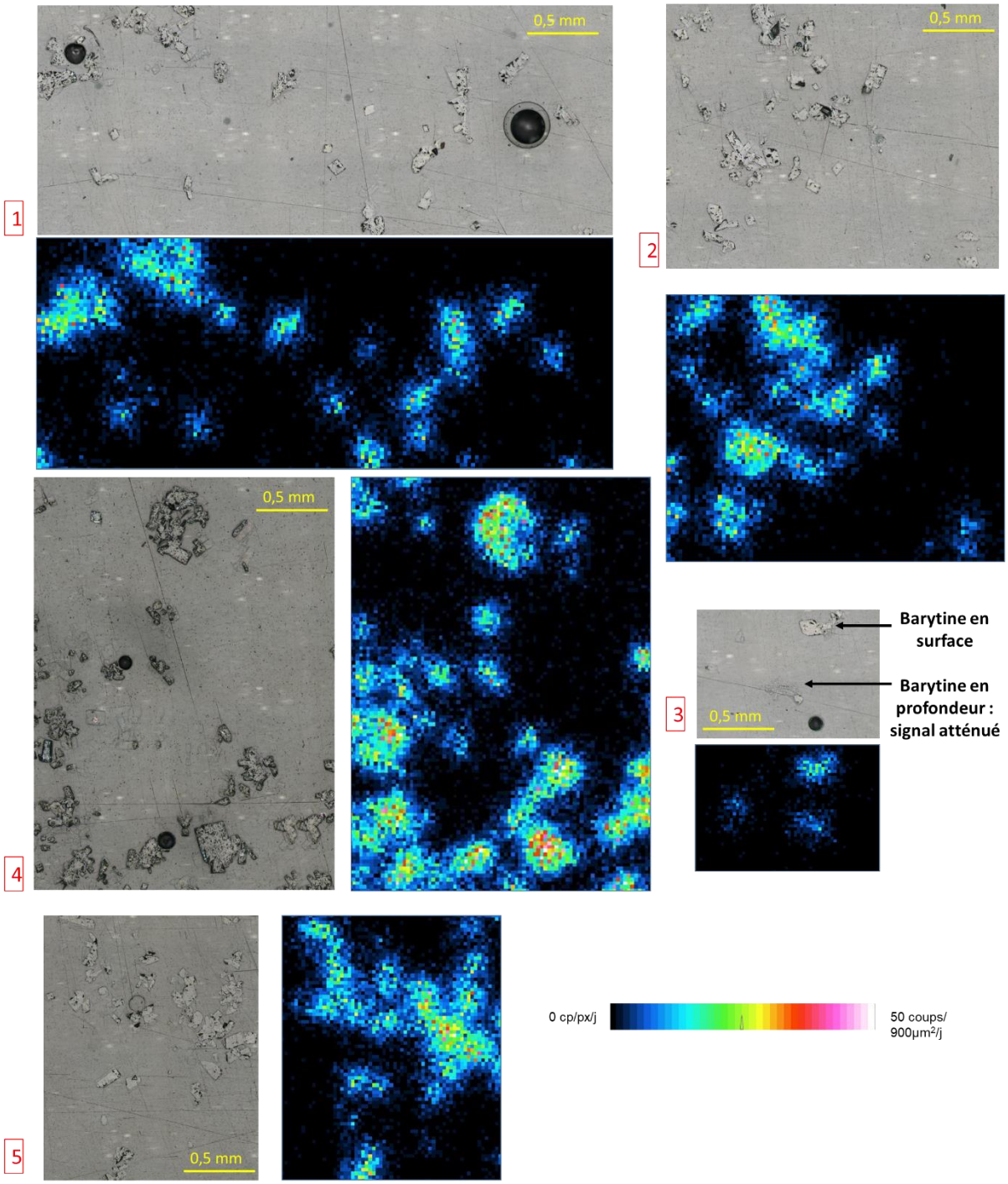


Figure 30 : *Images optiques en lumière réfléchie et par cartographie alpha de zones des lame mince de barytines coprécipitées avec du ^{226}Ra par le protocole long. La taille de pixel pour les cartographies alpha est de 30 µm. Les numéros des agrandissements se rapportent aux zones indiquées sur la Figure 29.*

Les images de microscopie optique ont été traitées avec le logiciel ImageJ pour extraire les surfaces apparentes de barytines. Le traitement consiste en une augmentation des contrastes, un seuillage par pixel puis une dilatation/érosion. Le résultat est visible en Figure 31.

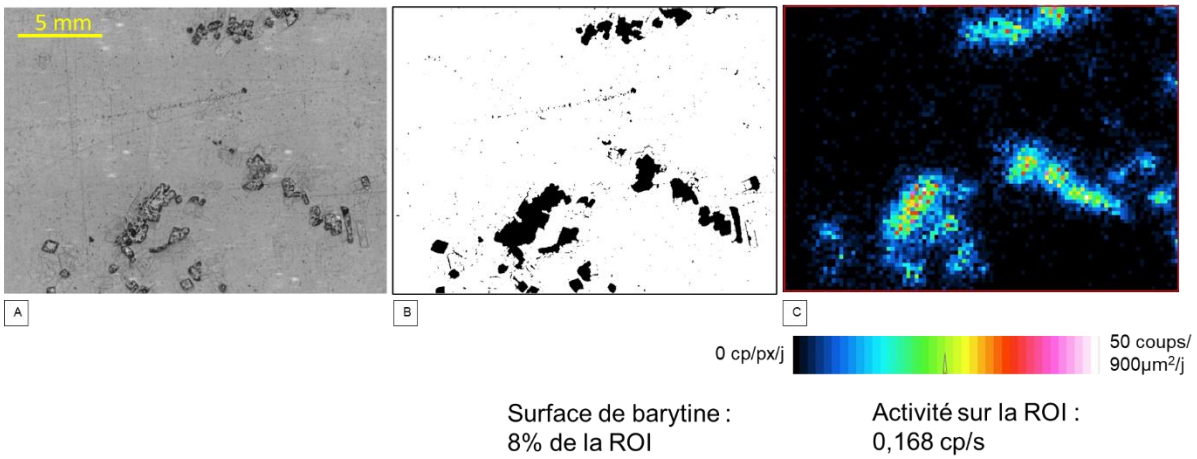


Figure 31 : *Zoom sur une partie de la lame mince de barytines coprécipitées en présence de ^{226}Ra A/ par imagerie optique en lumière réfléchie, B/ résultat du traitement de cette image pour isoler les surfaces de barytines, C/ cartographie alpha correspondante et activité de la zone.*

L'activité de la zone considérée peut être extraite de la cartographie α en découpant la zone correspondante avec le logiciel BeaMage©. En considérant cette surface émettrice, et une profondeur d'émissions α de 30 µm, il est possible de calculer une activité massique des barytines de 1,2±0,4x10^4 Bq/g (le calcul de l'épaisseur d'émission et la prise en compte de la décroissance du signal est détaillée en partie 5). Cette approche permet ainsi de remonter à l'activité massique du ^{226}Ra dans le solide, mesurée par spectrométrie gamma uniquement par l'étude des images optique et des cartographies alpha, mais en ayant en plus des indications sur la répartition de l'activité dans les cristaux.

4.2.2 Dopage de barytines par recristallisation

Afin d'obtenir des barytines ayant incorporé du ^{226}Ra par recristallisation, deux barytines naturelles non radioactives ont été choisies :

1/ Une barytine provenant de la mine de Chaillac (Centre-Val de Loire, France), provenant de la Collection de Minéraux de Sorbonne Université.

La mine de Chaillac a été exploitée de1966 à 1998 pour la fluorine et de 1975 à 2006 pour la barytine, pour une production totale de 800 000 t de minerai de fluorine et 2,7 Mt de minerai de barytine. Il s'agit d'un système filonien formé par la circulation de fluides hydrothermaux riches en Ba, F et Fe il y a 200 millions d'années (Sizaret, 2002). La formation date d'il y a plus de dix périodes des demi-vies du ^{226}Ra (1600 ans), tout ^{226}Ra potentiellement intégré dans les barytines lors de leur formation est donc désintégré. L'échantillon est constitué de quelques cristaux pluri-millimétriques opaques d'un blanc légèrement bleuté.

2/ Une barytine qui a été prélevée dans les déblais extérieurs des mines de Lantigné (Auvergne-Rhône-Alpes, France).

Les filons de barytine et de fluorine de la commune de Lantigné ont été exploités de 1927 à 1961, pour une production totale d'environ 50 000 t de minerai de fluorine et 25 000 t de minerai de barytine. Il s'agit d'un gisement de type filonien hydrothermal, formé il y a environ 200 millions d'années par le même processus que celui de Chaillac (Gastineau *et al*., 1999). L'échantillon est constitué d'un assemblage pluri-centimétrique de cristaux lamellaires blanc mat.

Ces deux barytines ont été caractérisées par DRX, les diffractogrammes étant présentés en annexe IV-2. Leur activité initiale a été mesurée par spectromètrie γ et est nulle.

Le protocole de recristallisation a été adapté de Billon *et al*. (2020). L'activité en ^{226}Ra ajoutée a été choisie comme supérieure à celle de Billon *et al*. (2020) (qui avait choisi 7,6x10^4 et

7,6x10^5 Bq/L) car le coefficient de partage de la barytine ($D_{barytine\text{-}Ra}$ = 0,3-1,8) est inférieur à celui de la célestine ($D_{celestine\text{-}Ra}$ = 105) (Lestini *et al.*, 2019).

Les barytines sont concassées dans un mortier d'agate, puis tamisées à 300 µm afin de s'assurer que les cristaux dopés soient assez grands pour être observés par autoradiographie alpha. Deux batchs de 0,2 g de cristaux de chaque barytine sont mis à l'équilibre dans 5 mL d'eau déionisée (18,2 MΩ.cm) pendant une semaine puis dopés par une solution de ^{226}Ra. Deux concentrations sont appliquées : 7,2x10^5 Bq/L pour le dopage faible et 2,6x10^6 Bq/L pour le dopage fort. Les différentes étapes de préparation de cette barytine sont illustrées en Figure 32. Les flacons sont ensuite mis sous agitation multidirectionnelle au Turbula le temps de dopage.

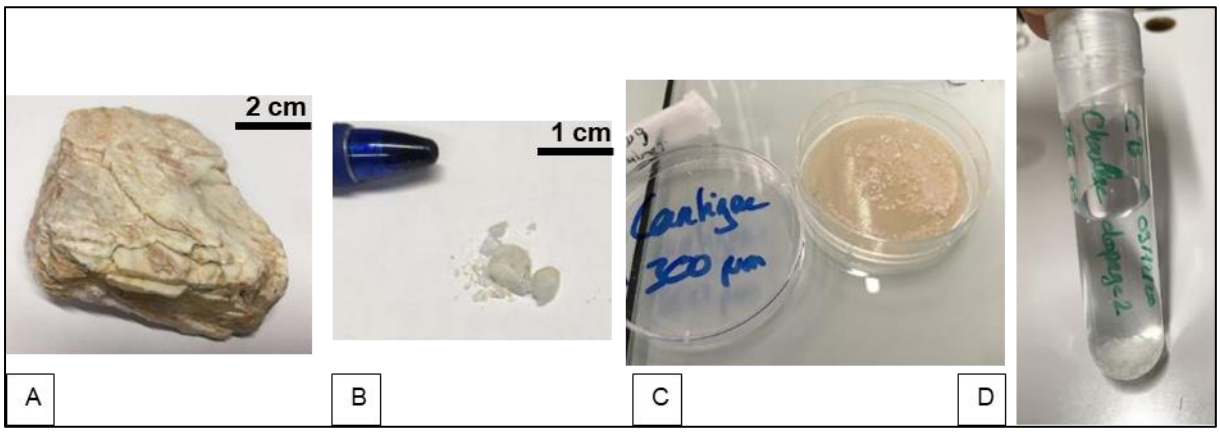


Figure 32 : *Barytines de Lantigné (A) et de Chaillac (B) avant broyage, après tamisage (C) et en réaction avec la solution de dopage (D).*

Des mesures par spectrométrie γ du solide et de la solution à intervalles réguliers permettent de suivre la croissance de l'activité du solide. La Figure 33 représente ainsi l'activité en ^{226}Ra en solution et dans le solide au cours du dopage.

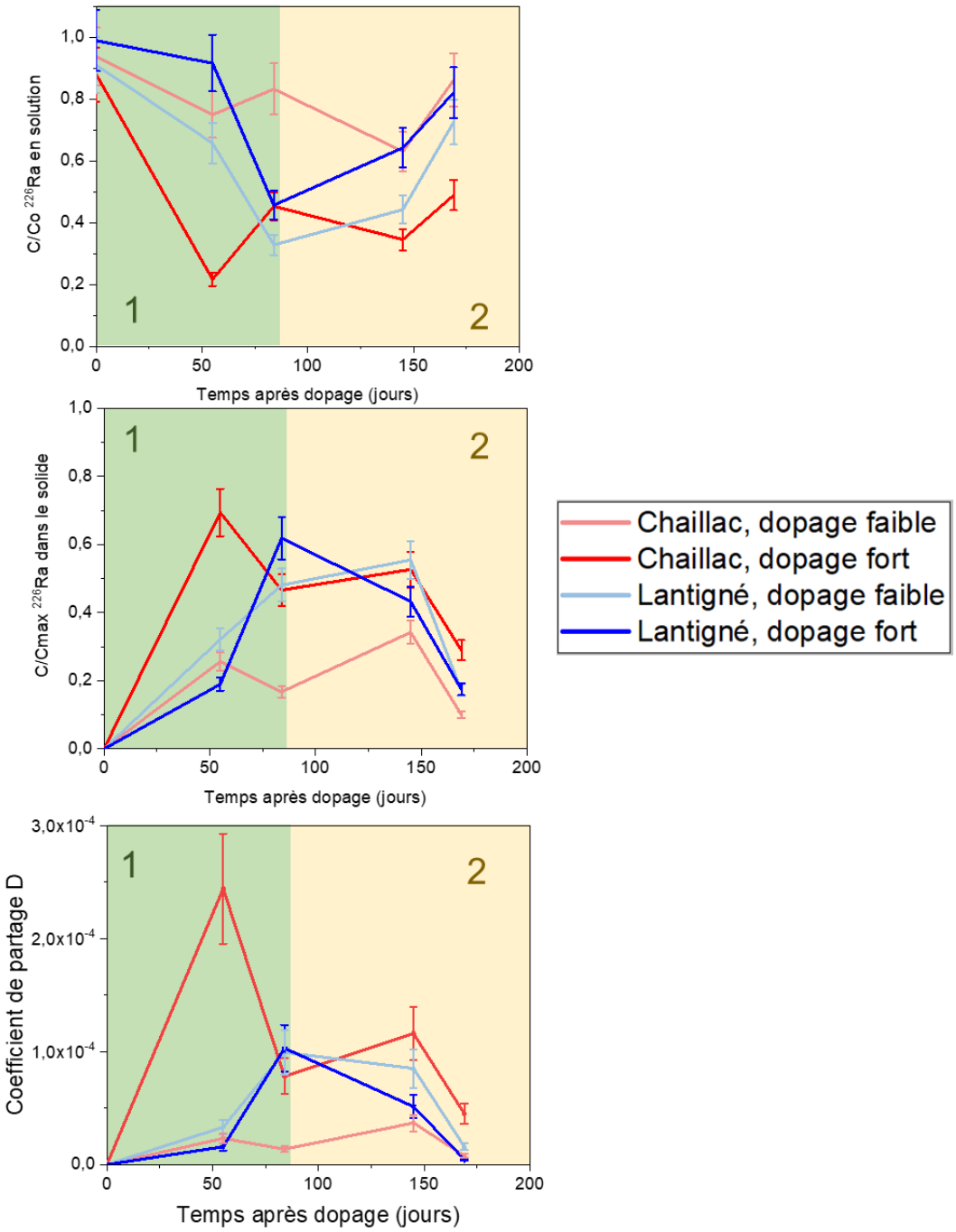


Figure 33 : *Suivi de l'activité en ^{226}Ra dans la solution et dans le solide au cours du dopage de barytines naturelles par recristallisation, et suivi du coefficient de partage D. L'activité en solution est exprimée en % de l'activité initiale de la solution, l'activité du solide en % de l'activité totale du dopage. Les étapes 1 (en vert) et 2 (en jaune) illustrent la dynamique de l'enrichissement : 1/ une étape de diminution rapide et de la concentration en solution et 2/ une remontée vers l'équilibre.*

L'activité finale des barytines est de l'ordre de 10^3 Bq/g pour les barytines ayant subi le dopage faible et de 10^4 Bq/g pour les barytines ayant subi le dopage fort. Il y a bien eu enrichissement de la phase solide en ^{226}Ra. Cet enrichissement n'est pas linéaire, il suit une dynamique soulignée par Weber (2017) : une première étape de diminution rapide de la concentration en solution puis une remontée vers un plateau correspondant à l'équilibre thermodynamique. L'équilibre n'a pas encore été atteint après 170 jours. Lors des expériences de Brandt *et al*. (2015), la concentration en solution atteint un plateau au bout d'environ 700 jours. Il est à noter également que la solution, qui était séparée de la phase solide par pipette capillaire par

choix expérimental pour les mesures par spectrométrie γ, était trouble et blanchâtre, ce qui indique une probable présence de colloïdes de barytine ou d'une néoformation de petits cristaux de barytine radifère. Le choix d'une centrifugation des solutions n'a pas été adopté afin de minimiser la perte de matière tout au long du suivi de l'expérience de dopage. Malgré l'utilisation de barytines différentes et de deux concentrations, le coefficient de partage D reste similaire dans ces quatre cas car il est spécifique à la barytine en recristallisation. Le coefficient de partage D évolue entre $2x10^{-5}$ et $2x10^{-4}$, ce qui est une valeur très faible. Le coefficient de partage attendu pour la barytine en recristallisation est de 1,0±0,6, valeur basse compte-tenu de la possible présence de Sr dans ces barytines naturelles qui augmenterait le coefficient de partage (Vinograd et al., 2013). La faible valeur du coefficient de partage observée indique bien que l'équilibre de la solution solide n'est pas encore atteint à l'échelle de la durée des expériences et peut également être expliquée par la turbidité de la solution qui contiendrait une fraction de barytine. La dynamique plus rapide d'intégration du ^{226}Ra dans la barytine de Chaillac, dopage fort, peut venir des cristaux qui ont été utilisés pour ce dopage et qui apparaissaient, après dopage, plus fracturés que pour les autres batchs. L'augmentation de la surface de contact avec la solution par les fractures accélère l'intégration du ^{226}Ra dans la barytine.

Après 170 jours, la solution est prélevée par pipette pasteur capillaire et le solide laissé sécher pendant 5 jours. Les barytines sont montées en lames minces et observées au microscope optique et par autoradiographie α pendant 23 h (81893 s). Ces observations sont visibles en Figure 34.

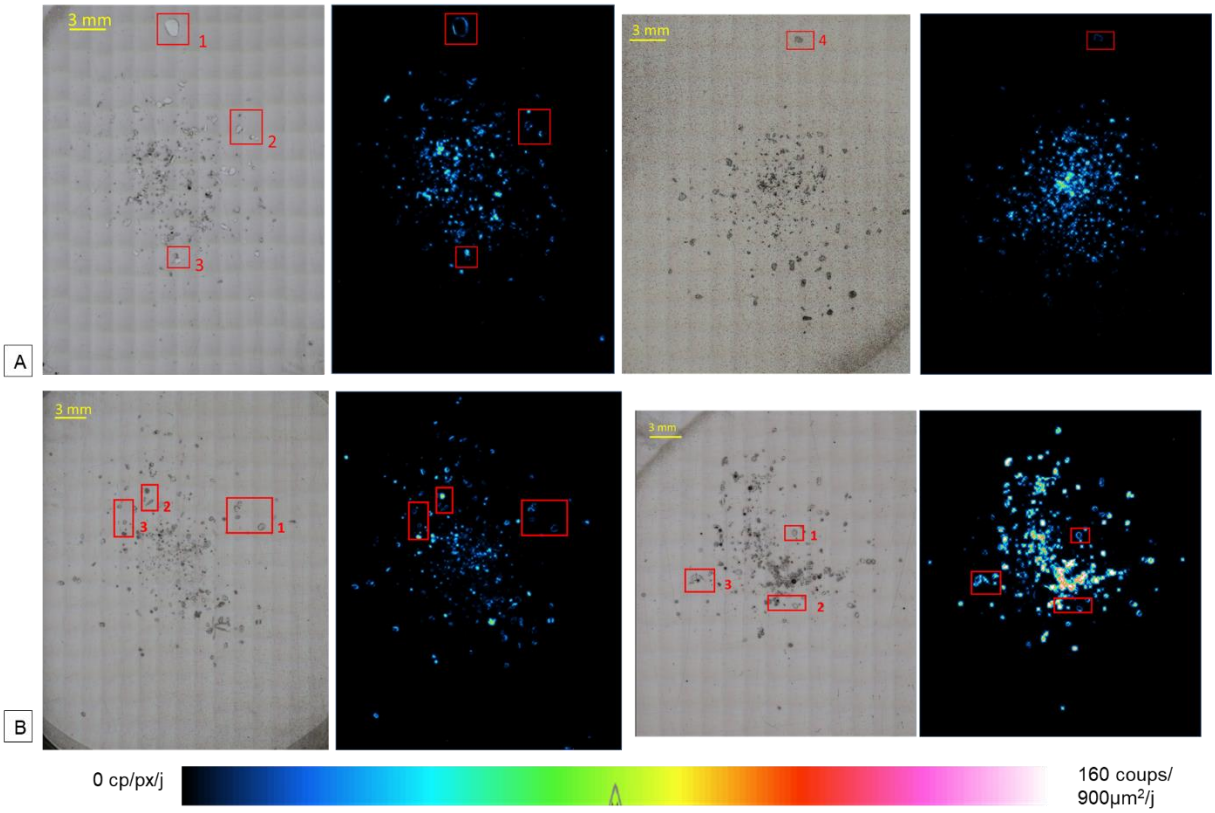


Figure 34 *: Image optique en lumière réfléchie et par cartographie αdes lames minces de barytines naturelles recristallisées en présence de ^{226}Ra. A/ Barytine de Chaillac, B/ barytine de Lantigné. A gauche le dopage faible et à droite le dopage fort. Le pixel de l'image par autoradiographie α est ici fixé à 30 µm.*

Une bonne correspondance entre la présence de barytines dopées en surface de la lame mince et un signal α est visible, et ce, en accord avec le niveau de dopage. Des agrandissements de ces observations sont présentés Figure 35, Figure 37 et Figure 38.

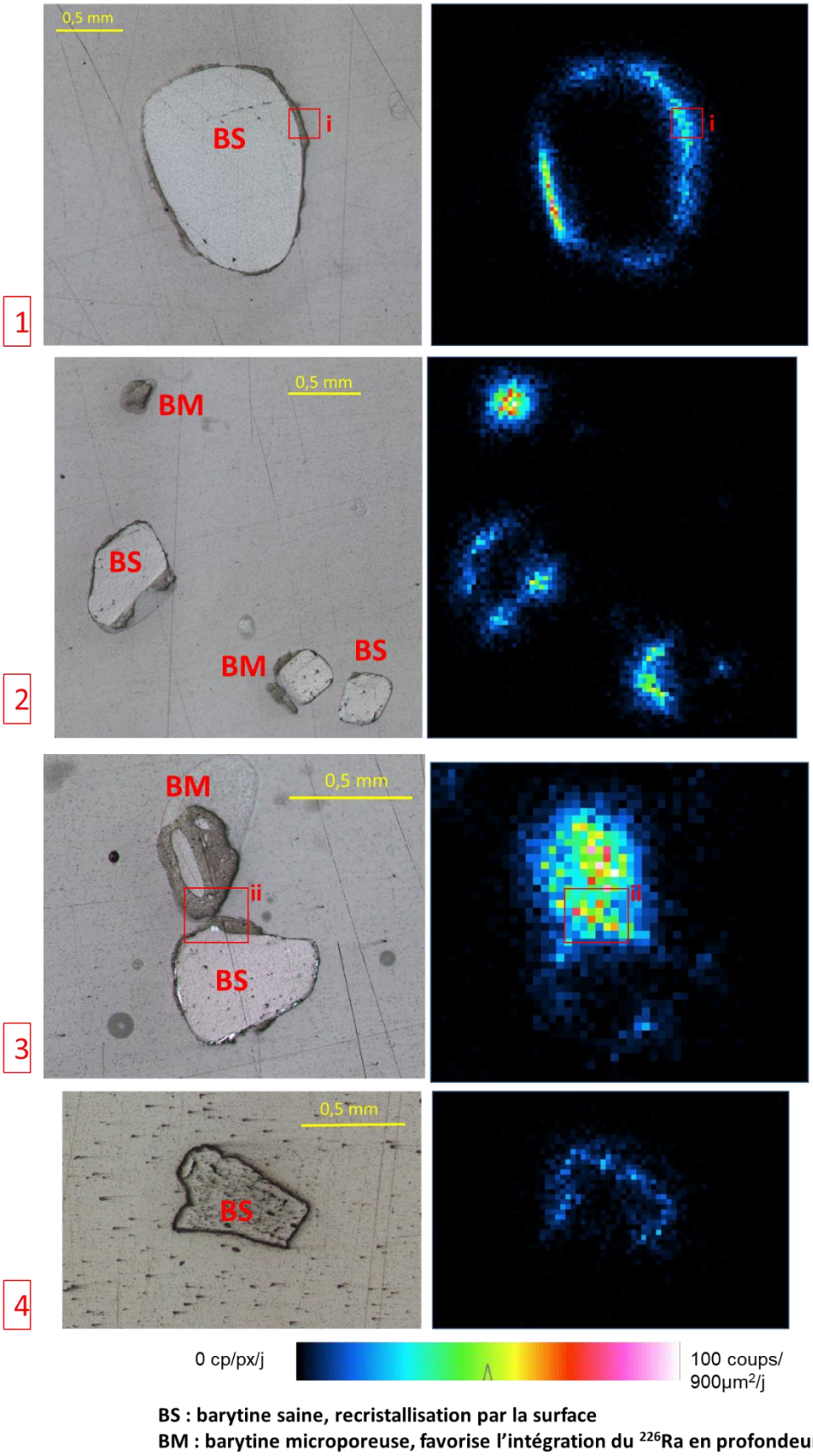


Figure 35 : *Images optiques en lumière réfléchie et cartographies α de zones sélectionnées des lames minces de barytine de Chaillac recristallisée en présence de ^{226}Ra. Les numéros des images se rapportent aux zones indiquées sur la Figure 34. La taille de pixel de la cartographie α est de 30 µm. Les zones délimitées en rouge ont été imagées par MEB en Figure 36.*

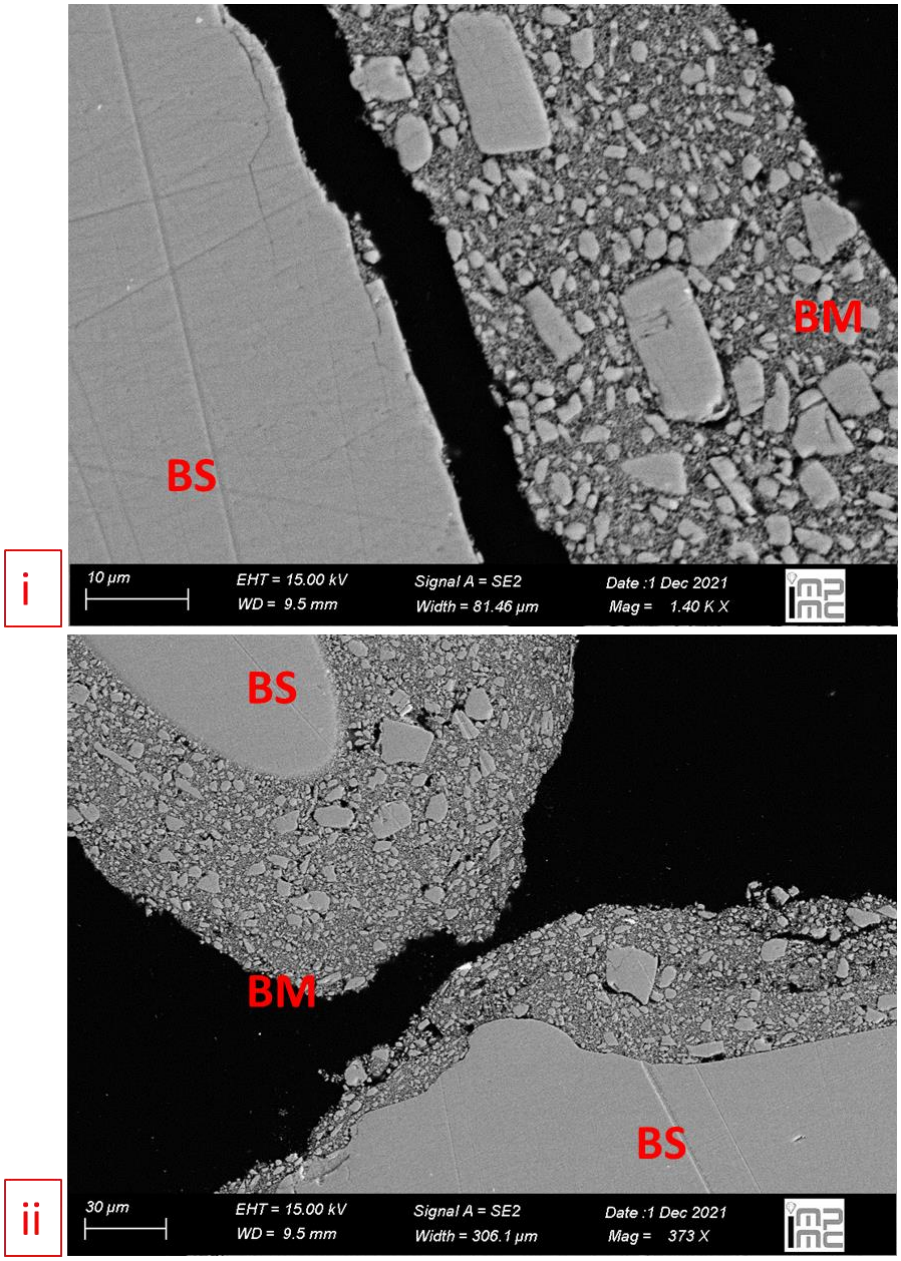


Figure 36 : *Images MEB en électrons secondaires de zones sélectionnées des lames minces de barytine de Chaillac recristallisée en présence de ^{226}Ra pour le dopage faible. Les numéros des images se rapportent aux zones indiquées sur la Figure 35.*

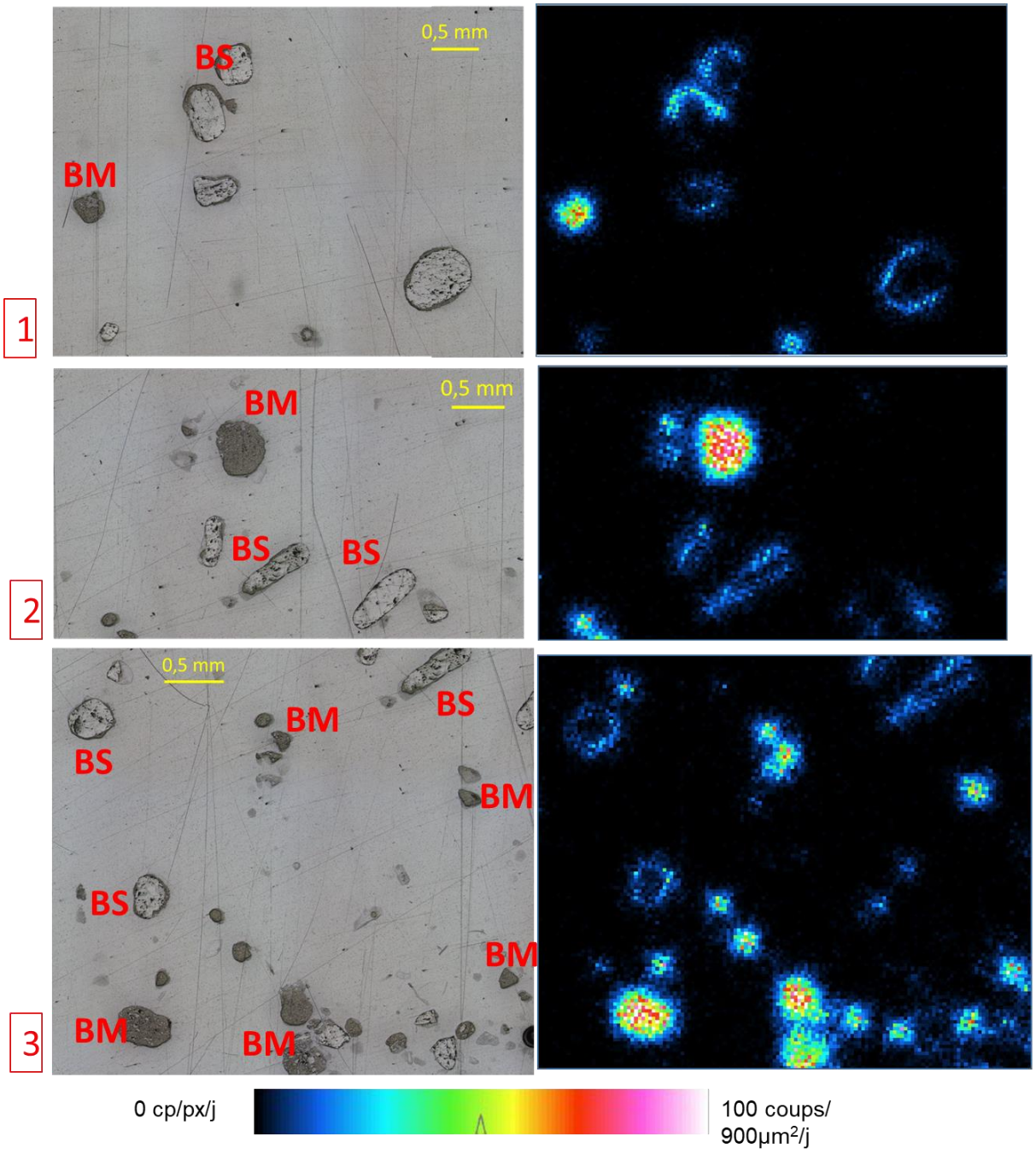


Figure 37 : *Images optiques en lumière réfléchie et cartographies α de zones sélectionnées des lames minces de barytine de Lantigné recristallisée en présence de ^{226}Ra pour le dopage faible. Les numéros des images se rapportent aux zones indiquées sur la Figure 34. La taille de pixel de la cartographie α est de 30 µm.*

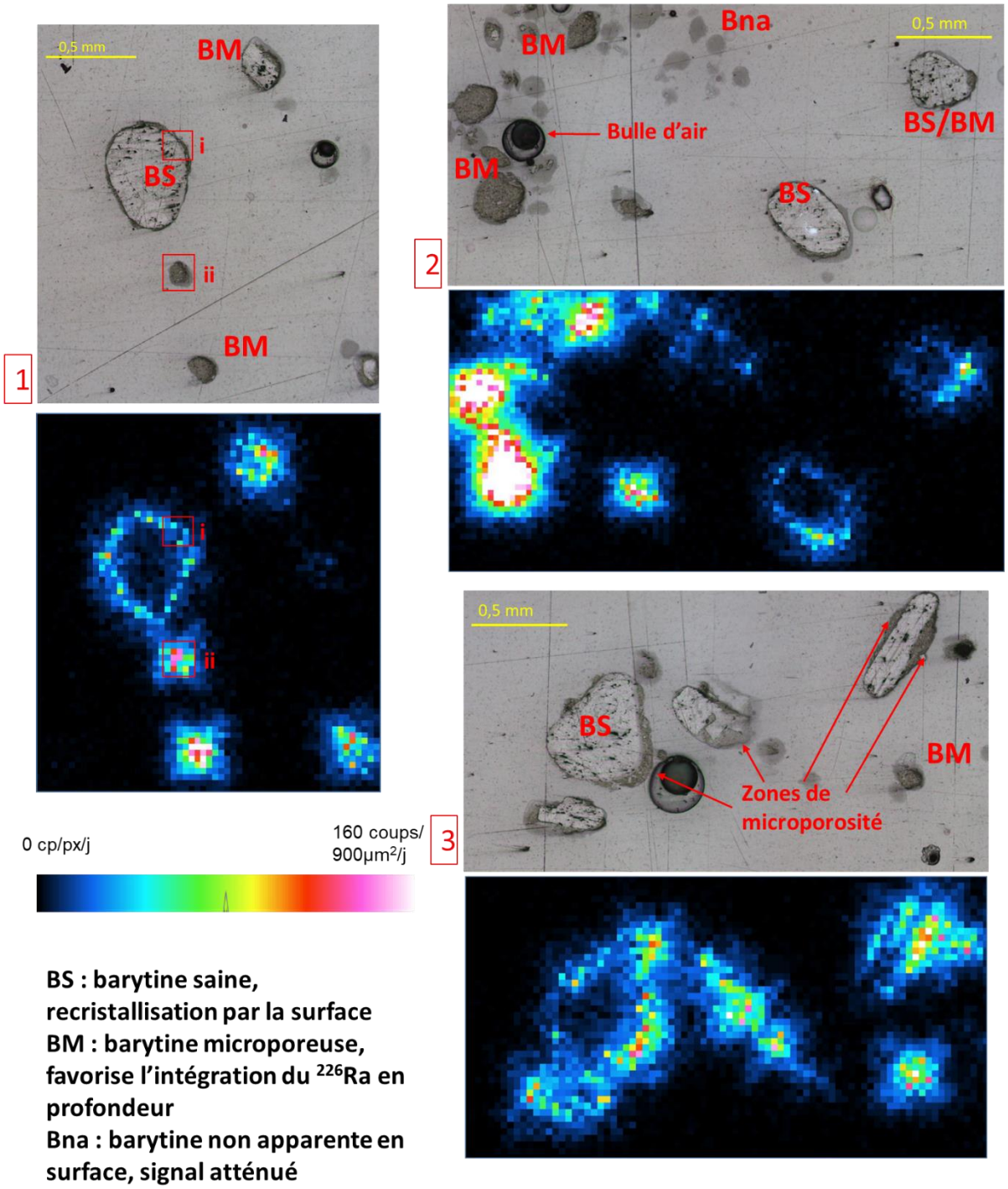


Figure 38 : *Images optiques en lumière réfléchie et cartographies α de zones sélectionnées des lames minces de barytine de Lantigné recristallisée en présence de ^{226}Ra pour le dopage fort. Les numéros des images se rapportent aux zones indiquées sur la Figure 34. La taille de pixel de la cartographie α est de 30 µm. Les zones délimitées en rouge ont été imagées par MEB en Figure 39.*

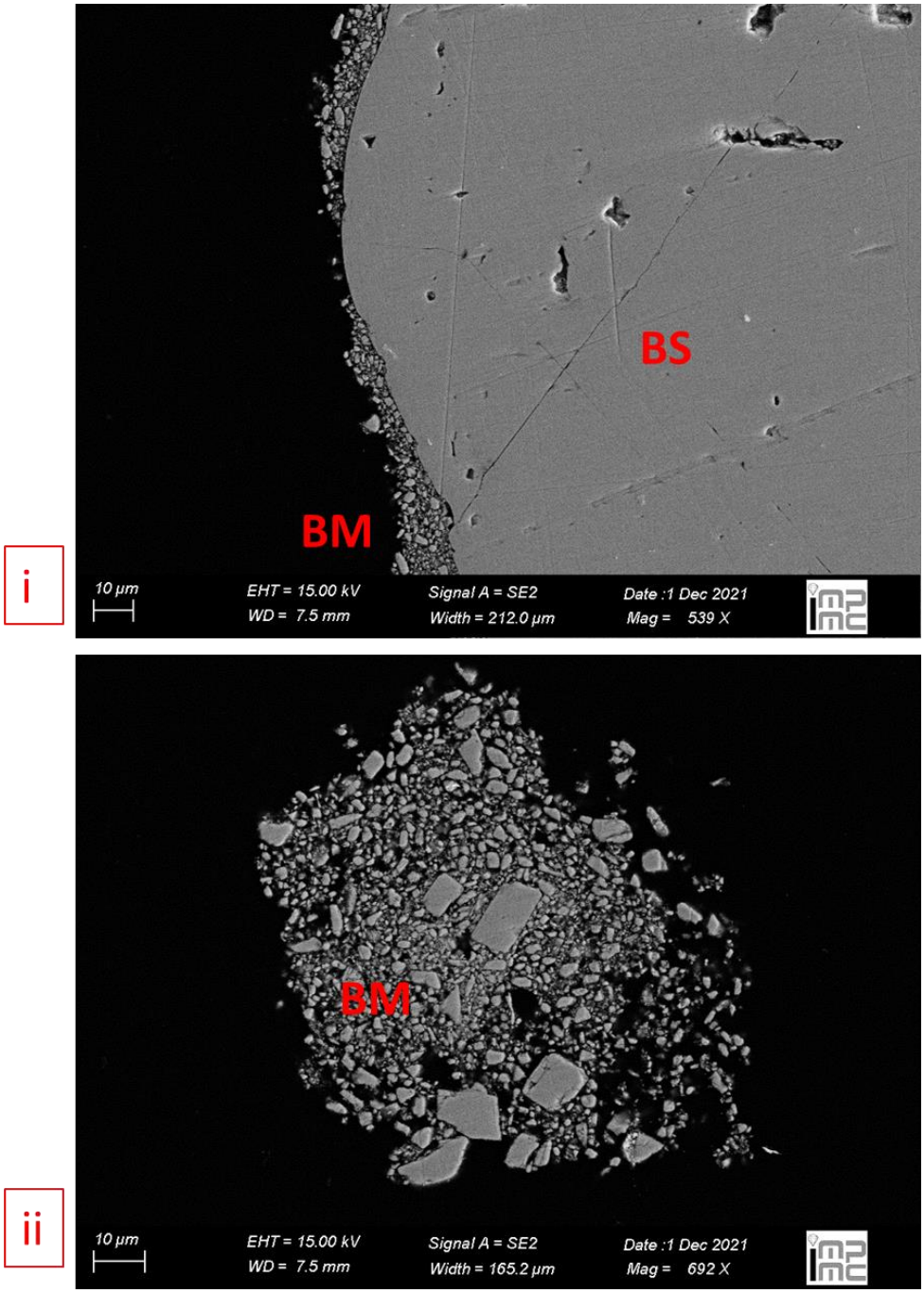


Figure 39 : *Images MEB en électrons secondaires de zones sélectionnées des lames minces de barytine de Lantigné recristallisée en présence de ^{226}Ra pour le dopage fort. Les numéros des images se rapportent aux zones indiquées sur la Figure 38.*

La microscopie optique révèle que la barytine se présente sous deux formes : une forme « saine », automorphe, correspondant à la couleur blanche, translucide et une forme grise, probablement due une forme microporeuse qui reste à confirmer. La superposition des images optique et autoradiographique permet de constater qu'à l'échelle des grains de barytine, la radioactivité se distribue selon deux modes distincts :

- sur le rebord complet ou partiel des cristaux de barytine, correspondant principalement aux zones microporeuses ;
- à l'intérieur des barytines uniquement lorsque les cristaux sont microporeux.

Des observations par MEB ont été réalisées afin de confirmer la morphologie des zones de microporosité repérées sur les barytines dopées par recristallisation. Les barytines après

broyage et avant mise en solution sont anguleuses (cf annexe IV-3). Les barytines après dopages sont des cristaux >300 µm aux bords arrondis, polis, entourés d'une couronne de fragments de très faible dimension (<1 µm à 10 µm) agrégés entre eux dans une matrice fine microporeuse de barytine (Figure 36 et Figure 39 i). Ces petits cristaux peuvent également former des amas microporeux (Figure 39 ii). Les cristaux de barytine ayant été tamisés à 300 µm avant leur mise en solution de dopage, les micro-fragments observés proviennent de l'endommagement mécanique causé par l'agitation des barytines pendant les 170 jours d'agitation multidirectionnelle. Ils correspondent aux bords polis des cristaux de barytine choqués entre eux et éventuellement du délitement des cristaux initialement fracturés (cf annexe). L'hypothèse d'une dissolution puis recristallisation partielle des minéraux originaux est également possible mais moins probable en raison de la diversité en taille de ces micro-fragments observés sur la Figure 39. La comparaison des images Figure 35 et Figure 36 et des Figure 38 et Figure 39 permet d'observer que l'activité en ^{226}Ra se concentre dans les zones d'accumulation de ces cristaux secondaires. La présence de ces cristaux de faible dimension multiplie la surface disponible et créé de la microporosité.

L'enrichissement en ^{226}Ra des barytines durant ces expérimentations s'est donc fait principalement par recristallisation, le ^{226}Ra s'incorporant dans les microcristaux de barytine à partir des surfaces en contact avec la solution : la microporosité augmente la surface disponible permettant l'incorporation plus rapide du ^{226}Ra.

De la même façon que pour les barytines coprécipitées, les surfaces apparentes des cristaux de barytine ont été extraites des images optiques et l'activité de ces barytines a été calculée à partir de la cartographie α : 7±3 x10^3 Bq/g pour la barytine de Chaillac, dopage faible ; 1±2 x 10^4 Bq/g pour la barytine de Chaillac, dopage fort ; 1,4±0,6 x 10^4 Bq/g pour la barytine de Lantigné, dopage faible ; et 8±7 x 10^4 Bq/g pour la barytine de Lantigné, dopage fort.

Les activités massiques déterminées sont du même ordre de grandeur, mais légèrement supérieures à celles obtenues par spectrométrie gamma. Cette différence est interprétée par la différence de volume élémentaire considéré pour la mesure d'activité. Ainsi, la mesure par spectrométrie gamma concerne la totalité de l'échantillon alors que les valeurs obtenues par autoradiographie alpha sont dépendantes de la sélection des zones d'étude pour le traitement d'image, qui sont de façon subjective plus actives.

4.2.3 Radiobarytines naturelles

Les radiobarytines naturelles peuvent être considérées en première approximation comme des solutions solides non idéales, résultant de la coexistence des mécanismes de coprécipitation et de recristallisation en fonction des conditions de formation. Deux barytines naturelles, visibles en Figure 40, ont été étudiées pour leur radioactivité naturelle :

1/ Une barytine provenant de la mine du Maine-Reclesne (Bourgogne-Franche-Comté, France), provenant de la Collection de Minéraux de Sorbonne Université.

La mine du Maine a été exploitée pour la fluorine de 1962 à 1983 avec la production de 500 000 t de fluorine. Le gisement est constitué de filons dans un encaissant volcano-sédimentaire. Les filons sont remplis de fluorine sur laquelle est venue cristalliser la barytine. Pendant l'exploitation de la mine, une source thermale d'un débit de 40 m^3/h était encore en activité. L'eau est décrite comme « *limpide et sort à une température de 35°C avec une légère odeur sulfureuse, elle est riche en chlore, sodium et fluor (4,93 mg/L)* » (Chermette, 1982). Ces indications permettent de considérer la barytine étudiée d'origine hydrothermale toujours en contact de fluides lors du prélèvement de l'échantillon, ces conditions étant donc valables pour considérer l'équilibre de la couche externe des minéraux.

Deux cristaux centimétriques d'un jaune tirant sur le vert à l'aspect translucide sont étudiés. L'activité des deux cristaux obtenus, mesurée par spectrométrie gamma, est de 2,0±0,6 Bq/g pour le cristal A et 5,7±1,0 Bq/g pour le cristal B.

2/ Une barytine provenant de la localité de Lahošť (Ústí nad Labem, République Tchèque), qui a été gracieusement fournie par MM. Řanda et Mizera de l'Institut de Physique Nucléaire de Prague.

La carrière de Lahošť a été exploitée pour la quartzite formée il y a environ 500 Ma mais l'activité hydrothermale à basse température ayant eu lieu au Cénozoïque a permis le dépôt de barytine radifère. L'échantillon étudié est constitué de nombreux cristaux pluri-millimétriques jaune-marron encaissés dans une gangue couleur sable. L'activité massique mesurée par spectromètre gamma sur des cristaux de l'échantillon brut est de 2,8±0,8 Bq/g en accord avec les valeurs reportées par (Ulrych *et al*., 2007) (1,5-8 Bq/g).

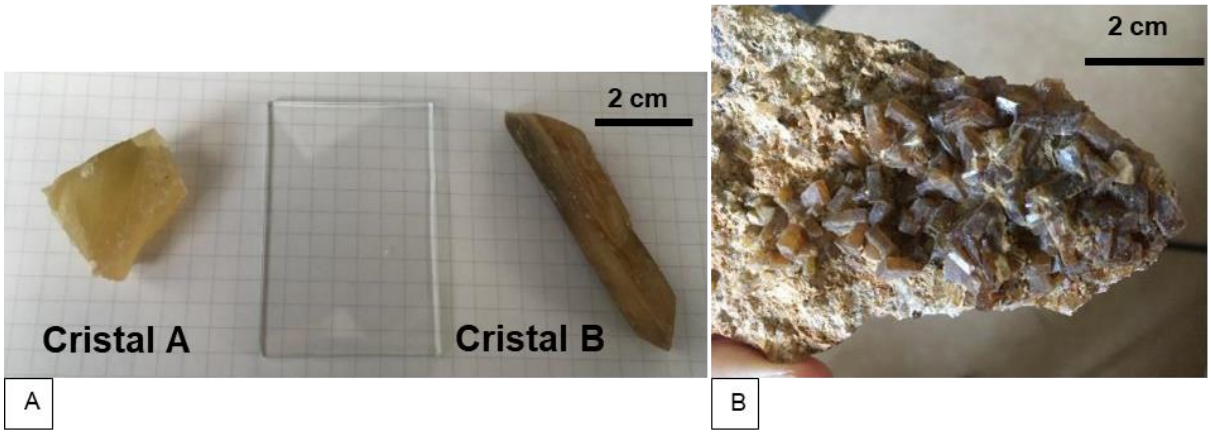


Figure 40 *: Barytines naturellement radioactives issues A/ de la mine du Maine-Reclesne et B/ du site de Lahošť.*

La mesure sur les échantillons naturels nécessite de considérer un bruit de fond assez important par rapport au signal alpha. En effet, la source principale de bruit de fond par les analyses utilisant l'appareil BeaQuant© est considérée comme étant le flux cosmique de muons provoquant l'ionisation du gaz et de la grille de détection. Le flux de muons en surface aux niveau du laboratoire de mesure (IC2MP, Université de Poitiers) est d'environ 1,6-1,9x10^{-2} s^{-1}.cm^{-2} (Allkofer *et al.*, 1971, 1970 ; Greisen, 1942 ; Grieder, 2001). Le bruit de fond déterminé pendant les mesures BeaQuant© réalisées dans le cadre de cette thèse est d'environ 2x10^{-3} cp.s^{-1}.cm^{-2} (entre 2x10^{-4} et 4x10^{-3} cp.s^{-1}.cm^{-2}). Il est alors possible de considérer un bruit de fond captant environ 10% du flux de muons.

Les échantillons naturels de barytine du Maine-Reclesnes présentent une activité massique comprise entre 1,8 et 5,6 Bq/g. Le signal alpha de l'autoradiographie peut être considéré en première approximation comme intégrant les particules alpha émises sur une épaisseur de 30 µm du matériau sondé avec une décroissance linéaire et avec une efficacité du détecteur de ¼ (ces considérations sont détaillées en partie 5). Le nombre d'émissions alpha arrivant au détecteur est donc de 3,0-9,4x10^{-3} cp.s^{-1}.cm^{-2}, ce qui correspond à 1,5 à 5 fois le bruit de fond. Un temps d'acquisition long est nécessaire afin de s'assurer d'avoir un signal exploitable et la contribution du bruit de fond sera à évaluer afin d'assurer un signal significatif.

Les deux ensembles de minéraux ont donc été mesurés pendant 7 jours (622353 s pour les barytines du Maine, 625469 s pour les barytines de Lahošť). Les lames minces de ces cristaux ont été confectionnées de façon à pouvoir observer plusieurs angles selon la croissance de la barytine comme indiqué sur les schémas en Figure 41.

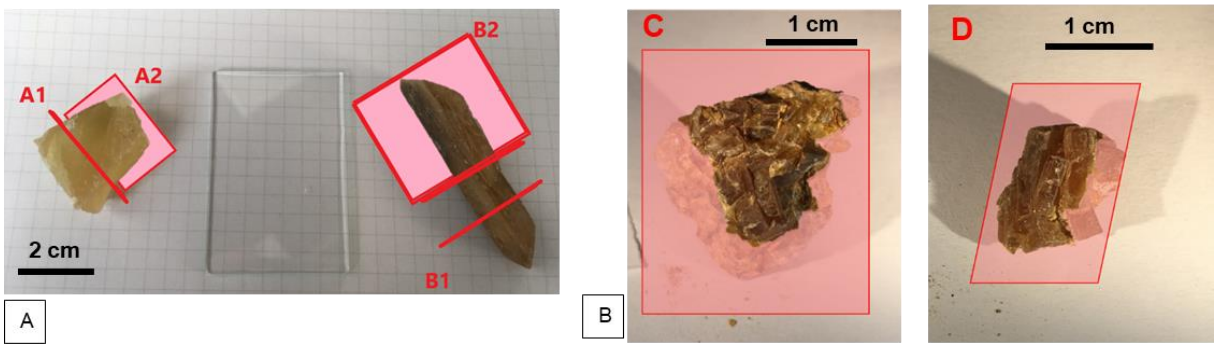


***Figure 41** : Schéma des découpes effectuées sur les cristaux de radiobarytine naturelle afin d'observer la répartition de la radioactivité selon plusieurs directions, A/ pour les cristaux de barytine du Maine, B/ pour les cristaux de barytine de Lahošť.*

Les résultats des observations par microscope optique et par autoradiographie α pour les lames minces de la barytine du Maine sont présentés en Figure 42 et Figure 43.

Pour toutes les découpes, un signal significatif distinctif du bruit de fond est observé. Les émissions alpha peuvent être recoupées avec la surface des cristaux de barytine : l'activité alpha est concentrée sur la surface externe des minéraux, en particulier sur des faces spécifiques. Plusieurs interprétations peuvent être tirées de ces observations :

- Pour la répartition du ^{226}Ra sur les surfaces :
    - La croissance des barytines par coprécipitation est extrêmement lente, le ^{226}Ra piégé au centre des cristaux s'est donc déjà désintégré en accord avec l'âge des minéralisations, supérieur aux dix demi-vies du ^{226}Ra, *e.g.* 16000 ans ;
    - L'enrichissement en ^{226}Ra se fait par recristallisation et est alimentée par les fluides en circulation toujours présents au moment du prélèvement *in situ*. Aucune figure de croissance cristalline correspondant à de la coprécipitation hétérogène n'a été observée sur les coupes de cristaux.
- Pour l'hétérogénéité de la répartition du ^{226}Ra sur les surfaces :
    - La découpe des barytines n'a pas réussi à conserver intacts tous les bords des cristaux ;
    - Le contact avec les fluides hydrothermaux enrichis en ^{226}Ra était hétérogène.

Les résultats des observations par microscope optique et par autoradiographie alpha pour les lames minces de la barytine de Lahošť sont présentés Figure 44. Quatre cristaux ou ensembles de cristaux ont été étudiés, le signal ne se détachait du bruit de fond que pour 2 cristaux, nommés C et D sur la Figure 41.

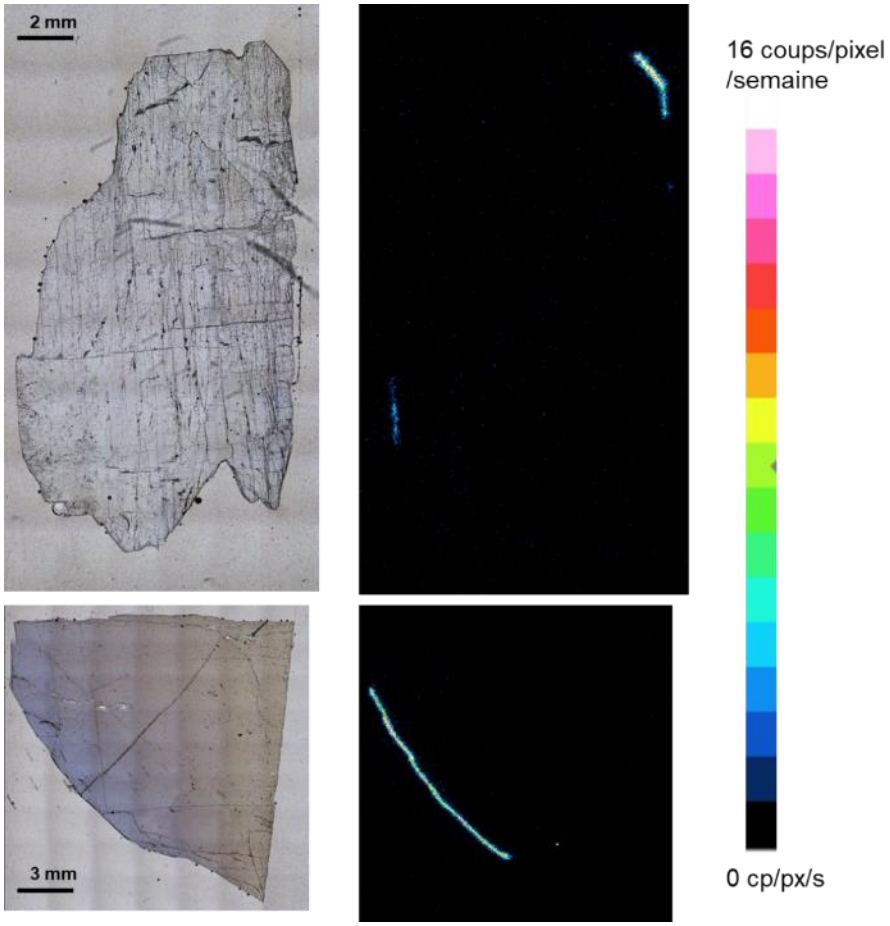


Figure 42 : *Images optique en lumière réfléchie et cartographies α des coupes du cristal A de la barytine du Maine.*

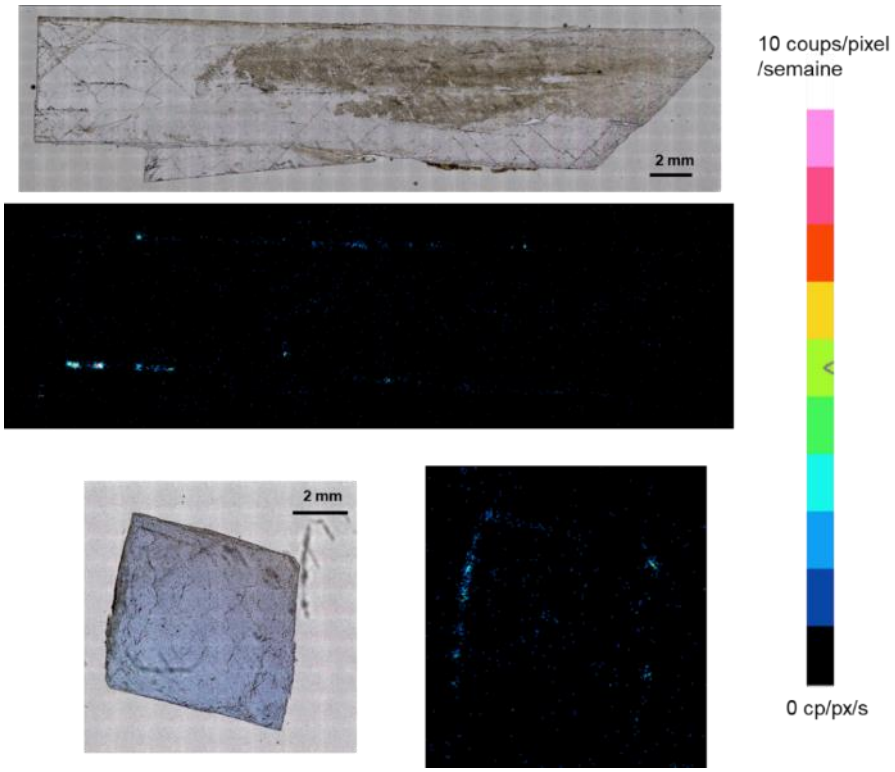


Figure 43 : *Images optique en lumière réfléchie et cartographies α des coupes du cristal B de la barytine du Maine.*

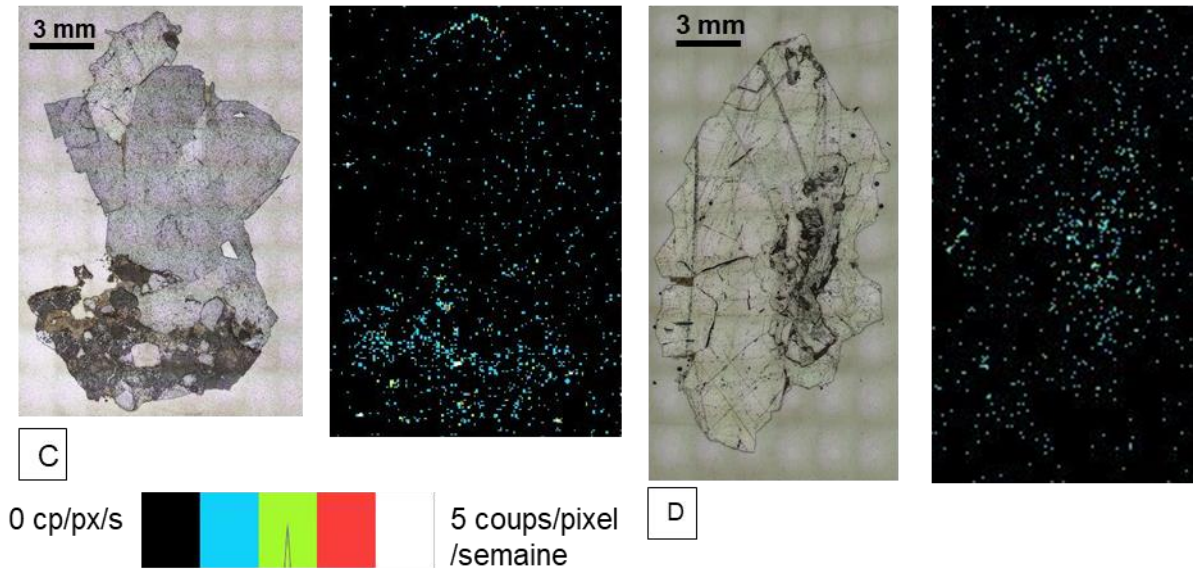


Figure 44 : *Images optique en lumière réfléchie et cartographies α des coupes de cristaux de la barytine de Lahošť. Les pixels de l'autoradiographie alpha sont ici fixés à 100 µm afin d'avoir un signal suffisant qui se détache du bruit de fond.*

Le signal émis par ces barytines est très faible et difficilement distinguable du bruit de fond. Un signal provenant plutôt des zones de fracture des cristaux et sur leur contour est toutefois distinguable. Ces observations indiquent que cette solution solide se rapproche de la recristallisation, en cohérence avec les conclusions des précédentes études relatives aux barytines issues du même gisement. (Randa *et al*., 2010) avaient observé la radioactivité proche de la surface des cristaux par autoradiographie solide (détenteur de traces, les différents types d'autoradiographies seront détailles en partie suivante).

De la même façon que pour les barytines précédentes, la surface apparente des barytines a été extraite avec le logiciel ImageJ et l'activité totale de la cartographie alpha a été calculée. L'activité massique totale des barytines a été calculée à 2±1 Bq/g et 0,3±0,3 Bq/g pour les barytines du Maine et 0,6±0,3 Bq/g pour les barytines de Lahošť. Ces valeurs sont cohérentes avec les activités massiques mesurées par spectrométrie γ (2,8±0,8 Bq/g). L'autoradiographie alpha permet d'accéder en plus à la répartition du ^{226}Ra au sein de ces cristaux, et ainsi de mieux contraindre le mécanisme d'incorporation du ^{226}Ra.

La barytine a été identifiée dans la partie précédente comme étant une composante majeure de la rétention du ^{226}Ra dans les résidus de traitement mais ce n'est pas le seul minéral susceptible de piéger le ^{226}Ra. Des phases naturelles piégeant le ^{226}Ra par sorption ont également été analysées par autoradiographie alpha.

4.3 Phases porteuses de ^{226}Ra par sorption : minéraux argileux et HFO

4.3.1 Un rappel des phénomènes de sorption

La sorption est le transfert d'un composé de la solution vers une phase solide. Plus spécifiquement, l'adsorption correspond à l'accumulation du composé à l'interface solide/liquide (Sposito, 2008). L'adsorption se fait par la formation d'une liaison entre le composant initialement en solution et la surface de la phase solide grâce à la présence de charges ou de groupements réactifs sur la surface du minéral. On distingue généralement la sorption « outter sphere » pour laquelle l'ion conserve son degré d'hydratation et forme une liaison de type hydrostatique avec la surface, et la sorption de type « inner sphere » pour laquelle l'ion est partiellement deshydraté afin de former une liaison covalente avec la surface (Strawn, 2021).

4.3.1.1 Quels minéraux sont concernés ?

Théoriquement, tous les minéraux présentent des propriétés de sorption. Beněs *et al*. (1984) ont ainsi observé la sorption du Ra sur du quartz et Ames *et al*. (1983) sur des gels de silice. La sorption est favorisée par les charges sur la surface minérale. Les principales phases sorbantes du ^{226}Ra sont les minéraux argileux, les oxy-hydroxydes métalliques et la matière organique (Thompson and Goyne, 2012). Les zéolithes jouent également un rôle important dans certains environnements sédimentaires. La sorption par ces phases dépend de leur abondance dans l'assemblage minéral, leur surface disponible à la sorption et leur composition chimique.

Les minéraux argileux

Les minéraux argileux, phyllosillicates, qui sont principalement chargés négativement car les tétraèdres et octaèdres silicium-oxygène et aluminium-oxygène présentent souvent des substitutions par des ions de valence plus faible. Les déficits de charge constituent les sites de sorption des cations. Ils ont donc une grande affinité pour la rétention des espèces cationiques et en particulier le ^{226}Ra : la sorption du Ra sur des minéraux argileux a été documentée dans Ames *et al.* (1983a), Klinkenberg *et al*. (2021), Reinoso-Maset and Ly, (2016); Robin *et al.* (2017) et Tachi *et al*. (2001).

La sorption du ^{226}Ra sur une argile peut s'écrire :

$$Argile = Ca + \mathbf{^{226}Ra^{2+}} \leftrightarrows Argile = \mathbf{^{226}Ra} + Ca^{2+} \quad (20)$$

Les sites d'adsorption sont en surface des feuillets ou dans l'espace interfoliaire selon la taille des espèces cationiques. Les minéraux argileux présentent des surfaces disponibles importantes, Ils sont ubiquistes et ont une forte capacité de sorption, en particulier en raison de leur petite taille qui leur confère de fortes surfaces spécifiques, ce qui explique leur contribution forte à la sorption dans un assemblage minéral

La surface de sorption et donc la capacité d'échange cationique (CEC) varie fortement entre les différents minéraux argileux. Quelques valeurs de CEC sont données dans le Tableau 10. Les minéraux argileux présentant la plus grande capacité de sorption sont les smectites et les vermiculites.

Tableau 10 : *Surface spécifique et CEC de minéraux argileux. Tiré de Wissocq (2017) d'après Morel (1996).*

Minéral	Surface interne	Surface externe	Surface totale	CEC
	m^2/g	m^2/g	m^2/g	meq/100g
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	22-55	80-120	100-175	10-40
Smectite	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

Les zéolithes

Les zéolithes sont des tectosilicates de composition similaire aux minéraux argileux mais les tétraèdres silicium-oxygène et aluminium-oxygène s'assemblant en une maille tridimensionnelle microporeuse. De la même façon que pour les argiles, des substitutions Si/Al en surface provoquent des déficits de charge et ce qui leur donne de fortes propriétés de sorption des cations. Leur microporosité confère une forte capacité de sorption au matériau. Les occurrences des zéolithes naturelles sont généralement dans des terrains volcaniques basaltiques et sédimentaires, donc rarement liés à des gisements d'U. Les zéolithes sont néanmoins utilisées sur les sites miniers d'U pour leur propriété de sorption de l'U (Krestou *et al*., 2003 ; Talan and Huang, 2021) et du ^{226}Ra (Chalupnik and Skubacz, 2005 ; Litz and Williams, 2018). Des exemples de zéolithes naturelles sont la chabazite ($Ca_2(Al_4Si_8O_{24})\cdot 13H_2O$), l'érionite ($(Na_2,K_2,Ca)_5(Si_{26}Al_{10}O_{72})\cdot 30H_2O$), la mordénite ($(Na_2,Ca,K_2)_4(Al_8Si_{40})O_{96}\cdot 28H_2O$) et la clinoptilolite ($(Na_2,K_2,Ca)_2Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36}\cdot 12H_2O$).

Les oxy-hydroxydes métalliques

Les oxy-hydroxydes métalliques (de fer, manganèse aluminium) sont des phases sorbantes majeures dans la nature en raison de leur abondance et de leur tendance à former des particules finement dispersées ou des revêtement sur d'autres minéraux (Dzombak and Morel, 1990), ce qui leur permet d'avoir une large surface de sorption. Leur charge est variable en fonction du degré d'hydroxylation de la surface et du pH (Ames *et al*., 1983c ; Sajih *et al*., 2014).

La sorption du ^{226}Ra sur un oxy-hydroxyde de fer (HFO) peut s'écrire, selon ici un échange Ca^{2+}/Ra^{2+} :

$$HFO = Ca + \mathbf{^{226}Ra^{2+}} \leftrightarrows HFO = \mathbf{^{226}Ra} + Ca^{2+} \quad (21)$$

La surface spécifique des phases ferriques est également variable. Le Tableau 11 indique cette surface pour deux phases ferriques, la goethite et la ferrihydrite couramment observées en milieu naturel et en contexte minier. La capacité de sorption de la ferrihydrite est la plus forte avec une surface spécifique de 245 m2/g contre 23,6 m2/g pour la goethite.

La sorption du ^{226}Ra sur les oxy-hydroxydes métalliques, en particulier de fer, a été documentée par (Ames *et al*., 1983c ; Beneš *et al*., 1984 ; Brinck *et al*., 1978 ; Chen and Kocar, 2018 ; Nirdosh *et al*., 1990 ; Sajih *et al*., 2014 ; Shi *et al*., 2020).

Tableau 11 : *Surface spécifique de la goethite et de la ferrihydrite. Tiré de Sajih et al. (2014).*

Oxyde de fer	Surface spécifique
	m^2/g
Goethite	23,6 ± 2,0
Ferrihydrite	245 ± 22

La matière organique

La matière organique, qui présente à sa surface de nombreux groupes réactifs comme des hydroxyles, des groupes carboxyliques et des groupements aminés (Bordelet *et al*., 2018 ; Greeman *et al*., 1999 ; Nathwani and Phillips, 1979). Le modèle de sorption des cations métalliques sur la matière organique est débattu entre échange d'ion, adsorption de surface, chimiosorption, complexation de surface et adsorption-complexation. La théorie prévalente est l'échange d'ion avec les groupes carboxyliques et phénoliques à la surface de la matière organique (Brown *et al*., 2000). Elle a pu être décrite selon la théorie des échangeurs d'ions par (Bordelet *et al*., 2018) pour de la matière organique naturelle issue de tourbière.

La matière organique concerne surtout l'horizon supérieur des sols et sera globalement négligée pour l'étude des résidus de traitement.

4.3.1.2 Modélisation des phénomènes de sorption

De nombreux modèles existent dans la littérature pour décrire le phénomène de sorption de solutés sur des surfaces minérales. Il est possible de distinguer principalement les modèles empiriques et les modèles thermodynamiques (Tertre, 2014).

Les modèles empiriques

Les modèles empiriques expliquent les données expérimentales acquises dans des conditions précises. Ces modèles utilisent les données expérimentales de mesure des concentrations à l'équilibre d'un composant sorbé (C_{solide} en mol/kg) et en solution ($C_{solution}$ en mol/L) pour plusieurs concentrations afin d'établir des isothermes de sorption. Les isothermes sont souvent décrits de façon linéaire par un coefficient de distribution K_d (L/kg) :

$$K_d = \frac{C_{solide}}{C_{solution}} \quad (22)$$

Les modèles de Langmuir et de Freundlich décrivent des isothermes de sorption (Ames *et al*., 1983b ; Freundlich, 1922 ; Langmuir, 1916). La portée prédictive de ces modèles est limitée puisqu'ils sont développés dans des conditions physico-chimiques constantes et ne peuvent pas être utilisés sensu stricto dans d'autres domaines.

Le Tableau 12 donne quelques valeurs de Kd décrivant al sorption du Ra sur des phases sorbantes communes issues de deux séries de mesures. Le Kd est calculé en fonction des conditions expérimentales, il varie donc avec la préparation des solides, le rapport solide/solution, la concentration initiale en Ra, le milieu utilisé, etc., ce qui explique les fortes disparités du Kd pour un même minéral. Il faut noter la forte capacité de rétention des smectites (montmorillonite, nontronite) et des zéolithes (clinoptile).

Tableau 12 : *Valeurs de Kd (en L/kg) de rétention du Ra par sorption pour des minéraux courants.*

	(Ames *et al*., 1983c, 1983b, 1983a)	(Beneš et al., 1984, 1985, 1986)
HFO	3×10^3	
Biotite	7×10^3	
Muscovite	4×10^3	9×10^4
Illite	8×10^3	
Kaolinite	1×10^3	3×10^3
Montmorillonite	4×10^3	8×10^3
Nontronite	$1{,}6 \times 10^4$	
Glauconite	5×10^3	
Clinoptile	$3{,}1 \times 10^4$	
Albite		$3{,}2 \times 10^4$
Quartz		$1{,}6 \times 10^4$
Opale	1×10^3	
Gel de silice	10	
Matière organique	5×10^3 (Bordelet *et al*., 2018)	

Les modèles thermodynamiques

Les modèles thermodynamiques sont construits à partir de données initiales mais ont une valeur prédictive même dans des conditions qui s'éloignent de celles d'acquisition des données de construction. Ils incluent les modèles d'échange d'ions et de complexation de surface. Les modèles thermodynamiques utilisés seront ceux qui peuvent être implémentés dans les logiciels de modélisation géochimiques PHREEQC puis par la suite HYTEC.

Les modèles d'échange d'ions ne considèrent que deux phases entre lesquelles des espèces peuvent être échangées : l'échangeur (phase solide) et la solution (phase liquide). Il n'y a pas de notion d'interface et l'ensemble solide/ions adsorbés est électriquement neutre : il s'agit donc d'une description des données macroscopiques.

Les modèles de complexation de surface prennent en compte les propriétés de l'interface solide/solution : la nature des sites de surface et la compensation des charges en surface entre autres. Les modèles de complexation de surface considèrent une double couche électrique créée entre les particules chargées de la surface. La complexation de surface est souvent utilisée pour modéliser la sorption sur les oxy-hydroxydes de fer (Dzombak and Morel, 1990) mais les paramètres sont bien moins bien connus pour les minéraux argileux, pour lesquels le modèle d'échange d'ions est alors plus robuste (Ly *et al*., 1991).

La description de la sorption sur les minéraux argileux se fera donc par un modèle d'échange d'ions. Plusieurs formalismes peuvent être utilisés, le plus courant étant celui de Gaines-Thomas (Gaines and Thomas, 1953), pour laquelle l'activité d'une espèce adsorbée est égale à sa fraction équivalente adsorbée. Ce modèle sera adopté avec une approche multi-sites pour les minéraux argileux, développé par (Ly *et al*., 1991), ce qui permet de prendre en compte la réactivité des différents types de sites présents à la surface du minéral, le fait que le proton puisse participer aux réactions d'échange et la spéciation aqueuse du cation d'adsorbant (Tertre, 2014).

La description de la sorption sur les oxy-hydroxydes de fer se fera par le modèle de complexation de surface multisite développé par Dzombak et Morel (Dzombak and Morel, 1990), qui utilise le modèle de double-couche diffuse de (Stumm *et al*., 1970), couplé à une approche multi-site selon (Benjamin and Leckie, 1981), et la précipitation de surface décrite

par (Farley *et al*., 1985). Le modèle de Dzombak et Morel décrit la sorption sur les HFO avec deux sites de surface, nommés « s » (*strong*) et « w » (*weak*).

Les paramètres utilisés pour la modélisation de la sorption sur les argiles et les oxy-hydroxydes de fer ont été décrits dans le chapitre 3 (Besançon *et al*., 2020).

4.3.1.3 Echantillons étudiés

Les échantillons d'oxy-hydroxydes de fer et d'argiles ont été prélevés sur le site de Bois Noirs Limouzat. Il s'agit d'un site de stockage de résidus de traitement placés dans un bassin sous une lame d'eau. Ce site est décrit en détail dans la partie 6.2. La présente section rassemble des études préliminaires qui visent à illustrer les phénomènes de sorption du ^{226}Ra dans deux cas concrets.

4.3.2 Par des tectosilicates : les zéolithes du site de Bois Noirs Limouzat

Les eaux de débordement du bassin de stockage des résidus de traitement au site de Bois Noirs Limouzat sont traitées par filtration puis mises en contact avec un lit de zéolithes avant d'être rejetées dans l'environnement. Cette installation est visible Figure 45. Les zéolithes utilisées sont commercialisées par la société ATZ Zeoliti sous la dénomination CAMPANA. La phase prédominante est la chabazite (de formule $Ca_2[Al_4Si_8O_{24}]\cdot 13H_2O$ pour la chabazite calcique), avec une composante de phillipsite, feldspath potassique, micas et pyroxènes.

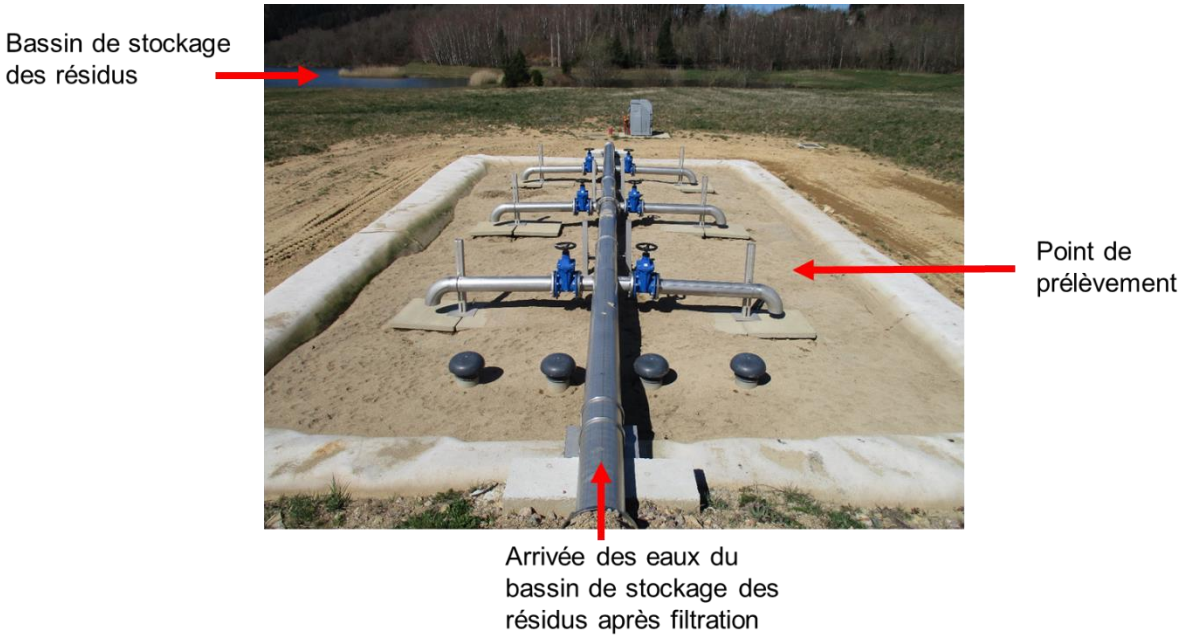


Figure 45 : *Installation de traitement des eaux de débordement du bassin de Bois Noirs Limouzat par mise en contact avec des zéolithes et localisation du prélèvement.*

L'exploitant note une baisse de l'écoulement des eaux dans le bassin de traitement après environ un an d'utilisation, cette modification étant due à la formation d'une croute indurée de composition inconnue à la surface du lit de zéolithes Campana. Deux échantillons ont donc été prélevés, distingués en Figure 46 : un échantillon provenant de la surface, qui se détachait en effet en plaques cohérentes sèches, et un échantillon prélevé à environ 20 cm de la surface, constitué de zéolithes non agrégées et humides. Les zéolithes se présentent sous forme de grains de couleur beige de dimensions 0,7-2 mm.

A B

Figure 46 : *Echantillons de zéolithes prélevés : A/ de la croute en surface, B/ en profondeur.*

Une analyse de la chimie totale et des éléments traces a été réalisée sur ces échantillons. L'ensemble des résultats est disponible en annexe IV-4, le Tableau 13 n'en présente qu'un extrait.

Tableau 13 : *Composition en éléments majeurs et en quelques éléments traces pour les échantillons de zéolithes prélevés au site de Bois Noirs Limouzat. Les données Campana sont issues de la fiche technique du fournisseur ATZ Zeoliti, qui signale également environ 9% H_2O dans ses analyses.*

	SiO_2	Al_2O_3	LOI 1000	K_2O	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	MgO	C	C organic	TiO_2	BaO	S	Total
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Données Campana	55,28	16,62		7,65	2,67	3,70	2,40	1,24			0,43	0,18		90,2
surface	55,12	17,23	7,11	6,25	5,48	3,59	1,62	1,26	0,68	0,1	0,41	0,32	0,01	98,5
profondeur	55,48	17,39	7,41	5,97	5,51	3,72	1,47	1,02	0,3	0,03	0,43	0,14	<0.01	98,5

	As	Ba	Ce	Cr	Mn	Ni	Rb	Sr	Th	U	Zn	Zr
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
surface	13,65	2320	118	8,53	965	15,8	197,5	518	17,65	63	88,2	113
profondeur	16,4	758	125	4,74	1055	6,73	212	551	21,1	69,1	92,6	111

Les échantillons sont constitués de silicates calciques et potassiques, avec des composantes non négligeables de Fe, Na, Ti, Mg et Ba.

Peu de différences notables entre la composition des deux échantillons sont notées pour les éléments majeurs. L'absence de différence sur la quantité en Ca en particulier exclut l'hypothèse que l'induration de la croûte serait due à la formation de gypse, ce qui a été confirmé par observation microscopique. L'échantillon issu de la croûte présente une augmentation (> x2) en C, Ba et S, ce qui laisse supposer un enrichissement relatif en matière organique, carbonates et barytine. Par rapport aux données du fournisseur, on remarque une augmentation de la proportion de Ca, qui peut être liée aux carbonates.

Les échantillons présentent des concentrations significatives pour certains éléments traces, (>50 ppm) tels que le Ce, Mn, Rb, Sr, U, Zn et Zr. La rétention de ces éléments souligne l'efficacité du lit de zéolithes, même si le ^{226}Ra est l'élément principalement ciblé. La croute de surface est enrichie (> x2) en Cr et Ni, ce qui peut être un marquage des conduites métalliques utilisées pour acheminer les eaux du bassin.

Les résultats d'analyse chimique ne peuvent donc pas expliquer la formation de cette croûte indurée pouvant influencer sur la capacité de sorption des zéolithes.

Les échantillons bruts et la fraction fine des échantillons ont été analysés ensuite par DRX, les spectres sont visibles en Figure 47. Les minéraux identifiés sont principalement comme attendu la zéolithe chabazite, puis la kaolinite et les micas, ainsi que des quantités faibles de quartz et calcite. Aucune différence n'est distinguable entre les deux échantillons ; la formation de la croute indurée n'est pas due à un changement majeur de minéralogie ou à la précipitation d'une phase, telle que le gypse.

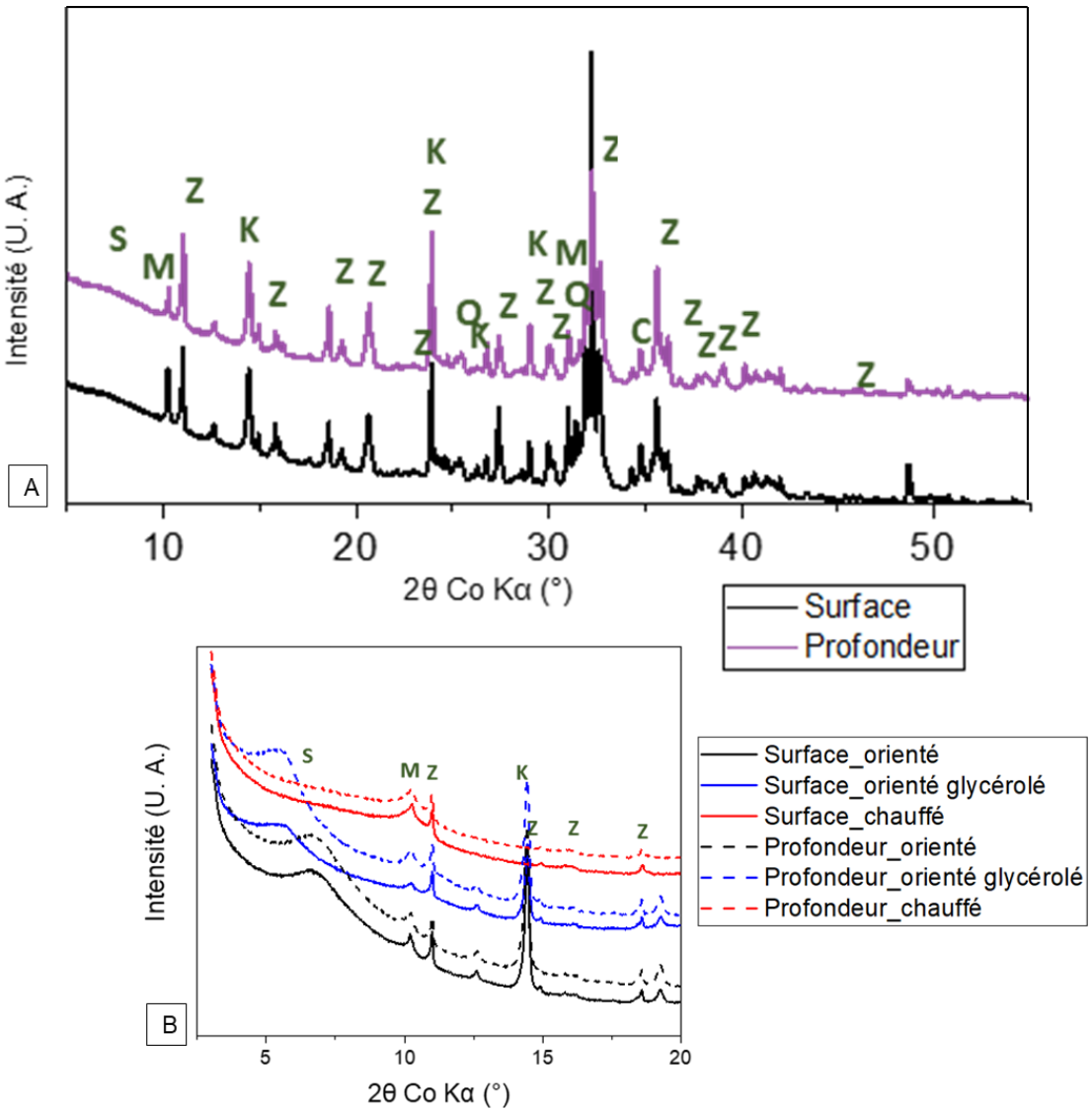
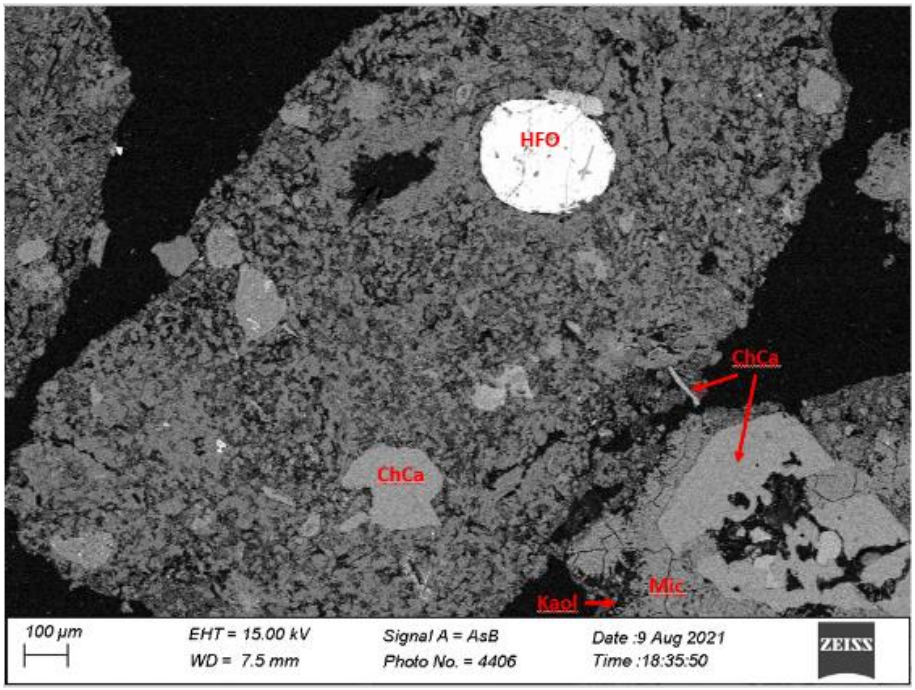
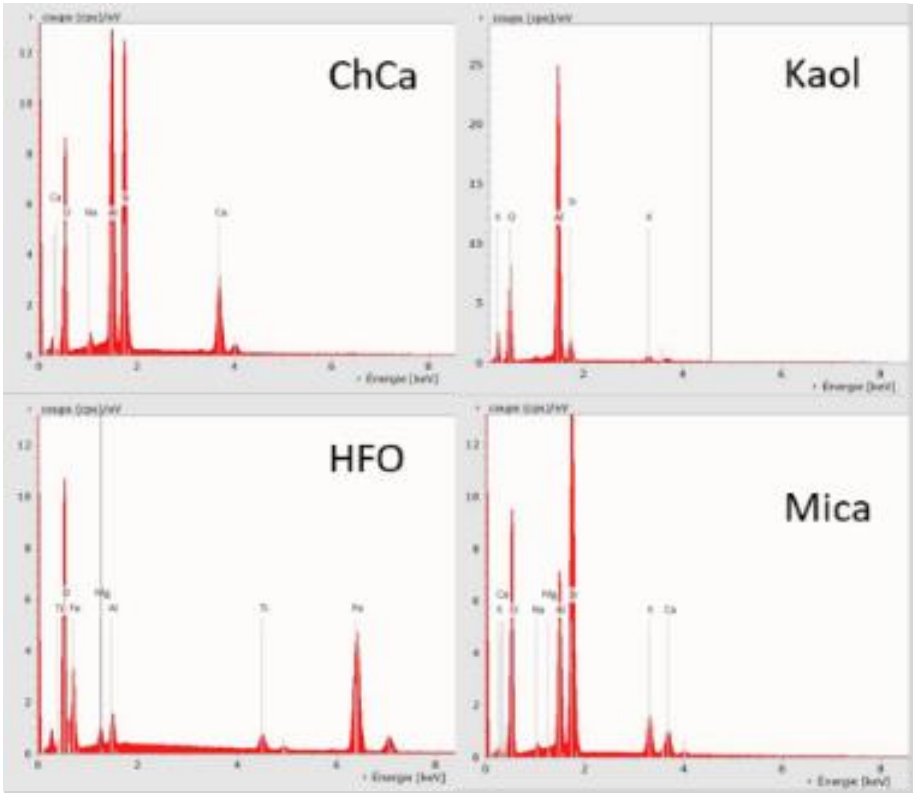


Figure 47 : *Comparaison des diffractogrammes des deux échantillons de zéolithes prélevés au site de Bois Noirs Limouzat. A/ Echantillon total ; B/ Fraction fine. Abréviations : M (micas), Z (zéolithe chabazite), K (kaolinite), S (smectite), C (calcite), Q (quartz).*

Les échantillons bruts de zéolithe ainsi que les lames minces ont été caractérisés au MEB couplé à l'EDS. Des images sont présentées en Figure 48 pour l'échantillon de profondeur et en Figure 49 pour l'échantillon de surface. La phase principale visible comme attendu est la chabazite (éléments identifiés par EDS : Ca, Al, Si, O avec composante K et Na et traces de P, Mg et Fe) qui forme des ensembles cohérents entourés de micas (éléments identifiés K, Na, Al, Si, O) et de kaolinite (éléments identifiés : Al, Si, O).

En profondeur





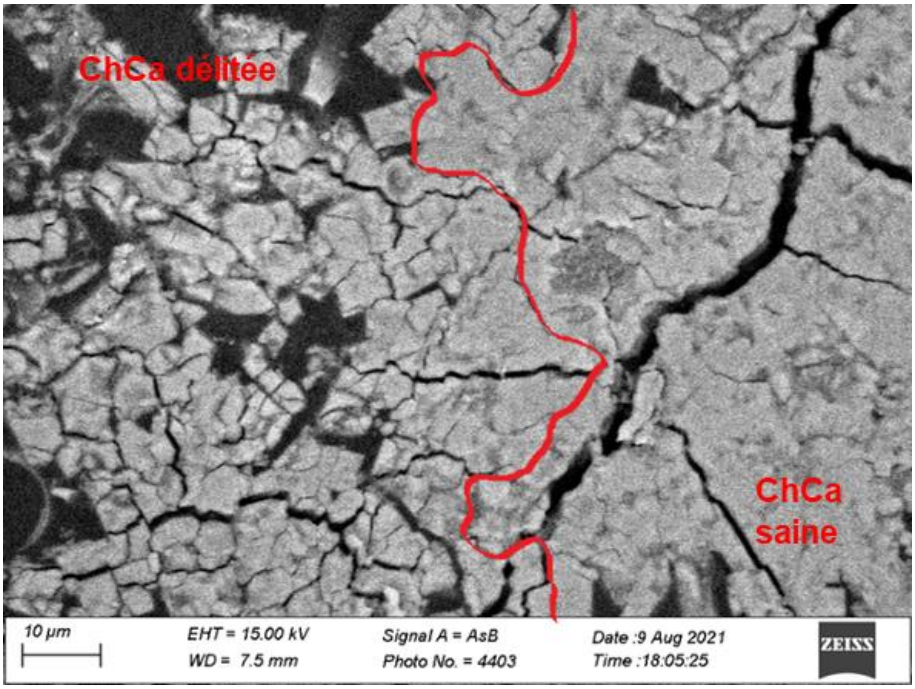


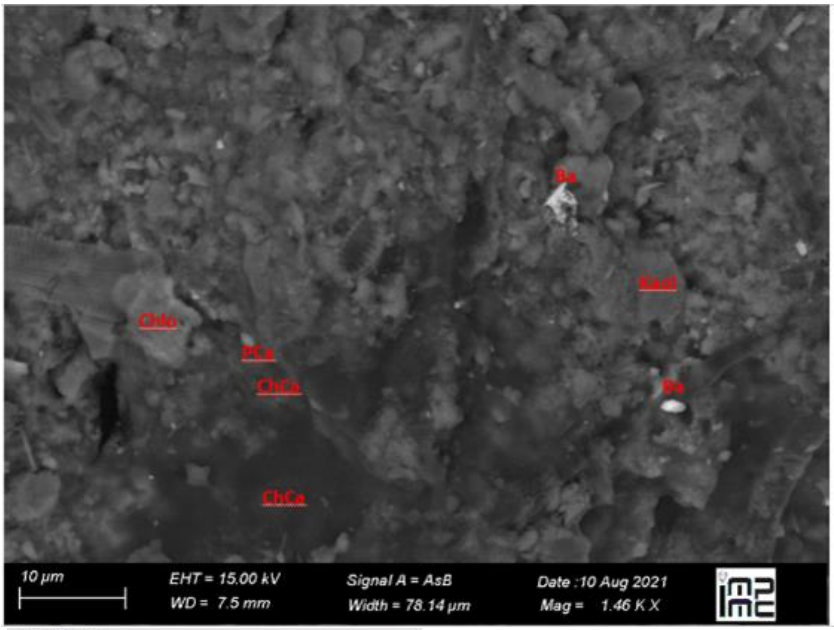
Figure 48 : *Images MEB et spectres EDS associés mettant en évidence les phases observées dans les échantillons de zéolithes prélevés en profondeur et leur morphologie. ChCa : zéolithe chabazite, HFO : oxy-hydroxyde de fer, Kaol : kaolinite.*

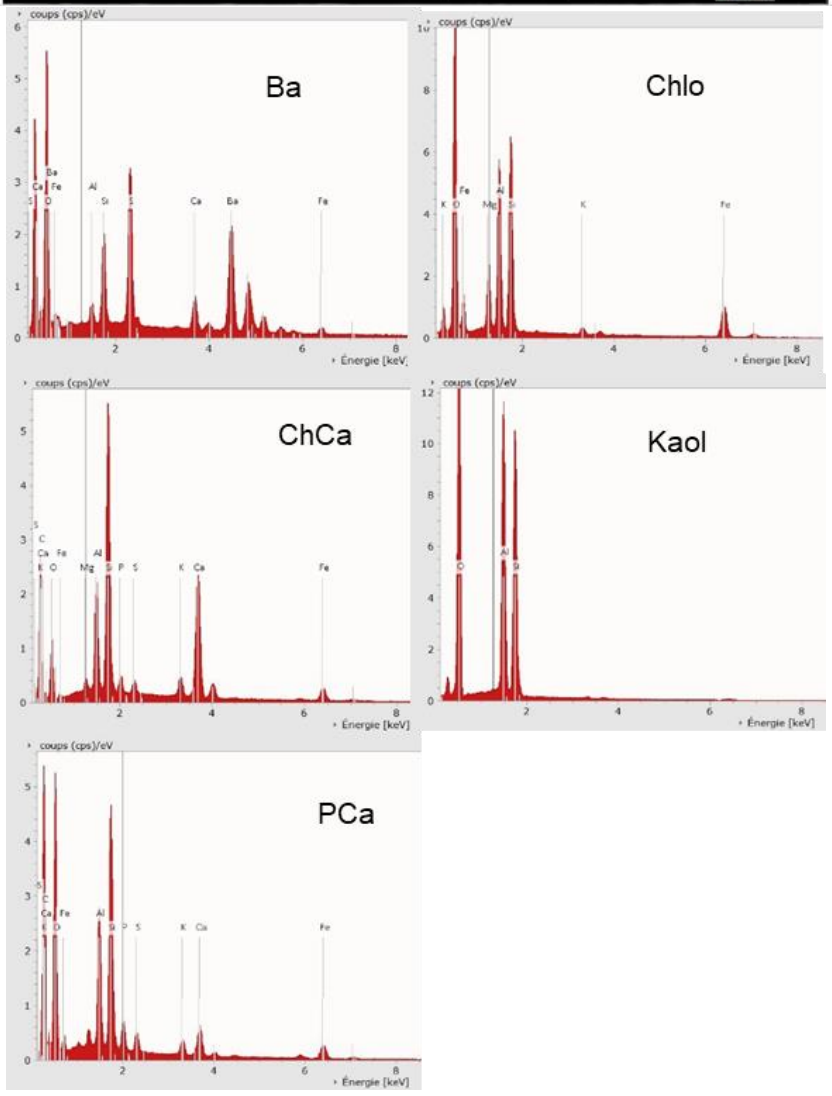
Les échantillons issus de croute présentent une quantité plus importante de HFO visibles mais également des oxydes de manganèse, des pyrites, des apatites, ces minéraux étant probablement hérités des solides en suspension dans la solution du bassin, et des barytines (Ba, S et O) assez nombreuses et de petite taille (<2µm). La faible taille des barytines n'a pas permis de déterminer si ces barytines sont des néoformations causées par l'évaporation de la solution sur la surface du lit de zéolithes ou des barytines héritées des résidus stockés dans le bassin. Néanmoins, leur faible quantité ne leur permet pas d'influencer l'efficacité de l'écoulement du lit. Elles peuvent cependant avoir une influence sur la capacité de rétention du ^{226}Ra par le lit, leur capacité de rétention complétant celle de sorption des zéolithes.

Des différences minéralogiques sont donc repérables entre les deux échantillons mais sont trop faibles pour expliquer la chute de l'écoulement et la formation d'une croute. La différence semble plutôt porter sur la morphologie des minéraux, en particulier les chabazites et les oxy-hydroxydes de fer.

En effet, la chabazite des échantillons de la profondeur est majoritairement cohérente tandis qu'elle présente un aspect dissocié pour les échantillons de croute. Le délitement de la chabazite formant un ensemble pouvant affecter la porosité des pastilles de chabazite et donc les échanges avec la solution. Cette différence de morphologie de la chabazite est certainement due à la perte en eau des minéraux exposés à la surface du lit de zéolithes. La déshydratation des zéolithes (riches en eau) peut causer la formation d'un horizon consolidé constitué de néoformations d'oxydes de fer et de chabazite déshydratée délitée. Pour les HFO, ils sont plus nombreux sur l'échantillon de surface et forment des amas néoformés pouvant colmater la porosité.

En surface


Ba
Kaol
Chlo
PCa
ChCa
Ba
ChCa
10 µm
EHT = 15.00 kV
WD = 7.5 mm
Signal A = AsB
Width = 78.14 µm
Date :10 Aug 2021
Mag = 1.46 K X


Ba
Chlo
ChCa
Kaol
PCa
coups (cps)/eV
Énergie [keV]

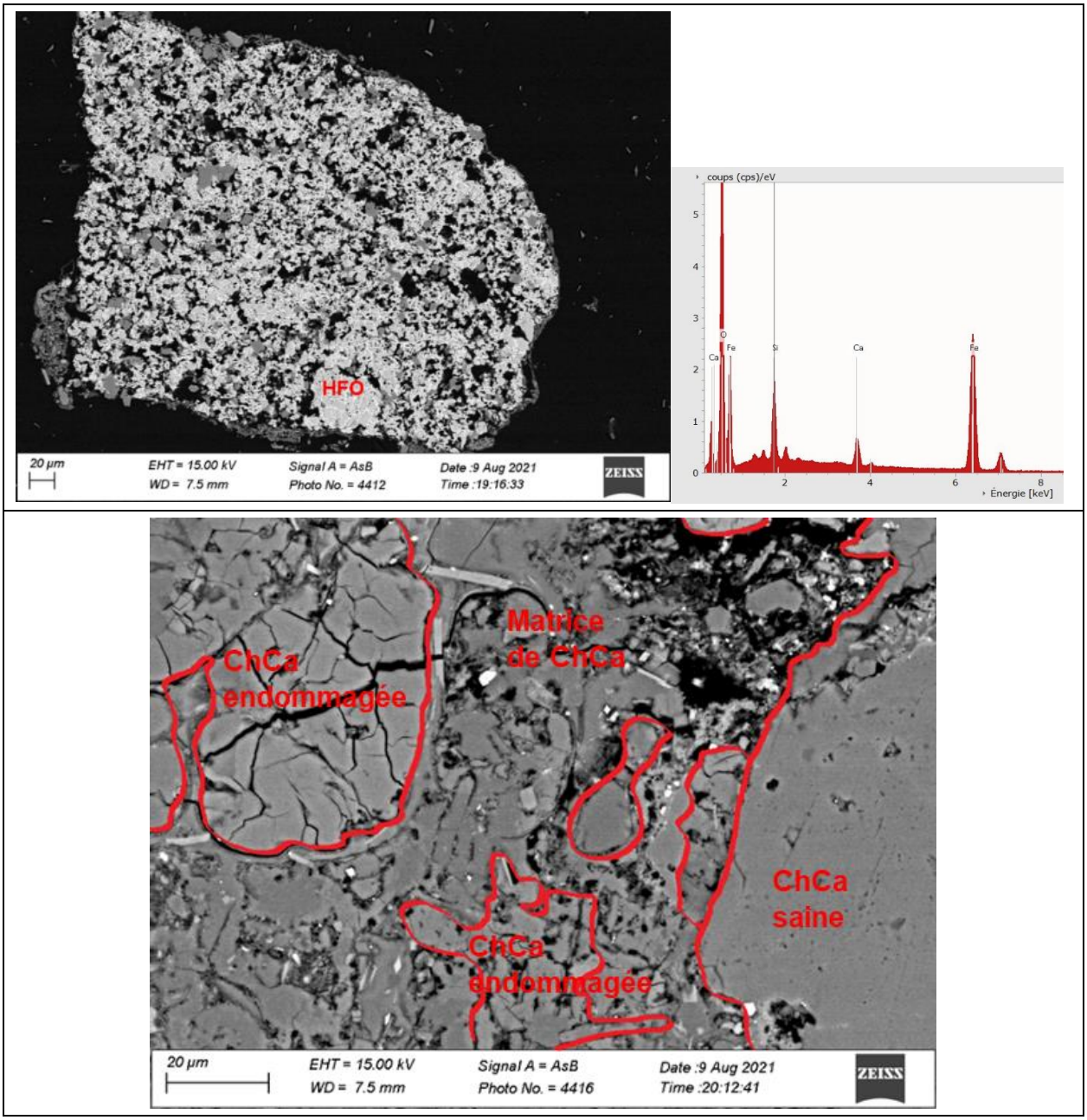


Figure 49 : *Images MEB et spectres EDS associés mettant en évidence les phases observées dans les échantillons de zéolithes prélevés en surface et leur morphologie. ChCa : zéolithe chabazite, HFO : oxy-hydroxyde de fer, Kaol : kaolinite, PCa : apathite, Ba : barytine, Chlo : chlorite.*

Les échantillons de zéolithes ont été montés en lames minces et observés au microscope optique et par autoradiographie α pendant 5 jours (497538 s). Ces observations sont visibles en Figure 50 et des agrandissements en Figure 51.

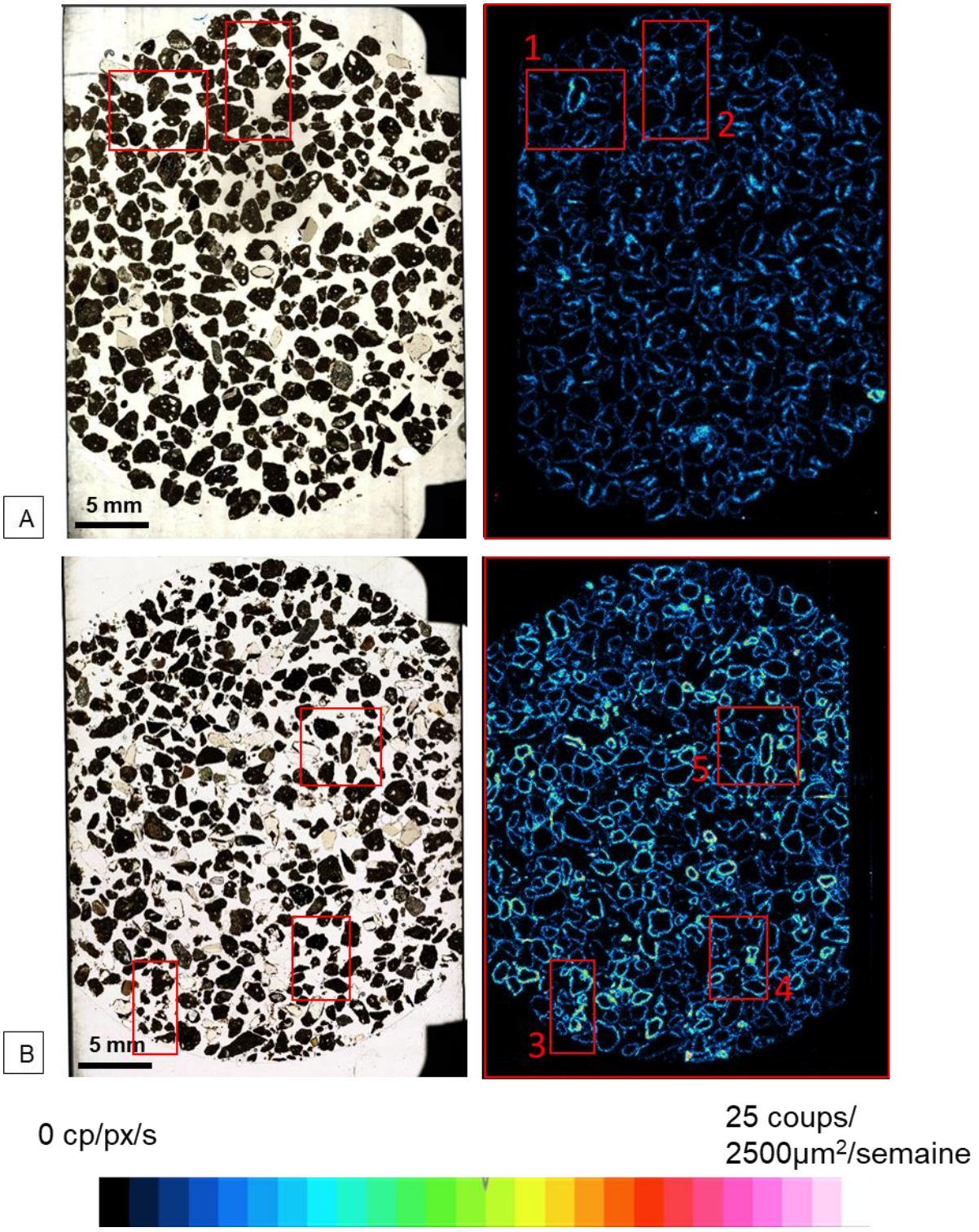


Figure 50 : *Image optique en lumière transmise et cartographie α des échantillons de zéolithes prélevés au site de Bois Noirs Limouzat. Images de la lame mince totale pour A/ l'échantillon prélevé en profondeur, B/ l'échantillon prélevé en surface du lit de zéolithes.*

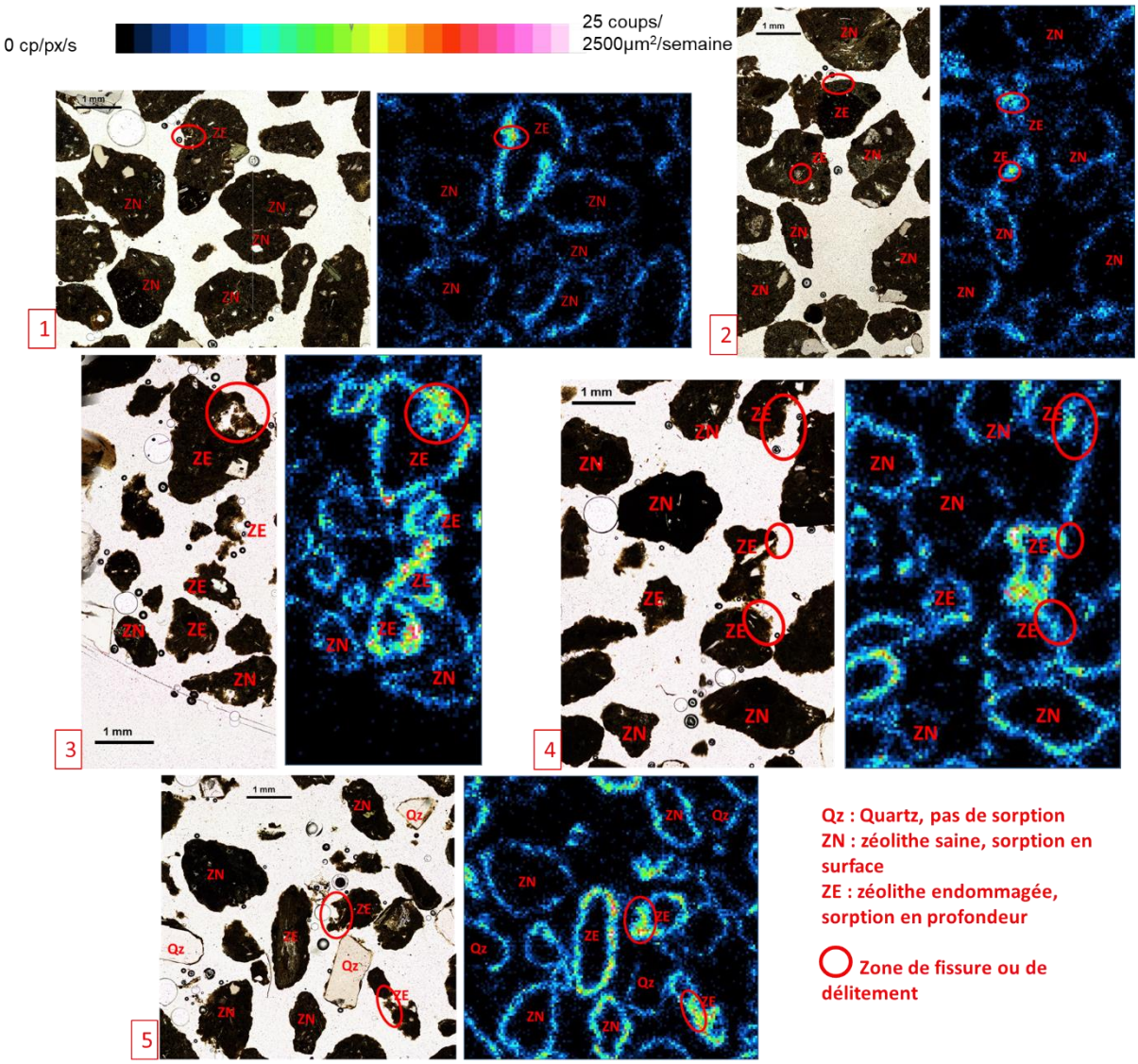


Figure 51 : *Image optique en lumière transmise et cartographie α zooms sur les lames minces des échantillons de zéolithes prélevés au site de Bois Noirs Limouzat. Les numéros des agrandissements se rapportent aux zones indiquées sur la Figure 50.*

L'autoradiographie permet d'observer que l'échantillon de surface est plus actif que l'échantillon prélevé en profondeur, et cela malgré une quantité similaire en U. Il est d'ailleurs à noter que les chabazites ont été sélectionnées malgré leur faible capacité de sorption de l'U (en raison de la taille des espèces d'U proche des tailles de pores de la chabazite (Krestou *et al*., 2003)) mais pour sa forte rétention du ^{226}Ra (Chałupnik *et al*., 2013 ; Litz and Williams, 2018). La différence d'activité observée est cohérente avec une sorption préférentielle du ^{226}Ra et de ses descendants.

La superposition des images optiques et d'autoradiographie indique que l'activité est répartie à la surface des billes de zéolithes. Il n'y a donc pas de pénétration de la solution dans les billes. Néanmoins, le délitement observé en particulier sur l'échantillon de surface permet d'augmenter la surface disponible de chabazite et donc de sorption, ce qui explique la différence d'activité entre les deux échantillons. L'activité observée autour des grains de quartz semble à attribuer à un coating de quelques faces de ces grains de quartz par de fragments de chabazite, ce qui forme un halo sombre autour des grains de quartz en image optique.

La comparaison entre images optiques et cartographies α permet de remonter à une activité de 53±5 Bq/g pour l'échantillon en profondeur et 2,0±0,4x10^{2} Bq/g pour l'échantillon de

surface. Les activités en ^{226}Ra mesurées au spectromètre γ sont de 23±2 Bq/g Bq/g et 75±8 Bq/g respectivement. La différence d'activité entre les deux échantillons est bien retrouvée en utilisant les cartographies alpha. La surestimation de l'activité mesurée pour l'échantillon de surface par autoradiographie alpha peut être liée au choix des zones pour le traitement d'image.

Les images optiques ont été traitées de façon à faire ressortir la surface et le contour des ensembles de minéraux. Une illustration de ce traitement est présentée en Figure 52. Ce traitement ne considère que les contours majeurs, et non les fractures fines dans les billes de zéolithes, mais permet néanmoins d'évaluer un gain de surface par rapport au volume de zéolithes de 50% entre l'échantillon de profondeur et l'échantillon de surface.

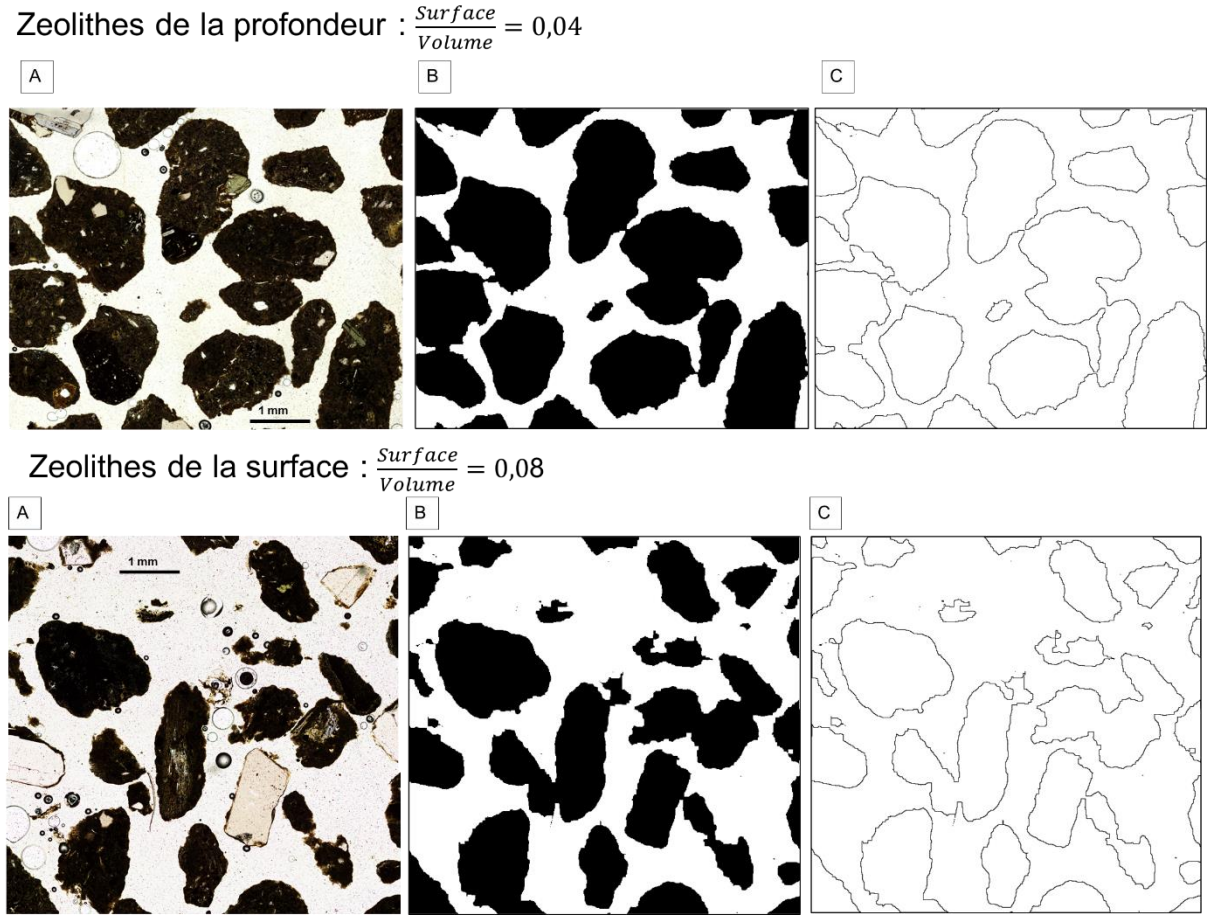


Figure 52 : *A/ Image optique d'une zone de l'échantillon de zéolithes prélevé en profondeur et de l'échantillon prélevé en surface, B/ traitement de l'image de façon à faire ressortir le volume de minéral et C/ sa surface via le contour des ensembles.*

Le délitement causé par les cycles d'assèchement subis par les zéolithes favorise la sorption des contaminants, dont le ^{226}Ra. Néanmoins, la baisse de l'écoulement qui en résulte diminue l'efficacité globale du traitement.

Il est ainsi possible d'observer la répartition du ^{226}Ra sur la surface d'ensembles de minéraux sorbants et sa dépendance à la surface de sorption disponible.

4.3.3 Par de la ferrihydrite : les précipitations de ferrihydrite du site de Bois Noirs Limouzat

Le site de Bois Noirs Limouzat comprend également une sortie d'exhaures d'anciens Travaux Miniers Souterrains (TMS). Ces eaux passent par un canal pour être conduits vers une Station de Traitement des Eaux (STE). Le traitement consiste en l'ajout de chlorure ferrique et de soude, puis les eaux sont laissées décantées dans des bassins avant rejet dans l'environnement (rivière Besbre) après un ajout d'acide sulfurique pour réajuster le pH.

Le diagramme de Pourbaix du fer à des concentrations proches des concentrations du conduit est présenté Figure 53. Les eaux des TMS étant très riches en fer, la ferrihydrite précipite lors de l'oxygénation des eaux arrivant en surface dans le canal et le bassin. L'ajout de chlorure ferrique et de soude dans la STE vise justement à fixer le ^{226}Ra sur les oxy-hydroxydes de fer par sorption comme déjà mis en avant par Sajih *et al*. (2014). Ces processus sont schématisés Figure 54. Des échantillons de sédiments ont été prélevés dans le canal ainsi que dans le bassin de décantation à l'occasion d'un curage de ce dernier. Les lieux de prélèvement sont indiqués Figure 55.

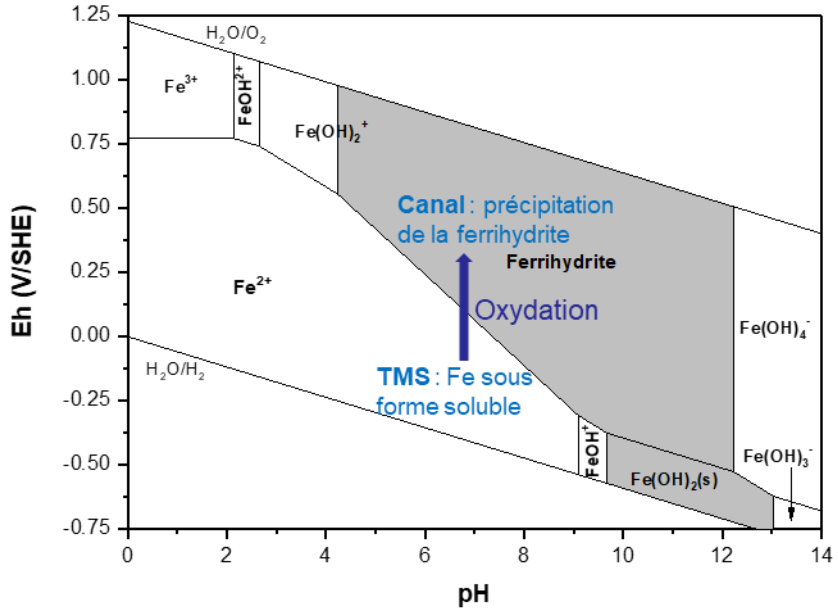


Figure 53 : *Diagramme de Pourbaix du fer pour une concentration totale de 10^{-6} mol/L (réalisé à partir des constantes thermodynamiques issues de Reiller and Descostes (2020). Les eaux du canal ont été mesurées par Husson et al. (2019) à 1,9x10^{-5} mol/L (Eh = 0.3 mV/SHE) et à 6,7x10^{-7} mol/L dans la rivière Besbre en amont du canal.*

Les échantillons prélevés sont des boues rouges, avec des floculats pour l'échantillon du canal et homogène et compacte pour l'échantillon du bassin. Ces échantillons ont été caractérisés par analyse chimique totale dont les résultats sont visibles en annexe IV-5. Les deux échantillons ont une chimie assez proche, avec tous deux 57% de Fe_2O_3 et une quantité non négligeable de silice (16% SiO_2 pour le canal et 11% pour le bassin). Le canal est plus riche en carbone (5% C contre 3% pour le bassin) et moins riche en CaO (1% contre 10%). L'échantillon du canal présente une concentration en U significativement plus élevée que l'échantillon du bassin (1910 ppm contre 553 ppm).

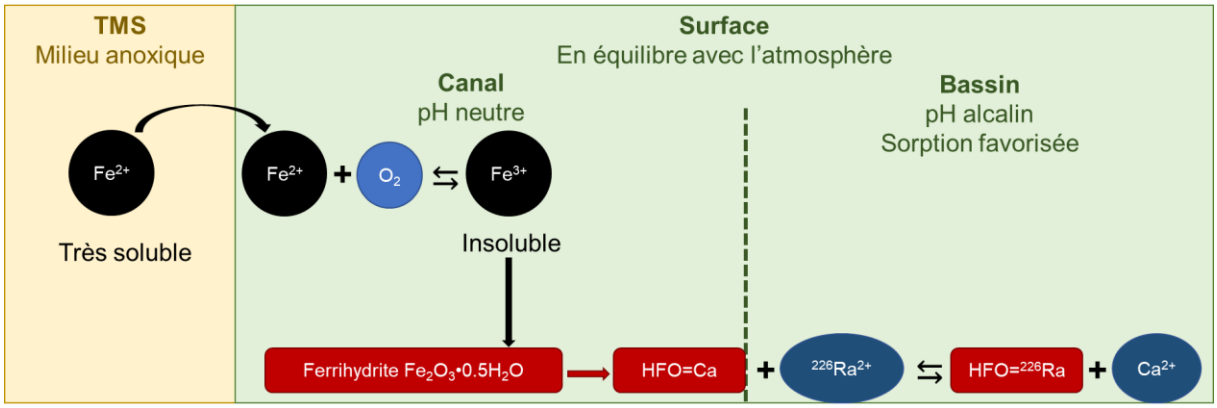


Figure 54 : *Précipitation de la ferrihydrite dans des eaux riches en fer en contact avec l'atmosphère et sorption du ^{226}Ra sur les sites de complexation de surface de la ferrihydrite HFO (oxy-hydroxydes de fer). La sorption du ^{226}Ra a déjà lieu dans le canal mais est favorisée par le pH alcalin des eaux du bassin de la STE (d'après Husson et al., 2019 et (Sajih et al., 2014).*

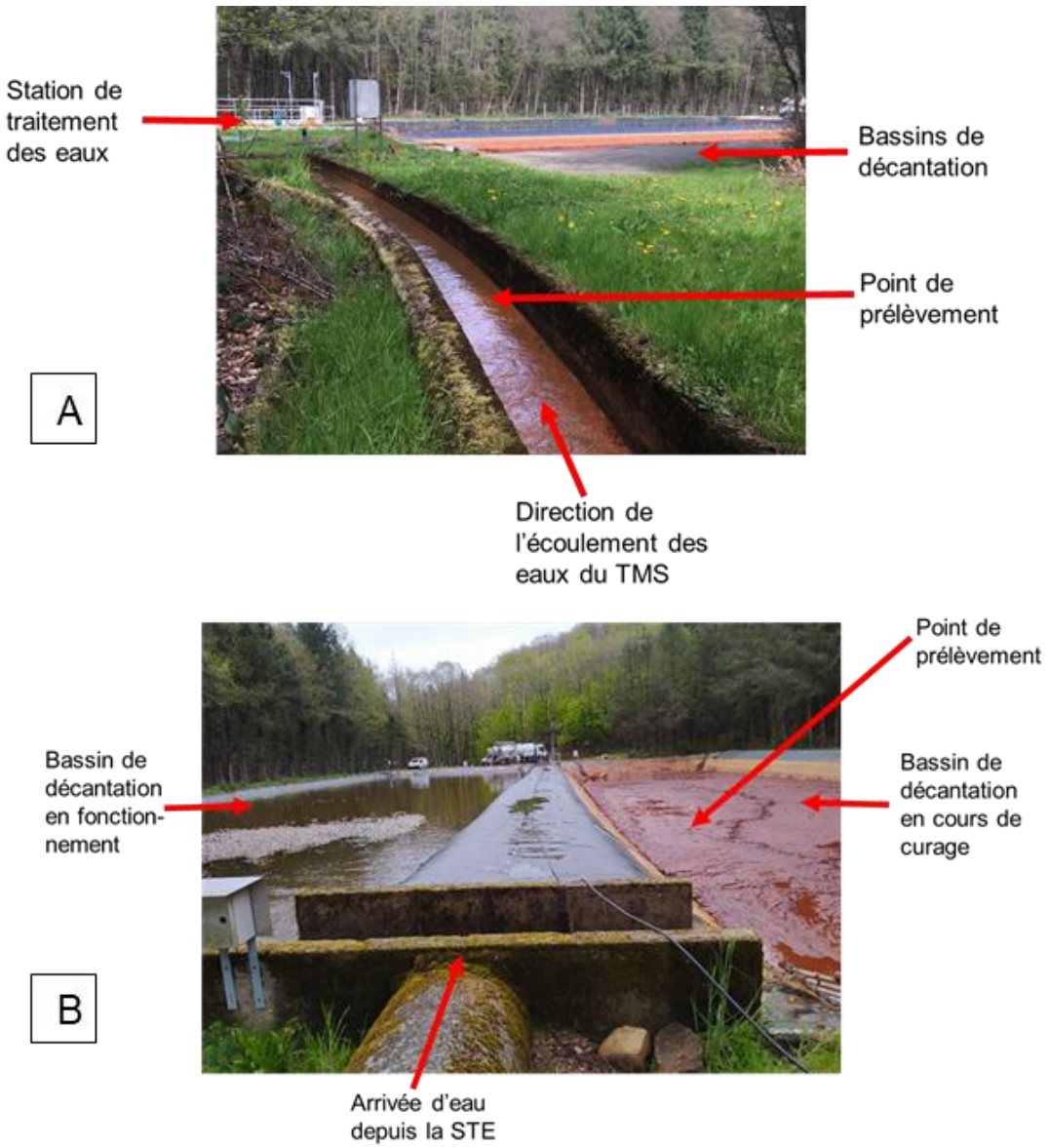


Figure 55 : *Points de prélèvement des échantillons de ferrihydrite au site de Bois Noirs Limouzat. A/ Dans le canal, B/ dans les bassins de décantation de la STE*

L'analyse par DRX pour la fraction totale et la fraction fine, présentée Figure 56, permet d'identifier pour les deux échantillons la ferrihydrite. Les autres minéraux visibles pour l'échantillon du canal sont en faible quantité le quartz, les feldspaths potassiques et la kaolinite, tandis que l'échantillon du bassin présente de la calcite et une faible quantité de micas. De précédentes études avaient démontré la présence de ferrihydrite, de calcite néoformées et de minéraux détritiques (Husson *et al*., 2019 ; Sajih *et al*., 2014).

Le canal est le lieu de dépôt de minéraux qui sont entraînés par les eaux du TMS, tandis que la remontée du pH permet également à la calcite de précipiter. La ferrihydrite possède des propriétés de sorption qui permettent au canal de sorber une grande partie de l'U avant même le passage des eaux dans la STE et leur décantation (Husson *et al*., 2019).

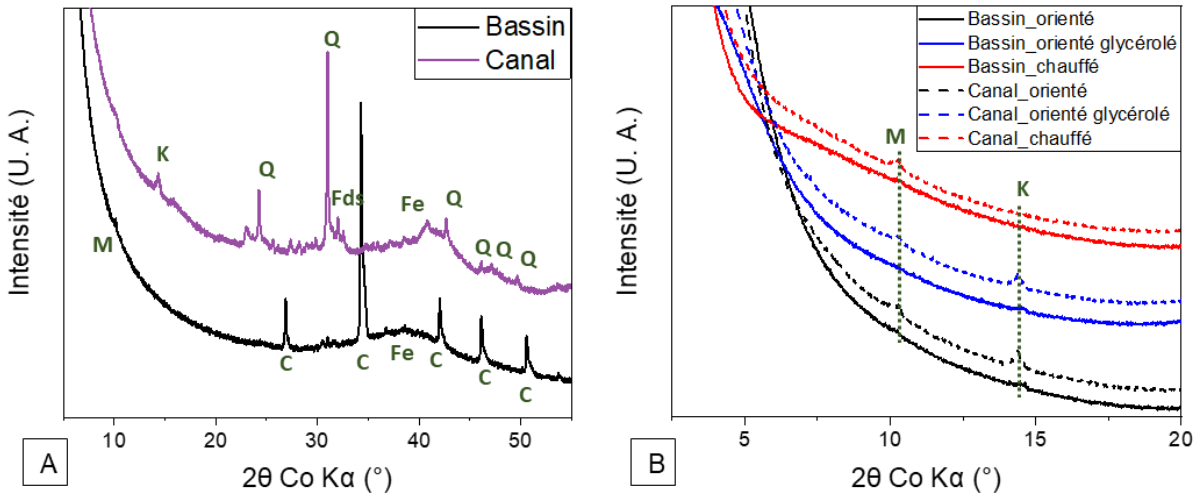


Figure 56 : *Comparaison des diffractogrammes des deux échantillons de ferrihydrite prélevés au site de Bois Noirs Limouzat. A/ Echantillon total ; B/ Fraction fine. Abréviations : M (micas), K (kaolinite), C (calcite), Q (quartz), Fe (ferrihydrite), Fds (Feldspaths potassiques).*

Les échantillons ont été montés en lames minces et observées au microscope optique et par autoradiographie α pendant 5 jours (497538 s). Ces observations sont visibles en Figure 57 et des agrandissements en Figure 58.

Pour les deux lames minces, les émissions α peuvent être rapportées à la présence de l'échantillon. Néanmoins, la granulométrie trop fine de la ferrihydrite, inférieure à la taille du pixel utilisé pour la cartographie α (50 µm) ne permet pas d'associer le signal α à un grain minéral précis. De plus, pour l'échantillon du canal, l'activité se concentre autour de zones qui sont probablement de la matière organique en association avec la ferrihydrite. La matière organique présente également des propriétés de sorption de l'U et du ^{226}Ra (Bordelet *et al*., 2018 ; Husson *et al*., 2019).

Dans le cas de minéraux de granulométrie fine, non seulement l'utilisation d'images optiques ne permet pas d'avoir assez d'informations sur la morphologie des phases mais de plus le grain peut être de taille inférieure à la taille minimale du pixel pour la visualisation de la cartographie alpha. Une comparaison entre la cartographie alpha et la morphologie des minéraux n'est alors pas possible, les différents minéraux ne peuvent pas être singularisés. Un parallèle entre le comptage alpha pourrait être fait avec la teneur en Fe sur les ROIs, par exemple acquises par des analyses MEB/EDS

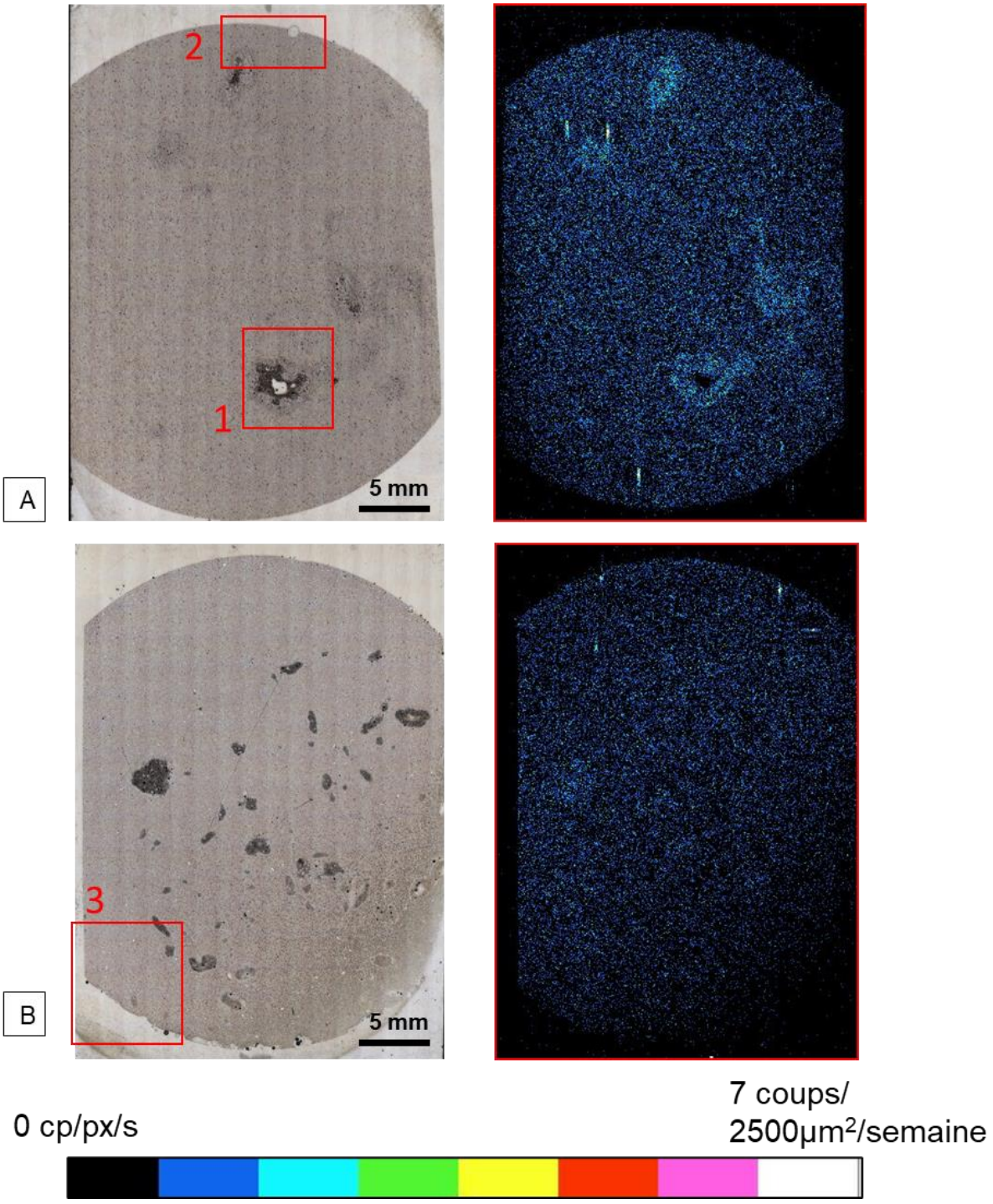


Figure 57 : *Image optique en lumière réfléchie et cartographie α des lames minces totales des échantillons de ferrihydrite prélevés au site de Bois Noirs Limouzat : A/ l'échantillon prélevé dans le canal, B/ l'échantillon prélevé dans le bassin de décantation.*

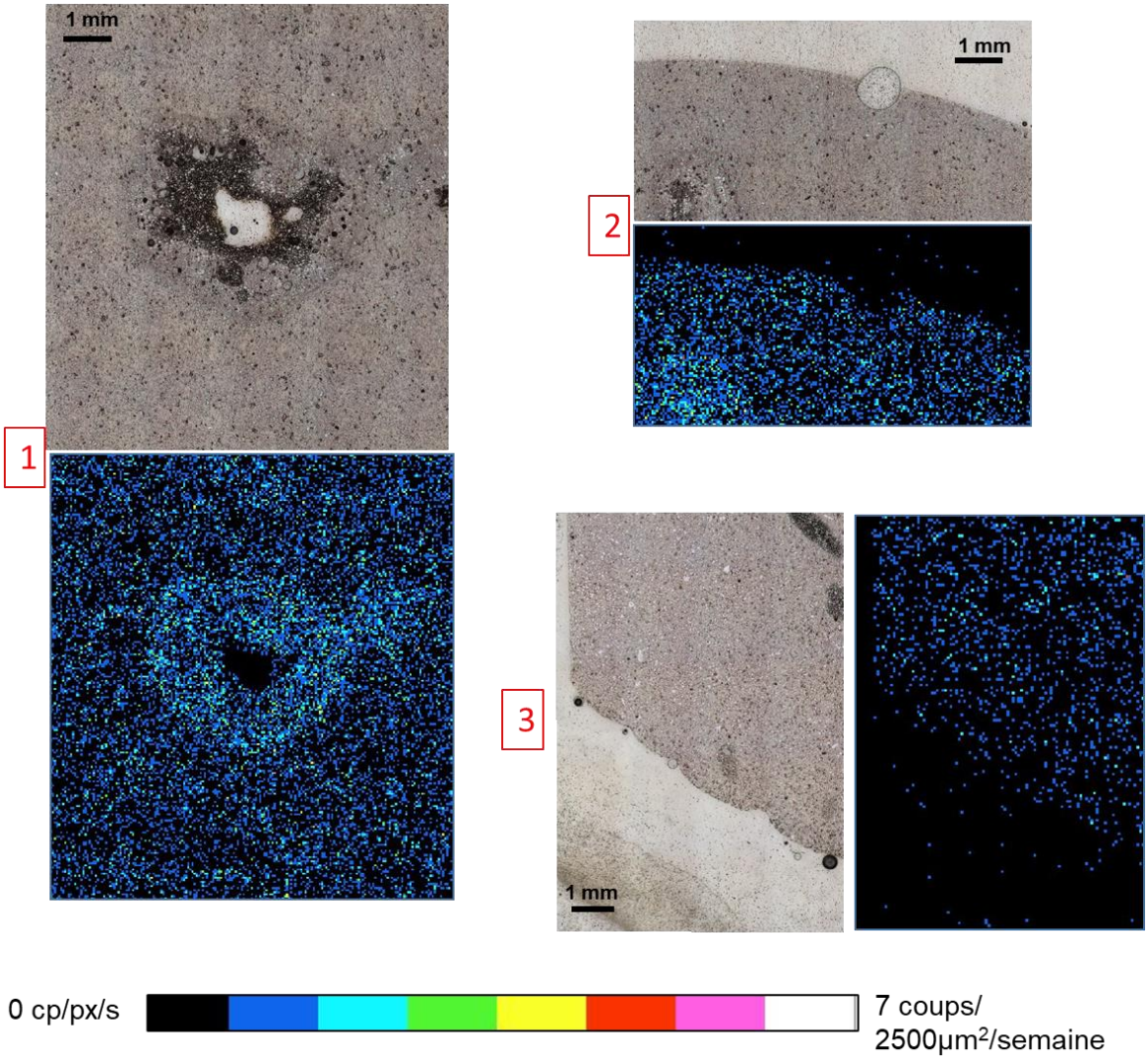


Figure 58 : *Images optiques en lumière réfléchie et cartographies α d'agrandissements sur les lames minces des échantillons de ferrihydrite prélevés au site de Bois Noirs Limouzat. Les numéros des agrandissements se rapportent aux zones indiquées sur la Figure 57.*

Bilan de cette partie

→ La solution solide (Ba,Ra)SO_4 se forme selon deux mécanismes : la coprécipitation et la recristallisation.

→ Ces deux mécanismes sont distinguables par autoradiographie alpha sur des cristaux de grande taille (>100 µm).

→ La rétention du ^{226}Ra par solution solide ou par sorption est observable par autoradiographie alpha.

→ Dans le cas d'un seul minéral porteur et d'un seul radioélément, les analyses par autoradiographie alpha permettent de remonter à l'activité massique du minéral. Ces caractérisations peuvent être couplées à des cartographies élémentaires bien plus sensibles que des images optiques afin d'augmenter la précision de cette analyse.

→ Si la granulométrie des minéraux est inférieure ou proche de la taille minimale du pixel pour la cartographie alpha, une étude sur minéraux singularisés n'est pas possible.

Chapitre 5 Etude d'un assemblage minéral porteur de ^{226}Ra

5.1 Présentation de la problématique et principaux résultats

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'il était possible de remonter à l'activité en ^{226}Ra d'un minéral en combinant cartographies alpha et images optiques, et ce, dans le cas d'une phase minérale unique et de grande taille (> 100µm). Les résidus de traitement des mines d'U sont des solides constituées d'un assemblage complexe de minéraux qui ont suivi un traitement mécanique et chimique et ont, pour améliorer l'efficacité du traitement, une granulométrie très fine (<1 mm). C'est pourquoi, afin de pouvoir appliquer cette approche à ces objets complexes que constituent les résidus de traitement, il est nécessaire de développer une analyse permettant de remonter à l'activité en ^{226}Ra dans le cas d'un assemblage complexe constitué de plusieurs minéraux porteurs et de granulométrie plus fine. La multiplicité de la chimie et la taille restreinte des minéraux ne permet plus l'utilisation du microscope optique pour les distinguer mais conduit à l'utilisation de cartographies EDS comparées avec les cartographies alpha.

Ce chapitre s'appuie principalement sur un article scientifique soumis à la revue *Journal of Environmental Radioactivity* :

Besançon, C.; Sardini, P.; Savoye, S.; Gérard, M.; Descostes, M. Quantifying ^{226}Ra activity in a complex assemblage of ^{226}Ra-bearing minerals using alpha-autoradiography and SEM/EDS. Proposé à *Journal of Environmental Radioactivity* en février **2022**.

Les *Informations Complémentaires* relatives à cet article peuvent être trouvées dans l'annexe V-I. La Figure 59 est un résumé graphique de la méthode développée.

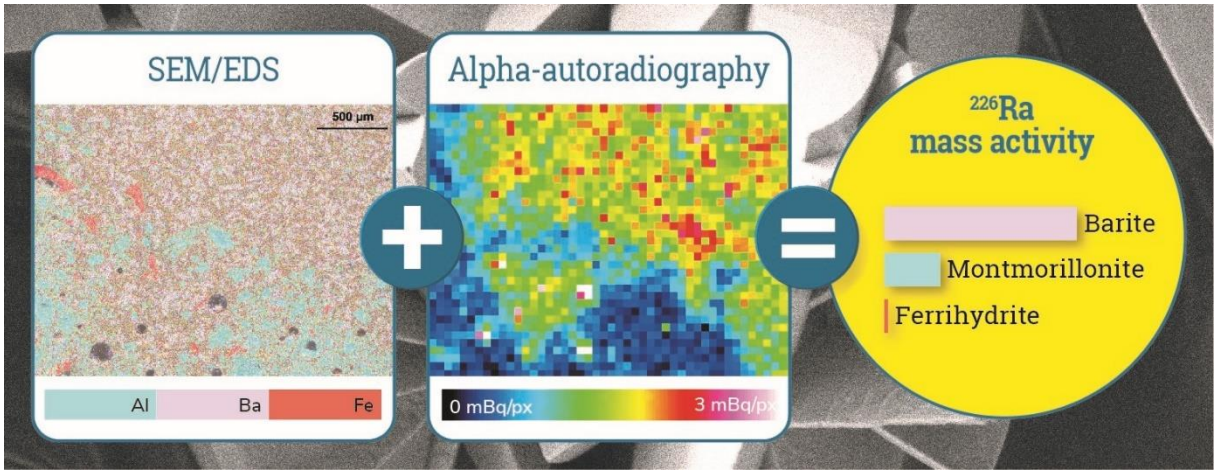


Figure 59 : Résumé graphique de la méthode développée et des conclusions apportées sur un assemblage de minéraux synthétiques dopés au ^{226}Ra.

Un assemblage de minéraux synthétiques porteurs de ^{226}Ra constitué de barytine, montmorillonite et ferrihydrite - les minéraux d'intérêt identifiés dans la partie 3 (Besançon *et al.*, 2020 ; Chautard *et al.*, 2020) - a été étudié par MEB/EDS et autoradiographie alpha. Sous réserve d'un traitement adapté des données de cartographie chimique et de l'activité alpha, il est possible de mettre en parallèle des cartographies qualitatives EDS et les cartographies d'activité alpha afin :

1/ d'identifier la phase porteuse de ^{226}Ra principale de l'assemblage ;

2/ d'évaluer la contribution de chaque phase à l'activité totale de l'assemblage ;

3/ de quantifier l'activité portée par chaque phase minérale.

Des précisions sur le traitement appliqué aux cartographies EDS qualitatives sont apportées en annexe V-II.

Cette approche permet d'utiliser une méthode globale de traitement des données d'activité et de chimie, ce qui diffère de la méthode par points chauds utilisée habituellement. L'approche globale permet de prendre en compte l'ensemble de l'assemblage, dont les phases de plus faible activité.

La méthode d'analyse et de traitement des données permettant d'obtenir des résultats satisfaisants pour un assemblage fin de plusieurs minéraux porteurs de ^{226}Ra, il est envisageable de l'appliquer à un assemblage plus complexe, tels que les résidus de traitement.

5.2 Développement de l'étude d'un assemblage minéral porteur de ^{226}Ra

Quantifying ^{226}Ra activity in a complex assemblage of ^{226}Ra-bearing minerals using alpha autoradiography and SEM/EDS

Clémence Besançon[1,2*], Paul Sardini[3], Sébastien Savoye[4], Michael Descostes[1,5] and Martine Gérard[2]

[1] Environmental R&D Department, ORANO Mining, 125 avenue de Paris,92320 Chatillon, France;

[2] Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Université, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France;

[3] Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, rue Michel Brunet, Bat. 35, 86000 Poitiers, France;

[4] Des, Service d'Etude du Comportement des Radionucléides (SECR), CEA, Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France;

[5] Centre de Géosciences, MINES ParisTech, PSL University, 35 rue St Honoré, Fontainebleau, 77300, France.

* Corresponding author: clemence.besancon@orano.group

Highlights

- An assemblage of synthesized minerals implicated in the retention of ^{226}Ra was studied
- A new methodology combining elemental and alpha maps was developed
- The new method enabled the different ^{226}Ra activities of each mineral to be assessed
- This method can be applied to natural geomaterials such as fine-grained U-mine tailings

Keywords

Alpha autoradiography, EDS map, ^{226}Ra, NORMS, U mill tailings

1 Introduction

The presence of radionuclides is of great concern in many natural or anthropized environments. Radionuclides are usually present at trace level but they can generate high activity in some natural rocks. High activity can also be caused by physical and chemical changes induced by mineral extraction.

The main radionuclides surveyed were those from the ^{238}U and ^{232}Th decay series because of the abundance of the parent isotope (IAEA, 2013; Lambert and Heier, 1968; Meija *et al.*, 2016). In the decay series of ^{238}U, ^{226}Ra is of particular interest. It is the main source of activity in most Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) (IAEA, 2013). Because of its intermediate half-life (1600 y) and high specific activity (3.7 x 10^{10} Bq/g compared to ^{238}U's 1.2 x 10^{4} Bq/g), ^{226}Ra is one of the principal concerns for environmental processes and contaminations. In particular, ^{226}Ra is an alpha emitter, ^{222}Rn being the daughter isotope: a gaseous alpha-emitting radionuclide with a sufficient half-life for diffusion, leading to significant health concerns (World Health Organization, 2009).

^{226}Ra concentrations measured in natural environments are extremely low, categorizing it as an ultra-trace element. Concentrations average 32 Bq/kg (1 ppt) in natural rocks and soils and 0.5-20 mBq/L (0.01-0.5 ppq) in surface waters. Higher concentrations of ^{226}Ra can be observed in shale, bitumen slate and volcanic and phosphate rocks (1000 Bq/kg; 30 ppt), and in some enriched sands. Geothermal processes can lead to high ^{226}Ra concentrations in groundwater of up to 5 Bq/L (0.1 ppt). Human activity has led to surface water ^{226}Ra concentrations of up to 1 Bq/L (0.03 ppt) in some mining areas (see examples in IAEA, 2014; Molinari and Snodgrass, 1990), scale deposits from oil and gas production with a maximum ^{226}Ra

activity of 15 000 Bq/g, and sediments from the production of phosphate fertilizers with a maximum of 4.4 Bq/g ^{226}Ra.

Because of its radiogenic origin, ^{226}Ra is present in ^{238}U-bearing minerals. Radium is an earth-alkaline element which can be incorporated in a mineralogical sample by various retention mechanisms. As a cation, Ra^{2+} can sorb onto the surface of many minerals including clay minerals (Ames *et al.*, 1983; Reinoso-Maset and Ly, 2016; Robin *et al.*, 2017), iron oxy-hydroxides (Sajih *et al.*, 2014), organic matter (Bordelet *et al.*, 2018) and some silicates to some extent. Its chemical similarity with other earth-alkaline elements makes it a good candidate for incorporation in solid-solutions with minerals such as sulfates (Brandt *et al.*, 2020; Doerner and Hoskins, 1925; Heberling *et al.*, 2018) and also some carbonates (Curti, 1999; Jones *et al.*, 2011; Langmuir and Reise, 1985). The most common solid-solution to incorporate Ra is radiobarite $(Ba,Ra)SO_4$, found in both natural and anthropized contexts (Jirásek *et al.*, 2020; Robertson *et al.*, 2019; Sebesta *et al.*, 1981). Studies have shown barite-Ra solid-solution formation to be the main retention mechanism for Ra in some environments, but in competition with sorption processes (Ballini *et al.*, 2020; de Boissezon *et al.*, 2020; Liu and Hendry, 2011; Van Sice *et al.*, 2018).

Typically, the quantity of radionuclides in a raw sample is determined by using alpha and gamma spectrometry, but their low concentration usually prevents the determination of their specific concentration in the mineralogy of the sample. The classical method usually used to identify the retention phase of contaminants is the sequential extraction method. The principle of the sequential extraction method is the successive use of reactants on the solid to target a binding phase of the element of interest at each step. This method has many drawbacks, especially the need to determine in advance the retention phases in order to select the reactants, and the possible redistribution of the element of interest because of the chemical changes induced in the sample (Bacon and Davidson, 2008; Kheboian and Bauer, 1987; Schultz *et al.*, 1998). Such a redistribution was shown especially in the case for ^{226}Ra (Besançon *et al.*, 2020), as ^{226}Ra is an ultra-trace element with many possible retention minerals. Other drawbacks are the non-selectivity of the reactants, the incomplete extraction of the binding phase, mineral neoformation and the variety of experimental protocols (solid:solution ratio, reactants…) (Beneš *et al.*, 1981; Blanco *et al.*, 2004; Vandenhove *et al.*, 2014). All these cited drawbacks suggest the need for developing an alternative methodology which does not involve the remobilization of Ra.

In the current paper, we propose a new approach which combines alpha autoradiography with elemental EDS (Energy Dispersion Spectrometry) mapping. Digital alpha autoradiography has already been used in mineralogy to map alpha emissions on hand-scale samples (geological thin sections or preparations, see Angileri *et al.* (2018), Billon *et al.* (2020), Kalnins *et al.* (2019) Sardini *et al.* (2016)). It is a non-destructive technique that enables the alpha emissions to be counted by a detection and imaging system (Angileri *et al.*, 2018; Vandergraaf *et al.*, 1982). Elemental EDS mapping is used to map the chemical element and identify the mineralogical phases. These two methods allow for observation at a microscopic scale and directly on the bulk sample. They also enable the morphological and petrological *in situ* characterization of a sample left intact. Therefore, the objective of the current work is to know whether alpha autoradiography is applicable to a complex assemblage of radio-element-bearing minerals with different activities. It aims to separately characterize each mineral *in situ* by associating activity and mineralogy irrespective of signal dispersion. For this purpose, the study starts with the case of a controlled sample before extrapolating to radioactive mine tailings and other natural environments.

This paper thus presents the use of a comparative analysis of alpha autoradiography and SEM/EDS data. Firstly, the minerals used were synthesized, doped with ^{226}Ra, characterized and mixed into a thin section. Then analyses were performed and the signal was processed to consider the possible inaccuracies for each technique. Finally the data were correlated to identify the contribution of each mineral to the alpha signal and to quantify their activity in ^{226}Ra.

2 Materials and methods

2.1 Construction of the mineralogical assemblage and thin sections

2.1.1 Choice of retention phases

As many ^{226}Ra retention phases are available, relevant minerals were chosen using the following criteria: the minerals needed are easily distinguishable and are observed in natural and anthropized environments. A barite, a type of smectite (montmorillonite), and a ferrihydrite were chosen following the studies of Ballini *et al.* (2020), Besançon *et al.* (2020), Chautard *et al.* (2020), de Boissezon *et al.* (2020), Robertson *et al.* (2019), Robin *et al.* (2017), Sajih *et al.* (2014). These three minerals show distinct ^{226}Ra incorporation mechanisms, barite forming a solid solution with ^{226}Ra while montmorillonite and ferrihydrite sorbing ^{226}Ra. This choice allows for the study of an assemblage of different mineral chemistry and different retention mechanisms that were observed in a study performed in a mining environment (Chautard *et al.*, 2020). This assemblage is formed using ubiquitous minerals (Alderton, 2021; Beaucaire, 1987; Bowles, 2021; Husson *et al.*, 2019; Jackson, 1957) and can be extrapolated to other environments and so to natural samples.

The concentrations for doping these minerals with ^{226}Ra vary from 2.10^2 to 6.10^3 Bq/g. These concentrations can be considered high compared to what is usually observed in natural whole rocks. However, if it is considered that only one mineral in the rock bears the ^{226}Ra, then these values are quite close to what has been observed. For instance, samples studied in Besançon *et al.* (2020) and Chautard *et al.* (2020) can be interpreted as the leaching part of ^{226}Ra being trapped in the barites in a concentration close to 10^4 Bq/g.

2.1.2 Minerals synthesis and ^{226}Ra doping

Barite crystals were synthesized using a protocol inspired by Blount (1974). A Na_2SO_4 0.01 M (#MERCK for analyses Art. 6649) solution was added gradually for 48 hours in a $BaCl_2$ 0.01 M solution (PROLABO Normapur for analyses 21 716.290) acidified with 0.3 M HCl (VWR Chemicals AnalaR 20252.290) and with a ^{226}Ra volumetric activity of $1.24.10^4$ Bq/L (source Eckert & Ziegler N° 1823-77, ^{226}Ra as $Ra(NO_3)_2$ in 1M HNO_3) at 40°C.

Ferrihydrite was synthesized using a KOH 1 M solution added drop by drop with rapid stirring in 140 mL $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ 0.2 M, then rested for 24h without stirring. Ferrihydrite was then equilibrated in deionized water for 5 h. For ^{226}Ra infusion, 1g ferrihydrite was put in a solution of HNO_3 0.1 mM (source of ^{226}Ra) buffered to pH = 7 with a NaOH solution (VWR Chemicals GPR Rectapur 28222.290) and with a ^{226}Ra volumetric activity of 1.10^5 Bq/L (source of ^{226}Ra mentioned above) for 24 hours.

Montmorillonite was initially synthesized for the EC FUNMIG project (for the protocol, see Géhin *et al.*, 2007 and Reinholdt *et al.*, 2001). Montmorillonite was homoionized in a NaCl 1 M solution (VWR Chemicals AnalaR Normapur 27810.295) for 5 hours. For the ^{226}Ra infusion, 1 g of montmorillonite was put into a solution of HNO_3 0.05 mM (source of ^{226}Ra) buffered to pH = 7 with NaOH solution (VWR Chemicals GPR Rectapur 28222.290) and with a ^{226}Ra volumetric activity of 2.10^5 Bq/L (source of ^{226}Ra mentioned above) for 24 hours.

The degree of infusion by ^{226}Ra of each mineral (by co-precipitation for the barite and by sorption for the montmorillonite and ferrihydrite) was chosen in order to have three distinct ^{226}Ra activity values.

2.1.3 Mineral characterization

All the synthesized minerals were analyzed before ^{226}Ra infusion by X Ray Diffraction (XRD) using an X'Pert Pro Panalytical (IMPMC-UPMC, Paris) diffractometer with cobalt anode, and also by total chemistry analysis (XRF and ICP-MS after digestion) performed by ALS Geochemistry. The chemical analysis and XRD characterization confirmed the minerals used were barite crystals (35.2% BaO, 13.6% S), ferrihydrite and magnesian montmorillonite. The XRD spectra are shown in Supplementary Information Figure S1. Barite crystals formed in a similar protocol but without ^{226}Ra were further observed by optical microscope

and SEM observations (ZEISS Supra 55 VP) combined with EDS analysis to confirm the crystal size and morphology.

Gamma spectrometry measurements were acquired on the three ^{226}Ra-doped minerals at the CIME (Innovation Center for Extractive Metallurgy, ORANO, France) with a CANBERRA Gamma Analyst equipped with BEGe detector. The measured value is the reference activity of the crystals. Our objective is to evaluate this value using experimental methods, and with mixed crystals having different mineralogy and nominal activity.

2.1.4 Thin section preparation

Thin sections were prepared in order to isolate clusters for each mineral and a mixing zone of the three. Because of the ^{226}Ra activity, spreading and polishing was done manually in a glove bag in order to limit powder and effluent dispersion. A layer of epoxy EPO-TEK© 301 was spread and then mineral powders were added, one in each corner. Mixing with a plastic spatula created the mixed zones. The thin section was left to dry for more than 48 hours and then manually polished down to a surface roughness 1µm.

The epoxy layer thickness was measured with a micrometer (Mitutoyo Absolute). The thickness of the epoxy layer was about 500µm with a maximum thickness discrepancy of 150µm on the whole surface (whole-surface epoxy provides better alpha autoradiography results). The surface finish was slightly degraded because of the manual epoxy spreading and polishing. These are not perfect conditions for alpha autoradiography using the employed device, but this was considered accurate enough to produce the intended quality of results. The influence of charge accumulations due to surface defaults (holes or bubbles) was minimal (less than 1%), however, we were aware spatial resolution might be affected by these thickness variations. Finally, the surface of the thin section was also analyzed by alpha spectrometry (Canberra 450 PIPS detectors using analysis program MAESTRO, Department of Chemistry, University of Helsinki), alpha autoradiography and SEM/EDS.

2.2 Alpha autoradiography

2.2.1 Possible options, our choice of the BeaQuant©

An autoradiograph creates images in two dimensions of the alpha emissions emanating from a sample, enabling the identification of radioactive zones. The configuration usually consists of a flat sample surface placed in contact with a detection system. It is perfectly adapted for the study of macroscopic solid samples (Sardini *et al.*, 2016). Autoradiography using alpha particles is relevant for the study of alpha emitting ^{226}Ra. Alphas are more energetic than betas but have lower penetration into matter than many betas, and gammas; the measurement integrates only a thin depth of matter (around 30µm) and thus is more representative of the surface activity. It is therefore easier to compare the results with SEM/EDS maps.

Different alpha autoradiography techniques exist; their difference lies mainly in the detection system (Angileri, 2018) : (i) Film autoradiography uses an AgBr photographic emulsion, which darkens with the passage of emitted particles. Its main drawbacks are a narrow range of linearity, and the difficulty of interpreting the darkening between the type of particle emitted and the non-reusable films (Siitari-Kauppi, 2002). It can however provide high spatial resolution with low detection levels (Kalnins *et al.*, 2019). (ii) Imaging plates, the photo-stimulated luminescence technique (IP-PSL) using phosphor screens, is applicable for alpha and beta particles. It offers high sensitivity but a difficulty of interpreting the darkening between the types of emitted particles exists. To improve interpretation, a scintillator can be coupled to an optical registration system (camera, charge-coupled device (CCD)) (Bäck and Jacobsson, 2010; Morishita, 2020). (iii) Solid State Nuclear Tracks Detection (SSNTD) can also be defined as an autoradiographic technique in the case of alpha particles. The number of particles can be estimated but there can be a saturation effect, the counting highly dependent on further image processing and on the critical angle effect (Ilić and Durrani, 2003). (iv) The BeaQuant© device is a real-time filmless digital autoradiographic system. Our choice of this device was mainly justified by the efficiency of the counting and the possibility of quantification (Angileri *et al.*, 2018, 2020; Sardini *et al.*, 2016). The counting will allow us to distinguish the active minerals, and possibly to quantify their respective activities. The real-time visualization of results

enables the choice of optimal acquisition time. This system was previously and successfully used for the visualization of ^{226}Ra alpha emission on doped celestine (Billon *et al.*, 2020).

2.2.2 ^{226}Ra activity measurement

Alpha autoradiography using the BeaQuant© device provides a quantitative mapping of the alpha emissions of a thin section. The intensity in each pixel of the image is proportional to the number of alpha particles emitted in the surface pixel. Using the BeaQuant© device, the measurement of alpha activity on the studied thin section was taken over a period of 76268 s (about 21 h), for a total of 2.9 million counts (IC2MP Laboratory, Poitiers University). The resulting map was post-processed with Beamage© software to obtain a pixel resolution of 50 µm. The same area of the thin section that was analyzed by SEM/EDS was divided on the alpha map in ROIs of 3.5 mm^2. The Beamage© software provided the alpha count (N) on those ROIs.

The activity of ^{226}Ra ($A_{^{226}Ra}$, in Bq) of a given ROI is determined using:-

$$A_{^{226}Ra} = \frac{(N - bkg) \times Cc}{\tau \times Gf} R_{^{226}Ra} \quad (1)$$

τ (s) is the duration of acquisition. The geometrical factor *Gf*, equal to ¼, corresponds to the proportion of alpha particles emitted in the volume and that reach the surface (Ilić and Durrani, 2003). The use of Gf implies an implicit conversion from an activity measured at the sample surface by Beaquant to a volume activity emanating from a volume down to this surface; this implies that $A_{^{226}Ra}$ is a volumetric activity. $R_{^{226}Ra}$ is the contribution of ^{226}Ra to the total alpha emissions of the sample. The *Cc* rescaling coefficient applied to BeaQuant©'s intrinsic detection efficiency for counting was determined by measuring a pre-studied uraninite vein and is equal to 1.11 (Sardini *et al.*, 2016). The background signal *bkg* is measured in an area of the detector which is not in contact with a sample. This was substracted from the measured activity of the sample and was measured at less than 0.01% of the activity of the sample.

Because our sample was made from a ^{226}Ra source prepared in 2015, it is therefore likely to be in secular equilibrium with alpha emitters ^{218}Po, ^{214}Bi and ^{214}Po but not with ^{210}Po (which would take more than 200 years to reach secular equilibrium using the half-life of ^{210}Pb, the longest lasting radionuclide below ^{226}Ra). ^{222}Rn is a gas and is in a negligible quantity, the experimental protocol favoring gas exsolution from the solution. The samples were measured during the months following the infusion of the minerals, which would not have allowed ^{222}Rn to accumulate in the sample. $\alpha_{^{226}Ra}$ is therefore around 25%. The evaluation of this contribution is also assessed by alpha spectrometry.

2.2.3 Geometrical uncertainties of alpha autoradiography

An alpha autoradiography signal exhibits uncertainties because of the complex geometry of the system. In particular, the alpha emission of a grain detected by alpha autoradiography depends on its position in relation to the sample surface: the deeper the emission, the less likely it is to be detected. This effect is depicted in Figure 1, with α being the probability of detection of the alpha particles emitted on the sample thickness until the maximum detection depth e_{alpha} (which represents the maximal range of alpha particles in the material). α_{max} = 1/2 is the detection probability of an alpha particle emitted on the sample surface. The probability of detecting alpha particles emanating in the material thickness decreases linearly with this depth because the trajectory of alpha particles can be considered as straight. *Gf* corresponds to the mean α on the detection depth $e_{alpha.}$

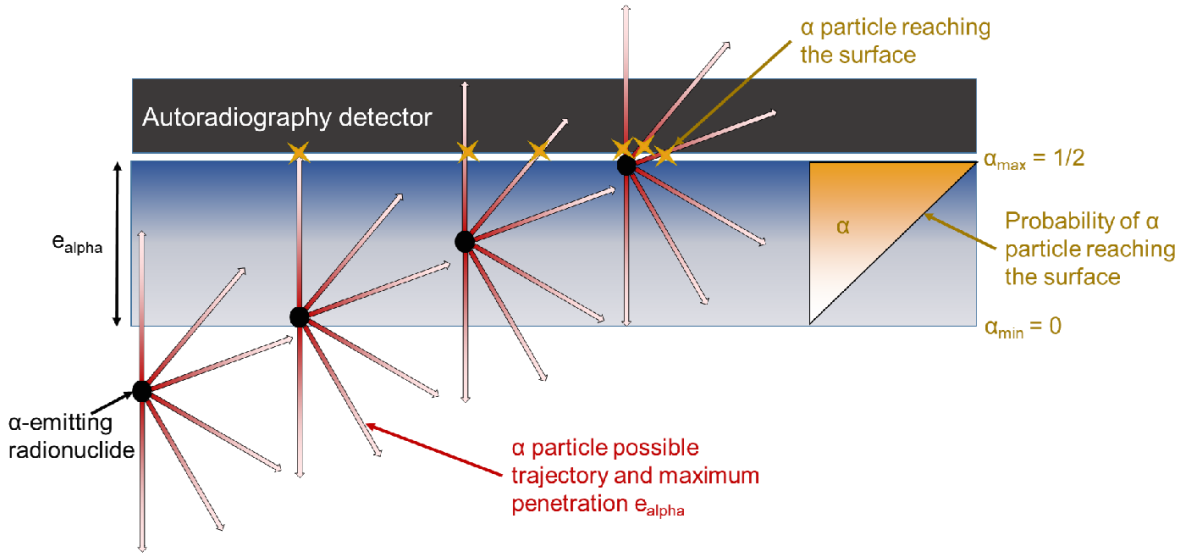


Figure 1: Illustration of the decrease of the probability of detection of alpha particles with emission depth.

The uncertainties relating to the size and position of an emitting mineral grain with respect to the detected surface activity were studied by considering a spherical grain. In order to better estimate the real volume activity of the emitting material, it was found necessary for two main corrections to be applied to the calculated volume activity $A_{^{226}Ra}$:

- A correction factor $corr_{signal}$ to remove the contribution of the "deep" signal emitted by particles under the surface: some particles are below the sample/detector interface but inside the detection volume up to depth e_{alpha}: a signal is detected without an area in contact with the detector. $corr_{signal}$ assumes values between 0.1 and 1, varying with the diameter of the mineral grain.
- A correction factor $corr_{geometry}$ for the reconstruction of a signal linked to the geometry of the particle: depending on the size of the particle, the signal reaching the surface varies from the ideal cylindrical representation of particle shapes (see equation (3)). $corr_{geometry}$ has values between 0.2 and 1.1, varying with the diameter of the mineral grain.

These correction factors allow us to calculate from $A_{^{226}Ra}$ calculated with equation (1), a new volumetric activity for the alpha-emitting solid $A_{corrected}$ that is closer to the real activity of the solid:-

$$A_{corrected} = A_{^{226}Ra} \times corr_{signal} \times corr_{geometry} \quad (2)$$

Both correction factors depend on the size of the radionuclide-bearing particle. These methodological developments can be found in Supplementary Information. The use of these corrections factors applied to the mineral assemblage will be detailed in the results section 4.3.4.

2.3 SEM/EDS

The choice of the analyzed region of interest (ROI) for SEM/EDS was guided by means of the obtained alpha autoradiography data (see Figure 2). Autoradiography was used to select ROI-containing zones with mixed mineralogy, thus avoiding the investigation of inactive areas. The SEM/EDS qualitative maps aim to calculate the mineral areas for each phase on the thin section surface in contact with the alpha autoradiography detector.

2.3.1 Elemental EDS analysis

A SEM-EDS analysis was done at 15 kV using a 60 µm diaphragm with a Zeiss ULTRA55 SEM equipped with a Bruker QUANTAX EDS Microanalyser (IMPMC, Sorbonne University). A chemical map was established for a section of dimensions 34x13 mm^2, representative of the scale of the thin section, using a pixel size of 3 µm. Al, Fe and Ba elemental mapping were performed in order to easily identify montmorillonite ($Mg_{0.495}Al_{1.67}Si_4O_{10}(OH)_2$), ferrihydrite ($Fe_2O_3 \cdot 0.5H_2O$) and barite ($BaSO_4$), respectively. These are the only three minerals contained in the thin section.

The complete EDS map was divided into 103 small rectangular ROIs of 3.54 mm^2 (3.70 x 0.96 mm^2). Most ROIs were treated only as qualitative maps (not using spectra quantification); however 12 ROIs were selected to quantify their mineral content. These selected ROIs were chosen to present all the mineral phases but with various mineral contents and dominant phases. This quantification on a limited number of ROIs allowed us to estimate the error on the alternative and faster estimation of mineral contents using BSE (Back-Scattered Electron) imaging (see below). The EDS qualitative maps show background noise in the form of random pixels of maximal intensity that can be interpreted as the presence of mineral by image analysis. Filtering was applied to the EDS qualitative images to reduce this noise. The filter used in this study combined the removal of 'isolated' pixels surrounded by pixels of null value and a Gaussian blur filtering (radius 2 pixels).

2.3.2 From EDS signal to mineral masses in ROIs

The EDS maps were sub-divided with the same ROIs as the ones used for the alpha autoradiograph. Pixels in EDS maps have an intensity ranging from 0 to 255. 8 equal ranges of intensity were selected, each corresponding to a level of mineral occupation: the most intense range of intensity corresponds to 100% mineral occupation, the lowest range of intensity corresponds to 0% mineral occupation. The number of these pixels enables the calculation of the area of the mineral on the surface. This area is converted to a mass of mineral $M_{mineral}$ on the alpha emission depth e_{alpha} by extrapolation of what is observed on the surface. This mass on depth e_{alpha} is to be compared to the signal measured by alpha autoradiography on the e_{alpha} depth.

On the ROI, the mass of each mineral is calculated by:-

$$M_{mineral} = \sum_{i=1}^{8} [Npixel_i / Npixel_{total} \times Conc_i] \times S_{ROI} \times e_{alpha} \times \rho \quad (3)$$

Where

- $M_{mineral}$ is the mass of the mineral (g) ;
- $Npixel_{total}$ is the number of pixels in the ROI;
- $Npixel_i$ is the number of pixels of intensity range i in the ROI;
- $Conc_i$ is the concentration of mineral associated with the intensity range i (ranges from 0, no mineral, to 1, mineral only (adimensional);
- S_{ROI} is the surface of the ROI (mm^2);
- ρ is the density of the mineral (g/mm^3);
- e_{alpha} is the maximum detection depth (mm).

The mineral content observed on the surface is extrapolated on the e_{alpha} whole depth because the ROI is much larger than the size of the mineral grains. This represents the cylindrical extrapolation described above, in Supplementary Information, and introduced in Billon *et al.* (2020). Yet, in order to be compared to alpha autoradiography maps, this mass of emitting mineral has to take into account the decrease of the detection of alpha particles with depth. As seen on Figure 1, this decrease is considered to be linear: so on the ROI, the mass of emitting mineral detected is:-

$$M_{mineralEmit} = M_{mineral}/2 \quad (4)$$

2.3.1 Using BSE imaging for determining mineral contents.

BSE images are less affected by background noise than EDS elemental maps. Because barite has a mean atomic number (Z=39) higher than the other minerals used (26 for ferrihydrite, 18 for magnesian montmorillonite), barite can thus be separated from the other minerals by treating the BSE images with a simple thresholding by boundary. The non-null pixels after this thresholding are attributed to barite. This method is applicable to barite minerals because of the difference in density with the other minerals in the assemblage. It is not as effective for differentiating ferrihydrite and montmorillonite. The BSE images are sub-divided in the same ROIs as the ones used for the alpha autoradiograph. The greyscale pixels of the BSE images are converted to binary: either there is a signal or the pixel is null.

On the ROI on the BSE image, the mass of barite is calculated by:-

$$M_{barite_BSE} = \frac{Npixel_{signal}}{Npixel_{total}} \times S_{ROI} \times e_{alpha} \times \rho_{barite} \quad (5)$$

Where

- M_{barite_BSE} is the mass of barite calculated using BSE filtered images (g) ;
- $Npixel_{signal}$ is the number of pixels with a signal in the ROI;
- $Npixel_{total}$ is the number of pixels in the ROI;
- S_{ROI} is the surface of the ROI (mm^2);
- ρ_{barite} is the density of barite (g/mm^3);
- e_{alpha} is the maximum detection depth (mm).

3 Results and interpretation

3.1 ^{226}Ra trapping minerals characterization

The optical microscopy and SEM observations revealed that the size of barite crystals varied from 5 µm to 100 µm with an average size of about 20 µm. An SEM image of the barite crystals is presented in Supplementary Information figure S9. Gamma spectrometry measurement for the three minerals provided values of 5.7(± 0.6) x 10^3 Bq/g for barite, 2.0(± 0.2) x 10^3 Bq/g for montmorillonite and 2.6(± 0.3) x 10^2 Bq/g for ferrihydrite. These values show that the three minerals exhibited very different ^{226}Ra activity, as expected, which makes differentiation easier. The evaluation of these measurements was performed by finding the correlations between the alpha autoradiography and SEM/EDS maps. Alpha spectrometry allowed us to measure the alpha emitters of the surface of the thin section (see alpha spectra in SI). Their respective relative contribution to total alpha emission was: ^{226}Ra (24%), ^{214}Po (24%), ^{218}Po (24%), ^{214}Bi (24%), ^{210}Po (4%).

3.2 Alpha autoradiography and SEM/EDS maps

Figure 2 shows the alpha emission and elemental maps for Al, Ba and Fe. The alpha emissions are linked to the deposits of barite, montmorillonite and ferrihydrite. The high activities are clearly linked to the presence of Ba (barite clusters). Some alpha activity is measured in Fe and Al-rich areas but to a lesser extent.

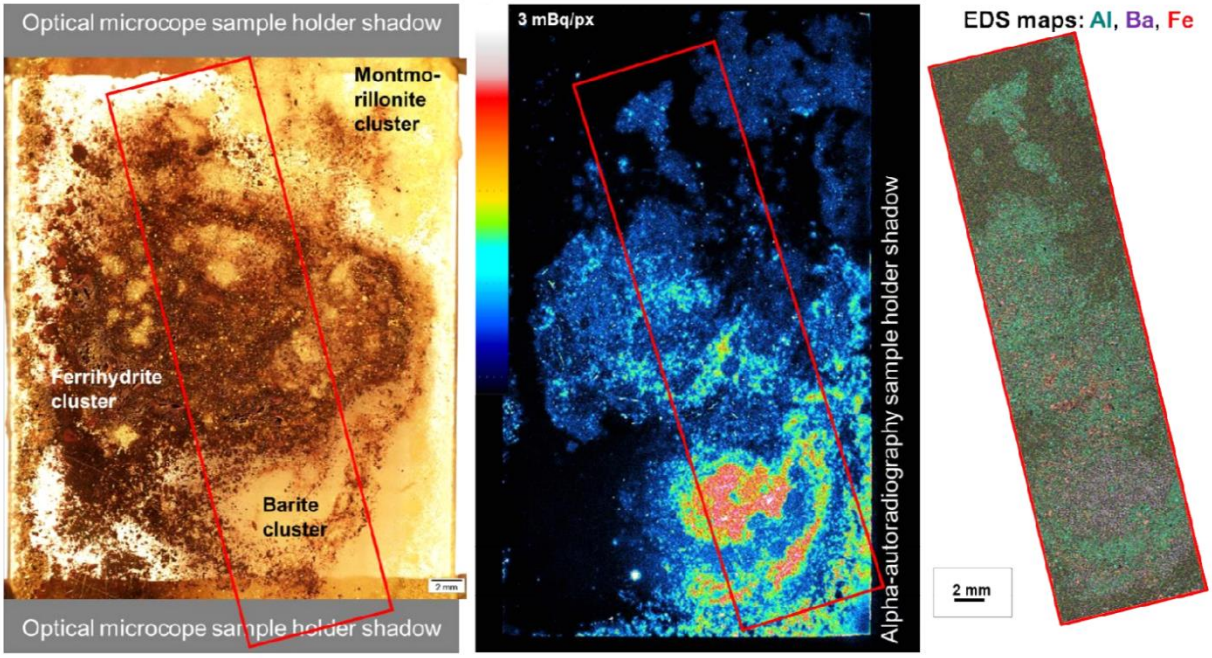


Figure 2: Optical image (Left), alpha autoradiograph (Centre), and elemental map obtained by EDS (Right) for the synthesized minerals thin section. The scale is the same for all images. The red rectangle indicates the contour of the ROI employed for EDS acquisition.

3.3 EDS quantification

The quantity of minerals $M_{mineral}$ calculated with equation (3) using the qualitative maps was compared for 12 ROIs with EDS spectra quantification. An example of EDS spectra quantification on an ROI on the thin section and the associated alpha map of the ROI is presented in Figure 3. The comparison between qualitative and quantitative approaches is developed in Supplementary Information. It shows that equation (3) provides very accurate results for barite (3% difference in average with the EDS quantification) but overestimates the amount of montmorillonite (+45%) and ferrihydrite (+83%). The order of magnitude is similar but this overestimation has to be taken into account for activity quantification: this constitutes the correction factor $corr_{quantif}$ which adopts a value of 0.97 for barite grains. The advantage of using equation (3) compared to EDS quantification is the shorter acquisition time and ability to process a greater number of EDS images.

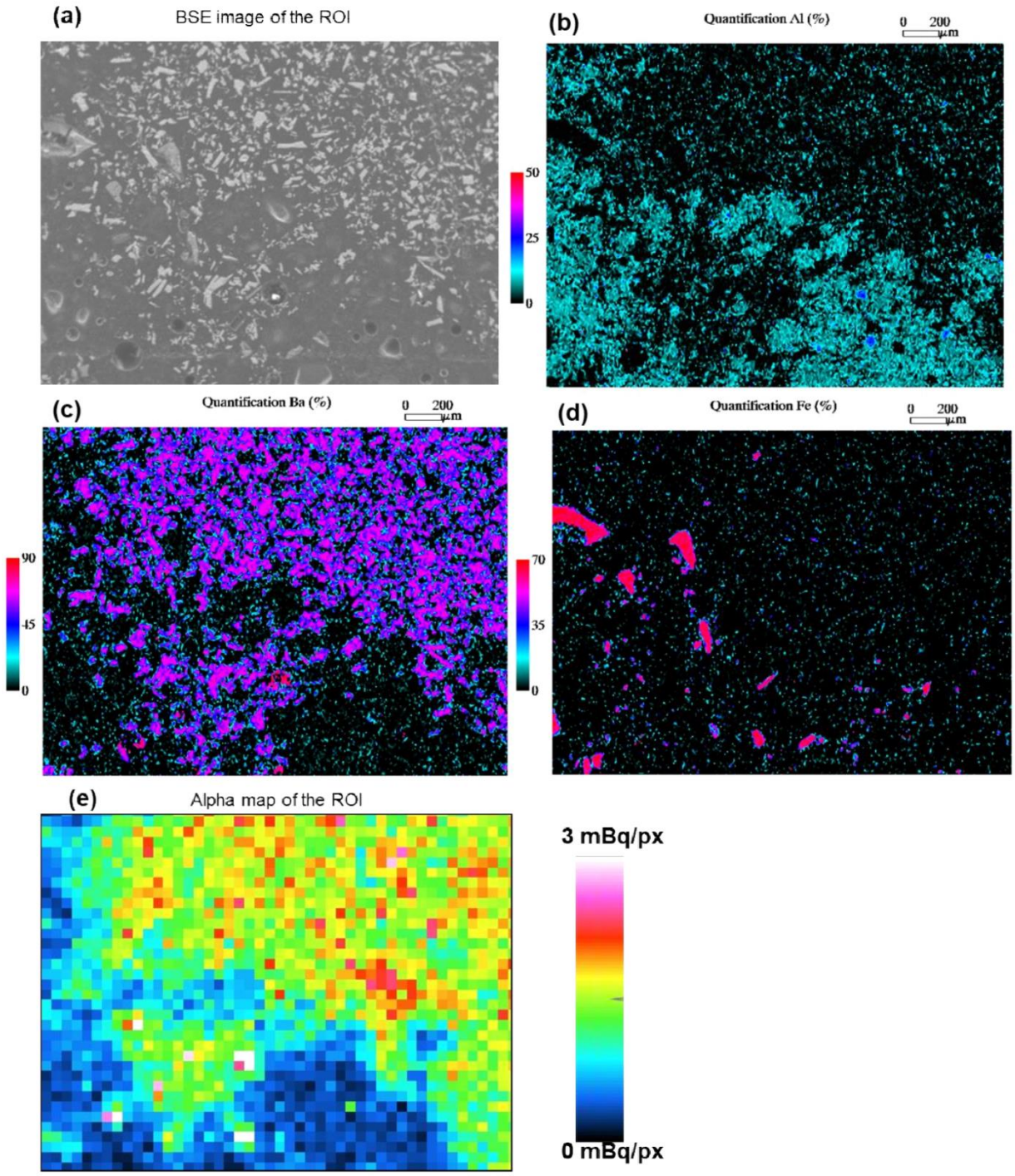


Figure 3 : (a) BSE image, EDS quantifications for (b) Al, (c) Ba and (d) Fe on this ROI and (e) corresponding alpha map.

3.4 Data correlation

The EDS maps and alpha autoradiographs were used to investigate a correlation between alpha activity and mineral content in the different ROIs.

3.4.1 First correlation: main bearing phase

Figure 4 shows the correlation between ^{226}Ra activity as measured by alpha autoradiography and mineral masses as calculated from EDS qualitative maps for all three minerals. A linear trendline fits the data for barite but is not suitable for ferrihydrite or montmorillonite. The correlation coefficient clearly establishes barite as the main driver for ^{226}Ra activity. This is consistent with the activities of each mineral obtained by gamma spectrometry (Table 1).

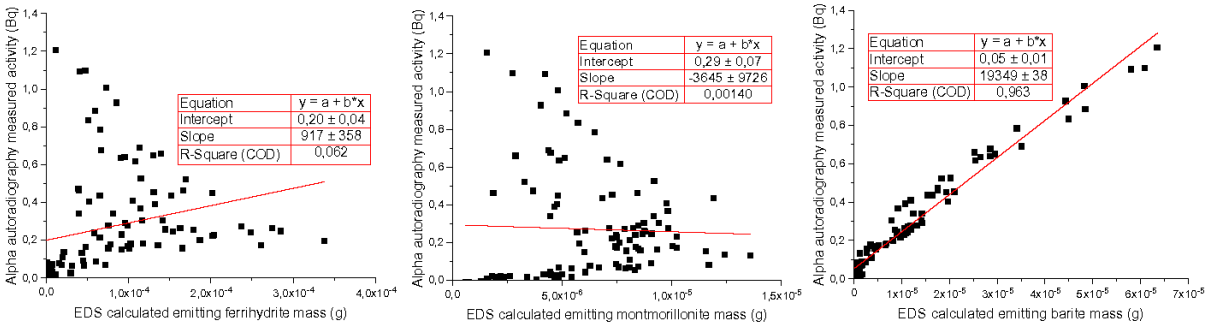


Figure 4: Comparison between ^{226}Ra alpha activity measured by alpha autoradiography and mineral masses for ferrihydrite, montmorillonite and barite as calculated from the EDS images. The trendlines are fixed as linear.

3.4.2 Refining the linear correlation by considering the contribution of each phase

An improvement of the correlation should allow us, on the one hand, to determine the contribution of each mineral to the total alpha emission of the sample, and on the other hand, to compare the activities of different emitters. We define the objective function f expressing the difference between the signal measured by alpha autoradiography and the signal inferred from mineral surfaces determined with EDS according to:-

$$f = \sum_{i=1}^{NbROI} \left[\left(M_{BariteEmit}i * A_{Barite} + M_{ClayEmit}i * A_{Clay} + M_{HFOEmit}i * A_{HFO} \right) - Signal\ i \right]^2 \qquad (6)$$

where $M_{BariteEmit}i$, $M_{ClayEmit}i$ and $M_{HFOEmit}i$ are the masses of the minerals, respectively barite, montmorillonite and ferrihydrite, on the ROI number i calculated with equation (4) (using EDS), and A_{Barite}, A_{Clay}, A_{HFO} are the mass activities of the minerals, respectively barite, montmorillonite and ferrihydrite. These values are considered to be unknown. $Signal\ i$ is the alpha signal measured on the ROI with alpha autoradiography.

We used the Solver add-in for MS Excel to determine the mass activities A_{Barite}, A_{Clay}, A_{HFO} of each mineral using the objective function f. The lower value of f provides the best values of these activities (Table 1, Figure 5.a). We observed that the correlation worked both for low and high ROI activities. In order to illustrate the function f, Figure 5b represents the value of f in the A_{Barite}, A_{Clay} space, A_{HFO} being fixed. The determined optimal value is unique. In Table 1, these computed A_{Barite}, A_{Clay}, A_{HFO} values are compared to the values measured by gamma spectrometry. The order of magnitude of activities found is logical. The computed values respect the ascending order of activities $A_{HFO} < A_{Clay} < A_{Barite}$ as well as the ratios between activities. It was noted that the optimum values depend slightly on the filter used for treating the EDS images: for instance, filtering the EDS qualitative images using a median filter led to a 50% difference in the optimum activities reached.

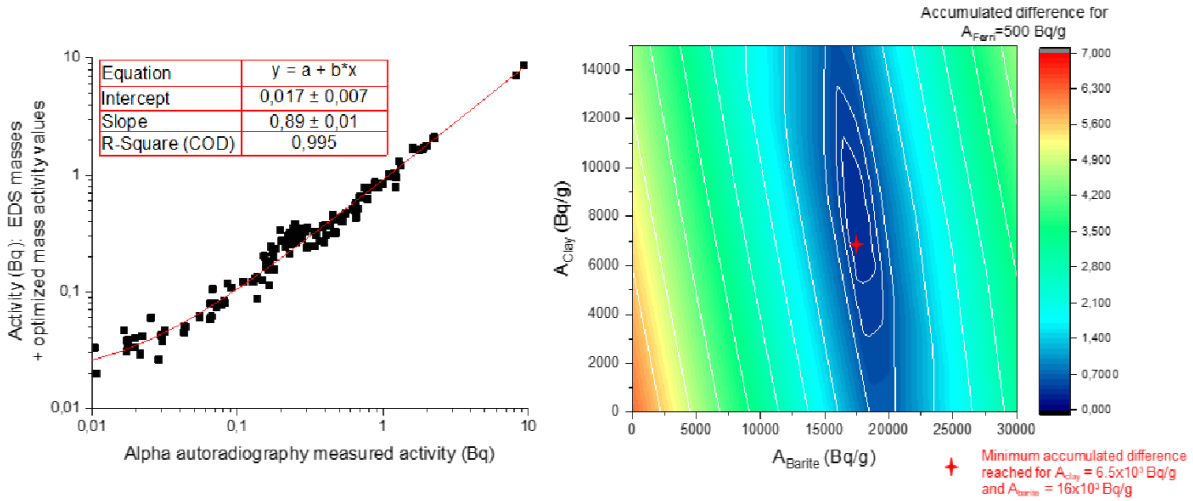


Figure 5: Left: correlation between activity determined by alpha autoradiography and activity calculated on the minerals using the SEM/EDS images and the optimal values of A_{Barite}, A_{Clay}, A_{HFO}. Right: value of the objective function f with in the A_{Barite}, A_{Clay}, space, with A_{HFO} fixed at the determined optimum value (500 Bq/g). The optimal values found for A_{barite} and A_{Clay} are A_{clay} = 6.5x10^3 Bq/g and A_{barite} = 16x10^3 Bq/g.

3.4.3 Taking into account geometry factors to reach quantification

The correction factors mentioned in section 3 and all detailed in Supplementary Information were used to improve the quantification of the alpha activity of each mineral: $corr_{signal}$ to correct the "deep" signal of the non-visible surface is read on Figure S6 and $corr_{signal} = 0.5$ for grains of 20 µm; $corr_{geometry}$ to correct the effect of the diameter of the grains is read on Figure S8 and $corr_{geometry} = 0.8$ for grains of 20 µm. To correct the EDS signal processing, we must take into account the filtering which affects the quantity of mineral calculated on the ROI. The method of filtering selected can affect phases with very small surfaces and contours of minerals. To estimate the quality of filtration, a new method of calculating the quantity of barite on the surface of the BSE images was developed in section 2.3.3. This method is considered more accurate here because it is less subject to background noise. $corr_{filter} = 0.97$ for barite grains. Comparing those two surfaces led to an estimate of the surface loss by filtering to 12% for our chosen method of filtering. This is expressed in the correction factor $corr_{filter} = 1.14$. Another correction factor is taken into account, $corr_{quantif}$ expressing the difference in quantification between the EDS qualitative maps and the EDS spectra quantification described in part 3.3. To correct the alpha autoradiography signal we take into account the two effects mentioned in section 3.1.2. which we translate as the corrections factors $corr_{signal}$ to correct the effect of the "deep" signal and $corr_{geometry}$ to correct the effect of the size of the minerals. The measured signal is then expressed as:-

$$A_{correlation_corrected} = A_{correlation} \times corr_{signal} \times corr_{geometry} \times corr_{filter} \times corr_{quantif} \quad (7)$$

The results of this signal correction are presented in Table 1. In our study case, $A_{correlation_corrected}$ is very close to the mass activity measured by gamma spectrometry for all three minerals. Ferrihydrite is much less active than the other two minerals: its activity calculated by the correlation of the data has a lesser influence on the overall activity of the assemblage and is therefore subject to a greater difference between the real and the calculated activities.

Table 1: Mineral mass activity as obtained by gamma spectrometry (second column), and as measured and calculated by correlation of the experimental data, and discussed in part 3.4 (last three columns).

Mineral	Mass activity (Bq/g)	First correlation (see 3.4.1)	$A_{correlation}$ see 3.4.2 (Bq/g)	$A_{correlation_corrected}$ see 3.4.3 (Bq/g)
Barite	5.7(± 0.6)x10^3	Main retention	16x10^3	5.9.10^3
Montmorillonite	2.0(± 0.2)x10^3	-	6.5x10^3	1.7x10^3
Ferrihydrite	2.6(± 0.3)x10^2	-	5x10^2	1.2x10^2

3.5 Application to a real sample

This method was successfully applied to a natural sample of U-mine tailings stored at the Bellezane site in France. The Bellezane tailings have already been the subject of a number of studies (e.g. Ballini *et al.*, 2020; Lestini *et al.*, 2019). The U-mine mill tailings from Bellezane have a mean activity of ^{226}Ra of 23 ± 15 Bq/g and a mean concentration of U of 169 ± 61 ppm. The mean granulometry is 100 µm. The mineralogy comprises the potential ^{226}Ra-bearing minerals uraninite, barite, ferrihydrite and smectite. The analysis approach that was developed on a synthesized sample is therefore applicable to this natural sample, which is an assemblage on fine-grained ^{226}Ra retaining minerals.

The alpha map obtained on this sample, an extract of which is shown in Figure 6, features a disseminated alpha activity with only a few minor hotspots (small areas with a high activity) which cover less than 50% of the total alpha activity of the sample. A global approach is therefore preferable to a hotspot approach in order to quantify all ^{226}Ra-bearing minerals. Correlation with the EDS maps obtained on the same thin section indicated that most of the ^{226}Ra activity was attributed to barites (88% of the total ^{226}Ra activity), while the rest to sorption on the clay minerals and iron oxydes. These results are close to the thermodynamic simulations by Ballini *et al.* (2020) which predicted 97% of the ^{226}Ra attributed to barite and the rest to sorbants.

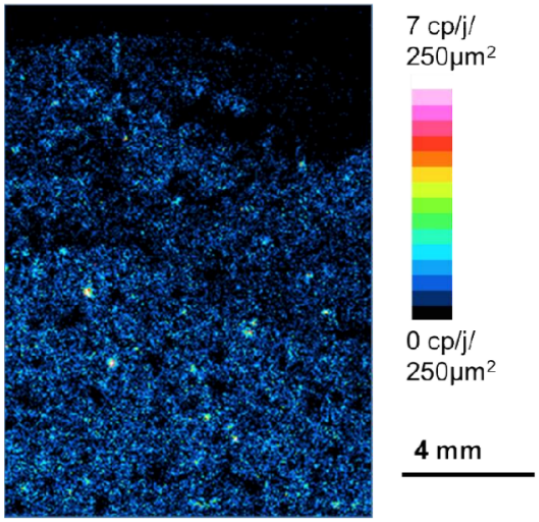


Figure 6: Alpha map of a sample from the U tailings stored at the Bellezane site (Haute-Vienne, France ; see Ballini *et al.* (2020) for further details related to the mill tailings facility of Bellezane).

4 Conclusion

The current study developed a new approach to quantify the activity of an assemblage of radionuclide-bearing minerals. This method enabled the identification of the main retainers for radionuclides and also the calculation of the contribution of each mineral. This method is applicable at the scale of a sample and can consider less active minerals.

This method can be applied to natural samples, and was developed for minerals with differences in chemistry, ^{226}Ra retention mechanism and ^{226}Ra activity. The chosen minerals are common in both natural and mining environments and are known to be the most likely to retain ^{226}Ra. Also, the ^{226}Ra decay chain was not yet in equilibrium. Technically, this method is applicable to natural samples as long as we can isolate a chemical signature of each of the ^{226}Ra retention phases. If the age of the sample is known, it is possible to estimate the equilibrium or disequilibrium of the decay chain and thus the contribution of an alpha emitter. At best, gamma or alpha spectrometry data provides the value of the contribution of the alpha emitters.

The innovation of this method lies in the use of maps analyzed with a global approach: the total alpha activity on a ROI is included by global mapping in the calculations regardless of its intensity. This differs from the hotspot approach generally used to analyze this kind of data: only high-activity space-limited areas (hotspots) were compared with mineralogical data by Angileri *et al.* (2018, 2020) and Billon *et al.* (2020). Such an approach would only have considered a limited amount of the total activity and could therefore overlook the contribution of less active phases which can still be responsible for a significant part of the activity of a mineral assemblage. The alpha map of the doped synthesized minerals assemblage was filtered by hysteresis thresholds to highlight which parts would have been taken into account if the analytical method had employed a hotspot approach. Only pixels with more than 10% of the overall mean pixel activity were selected and their field was extended to pixels with activity higher than 5%. The resulting selected pixels only account for 28% of the total activity measured. This is an illustration of the maximum activity that would have been considered by a hotspot methodology: the activity range of the alpha map is very wide, with a limited number of pixels showing high activity. A similar treatment on a U mine tailings sample provided the figure of a maximum of 50% of activity possibly included in the hotspots. A global analysis is thus more appropriate for the study of a mineral assemblage consisting of more than one possible retention phase for the radionuclides. The global analysis developed here allows us to consider many radionuclide retention phases, including less active ones, and can provide quantification for each of these phases. This is the most suitable approach for the study of most fine-grained natural samples.

The study of a large sample surface requires a longer time acquisition for EDS maps but for alpha autoradiography the acquisition time does not change. The use of non-quantified EDS maps, which appear to provide sufficient details for comparison with alpha maps, allows for a reduction of the acquisition and processing time compared to the use of quantified EDS elemental spectra. For natural or synthesized samples, post-processing is required to consider the effects of the geometry on the alpha signal.

The natural samples of U mine tailings are fine-grained because of mechanical grinding preceding the chemical treatment. They contain many radionuclides distributed in the inherited minerals, including U-bearing minerals that resisted the treatment, and neoformations following the mill treatment and diagenesis of the tailings. The fine grain size and dispersion of the radionuclides implies the need for a global analysis. The use of EDS maps also makes it possible to identify the radionuclides-bearing minerals that emit alpha emissions and interfere with the treatment of the^{226}Ra signal. Examples of such minerals are the uraninite grains which were often observed in tailings resulting from the chemical extraction of U from ore (see (Angileri et al., 2018; Ballini et al., 2020, 2020; Déjeant et al., 2016; Lahrouch et al., 2022) and in tailings resulting from the chemical extraction of U from ore (Cominak mine, Niger).

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The mineral synthesis and doping were performed at the Service d'Etude du Comportement des Radionucléides (SECR) at CEA, Université Paris-Saclay.

The EDS maps were obtained thanks to I. Estève who works at the Focused Ion Beam (FIB) and Scanning Electron Microscope (SEM) facility of the Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et Cosmochimie, which is supported by the Région Ile de France grant SESAME 2006 N°I-07-593/R, INSU-CNRS, INP-CNRS, University Pierre et Marie Curie – Paris 6, and by the French National Research Agency (ANR) grant no. ANR-07-BLAN-0124-01.

The alpha autoradiography maps were obtained at the Institut de Chimie des Matériaux et Milieux de Poitiers (IC2MP), part of the Université de Poitiers.

The alpha spectrometry analyses were performed thanks to M. Siitari-Kauppi of the Department of Chemistry - Geological disposal of spent nuclear fuel, at University of Helsinki.

This work was funded by the R&D Environment division of ORANO Mining.

References

Alderton, D., 2021. Sulphates of Ca, Ba and Sr, in: Alderton, D., Elias, S.A. (Eds.), *Encyclopedia of Geology (Second Edition)*. Academic Press, Oxford, pp. 413–421. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102908-4.00171-5

Ames, L.L., McGarrah, J.E., Walker, B.A., 1983. Sorption or uranium and radium by biotite, muscovite and phlogopite. Clays Clay Miner. 32, 343–351. https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310503

Angileri, A., 2018. Apport de l'autoradiographie alpha à la caractérisation des états d'équilibres radioactifs de la chaîne de l'238U dans les géomatériaux et application aux matériaux miniers (PhD). Université de Poitiers.

Angileri, A., Sardini, P., Donnard, J., Duval, S., Lefeuvre, H., Oger, T., Partier, P., Rividi, N., Siitari-Kauppi, M., Toubon, H., Descostes, M., 2018. Mapping 238U decay chain equilibrium state in thin sections of geo-materials by digital autoradiography and microprobe analysis. Appl. Radiat. Isot. 140, 228–237. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.06.018

Bäck, T., Jacobsson, L., 2010. The α-Camera: A Quantitative Digital Autoradiography Technique Using a Charge-Coupled Device for Ex Vivo High-Resolution Bioimaging of α-Particles. J Nucl Med 51, 1616. https://doi.org/10.2967/jnumed.110.077578

Bacon, J., Davidson, C., 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? Analyst 133, 25–46. https://doi.org/10.1039/B711896A

Ballini, M., Chautard, C., Nos, J., Phrommavanh, V., Beaucaire, C., Besançon, C., Boizard, A., Cathelineau, M., Peiffert, C., Vercouter, T., Vors, E., Descostes, M., 2020. A multi-scalar study of the long-term reactivity of uranium mill tailings (Bellezane, France). J. Environ. Radioact. 218, 106223. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106223

Beaucaire, C., 1987. Géochimie de l'uranium et du radium : déséquilibre radioactif dans les eaux naturelles (PhD). Université Paris VII.

Beneš, P., Sedláček, J., Šebesta, F., Šandrik, R., John, J., 1981. Method of selective dissolution for characterization of radium and barium in natural and waste waters. Water Res. 15, 1299–1304. https://doi.org/10.1016/0043-1354(81)90002-6

Besançon, C., Chautard, C., Beaucaire, C., Savoye, S., Sardini, P., Gérard, M., Descostes, M., 2020. The Role of Barite in the Post-Mining Stabilization of Radium-226: A Modeling Contribution for Sequential Extractions. Minerals 10. https://doi.org/10.3390/min10060497

Billon, S., Sardini, P., Angileri, A., Beaucaire, C., Parneix, J.-C., Siitari-Kauppi, M., Descostes, M., 2020. Quantitative imaging of 226Ra ultratrace distribution using electronic autoradiography: case of doped celestines. J. Environ. Radioact. 217, 106211.

Blanco, P., Vera Tomé, F., Lozano, J.C., 2004. Sequential extraction for radionuclide fractionation in soil samples: a comparative study. Appl. Radiat. Isot. 610–611, 345–350. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2004.03.006

Blount, C., 1974. Synthesis of Barite, Celestite, Anglesite, Witherite, and Strontianite from Aqueous Solutions. Am. Mineral. 59, 1209–1219.

Bordelet, G., Beaucaire, C., Phrommavanh, V., Descostes, M., 2018. Chemical reactivity of natural peat towards U and Ra. Chemosphere 202, 651–660. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.140

Bowles, J.F.W., 2021. Hydroxides, in: Alderton, D., Elias, S.A. (Eds.), *Encyclopedia of Geology (Second Edition)*. Academic Press, Oxford, pp. 442–451. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102908-4.00162-4

Brandt, F., Klinkenberg, M., Poonoosamy, J., Bosbach, D., 2020. Recrystallization and Uptake of 226Ra into Ba-Rich (Ba,Sr)SO4 Solid Solutions. Minerals 10. https://doi.org/10.3390/min10090812

Chautard, C., Beaucaire, C., Gérard, M., Roy, R., Savoye, S., Descostes, M., 2020. Geochemical characterization of U tailings: U and 226Ra retention (Bois Noirs Limouzat, France). J. Environ. Radioact. 218, 106251.

Curti, E., 1999. Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data. Applied Geochemistry 14, 433–445. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00065-1

de Boissezon, H., Levy, L., Jakymiw, C., Distinguin, M., Guerin, F., Descostes, M., 2020. Modeling uranium and (226)Ra mobility during and after an acidic in situ recovery test (Dulaan Uul, Mongolia). J Contam Hydrol 235, 103711. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103711

Déjeant, A., Galoisy, L., Roy, R., Calas, G., Boekhout, F., Phrommavanh, V., Descostes, M., 2016. Evolution of uranium distribution and speciation in mill tailings, COMINAK Mine, Niger. The Science of the total environment 545–546, 340–52.

Doerner, H.A., Hoskins, W.M., 1925. Co-precipitation of radium and barium sulfates. J. Am. Chem. Soc. 47, 662–675. https://doi.org/10.1021/ja01680a010

Géhin, A., Grenèche, J.M., Tournassat, C., Miehé-Brendlé, J., Rancourt, D.G., Charlet, L., 2007. Reversible surface-sorption-induced electron-transfer oxidation of Fe(II) at reactive sites on a synthetic clay mineral. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 863–876. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.10.019

Heberling, F., Metz, V., Böttle, M., Curti, E., Geckeis, H., 2018. Barite recrystallization in the presence of 226Ra and 133Ba. Geochim. Cosmochim. Acta 232, 124–139. https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.04.007

Husson, A., Leermakers, M., Descostes, M., Lagneau, V., 2019. Environmental geochemistry and bioaccumulation/bioavailability of uranium in a post-mining context - The Bois-Noirs Limouzat mine (France). Chemosphere 236, 124341. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124341

IAEA, 2014. Introduction (IAEA Technical Reports Series No. 476), The Environmental Behaviour of Radium: Revised Edition. AIEA.

IAEA, 2013. Management of NORM Residues (No. IAEA-TECDOC-1712). IAEA-TECDOC-1712, ISBN 978-92-0-142710-6.

Ilić, R., Durrani, S.A., 2003. Solid state nuclear track detectors. Handbook of radioactivity analysis, Academic, London 179–237.

Jackson, M.L., 1957. Frequency distribution of clay minerals in major great soil groups as related to the factors of soil formation. Clays and clay minerals 6, 133–143.

Jirásek, J., Matýsek, D., Alexa, P., Osovský, M., Uhlář, R., Sivek, M., 2020. High Specific Activity of Radium Isotopes in Baryte from the Czech Part of the Upper Silesian Basin—An Example of Spontaneous Mine Water Treatment. Minerals 10. https://doi.org/10.3390/min10020103

Jones, M.L., Butchins, L.J., Charnock, J.M., Pattrick, R.A.D., Small, J.S., Vughan, D.J., Wincott, P.L., Livens, F.R., 2011. Reactions of radium and barium with the surfaces of carbonate minerals. App. Geochem. 26, 1231–1238. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.04.012

Kalnins, C.A.G., Spooner, N.A., Clarke, M.J.P., Ottaway, D., 2019. Alpha particle autoradiography for high spatial resolution mapping of radionuclides. Journal of Environmental Radioactivity 197, 9–15. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.11.008

Kheboian, C., Bauer, C.F., 1987. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. Anal. Chem. 59, 1417–1423. https://doi.org/10.1021/ac00137a010

Lahrouch, F., Baptiste, B., Dardenne, K., Rothe, J., Elkaim, E., Descostes, M., Gerard, M., 2022. Uranium speciation control by uranyl sulfate and phosphate in tailings subject to a Sahelian climate, Cominak, Niger. Chemosphere 287, 132139. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132139

Lambert, I.B., Heier, K.S., 1968. Estimates of the crustal abundances of thorium, uranium and potassium. Chemical Geology 3, 233–238. https://doi.org/10.1016/0009-2541(68)90030-2

Langmuir, D., Reise, A.C., 1985. The thermodynamic properties of radium. Geochim. Cosmochim. Acta 49, 1593–1601. https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90264-9

Lestini, L., Beaucaire, C., Vercouter, T., Ballini, M., Descostes, M., 2019. Role of trace elements in the 226-radium incorporation in sulfate minerals (gypsum and celestite). ACS Earth and Space Chemistry 3, 295–304. https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00150

Liu, D.J., Hendry, M.J., 2011. Controls on 226Ra during raffinate neutralization at the Key Lake uranium mill, Saskatchewan, Canada. App. Geochem. 26, 2113–2120. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.07.009

Meija, J., Coplen, T.B., Berglund, M., Brand, W.A., De Bièvre, P., Gröning, M., Holden, N.E., Irrgeher, J., Loss, R.D., Walczyk, T., Prohaska, T., 2016. Isotopic Compositions of the Elements 2013 (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 88, 293–306. https://doi.org/10.1515/pac-2015-0503

Molinari, J., Snodgrass, W.J., 1990. The chemistry and radiochemistry of radium and the other elements of the uranium and thorium natural decay series (IAEA Technical Report Series No. 310), The Environmental Behaviour of Radium. IAEA Technical Report Series No. 310, ISBN 92-0-125090-8.

Morishita, Y., 2020. Imaging of plutonium particles using a CCD-camera-based alpha-particle imaging system. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 954, 161708. https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.12.023

Reinholdt, M., Miehé-Brendlé, J., Delmotte, L., Tuilier, M.H., Le Dred, R., Cortès, R., Flank, A.M., 2001. Fluorine Route Synthesis of Montmorillonites Containing Mg or Zn and Characterization by XRD, Thermal Analysis, MAS NMR, and EXAFS Spectroscopy. Eur. J. Inorg. Chem. 2831–2841. https://doi.org/10.1002/1099-0682(200111)2001:11<2831::AID-EJIC2831>3.0.CO;2-6

Reinoso-Maset, E., Ly, J., 2016. Study of uranium(VI) and radium(II) sorption at trace level on kaolinite using a multisite ion exchange model. J. Environ. Radioact. 157, 136–148. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.03.014

Robertson, J., Hendry, M.J., Kotzer, T., Hughes, K.A., 2019. Geochemistry of uranium mill tailings in the Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada: A review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 29, 1237–1293. https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1571352

Robin, V., Tertre, E., Beaucaire, C., Regnault, O., Descostes, M., 2017. Experimental data and assessment of predictive modeling for radium ion-exchange on beidellite, a swelling clay mineral with a tetrahedral charge. App. Geochem. 85, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.009

Sajih, M., Bryan, N.D., Livens, F.R., Vaughan, D.J., Descostes, M., Phrommavanh, V., Nos, J., Morris, K., 2014. Adsorption of radium and barium on goethite and ferrihydrite: A kinetic and surface complexation modelling study. Geochim. Cosmochim. Acta 146, 150–163. https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.10.008

Sardini, P., Angileri, A., Descostes, M., Duval, S., Oger, T., Partier, P., Rividi, N., Siitari-Kauppi, M., Toubon, H., Donnard, J., 2016. Quantitative autoradiography of alpha particle emission in geo-materials using the Beaver™ system. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 833, 15–22. https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.07.003

Schultz, M.K., Burnetta, W.C., Inn, K.G.W., 1998. Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments. J. Environ. Radioact. 40, 155–174. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(97)00075-1

Sebesta, F., Benes, P., Sedlacek, J., John, J., Sandrik, R., 1981. Behavior of radium and barium in a system including uranium mine waste waters and adjacent surface waters. Environ. Sci. Technol. 15, 71–75. https://doi.org/10.1021/es00083a005

Siitari-Kauppi, M., 2002. Development of 14C-Polymethylmethacrylate Method for the Characterisation of Low Porosity Media : Application to rocks in geological barriers of nuclear waste storage.

Van Sice, K., Cravotta, C.A., McDevitta, B., Taskera, T.L., Landisc, J.D., Puhra, J., Warnera, N.R., 2018. Radium attenuation and mobilization in stream sediments following oil and gas wastewater disposal in western Pennsylvania. App. Geochem. 98, 393–403. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.10.011

Vandenhove, H., Vanhoudt, N., Duquène, L., Autunes, K., Wannijn, J., 2014. Comparison of two sequential extraction procedures for uranium fractionation in contaminated soils. J. Environ. Radioact. 137, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.05.024

Vandergraaf, T.T., Abry, D.R.M., Davis, C.E., 1982. The use of autoradiography in determining the distribution of radionuclides sorbed on thin sections of plutonic rocks from the Canadian Shield. Chemical Geology - CHEM GEOL 36, 139–154. https://doi.org/10.1016/0009-2541(82)90043-2

World Health Organization, 2009. WHO Handbook on Indoor Radon - A public health perspective. WHO Press.

5.3 Compléments sur l'influence de la granulométrie

Les deux types d'approche du signal alpha évoquées ci-dessus sont résumées dans le Tableau 14 : l'approche globale et l'approche par hot-spots du signal.

Tableau 14 : *Résumé des approches globales ou par hot-spots de l'analyse du signal.*

	Analyse globale	Analyse par points chauds (Hot-spots)
Définition	Découpage des données en ROIs sans discrimination de signal	Hot-spots : zones qui présentent une concentration d'événements plus élevée que la moyenne du signal
Portion de signal mesurée	Analyse de tout le signal mesuré	Analyse des éléments formant les clusters les plus actifs du signal mesuré
Seuil d'analyse	Pas de seuil limite d'analyse	Définition arbitraire du seuil de considération d'un hot-spot
Objectifs d'étude	Etude des différentes gammes d'activité et de leur répartition spatiale	Etude de la densité et de l'étendue de ces clusters
Couplage activité-minéralogie	Etablit une corrélation entre minéralogie et activité mesurées sur l'ensemble de la ROI pour les différentes ROIs	Identifie la minéralogie du minéral correspondant exclusivement au hot-spot
Limites	Donne une étude statistique mais non localisée du signal. Nécessite de traiter un volume de données plus important.	Ne permet pas de considérer toute la gamme de signal d'intensité inférieure à la limite choisie arbitrairement de définition du hot-spot

Les facteurs de correction établis en partie 2.2.3 de l'article et dans les Informations Complémentaires sont une traduction en particulier de l'influence de la taille des particules sur le rapport $\frac{A_{measure}}{A_{real}}$. En effet, plus un minéral est petit, plus il s'éloigne du modèle d'occupation de la profondeur en cylindre qui permet le calcul de $A_{measure}$. La Figure 60 reprend le calcul développé dans les Informations Complémentaires et représente le rapport $\frac{A_{measure}}{A_{real}}$ en fonction de la taille de la sphère émettrice et de la position de son centre par rapport à l'interface échantillon/détecteur. On observe que plus la sphère est grande, plus la probabilité d'avoir un rapport proche de 1 est grande. La reconstitution est également plus fidèle si la sphère intersecte l'interface échantillon/détecteur proche de son équateur.

Dans le cas d'une approche par analyse globale des données, la reconstitution du signal sera d'autant plus aisée que les minéraux sont de taille importante. Plus les minéraux sont petits, plus il est important d'appliquer les facteurs de correction du signal calculé développés précédemment. De plus, si on veut plutôt utiliser l'approche de l'analyse des données par points chauds (hot-spots), l'étude de l'activité d'un minéral par points chauds doit donc se concentrer sur les particules de plus grande surface visibles : elles ont plus de chances de correspondre à une intersection proche de l'équateur et la reconstitution de l'activité sera plus fiable.

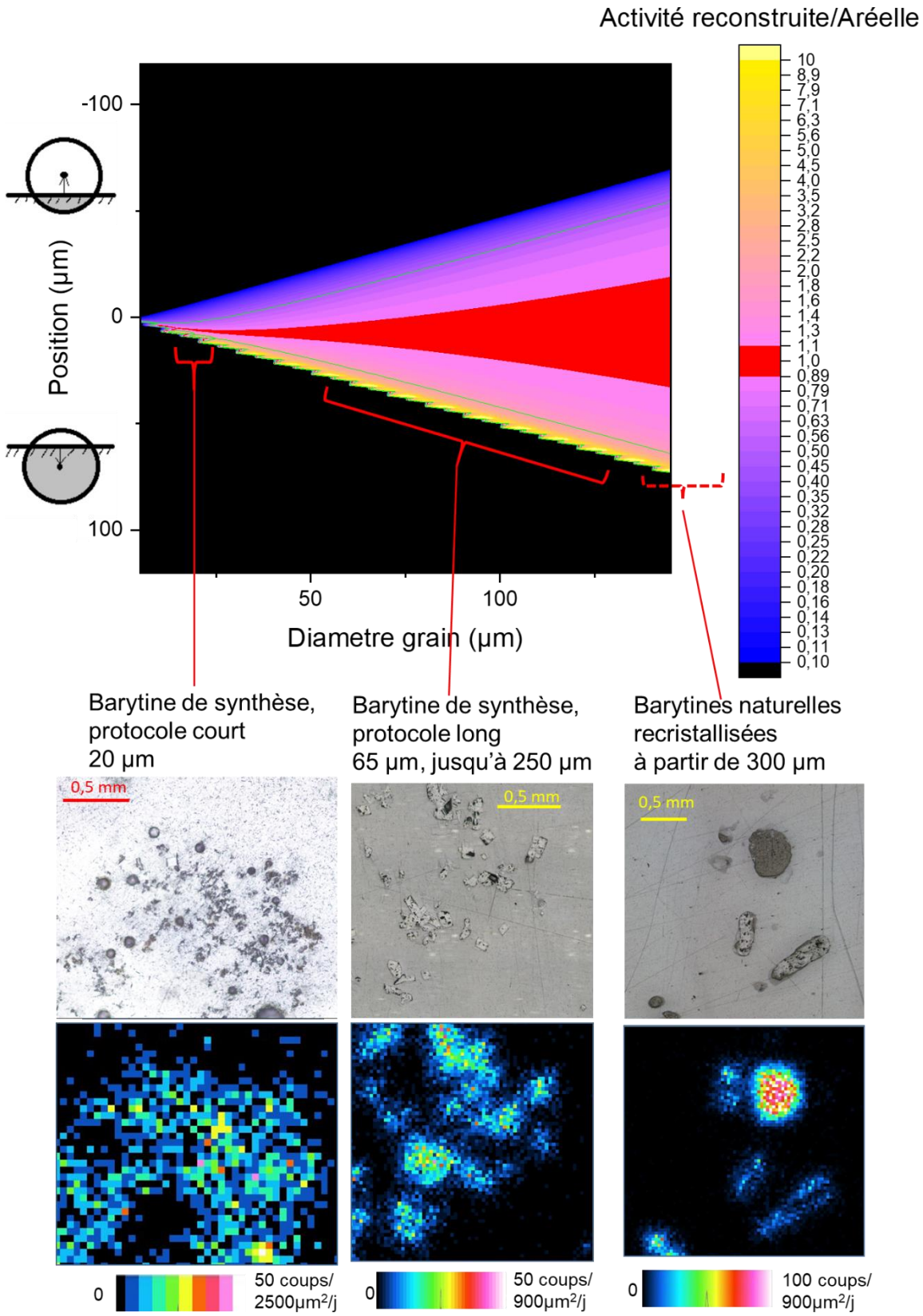


Figure 60 : *Pour une sphère unique, évolution du rapport $A_{mass_calculée}/A_{mass}$ en fonction de la position et du diamètre de la sphère considérée. La position est définie comme la distance entre le centre de la sphère et l'interface échantillon/détecteur. Les zones en noir correspondent aux zones où la sphère n'intersecte pas l'interface échantillon/détecteur. En rouge, la zone où $A_{mass_calculée}/A_{mass}$ = 1 ± 10%, les traits verts délimitent la zone où 0,5 < $A_{mass_calculée}/A_{mass}$ < 2. Les barytines utilisées dans cette partie ainsi que dans la partie précédente sont repérées en fonction de leur granulométrie moyenne sur ce graphe. Une image optique et la cartographie alpha correspondant est proposée pour chaque type de barytine.*

Bilan de cette partie

- → Un assemblage de minéraux synthétiques de chimie différente de granulométrie fine, radiomarqués en ^{226}Ra selon différentes activités a été étudié.
- → En mettant en parallèle des analyses MEB/EDS et par autoradiographie alpha il a été possible de remonter à l'activité de chaque minéral porteur de ^{226}Ra.
- → La granulométrie influence fortement la fiabilité de la reconstitution de l'activité massique : en cas de granulométrie fine, des artéfacts du signal sont à prendre en compte.
- → Cette méthode peut être appliquée aux échantillons de résidus de traitement.

Chapitre 6 Application du couplage autoradiographie alpha/cartographies élémentaires à l'étude de la rétention du ^{226}Ra en contexte post-mine

Du fait de l'historique d'exploitation de l'uranium en France, la problématique du ^{226}Ra concerne principalement la gestion à long terme des anciennes mines, aujourd'hui toutes réaménagées. Au sein de ce chapitre, des échantillons issus du contexte post minier seront caractérisés par le couplage analytique autoradiographie alpha et la cartographie élémentaire. Au-delà des seules caractérisations, des implications de ces résultats seront proposées quant à la gestion à long terme de l'empreinte environnementale de l'activité minière en France.

6.1 Historique de l'activité minière d'U en France

La prospection de l'U en France débuta en 1946, le premier gisement découvert étant celui de La Crouzille en 1948. La production d'U augmenta en particulier au milieu des années 1970 avec la crise énergétique causée par le choc pétrolier de 1973 et l'accélération du programme nucléaire français. La production totale en France entre 1945 et 2003 s'élève à 75 965 tU (OCDE and NEA, 2007). Ce chiffre correspond à une production relativement faible : la production annuelle mondiale en U en 2018 s'élève à 53 516 tU (IAEA and NEA, 2020). Sur une période équivalente (1946-1990), la mine de Wistmut en RDA a produit 216 000 tU.

Les principaux gisements ayant été exploités en France ont été regroupés au sein de divisions minières (Bavoux and Guiollard, 1999 ; Paucard and Parquet, 1992), dont les principales sont :

- la division minière de La Crouzille (Nord Limouzin), 1958-1993, 27 000 t d'U (36% de la production française), dont la mine de Bellezane ;

- la division minière de la Vendée : 1954-1991, 13 000 tU (17% de la production française) ;
- la division minière de l'Hérault : 1974-1999, 13 000 tU (17% de la production française) ;
- la division minière du Forez : 1954-1980, 7 000 tU (9% de la production française), dont la mine des Bois Noirs Limouzat.

En 1978 la production était assurée par cinq usines d'une capacité de 2 400 tU/an qui traitaient tout le minerai extrait en France : Bessines-sur-Gartempe, L'Ecarpière, Saint-Priest-la-Prugne, Langogne et Saint-Pierre du Cantal (Paucard and Parquet, 1992). La dernière mine d'U active en France fut la mine de Jouac (Haute-Vienne), qui exploitait le gisement du Bernardan depuis 1978 et qui produit 6 600 t d'U jusqu'en 2002 (Orano, 2020a ; Orano Direction Après-Mines, 2020a).

La Figure 61 présente la production totale d'U en France ainsi que la contribution des deux divisions minières qui fourniront des échantillons pour cette étude : la division de la Crouzille et la mine de Bois Noirs Limouzat.

Il est intéressant de comparer ces chiffres à la production annuelle actuelle en U de l'usine de McClean (Canada), dont les résidus de traitement seront étudiés dans le chapitre suivant, qui est de 6 935 tU en 2018 (IAEA and NEA, 2020). La mine de Katco (Kazakhstan), plus grande mine d'U exploitée par la technique ISR a actuellement une capacité de production annuelle de 4 000 tU avec une diminution récente à 3200 tU (Orano, 2020b). La mine de Somaïr (Niger) a une production annuelle de 2 500 tU par an.

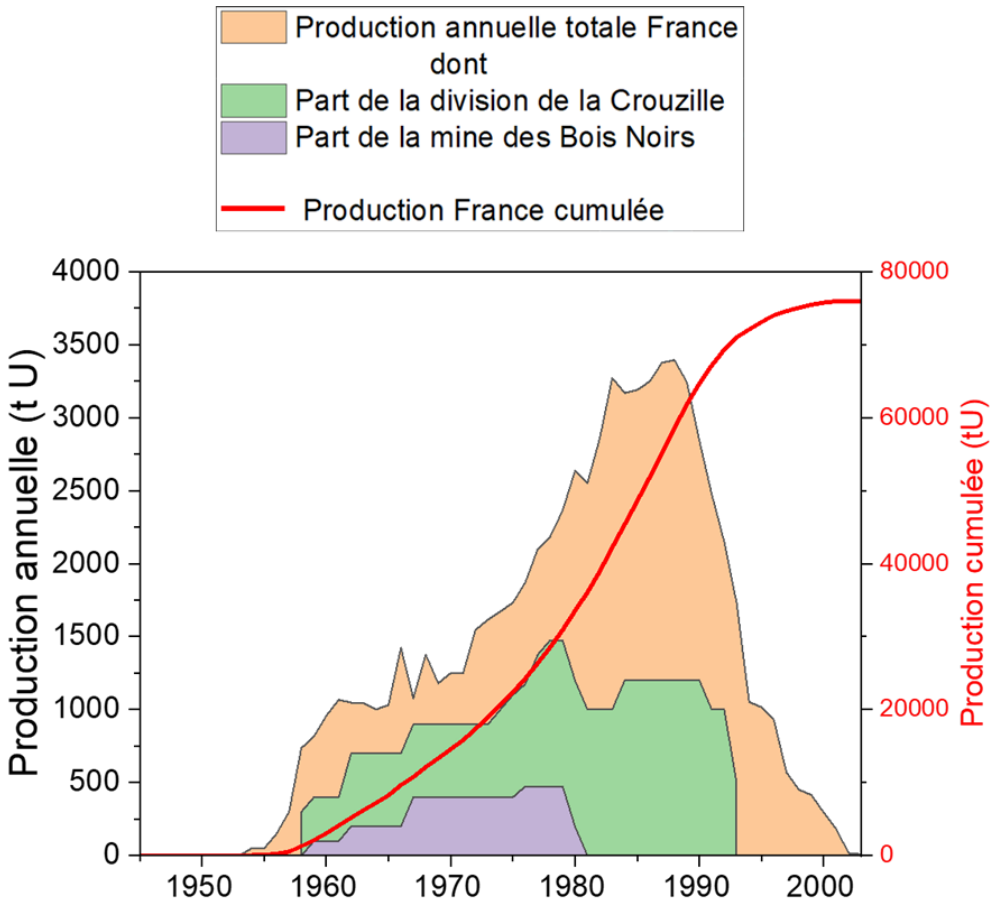


Figure 61 : *Production annuelle d'U en France (OCDE and NEA, 2007) et part attribuée à la division de la Crouzille et à la mine des Bois Noirs Limouzat. Les productions de la division de la Crouzille et de la mine des Bois Noirs Limouzat sont des reconstitutions approximatives à partir de la production totale et des capacités des usines (Brunet, 2004 ; Lacotte, 1980 ; Paucard and Parquet, 1992).*

L'ancienne industrie de l'extraction de l'U représente actuellement en France environ 200 sites qui ont connu ou sont actuellement les lieux d'activités d'exploration, de production, de traitement et de stockage du minerai d'uranium. La Figure 62 présente l'ensemble des anciens sites miniers d'U en France.

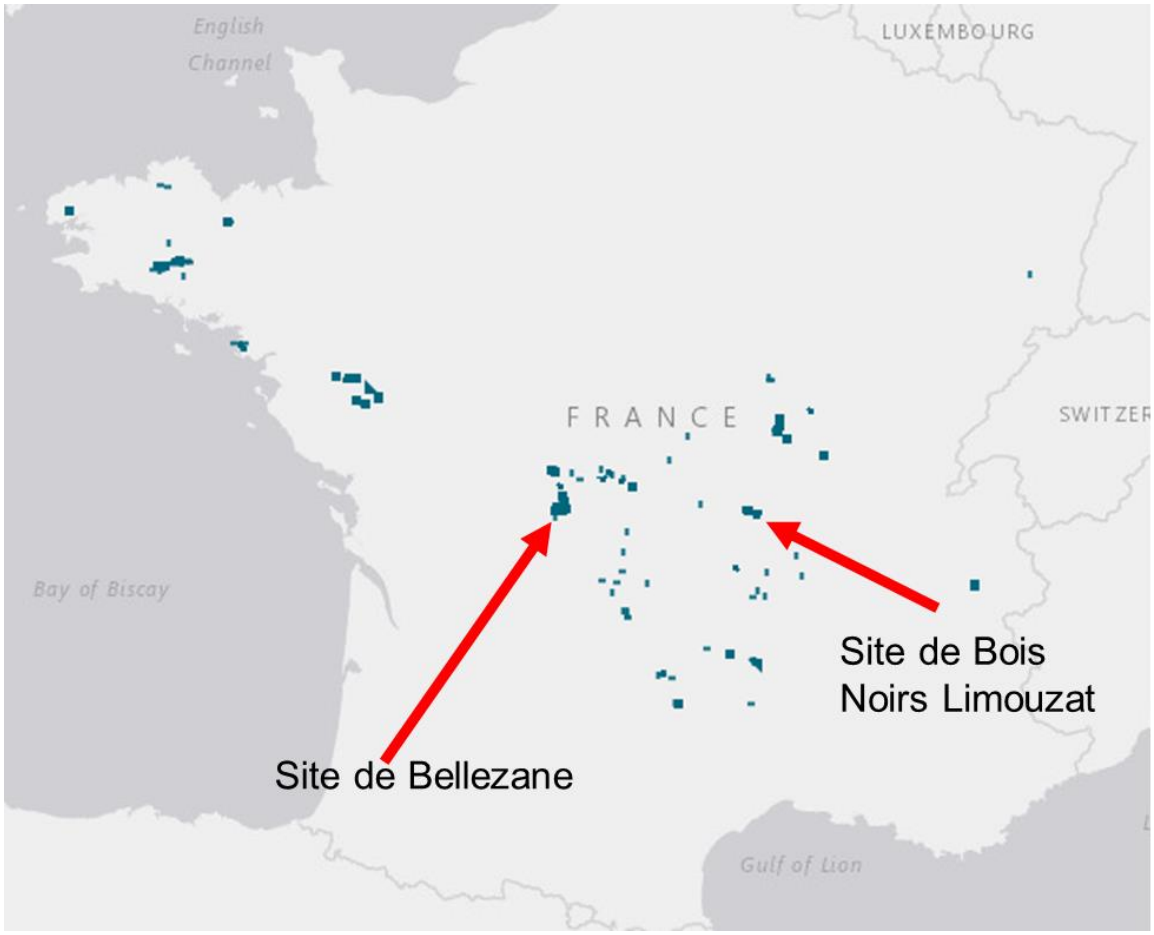


Figure 62 : *Principaux sites miniers d'U en France (en bleu) (Orano, 2020a).*

La production d'U en France à partir de minerai a conduit à la production et au stockage de 50 Mt de résidus de traitement (ASN, 2018 ; Chautard *et al.*, 2020). Les résidus sont généralement stockés sur les anciens sites miniers au sein d'Installations Classées pour l'Environnement (ICPE) faisant l'objet d'une surveillance environnementale dédiée. Le principal risque radiologique lié à la présence d'^{238}U résiduel et des descendants radioactifs dont le ^{226}Ra, demeure la libération de ^{222}Rn gazeux produit par la désintégration du ^{226}Ra. Afin de prévenir ces émanations, les résidus de traitement sont stockés sous couverture limitant ainsi la diffusion gazeuse. Il s'agit principalement d'une couverture solide (généralement des stériles miniers et de la terre végétale), et dans le cas du site des Bois Noirs Limouzat, d'une couverture liquide (lame d'eau) à l'instar du site de stockage de McClean au Canada qui sera abordé au chapitre suivant.

Les échantillons choisis présentés dans ce chapitre proviennent plus particulièrement des stockages de résidus de traitement de Bellezane et des Bois Noirs Limouzat gérés par Orano. Ils ont été sélectionnés de façon à évaluer sur des échantillons naturels issus du contexte minier l'apport de la méthodologie développée dans le chapitre précédent.

De manière plus large, ces résultats permettront également de mettre en évidence l'apport de ce développement méthodologique vis-à-vis des demandes des parties prenantes, dont les autorités de sureté, quant à la gestion à long terme de l'empreinte environnementale de l'activité minière en France dans le cadre du Plan National de Gestion des Matières et Déchets Radioactifs (PNGMDR) (Ballini, 2018 ; Descostes, 2020 ; Descostes *et al.*, 2013 ; Nos *et al.*, 2014). Les résultats apportés par ce nouvel outil vont compléter les résultats et études déjà acquis afin de répondre aux sollicitations émises dans le cadre du PNGMDR.

Les deux sites miniers sont repérés sur la carte Figure 62.

6.2 Résidu de traitement dynamique issu du stockage de Bellezane

6.2.1 Présentation du site de Bellezane

La division de la Crouzille et la mine de Bellezane

Les premières traces de gisement d'U à la Crouzille ont été découvertes en 1948 en Haute Vienne, à proximité de la ville de Bessines-sur-Gartempe, et la division crée en 1949 avec l'ouverture de la mine d'Henriette, première mine d'U en France. L'usine SIMO (Société Industrielle des Minerais de l'Ouest) de traitement du minerai des différents sites de la division est ouverte à Bessines-sur-Gartempe en 1958. La division finit l'extraction en 1996 (Paucard and Parquet, 1992).

Le gisement de la Crouzille est lié au leucogranite de Saint-Sylvestre, dont le granite sain a une teneur en U relativement élevée (de 10 à 100 ppm) (Marquaire *et al.*, 1969). Les gisements uranifères se présentent sous forme de filons, colonnes ou amas contrôlés par les failles, formés par hydrothermalisme du granite de Saint-Sylvestre ayant eu lieu entre -324±4 Ma et la circulation de fluides tardihydrothermaux jusqu'en -270 Ma (Scaillet *et al.*, 1996). La minéralisation en U est constituée de pechblende, coffinite, uraninite, ainsi que des autunites à proximité de la surface (Marquaire *et al.*, 1969). La teneur du minerai est de l'ordre de 1,7‰ pour la division de la Crouzille. Une synthèse de la mise en place de ces gisements au sein du batholite de Saint Sylvestre est disponible dans les études de Boekhout *et al.* (2015) et Kanzari *et al.* (2017) portant sur la réactivité à long terme des stériles miniers en contexte granitique.

Au sein de la division de la Crouzille, le site de Bellezane, à 3 km de la ville de Bessines-sur-Gartempe, est constitué de sept mines à ciel ouvert (MCO) se prolongeant par des travaux miniers souterrains (TMS) exploitées de 1975 à 1992. L'exploitation du site de Bellezane a conduit à l'excavation de 2,8 Mt de minerai et la production de 4 053 tU.

Usine SIMO et utilisation de Bellezane comme site de stockage de résidus de traitement

Le minerai de la division de la Crouzille extrait entre 1958 et 1993 est traité à l'usine SIMO à Bessines-sur-Gartempe avec un rendement de 95%. Le processus d'extraction se fait par voie acide, soit en statique (en tas, ou In-Situ Leaching, pour 8,6 Mt de minerai) soit en procédé dynamique (dans des cuves agitées, pour 14,8 Mt de minerai) selon la teneur initiale. Le minerai est broyé à une granulométrie inférieure à 450 µm puis traité par acide sulfurique à 65°C en présence de chlorate de sodium (qui agit en tant qu'oxydant). Une fois l'U extrait avec l'acide par filtration, la pulpe est lavée et neutralisée par ajout de chaux (CaO) (Bavoux and Guiollard, 2003 ; Paucard and Parquet, 1992). Les résidus de traitement issus de la SIMO ont été répartis au sein de plusieurs sites de stockage en fonction de l'historique de production (Lavaugrasse de 1958 à 1978 et Brugeaud jusqu'à 1987 ; Montmassacrot entre 1987 et 1990 puis Bellezane de 1989 à 1993 ; voir Nos *et al.* (2014)).

A la fermeture de la mine de Bellezane en 1992, un plan de réhabilitation du site se poursuit jusqu'en 1997 et comprend les opérations suivantes (Orano Direction Après-Mines, 2020b) :

- Remblayage des MCO par des stériles et des résidus de traitement provenant de l'usine SIMO ;
- Recouvrement des résidus de traitement au sein des MCO par une couverture solide en stériles (2 m minimum) puis de la terre végétale ;
- Noyage des TMS ;

- Remodelage et revégétalisation de l'ensemble du site ;
- Mise en place d'une STE recueillant les eaux de noyage des TMS et les eaux provenant de la zone de stockage des résidus de traitement avant leur rejet dans le ruisseau des petites Magnelles, un affluent de la rivière Gartempe.

Deux des anciennes MCO de Bellezane, les MCO 68 et MCO 105, sont donc des lieux de stockage de résidus de traitement, le site est alors classé ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement) et sous surveillance environnementale. Les résidus de traitement stockés au niveau du site de Bellezane sont issus du traitement dynamique à l'usine SIMO (à plus de 97%) et totalisent 1,5 Mt (Ballini *et al.*, 2020).

6.2.2 Sélection et caractérisation des échantillons

Synthèse des caractérisations issues d'études précédentes

Les résidus de traitement du site de Bellezane ont fait l'objet de nombreux travaux par Orano, notamment dans le cadre des demandes des autorités de sureté (Ballini, 2018 ; Descostes, 2020 ; Descostes *et al.*, 2013 ; Nos *et al.*, 2014). Les échantillons du site de Bellezane (BZN) considérés sont issus d'une campagne de prélèvements réalisée en 2011, par un forage au pied de la verse à résidus de traitement dans la MCO 105 (Ballini *et al.*, 2020). Les résidus de traitement ont été prélevés jusqu'à une profondeur de 39 m, avec un taux de récupération de l'ordre de 80 %, et le sondage divisé en 25 carottes de 1,5 m de long en moyenne, indiqués par leur côte. L'échantillon BZN 13,25-14,75 correspond ainsi à la cote 13,25-14,75 m et a été divisé en trois tranches. Les résidus de traitement sont notés comme très homogènes, fins marron et ocre, mais comportent localement des passages avec des colorations plus foncées brun et noir.

Les échantillons ont été analysés par analyses élémentaires, radiologiques et par caractérisation granulométrique pour l'échantillon BZN 13,25-14,75 en raison de sa composition relativement élevée en U. La préparation des échantillons est décrite dans Ballini *et al.* (2020). Les résultats sont présentés Figure 63. La composition chimique des échantillons de BZN est relativement homogène et reflète la minéralogie du minerai (granite de Saint-Sylvestre) : principalement Si, Al, K, Ca, Fe, S, Na et Mg ; ainsi que l'influence du procédé d'extraction de l'U : les niveaux élevés de Ca, S et $C_{inorganique}$ proviennent de l'utilisation de chaux lors de la neutralisation des résidus de traitement qui a engendré une augmentation du pH et la précipitation de carbonates ainsi que de gypse. Les concentrations en U et ^{226}Ra sont relativement stables sur l'ensemble des échantillons du forage en dessous de 10 m de profondeur, avec des valeurs moyennes de 169 ± 61 ppm et 23 ± 15 Bq/g respectivement. L'étude granulométrique a montré une granulométrie fine avec un d_{50} à 100 µm.

Les résultats des caractérisations minéralogiques et hydrogéochimiques ont permis à Ballini *et al.* (2020) de mettre en place des modélisations géochimiques portant sur la stabilité du ^{226}Ra sur le long terme prédisant que le ^{226}Ra était retenu à 97% par la barytine au sein des résidus de traitement. Le reste du ^{226}Ra est prédit comme étant sorbé sur les minéraux argileux et contenu dans les minéraux primaires d'U. Toutefois, aucune observation directe du ^{226}Ra au sein de ces phases porteuses n'a pu être effectuée de par la complexité minéralogique des échantillons étudiés. Le couplage de l'autoradiographie alpha et de la cartographie élémentaire a été appliqué dans le cas présent pour confirmer ou infirmer les résultats de Ballini *et al.* (2020).

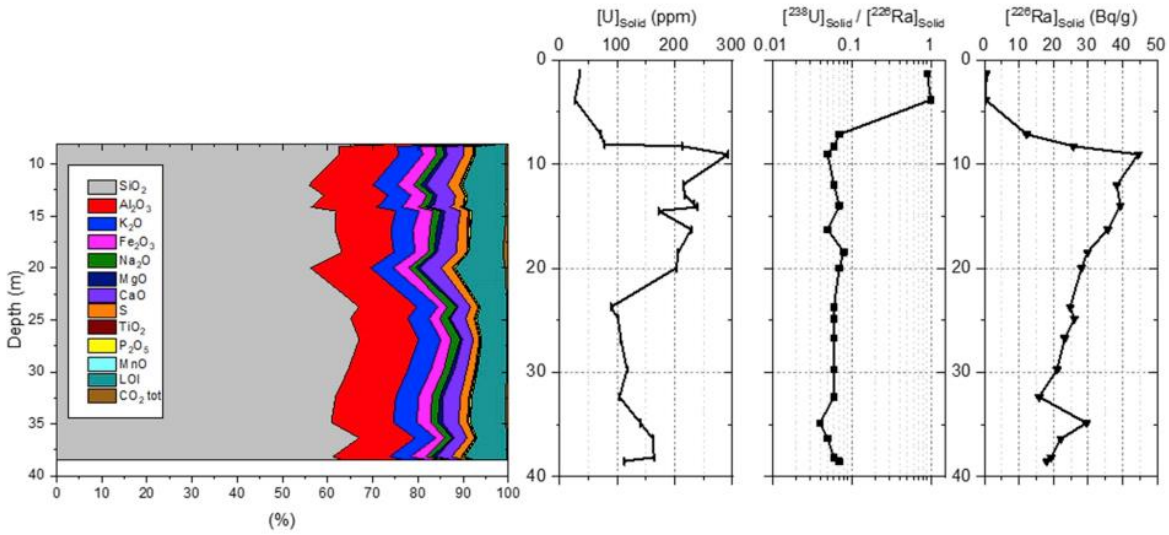


Figure 63 : *Composition élémentaire des résidus de traitement de BZN et $[U]_{solide}$, rapport d'activités massiques $[^{238}U]/[^{226}Ra]_{solide}$ et $[^{226}Ra]_{solide}$ en fonction de la profondeur. Tiré de Ballini et al. (2020).*

Sélection d'échantillon pour cette étude

L'échantillon choisi pour cette étude est l'échantillon BZN 13,25-14,75. Il s'agit de l'échantillon le mieux caractérisé de la série prélevée en 2011 présentant une quantité relativement élevée en U et ^{226}Ra : 190 ppm et 39,3 Bq/g respectivement. Les analyses chimiques de l'échantillon BZN 13,25-14,75 sont disponibles en annexe VI-1.

Caractérisation minéralogique par DRX de l'échantillon BZN 13,25-14,75

L'échantillon global et la fraction fine de BZN 13,25-14,75 ont été caractérisés par DRX. Les diffractogrammes sont présentés Figure 64. Ils soulignent la présence principalement de minéraux issus du minerai que sont le quartz, les feldspaths potassiques, les plagioclases et les micas ; de phases issues de l'altération de ces minéraux : la smectite, la chlorite et la kaolinite ; ainsi que de minéraux résultant du processus d'extraction de l'U et de neutralisation des résidus de traitement, principalement le gypse. Les oxy-hydroxydes de fer sont visibles en faible quantité. Le gypse n'est pas observé dans la fraction fine en raison de sa solubilité élevée et du passage par matrice aqueuse pour réaliser la séparation.

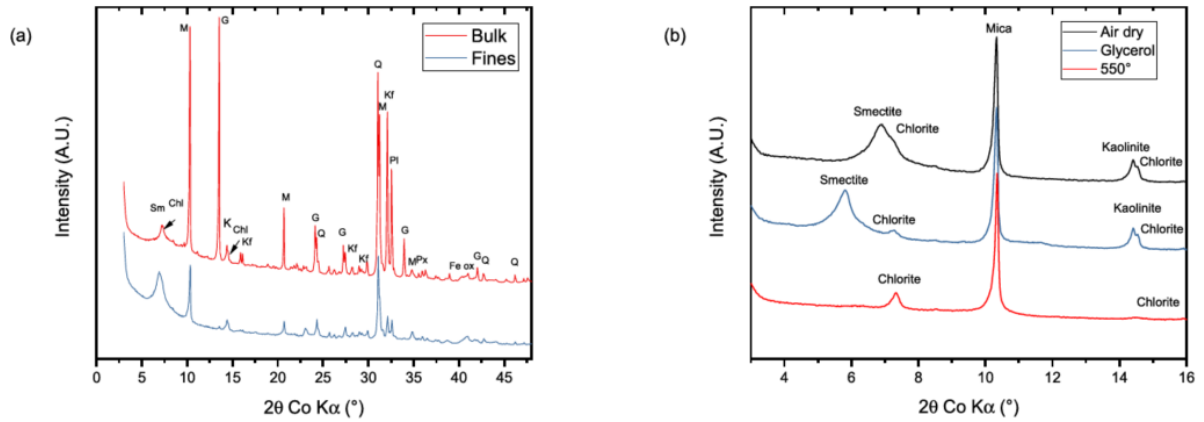


Figure 64 : *Diffractogrammes (a) pour l'échantillon global ainsi que (b) la minéralogie de la fraction fine et les espèces argileuses identifiées sur dépôt orienté, glycolé et chauffé de l'échantillon BZN 13,24-14,75. Abréviations : Sm : smectite, Chl : Chlorite, G : Gypse, K : Kaolinite, M : Mica, Q: Quartz, Kf : feldspath K, Pl: Plagioclase, Fe ox : oxy-hydroxyde de Fe, Px: Pyroxène. Publié dans Ballini et al. (2020).*

Spectrométrie α

L'échantillon BZN 13,25-14,75 sous forme de lame mince a été analysé par spectrométrie α. Le spectre analysé est présenté en Figure 65.

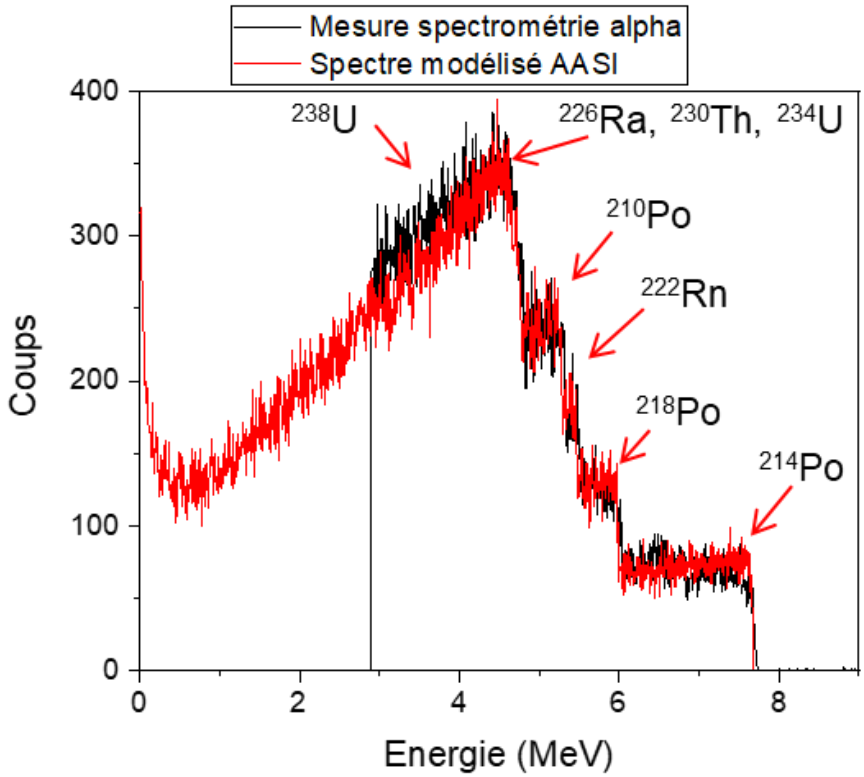


Figure 65 : *Spectre α pour une lame mince de l'échantillon BZN 13,25-14,75 ainsi que son interprétation établie à l'aide du logiciel de simulation AASI.*

Le spectre modélisé est obtenu pour des ratios ^{214}Po : 16%, ^{218}Po : 16%, ^{222}Rn : 16%, ^{210}Po : 16%, ^{226}Ra : 17%, ^{230}Th : 16%, ^{234}U : 2%, ^{238}U : 2%. L'analyse indique que l'équilibre séculaire est respecté entre les éléments dans la chaine de l'^{238}U en aval de la désintégration du ^{226}Ra mais que l'échantillon est appauvri en ^{238}U. Cet appauvrissement en ^{238}U est en adéquation avec l'extraction de l'U, et le temps depuis le dépôt des résidus de traitement est inférieur à la demi-vie du ^{230}Th. Le rapport $[^{238}U]/[^{226}Ra]_{solide}$ =0,08 calculé est cohérent avec les valeurs reportées en Figure 63.

Mesures par autoradiographie α et par MEB/EDS

Une lame mince de l'échantillon BZN 13,25-14,75 a été observée par autoradiographie α pendant 53 h (189919 s). La cartographie α obtenue a permis de repérer deux zones particulièrement intéressantes du point de vue de l'activité (globalement plus actives que le reste de l'échantillon mais avec des variations d'intensité du signal α). Ces zones ont fait l'objet d'une cartographie élémentaire EDS à grande échelle (« multiscan » et « stitching ») avec une taille de pixel de 2,8 µm. Ces résultats sont visibles Figure 66.

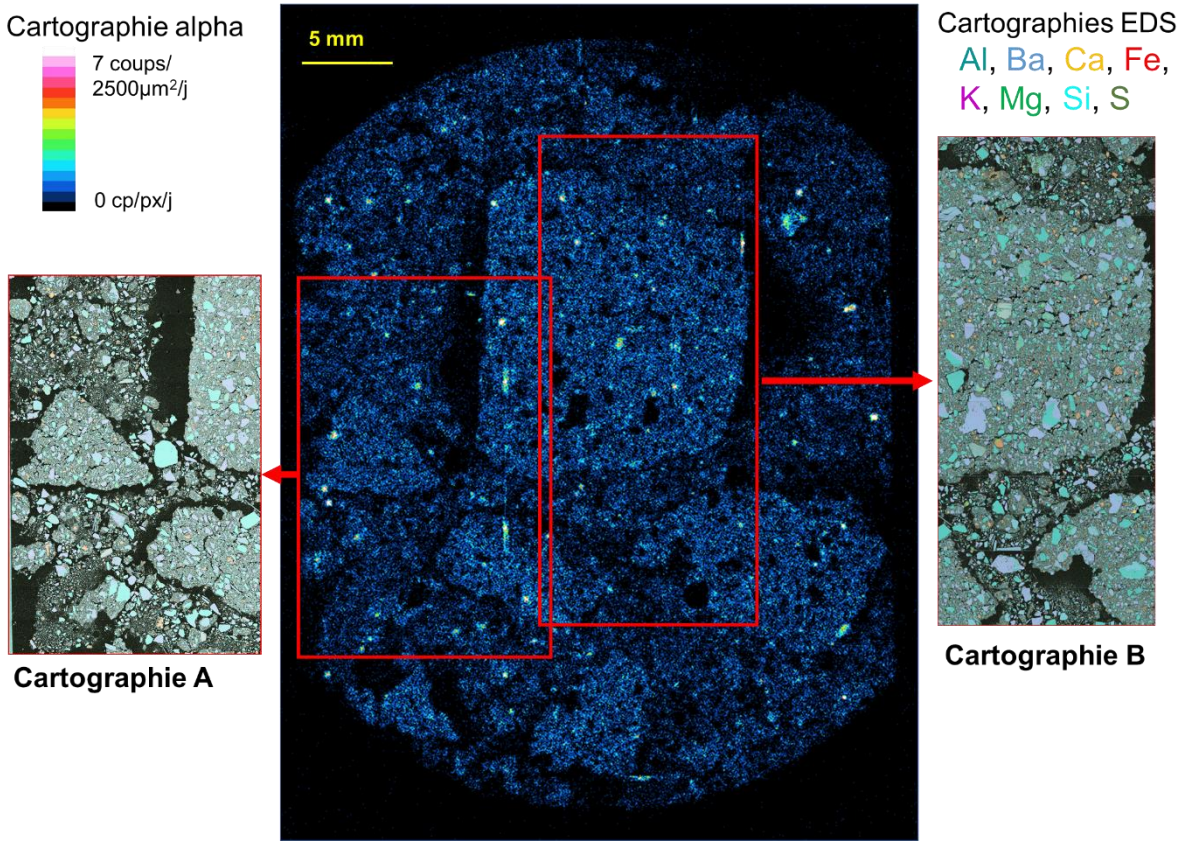


Figure 66 : *Cartographie α et stitching de cartographies EDS qualitatives de deux zones de la lame mince de l'échantillon de résidus de traitement BZN 13,25-14,75. Les contours rouges correspondent aux zones cartographiées par MEB/EDS. Des cartographies élémentaires à une échelle permettant de distinguer les barytines sont disponibles en annexe VI-3.*

6.2.3 Distribution des phases porteuses du ^{226}Ra

Identification des minéraux accessoires par EDS

Les minéraux le plus visibles car de plus grandes dimensions sur les cartographies EDS sont les quartz et les feldspaths. L'analyse par EDS a permis de mettre en évidence des minéraux dans des proportions trop faibles pour être visibles par DRX : en particulier des oxy-hydroxydes de fer, des minéraux porteurs d'As, des barytines ($BaSO_4$), des rutiles (TiO_2) (cf annexe VI-3), des apatites ($Ca_5(PO_4)_3OH$), et des phosphates associés à de l'U. Ces résultats sont cohérents avec les précédents résultats résumés dans Ballini *et al*. (2020).

Analyse globale de l'activité

Seule la cartographie A est traitée ici. Les résultats pour la cartographie B sont disponibles en annexe VI-2. Les cartographies α et EDS ont été découpées en 99 ROIs de 3,04 mm^2 et analysées par la méthode globale développée en partie 5. Certaines ROIs ont été écartées de l'analyse car porteuses d'artefacts, soit causées par la mesure par autoradiographie α (les artefacts de charge mentionnés en partie 2.3.3), soit par l'intersection avec le bord de la lame créant des interférences avec le signal EDS, soit enfin en raison de la présence d'une bulle d'air à la surface de la lame mince couvrant une partie importante de la surface de la ROI et pouvant causer des interférences dans l'interprétation du signal α et du signal EDS. Au total, 79 ROI, c'est-à-dire 80% de la surface analysée, ont été utilisées pour l'analyse globale.

Il a été mentionné en partie 2.2.4 le chevauchement des pics en énergie de Ba et Ti sur les spectres EDS. Les échantillons de résidus de traitement de Bellezane contiennent des rutiles qui peuvent interférer avec le signal du Ba. La corrélation entre signal α et cartographies EDS

a donc été appliquée non à la cartographie du Ba mais à celle-ci superposée avec celle du S (les pixels contenant du Ba mais pas de S ont été éliminés) afin de ne comptabiliser que les barytines et non les rutiles. Une illustration de cette interférence et du résultat du traitement est disponible en annexe VI-3, les cartographies qualitatives de Ba et Ti étant comparées avec des cartographies EDS quantitatives.

De plus, les résidus de traitement sont des assemblages minéralogiques comprenant ici plusieurs minéraux silicatés incluant de l'Al (feldspath par exemple). Contrairement à précédemment au chapitre 5, on ne prendra donc pas l'Al comme marqueur des minéraux argileux mais le Mg. Enfin, comme il a été souligné en partie 3, les résidus de traitement comportent une partie de minéraux primaires d'U non extrait, ces minéraux étant également porteur de ^{226}Ra. Ces minéraux seront comptabilisés en utilisant le U comme marqueur.

Les quantités de matière en oxy-hydroxydes de fer, minéraux argileux, uraninite et barytine sont calculées à partir des images EDS de Fe, Mg, U et Ba intersecté avec S respectivement à l'aide des équations (3) et (4) partie 5.2.

Suivant les résultats de spectrométrie α, le signal α attribué au ^{226}Ra sur la ROI est calculé comme 17% du signal α total mesuré sur la ROI (cette valeur étant représentative d'un résidu dont le radionucléide principal est le ^{226}Ra à l'équilibre séculaire avec ses descendants). La corrélation de la mesure de l'activité sur la ROI avec les masses de minéraux calculés sur la ROI est présentée Figure 67. Les coefficients de corrélation indiquent que la rétention du ^{226}Ra est contrôlée par plusieurs minéraux mais que la barytine (R^2 = 0,31) et l'uraninite (R^2 = 0,57) jouent des rôles majeurs. La prise en compte de tous ces minéraux pour établir une corrélation groupée entre masses minérales et activité en ^{226}Ra, de la même façon qu'au chapitre 5.2, est présentée Figure 68.

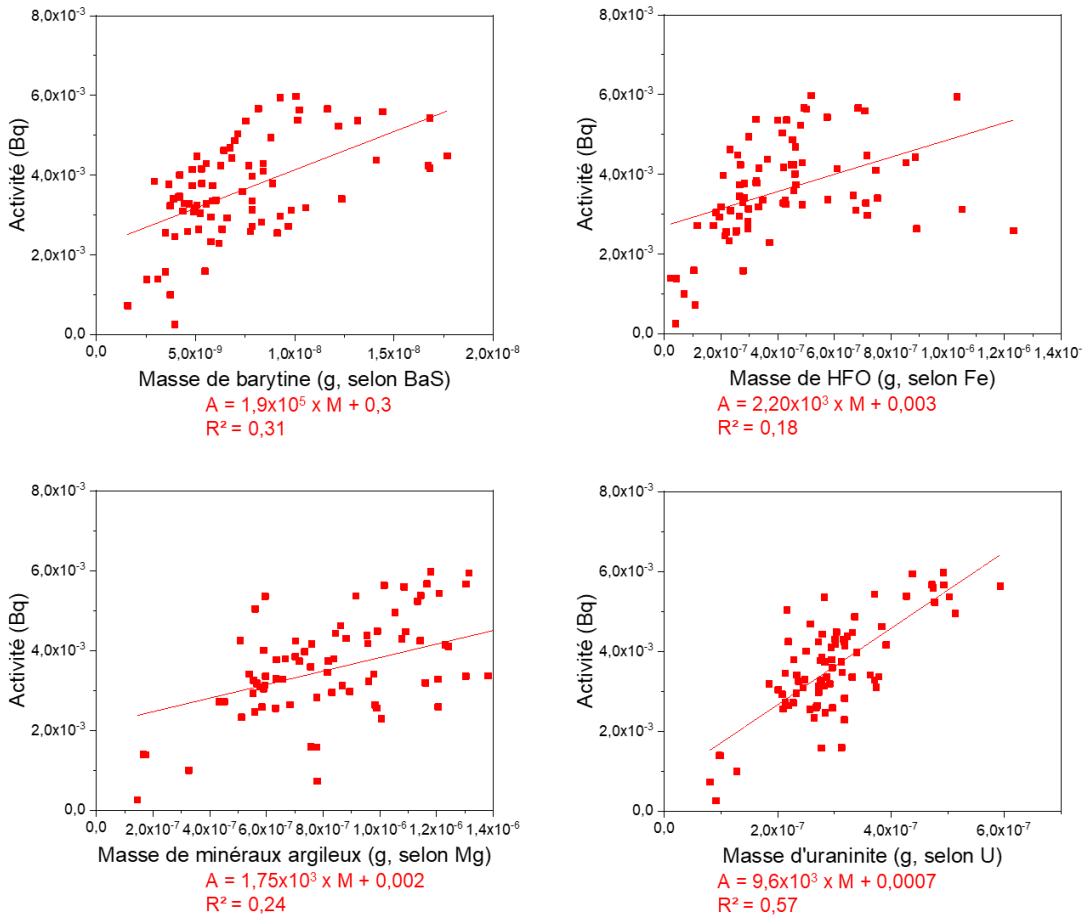


Figure 67 : *Comparaison entre activité α du ^{226}Ra mesurée par autoradiographie et les masses minérales de barytine, HFO, minéraux argileux et uraninite calculées à partir des images EDS pour la cartographie A réalisée sur l'échantillon BZN 13,25--14,75. Les deux cartographies ont des calibrations légèrement différentes. Les relations de corrélation sont fixées comme linéaires.*

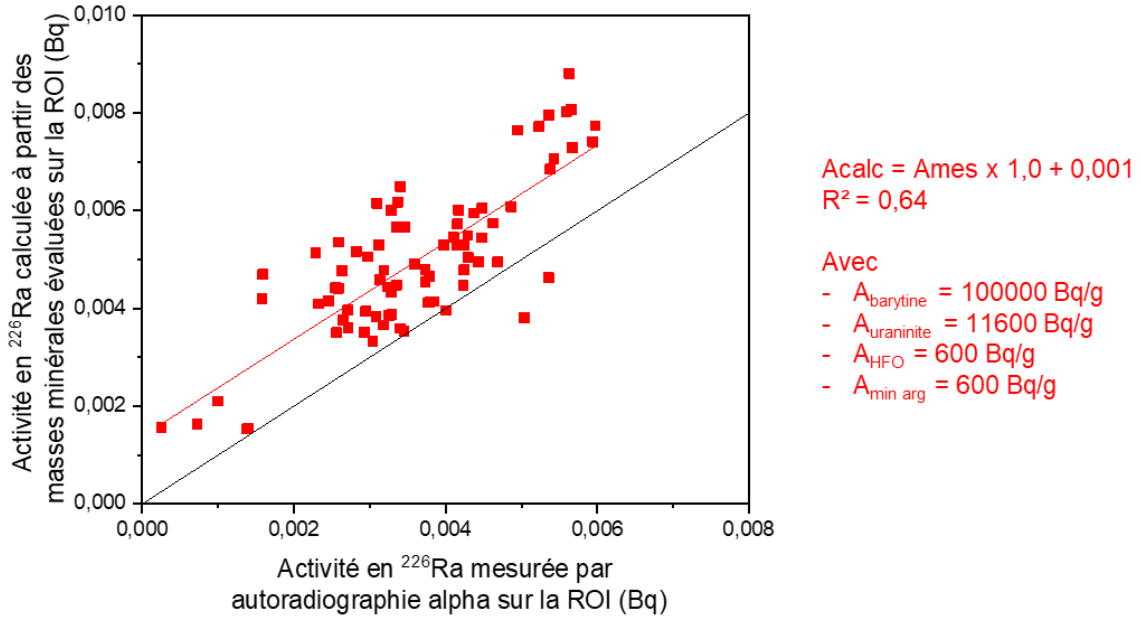


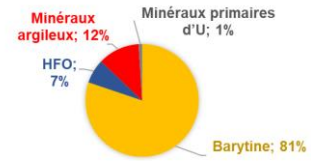
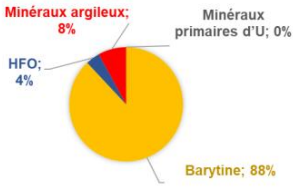
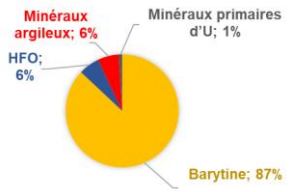
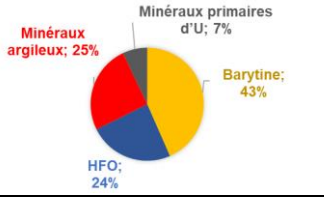
Figure 68 : *Corrélation entre l'activité en ^{226}Ra déterminée par autoradiographie α et l'activité calculée à partir des masses en minéraux obtenues à partie des images MEB/EDS et les valeurs optimales de $A_{barytine}$, $A_{uraninite}$, A_{HFO} et $A_{min\ arg}$ pour l'échantillon BZN 13,25-14,75. Le décalage entre la droite de corrélation (en rouge) et la bissectrice (en noir) s'explique par le bruit de fond résiduel.*

L'acquisition des cartographies EDS s'est faite en deux temps. Une différence sans doute liée aux réglages provoque une différence dans l'intensité des cartographies EDS qualitatives obtenues. Les deux cartographies EDS doivent donc être traitées de façon indépendante. Le facteur de correction évoqué en partie 5 lié à l'acquisition EDS est le $corr_{quantif}$. Les autres facteurs de correction dépendent de la granulométrie de l'échantillon et de la méthode de filtration et sont donc identiques pour les deux zones. Dans le cas présent, les facteurs de correction appliqués sont $corr_{quantif} = 2{,}8$, déterminé *via* la quantification de 8 zones EDS, $corr_{signal} = 0{,}96$, $corr_{geometry} = 0{,}68$ et $corr_{filter} = 1{,}14$ d'après les figures SI-6 et 8 du chapitre 5 (annexe V). Ces facteurs sont appliqués aux valeurs optimales d'activité de la corrélation développée dans la Figure 68 afin de calculer les activités massiques corrigées pour chaque minéral.

Les activités corrigées sont reportées aux masses minérales moyennes de l'échantillon calculées à partir de l'analyse élémentaire sur échantillon total (la masse en minéraux argileux à partir de la quantité en Mg, celles des HFO à partir de Fe, la barytine à partir du Ba et les minéraux primaires d'U à partir de l'U total). La répartition est indiquée dans le Tableau 15.

Les résultats pour la cartographie B, visibles dans le Tableau 15 et développés en annexe VI-2, sont similaires à ceux obtenus pour la cartographie A, associant 88% de l'activité en ^{226}Ra à la barytine, le reste par sorption sur les smectites identifiées par DRX.

Tableau 15 : *Activité massique en ^{226}Ra calculée pour chaque minéral, masse relative des minéraux calculée à partir des analyses élémentaires et contribution de chaque minéral dans l'activité en ^{226}Ra totale de l'échantillon de Bellezane BZN 13,25-14,75 (deux zones cartographiées par EDS), et des échantillons des Bois Noirs Limouzat BNL C1P3B et BNL C1P5H. L'activité totale est calculée en multipliant les activités massiques déduites par les calculs développés précédemment et les masses relatives des minéraux dans l'échantillon.*

Echantillon	Phases porteuses	Activité massique corrigée	Masse relative dans l'échantillon	Part dans l'activité en ^{226}Ra	Activité totale calculée pour l'échantillon	Activité mesurée par spectrométrie γ	Rapport avec l'activité mesurée par spectro γ
		Bq/g	*g/g*	*%*	*Bq/g*	*Bq/g*	$A_{corrigée}/A_{mesurée}$
BZN 13,25-14,75 (cartographie EDS - A)	**Barytine**	278575	0,002		700	39,3	18
	HFO	1670	0,027				
	Minéraux argileux	1670	0,048				
	Minéraux primaires d'U	32315	0,0002				
BZN 13,25-14,75 (cartographie EDS - B)	**Barytine**	710365	0,002		1600	39,3	41
	HFO	2200	0,027				
	Minéraux argileux	2540	0,048				
	Minéraux primaires d'U	25370	0,0002				
BNL C1P3B	**Barytine**	317130	0,001		363	71	5
	HFO	880	0,025				
	Minéraux argileux	880	0,023				
	Minéraux primaires d'U	8810	0,0004				
BNL C1P5H	**Barytine**	537660	0,0005		624	81,6	8
	HFO	5660	0,027				
	Minéraux argileux	5660	0,028				
	Minéraux primaires d'U	110360	0,0004				

Les résultats indiquent que le ^{226}Ra est principalement porté par $BaSO_4$, et ce malgré une quantité importante d'oxy-hydroxydes de fer et de minéraux argileux (cf Tableau 15) qui sont donc en excès quant à la capacité de rétention du ^{226}Ra. Il avait été précisé au chapitre 3 que les résidus de traitement étaient riches en Ba issu de l'altération des roches silicatées et en sulfates suite au traitement à l'acide sulfurique, ce qui en faisait des environnements extrêmement favorables à la précipitation de barytine. La diagenèse des résidus de traitement favorise la néoformation de Barytine radifère, à l'instar de ce qui est observé en contexte ISR (de Boissezon *et al.*, 2020).

Ces résultats sont cohérents avec ce qui avait été proposé par Ballini *et al*. (2020), qui estimaient environ à 97% le ^{226}Ra porté par la barytine et les 3 % restants partagés entre les minéraux primaires d'U et la sorption sur les minéraux argileux. Ce calcul minimise la portion portée par les minéraux d'U et l'attribue plutôt à la sorption, ce qui correspond aux estimations maximales proposées par Ballini *et al.* (2020), selon lesquelles 97% du ^{226}Ra serait retenu par la barytine, la sorption sur les minéraux argileux retenant les 3% restants. Cet effet est néanmoins à pondérer à la grande proportion de minéraux sorbants (HFO et minéraux argileux) par rapport à la quantité de minéraux d'U. En outre, la quantification des minéraux argileux à partir des seules teneurs en Mg peut avoir amené une surestimation de ces phases. En effet, le Mg peut être également distribué au sein de minéraux carbonatés issus de la neutralisation des résidus de traitement à la chaux (CaO) dont la présence a été signalée par

Ballini *et al.* (2020). L'U peut également être retenu par sorption, en particulier sur les HFO. L'activité totale déduite est très supérieure à l'activité mesurée sur l'échantillon par spectrométrie γ (39,3 Bq/g) : la corrélation n'est pas suffisante pour prédire de façon correcte l'activité de l'échantillon mais donne quelques indications sur la répartition du ^{226}Ra sur les minéraux au sein de l'échantillon. Des mesures sur l'échantillon global restent nécessaires. Cet écart d'activité est sûrement lié au bruit de fond résiduel des cartographies α et EDS, bruit de fond qui explique que la corrélation de la Figure 68 ne passe pas par l'origine.

L'activité calculées sur les minéraux primaires d'U peut servir de référence. L'activité en ^{226}Ra d'une uraninite à l'équilibre séculaire est équivalente à celle de l'^{238}U donc à 11 x 10^3 Bq/g. Les activités calculées pour les uraninites dans les résidus de Bellezane sont supérieures à cette activité théorique : 32 kBq/g et 25 kBq/g. Cette différence peut s'expliquer par deux phénomènes :

(i) L'activité massique est calculée à partir des surfaces minérales mesurées sur des images EDS filtrées donc dont la surface des minéraux a pu être réduite par le filtrage. Cet effet peut expliquer une partie de la différence entre l'activité totale déduite et l'activité mesurée sur l'échantillon par spectrométrie γ. L'activité totale est en effet calculée à partir des activités massiques calculées, qui sont donc probablement surestimées, et des analyses chimiques de l'échantillon brut, qui ne subissent pas d'effet de filtrage.

(ii) La contribution du ^{226}Ra à l'activité alpha mesurée sur l'échantillon est calculée à partir de la mesure du ^{226}Ra sur l'échantillon global par spectrométrie alpha et est appliqué ensuite à l'ensemble de la cartographie alpha. Les uraninites, porteuses de plus d'émetteurs alpha que l'échantillon moyen, sont donc comptabilisées pour une activité en ^{226}Ra plus grande que leur activité réelle.

La différence entre l'activité mesurée (8 kBq/g et 11 kBq/g) et l'activité théorique (11 kBq/g) des uraninites est plus faible dans le cas de l'étude des échantillons de Bois Noirs Limouzat, développée ci-après mais dont les résultats sont intégrés dans le Tableau 15, et en effet la différence entre différence entre l'activité totale déduite et l'activité mesurée sur l'échantillon par spectrométrie γ est plus faible (rapport de 5 et 8).

Analyse par hot spots de l'activité

Une analyse de l'activité mesurée par autoradiographie α sur l'échantillon a également été réalisée selon l'approche par hots-spots (Angileri *et al.*, 2020). Ceux-ci ont été isolés sur la cartographie α. Les artefacts de signal ont été dans un premier temps retirés : un artefact a été défini arbitrairement comme un pixel d'activité 150 fois supérieure à l'activité moyenne des pixels de la cartographie. A partir de cette nouvelle cartographie sans artefacts, un centre de hot spot a été évalué comme étant un pixel ayant une activité dix fois supérieure à l'activité moyenne des pixels sur l'ensemble de la cartographie. Le hot spot est alors segmenté en comptabilisant les pixels d'activité supérieure à 5 fois l'activité moyenne (voir chapitre 5). Les résultats sont visibles Figure 69. L'activité attribuée aux artefacts est très faible par rapport à l'activité totale mesurée. L'activité liée aux hot spots ne concerne que la moitié du signal. Cela implique que l'analyse par hot spots omet la moitié du ^{226}Ra retenu dans l'échantillon, éventuellement par un processus différent que celui qui mène à la formation de hot spots. L'analyse par hot spots conduit à s'intéresser aux pépites mais peut conduire à éluder une majorité de l'activité en ^{226}Ra.

De plus, les minéraux primaires d'U, à l'équilibre séculaire, sont susceptibles de créer des hot spots d'activité alpha alors qu'il a été montré précédent qu'ils ne retiennent qu'une fraction minime de l'activité en ^{226}Ra. Une analyse par hot spots conduit ainsi à se concentrer sur ces minéraux primaires peu réactifs en éludant les microbarytines.

L'analyse par hot spots (1) sous-estime ici l'activité en ^{226}Ra et n'en considère qu'une fraction, (2) ne permet pas de déceler la présence de barytines, qui sont les minéraux fins qui contrôlent la mobilité du ^{226}Ra dans ces résidus de traitement.

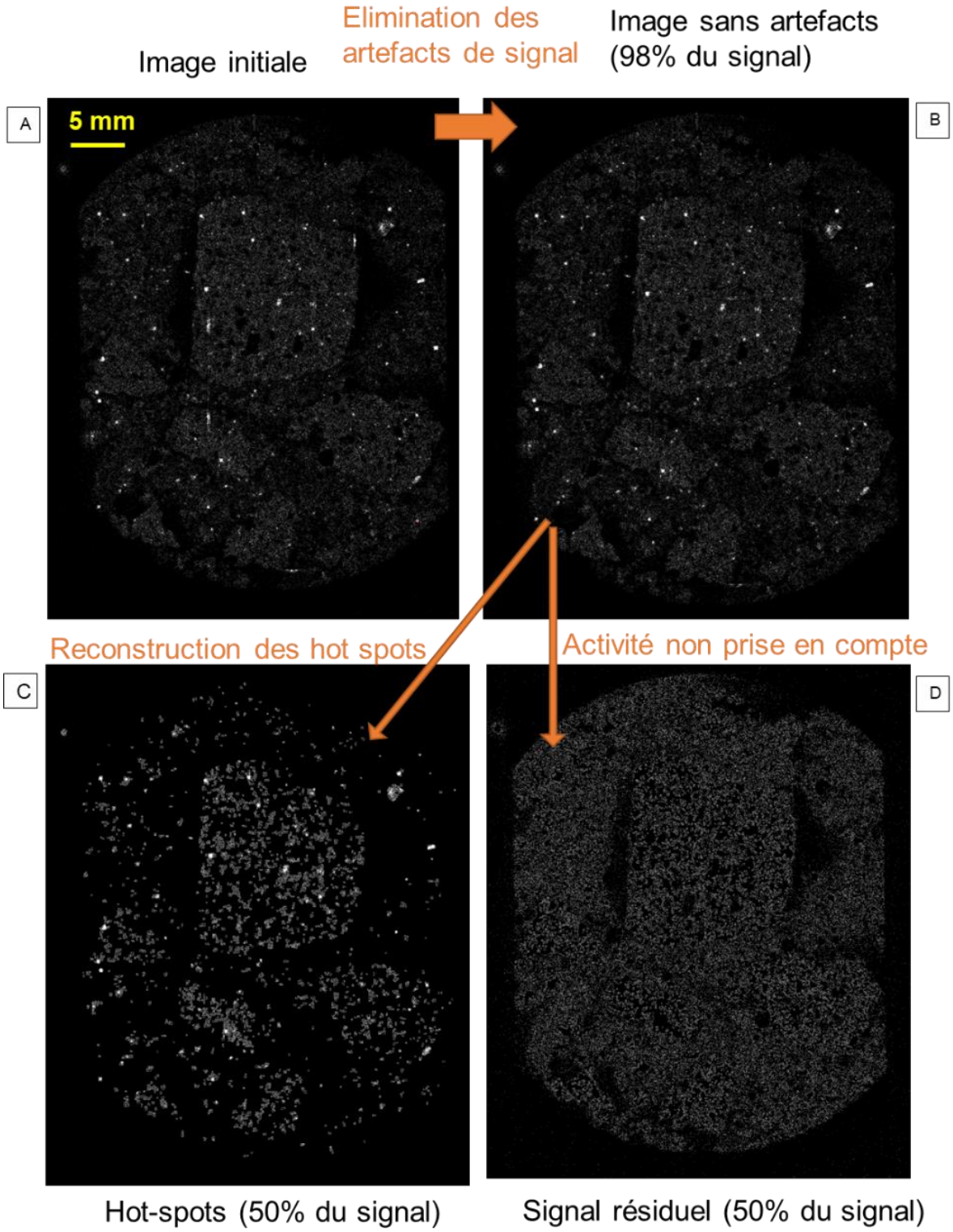


Figure 69 : *Découpage de (A) la cartographie α initiale mesurée sur l'échantillon BZN 13,25-14,75 (en niveaux de gris) en ses composantes identifiées comme (B) des artefacts de signal, (C) des zones plus actives reconstruites en hot spots et (D) le signal qui ne sera pas pris en compte dans le cas d'une analyse des données par hot spots.*

6.2.4 Application à la modélisation prédictive de l'évolution de l'activité du ^{226}Ra en contexte post-mine

La modélisation du comportement à long terme du ^{226}Ra dans un environnement post-mine nécessite une connaissance de la rétention initiale du ^{226}Ra. Dans le cas des résidus de Bellezane, Ballini *et al.* (2020), à défaut de données expérimentales, ont utilisé des modélisations thermodynamiques pour déterminer que la phase porteuse de la majorité du ^{226}Ra (à 97%) est la barytine sous forme de solution solide.

Les résultats acquis grâce à la comparaison des cartographies α et élémentaires permettent des données expérimentales sur la rétention du ^{226}Ra qui confirment les modélisations thermodynamiques de Ballini *et al.* (2020) selon lesquelles la barytine contrôle la rétention du ^{226}Ra dans les échantillons de résidus de Bellezane à plus de 80%. Ces résultats de modélisation peuvent donc être utilisés pour prédire le comportement du ^{226}Ra sur ce site dont les résultats sont présentés Figure 70.

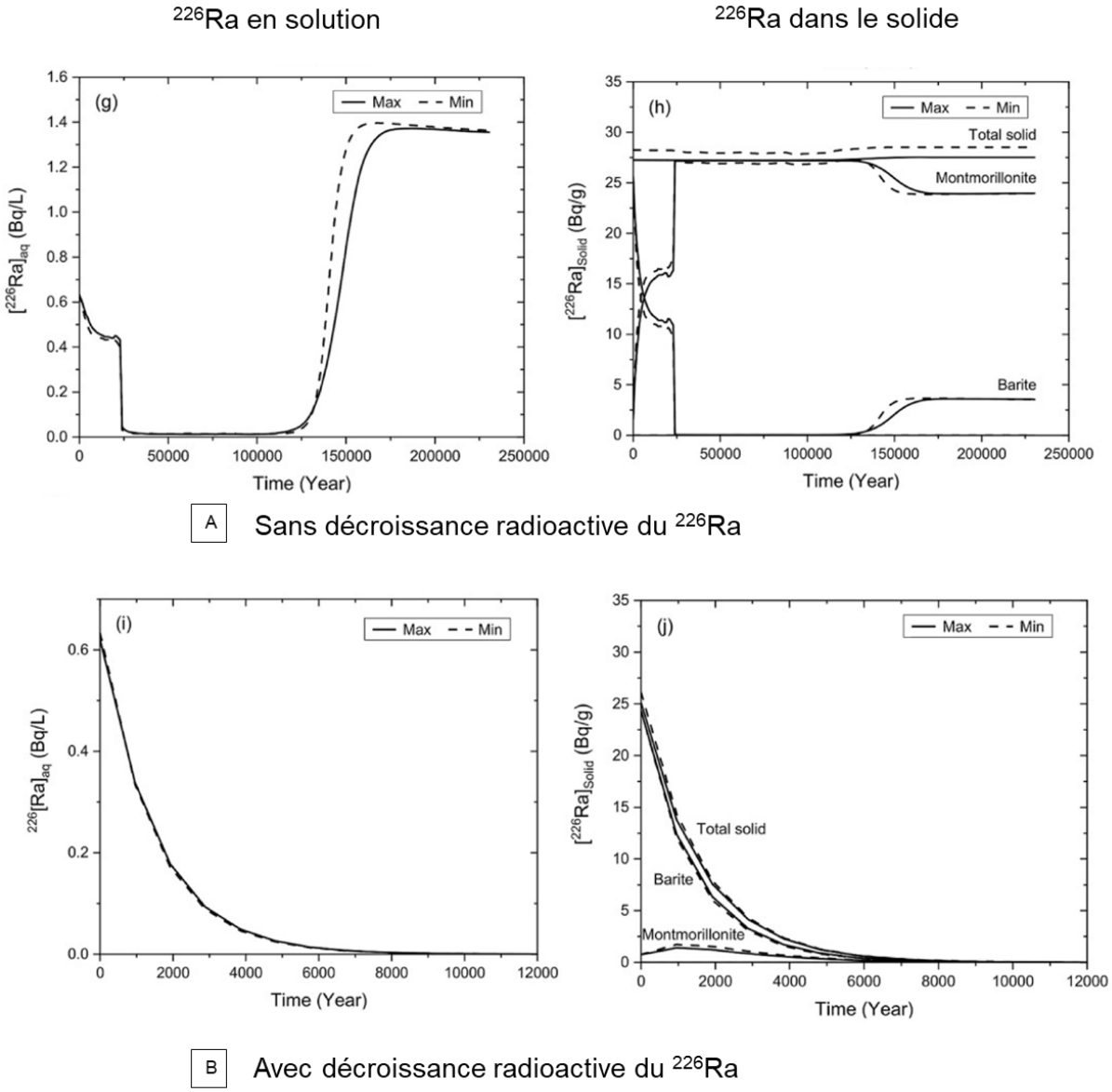


Figure 70 : *Modélisation de la réactivité à long terme des résidus de traitement de Bellezane pour l'évolution du ^{226}Ra en solution ou dans le solide (A) sans compter la décroissance radioactive et (B) en prenant en compte la décroissance radioactive. Tiré de Ballini et al. (2020).*

L'évolution à long terme du ^{226}Ra est principalement gouvernée par sa décroissance radioactive. La barytine reste la phase porteuse de ^{226}Ra principale mais sa mise à l'équilibre avec l'eau percolant dans les résidus de traitement réduit son activité, les minéraux argileux prenant le relai pour sorber le ^{226}Ra s'échappant de la solution solide $BaSO_4$. L'excès de phases porteuses permet de maintenir la concentration aqueuse en ^{226}Ra très faible (<0,68 Bq/L) et diminuant avec le temps.

La majorité du ^{226}Ra étant porté par la barytine sous la forme d'une solution solide, les concentrations en Ba solide, Ra solide mesurés dans les échantillons de la campagne de prélèvement réalisée en 2011 et étudiés par Ballini *et al.* (2020) ont été utilisés avec les concentrations des eaux porales publiées dans Ballini *et al.* (2020) pour calculer le coefficient de partage D :

$$D = \frac{\frac{Q_{Ra\ solide}}{Q_{Ba\ solide}}}{\frac{(^{226}Ra^{2+})_{porale}}{(Ba^{2+})_{porale}}} \quad (23)$$

Pour les échantillons de résidus de traitement de Bellezane, D = 0,84 (valeur minimale : 0,43 ; valeur maximale : 0,92). Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs de coefficients de partage reportées dans le chapitre 4, en particulier pour une coprécipitation avec la barytine. Le coefficient de partage confirme donc que la rétention est contrôlée par une solution solide $(Ba,Ra)SO_4$ en particulier avec des barytines héritées du minerai, mais également avec des barytines néoformées suite au traitement du minerai mais ayant évolué vers un équilibre de recristallisation. En effet ces résidus sont déposés depuis au moins trente ans alors que l'équilibre de recristallisation s'établit au bout de quelques années (cf chapitre 4). L'évolution de l'équilibre des barytines néoformées sera développée dans le chapitre suivant.

6.3 Résidu de traitement dynamique issu du stockage des Bois Noirs Limouzat

6.3.1 Présentation du site des Bois Noirs Limouzat

La division minière du Forez a été créée en 1956 pour exploiter le site des Bois Noirs Limouzat, situé à 30 km à l'ouest de la ville de Roanne (Loire), ainsi que les petits gisements extérieurs au site représentant 30 chantiers et produisant de 4 t à 100 tU.

Le gisement du Forez est lié au horst granitique faillé de la Montagne Bourbonnaise, ou granite de Bois Noirs (Cuney, 1978 ; Mazeran, 1977). C'est un gisement de type filonien, la minéralisation étant associée à des veines de quartz. L'enrichissement en U est lié à l'activité hydrothermale ayant affecté ce granite de son dépôt vers -335 Ma jusqu'à -270 Ma. La minéralisation en U est constituée principalement d'uraninite et de coffinite, des monazites ayant également été identifiées (Cuney, 1978). La teneur moyenne du minerai extrait à la mine des Bois Noirs Limouzat est de 2,6‰ (Chautard *et al.*, 2020).

La mine des Bois Noirs Limouzat a été exploitée de 1955 à 1980 par une MCO et des TMS. Parallèlement, un bassin de décantation puis de stockage de résidus de traitement est créé par la construction d'une digue de 42 m de haut en 1960 dans le lit de la rivière Besbre, cette-dernière étant détournée. Un atelier de préparation du minerai (APM) et une usine de traitement (SIMO) permettait l'extraction de l'U sur le site même : seule une partie du minerai le plus riche (1% U) était envoyée pour être traitée à l'usine de Gueugnon (100 km du site). Sur le site de BNL, le minerai était broyé en pulpe <500 µm puis attaqué par acide sulfurique. Une étape de pré-concentration conduisait à la précipitation d'un concentré calcique, repris

par voie acide avec de l'acide nitrique. Le nitrate d'uranyle était séparé des résidus de traitement solides par purification par solvant tributylphosphate. Les résidus solides étaient alors neutralisés par ajout de chaux puis cyclonés afin de séparer la fraction grossière, utilisée comme remblai des travaux miniers souterrains ou stockée sur les berges rive droite du grand bassin, de la fraction fine, stockée dans le grand bassin directement sous eau. La production totale de l'usine s'élève à 7000 tU. Le rendement de l'usine était estimé à 95,5%.

Le bassin s'étend sur 18 h et est actuellement rempli de 1,3 Mt de résidus de traitement stockés sous lame d'eau. Ces installations sont visibles sur la Figure 71.

Les sites sont réaménagés de 1980 à 1988. Les principales opérations de la remise en état sont (Orano Direction Après-Mines, 2020c) :

- Remblayage des MCO ;
- Fermeture et mise en sécurité des ouvrages TMS débouchant au jour ;
- Démantèlement des installations de l'usine et de l'APM ;
- Installation d'une station de traitement des eaux (STE) en aval du site ayant pour but de collecter les eaux d'exhaure principalement issues des anciens travaux miniers souterrains pour être rejetées ensuite dans la Besbre (voir description dans le chapitre 4 à travers l'étude des ferrihydrites qui ont été prélevées dans le bassin de la STE) ;
- Stockage des résidus de traitement miniers sous eau dans le bassin.

La STE traite en moyenne 990 000 m^3 d'eau par an. Le site de Bois Noirs Limouzat est classé ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement) et sous surveillance environnementale. La digue est catégorisée comme un barrage de classe A et sous surveillance technique. Une seconde station de traitement des eaux dédiée au traitement des eaux du bassin de stockage des résidus a été installée en 2020 en cas de débordement des eaux du grand bassin. Son fonctionnement est décrit précédemment dans le chapitre 4 à travers l'étude des zéolithes utilisées pour ce traitement.

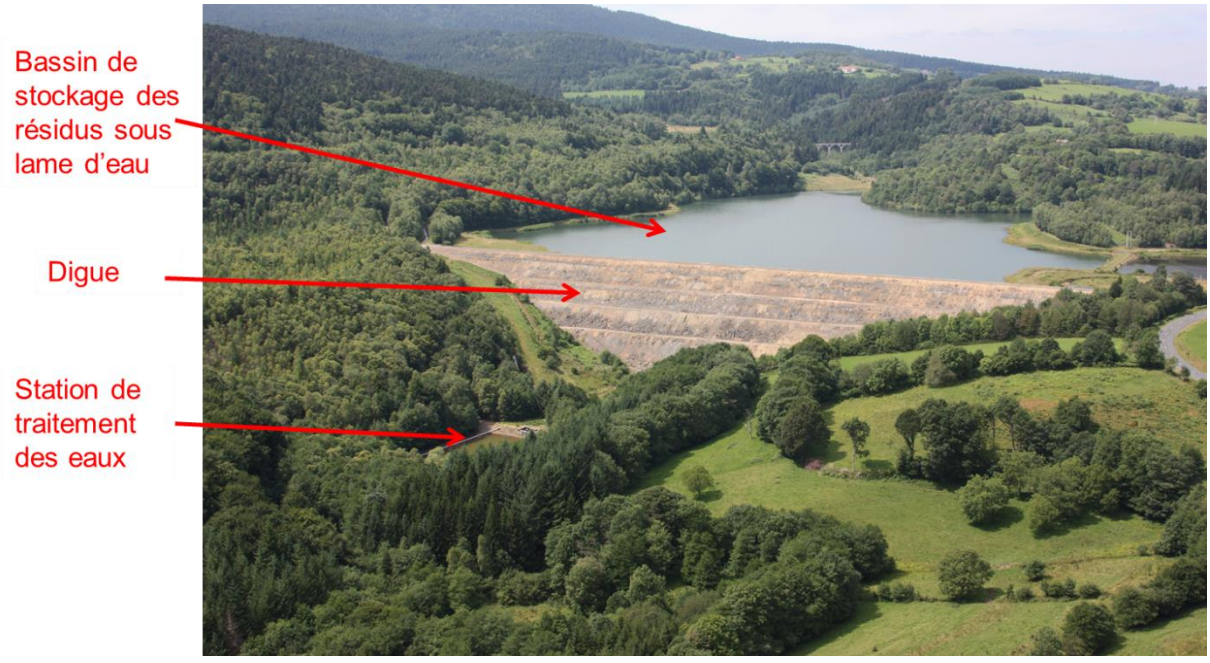


Figure 71 : *Photo du site des Bois Noirs Limouzat.*

6.3.2 Sélection et caractérisation des échantillons

Synthèse des caractérisations issues d'études précédentes

Les échantillons du site des Bois Noirs Limouzat (BNL) considérés sont issus d'une campagne de prélèvements de 2014 : 5 carottages réalisés sous lame d'eau dans les résidus de traitement jusqu'à 16 m de profondeur ont été divisés tous les 50 cm afin de totaliser 42 échantillons. Ces 42 échantillons ont fait l'objet d'analyses granulométrique, chimique, minéralogique et radiologique. Les résultats sont reportés dans Chautard *et al.* (2020). Ces analyses ont permis de différencier deux faciès distincts s'alternant dans les dépôts de résidus de traitement : un faciès argilo-silteux (d_{50} = 8,7 µm) et un faciès silto-sableux (d_{50} = 109 µm). Les deux faciès sont issus de la séparation granulométrique par cyclonage subie par les résidus de traitement avant leur dépôt dans le bassin. Le faciès argilo-silteux est plus concentré en ^{226}Ra et en U que le faciès silto-sableux (64,7 Bq/g en moyenne contre 18,0 Bq/g pour le ^{226}Ra et 243,3 ppm en moyenne contre 132,3 ppm pour l'U).

6 échantillons, 3 de chaque faciès, ont subi un protocole de lixiviations séquentielles dans l'optique d'identifier les phases porteuses de l'U et du ^{226}Ra. Ces résultats ont été repris, modélisés et discutés dans le chapitre 3 montrant l'importance de la barytine comme phase principale de rétention du ^{226}Ra.

Sélection des échantillons pour cette étude

Les deux échantillons sélectionnés appartiennent au faciès argilo-silteux, le plus riche en ^{226}Ra : il s'agit des échantillons C1P3B et C1P5H, avec une activité en ^{226}Ra de 71,0 Bq/g et 81,6 Bq/g respectivement. Ils ont été choisis parmi les échantillons ayant fait l'objet d'extractions séquentielles détaillées dans Chautard *et al.* (2020) et ont été modélisés dans Besançon *et al.* (2020). Ils ont été privilégiés par rapport à l'échantillon C1P11B, appartenant à la même série, car ayant une plus grande fraction du ^{226}Ra extractible. Les lixiviations séquentielles ont conduit à l'hypothèse du ^{226}Ra porté par les minéraux primaires et par sorption sur les HFO et les minéraux argileux, tandis que les modélisations thermodynamiques indiquent que le ^{226}Ra est porté quasi-exclusivement par les minéraux primaires de l'U et par la barytine.

Les résultats obtenus par comparaison des données d'autoradiographie α et MEB/EDS pourront ainsi être comparés aux résultats de lixiviation et de modélisation**.**

Caractérisation chimique et minéralogique des échantillons BNL C1P3B et BNL C1P5H

Les échantillons C1P3B et C1P5H ont fait l'objet précédemment d'analyses chimiques réalisées par la société ALS. Une nouvelle analyse a été réalisée sur une partie différente de l'échantillon C1P3B afin de s'assurer de l'homogénéité de l'échantillon. Les résultats de ces analyses sont disponibles en annexe VI-4. La comparaison des résultats des deux analyses indique des compositions très proches et permet ainsi de pouvoir utiliser les conclusions issues des précédents travaux, notamment sur les lixiviations séquentielles de Chautard *et al.* (2020) et discutés dans Besancon *et al.* (2020). Les échantillons sont principalement composés de Si (SiO_2 : 73%), d'Al (Al_2O_3 : 11%), de Fe (Fe_2O_3 : 3%), K (K_2O : 3%) et Ca (CaO : 1%). Le Na, S, Mg, Ti sont en proportions <1% et Ba, Cu, P, Mn, Pb et Ti sont de l'ordre de 100 ppm.

Les échantillons ont été caractérisés précédemment par DRX, les diffractogrammes étant visibles en Figure 72. Cette caractérisation a permis de mettre en évidence la présence de minéraux primaires originaires du minerai : le quartz comme minéral majoritaire, associé à des feldspaths potassiques, des plagioclases, des micas et des minéraux argileux (smectite, kaolinite et chlorite), l'échantillon C1P3B étant plus riche en micas et smectite et le C1P5H en kaolinite. Le gypse, phase néoformée issue du traitement par acide sulfurique et ajout de chaux, est également majoritaire, en particulier dans l'échantillon C1P3B. Quelques phases mineures sont également visibles : la pyrite et les oxydes de fer.

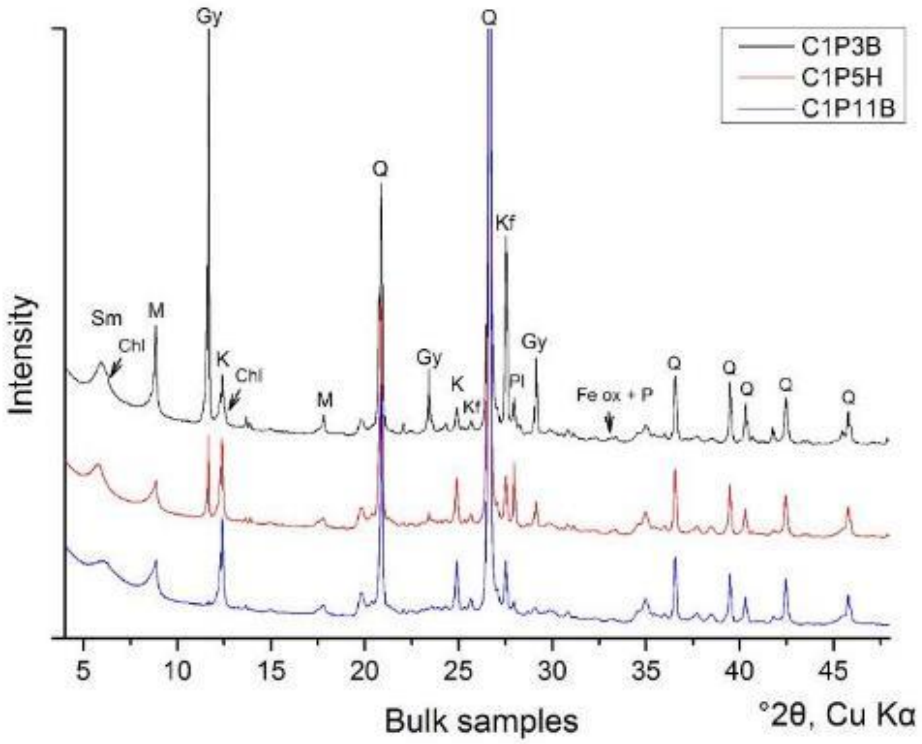
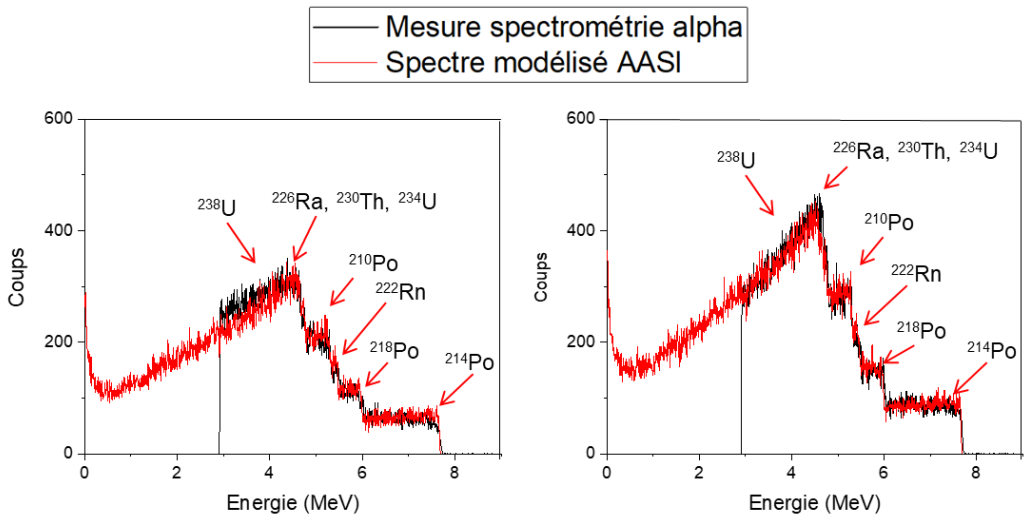


Figure 72 : *Comparaison des diffractogrammes des échantillons totaux représentatifs du faciès argoli-silteux, dont les échantillons C1P3B et C1P5H qui sont étudiés ici. Abréviations : Sm : smectites, Chl : Chlorites, K : Kaolinite, M : Micas, Q : Quartz, Kf : feldspaths potassiques, Pl : Plagioclases, Fe ox : Oxydes de Fe, P : Pyrite. Tiré de Chautard et al. (2020).*

Spectrométrie α

Les échantillons BNL C1P3B et BNL C1P5H sous forme de lames minces ont été analysés par spectrométrie α. Les spectres analysés sont présentés Figure 73.



*

Figure 73 : *Spectre α pour des lames minces des échantillons BNL C1P3B et BNL C1P5H ainsi que leur interprétation établie à l'aide du logiciel de simulation AASI.*

Les spectres modélisés sont obtenus pour des ratios ^{214}Po : 16%, ^{218}Po : 16%, ^{222}Rn : 16%, ^{210}Po : 16%, ^{226}Ra : 17%, ^{230}Th : 16%, ^{234}U : 2%, ^{238}U : 2% ; pour les deux échantillons. Le rapport $[^{238}U]/[^{226}Ra]_{solide}$ = 0,1 est cohérent avec les valeurs de $[^{238}U]/[^{226}Ra]_{solide}$ = 0,06 qui peuvent être calculées à partir des données de Chautard *et al.* (2020) concernant ces deux échantillons (échantillon C1P3B : U = 338 ppm, ^{226}Ra = 71 Bq/g ; échantillon C1P3B : U = 385 ppm, ^{226}Ra = 81,6 Bq/g).

Mesures par autoradiographie α et par MEB/EDS

Des lames minces des échantillons BNL C1P3B et BNL C1P5H ont été observées par autoradiographie α pendant 4 jours (370071 s et 334934 s respectivement). La cartographie α obtenue a permis de repérer pour chaque lame mince une zone intéressante du point de vue de l'activité et cette zone à fait l'objet d'une cartographie élémentaire EDS à grande échelle avec une taille de pixel de 2,8 µm. Ces résultats sont visibles en Figure 74 pour l'échantillon BNL C1P3B et en Figure 75 pour l'échantillon C1P5H.

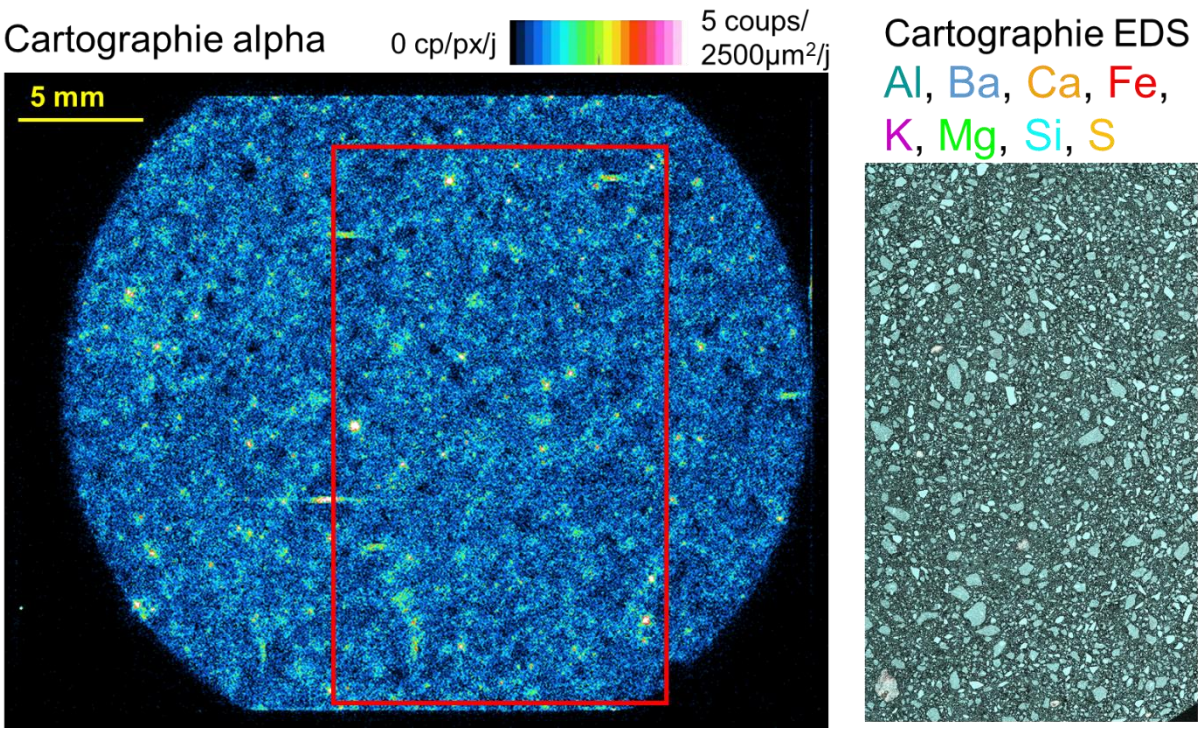


Figure 74 : *Cartographie α et stitching de cartographies EDS qualitatives d'une zone de la lame mince de l'échantillon de résidus de traitement BNL C1P3B. Le contour rouge correspond au contour de la zone qui a été cartographiée par MEB/EDS.*

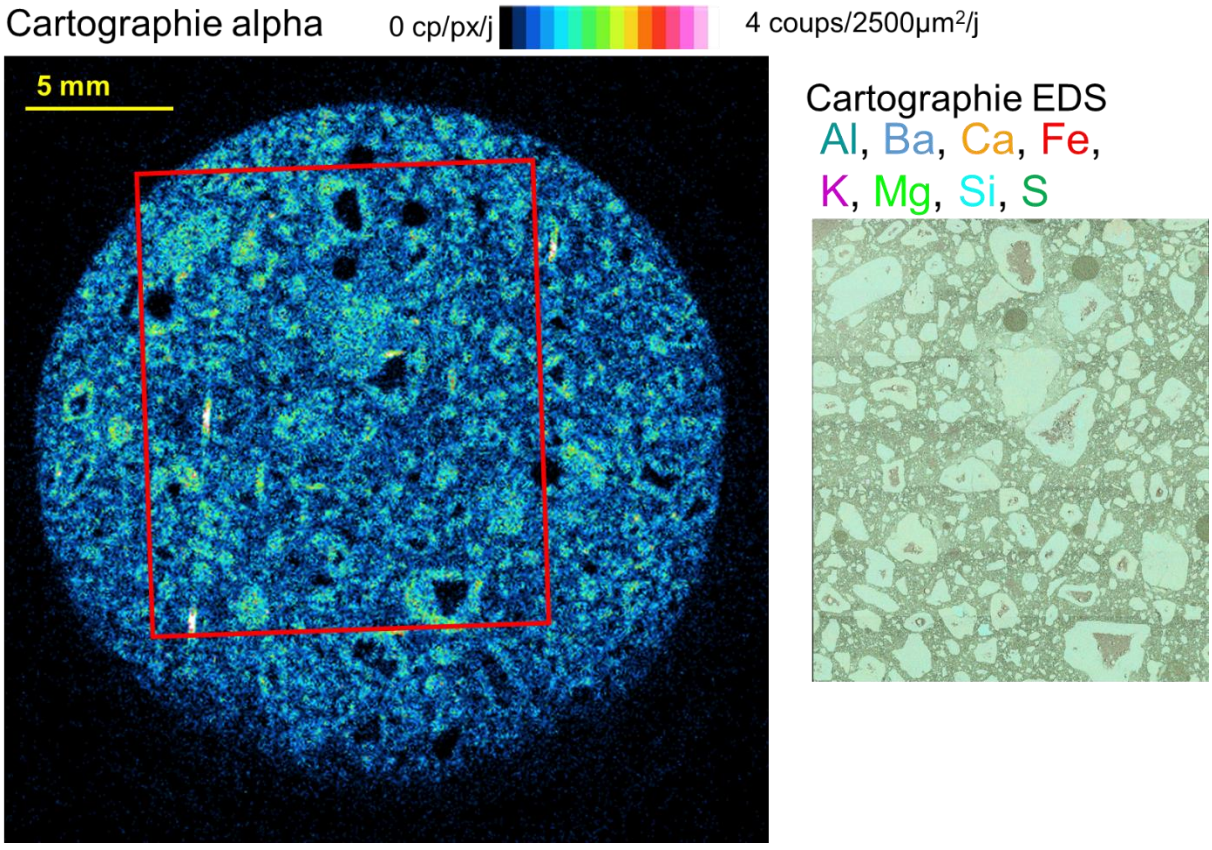


Figure 75 : *Cartographie α et stitching de cartographies EDS qualitatives d'une zone de la lame mince de l'échantillon de résidus de traitement BNL C1P5H. Le contour rouge correspond au contour de la zone qui a été cartographiée par MEB/EDS.*

6.3.3 Distribution des phases porteuses du ^{226}Ra

Identification des minéraux accessoires par EDS

L'analyse par EDS a permis de compléter l'identification des minéraux caractérisés par DRX, notamment avec la présence d'apatite, d'oxydes de titane, de galène et de pyrite.

Identification des minéraux par SLRT

L'échantillon C1P3B a fait l'objet d'une caractérisation complémentaire par SLRT afin de mieux contraindre l'identité des phases porteuses d'U. Au total, 13 spectres ont été obtenus sur l'échantillon en format de poudre (Figure 76). La comparaison de ces spectres avec ceux obtenus précédemment sur des échantillons de résidus de traitement de Bellezane (repris de Ballini *et al.* (2020) et déjà présenté en Figure 19) est présentée en Figure 76-A. La similitude entre les spectres des deux échantillons permet de mettre en avant une phase porteuse commune aux deux échantillons, l'uranium sorbé sur de la smectite (voir Figure 19). Une autre composante identifiée par chimiométrie correspond à la schoepite (oxy-hydroxyde d'U(VI) ; voir (Vercouter *et al.*, 2017) et Othmane *et al.* (2016) pour plus de détail sur la méthodologie). La reconstruction du spectre de l'échantillon de BNL en considérant la présence de ces deux phases est présentée en Figure 76-B (avec un rapport 15/85 smectite/schoepite).

Bien que la SLRT présente des limitations quant à l'identification des phases porteuses d'U (exclusivement phases d'U(VI), inhibition de la fluorescence de l'U(VI) en présence de fer ferrique), elle permet de détecter aisément des phases porteuses d'U(VI) dans des matrices aussi complexes que des résidus de traitement à des teneurs de quelques dizaines de ppm (Geipel *et al.*, 2000 ; Vercouter *et al.*, 2017).

La présence de schoepite est ici interprétée comme résultante de l'oxydation partielle des uraninites résiduelles observées par MEB au sein des échantillons (Chautard *et al.*, 2020) dont l'oxydation a pu être exacerbée par l'exposition à l'air des échantillons mis sous forme de poudre.

Ces résultats, croisés avec les précédentes observations directes et indirectes menées sur les mêmes échantillons (Besançon *et al.*, 2020 ; Chautard *et al.*, 2020), permettent de mieux contraindre les interprétations sur les trois principales phases porteuses d'U : l'U sorbé par la smectite (détecté par SLRT et prédit par modélisation thermodynamique), l'U au sein de minéraux primaires (observés par MEB par Chautard *et al.* (2020) et prédit par modélisation thermodynamique, ici détectés par SLRT d'après leur altération sous forme de schoepite), et enfin U sorbé par les HFO (observé par Chautard *et al.* (2017), ici non visible par SLRT).

Sur la base de ces observations, ces phases seront considérées comme un compartiment porteur d'U dans l'analyse de la corrélation entre cartographies EDS et α.

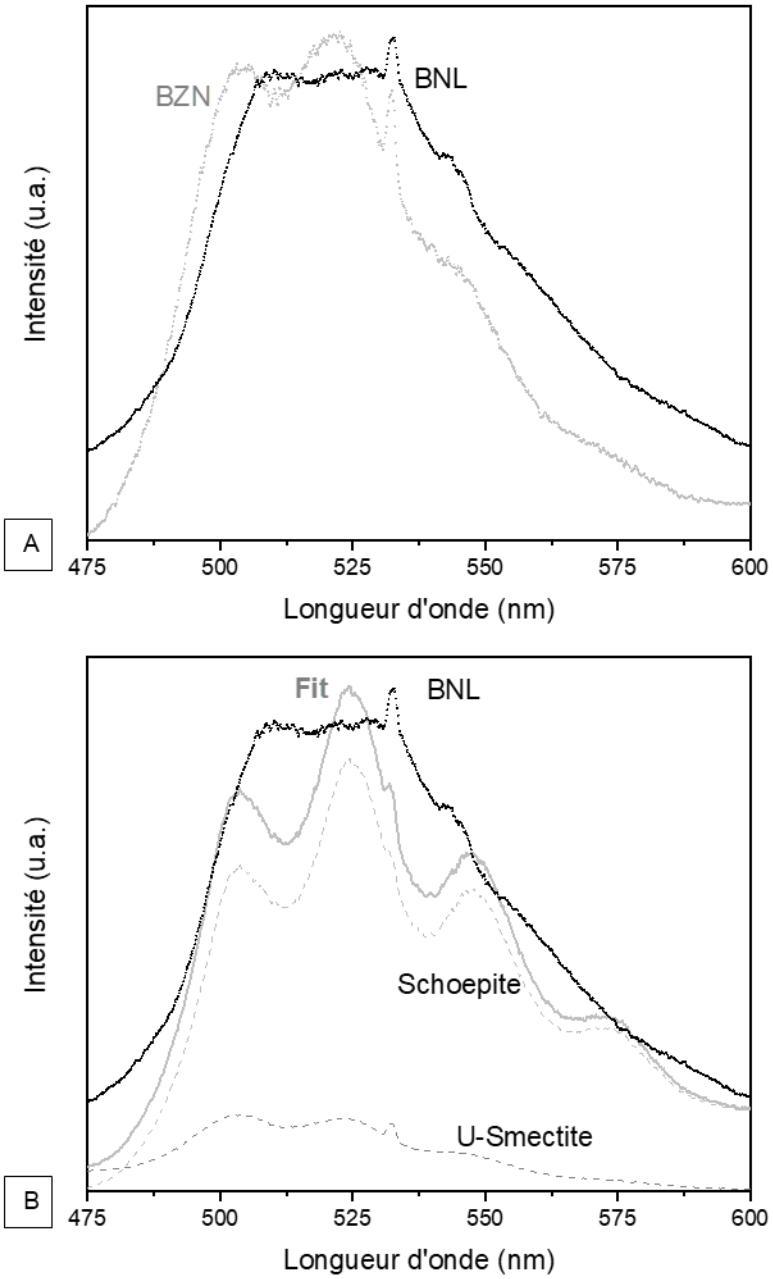


Figure 76 : *spectre SLRT obtenu sur l'échantillon BNL C1P3B comparé A/ aux spectres obtenus pour les échantillons de résidus des sites de Bellezane (BZN) ; B/ avec les spectres SLRT pour les étalons de scheopite et de U sorbé sur de la smectite, ainsi que le spectre de fit optimal obtenu pour 15% de smectite et 85% de schoepite.*

Les phases d'U ne sont pas identifiables par DRX (Chautard *et al.*, 2020) ni en utilisant les cartographies EDS. Les cartographies α ne présentent pas de hot spots restreints et évidents qui seraient des indicateurs des phases primaires d'U. Les analyses par SLRT permettent de mettre en évidence la présence de phases d'U réfractaires (dont une partie est oxydée) : ces phases constituent une des phases porteuses d'U et seront considérées comme un compartiment dans l'analyse de la corrélation entre cartographies EDS et α.

Analyse globale de l'activité

Les cartographies α et EDS ont été découpées en 144 ROIs de 3,04 mm^2 pour l'échantillon C1P3B et 56 ROIs pour l'échantillon C1P5H et analysées par la méthode globale développée en partie 5. Après élimination des ROIs porteuses d'artefacts, 119 ROIs pour l'échantillon C1P3B et 52 ROIs pour l'échantillon C1P5H, c'est-à-dire 83% et 93% de la surface analysée respectivement, ont été utilisées pour l'analyse globale.

Les coefficients de corrélation entre l'activité en ^{226}Ra mesurée par autoradiographie α et les masses en barytine, minéraux argileux, HFO (ferrihydrite) et uraninite calculées à partir des cartographies EDS en Ba∩S (afin de s'extraire de l'interférence Ba/Ti dans les cartographies EDS), Mg, Fe et U respectivement sont présentés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : *Coefficients de corrélation entre activité en ^{226}Ra mesurée par autoradiographie α et masses minérales déterminées à partir des cartographies EDS pour les échantillons BNL C1P3B et BNL C1P5H. Les relations ont été fixées comme linéaires.*

R2	Echantillon C1P3B	Echantillon C1P5H
Act = f($M_{barytine}$)	0,32	0,36
Act = f(M_{argile})	0,14	0,19
Act = f(M_{HFO})	0,08	0,27
Act = f($M_{uraninite}$)	0,16	0,41

Ces coefficients indiquent que l'activité en ^{226}Ra peut être considérée comme assez diffuse mais principalement portée par la barytine et par les minéraux primaires d'U. Ces derniers jouent un rôle plus important pour l'échantillon C1P5H. La corrélation est maximisée en Figure 77 de façon à déduire la contribution de chaque minéral.

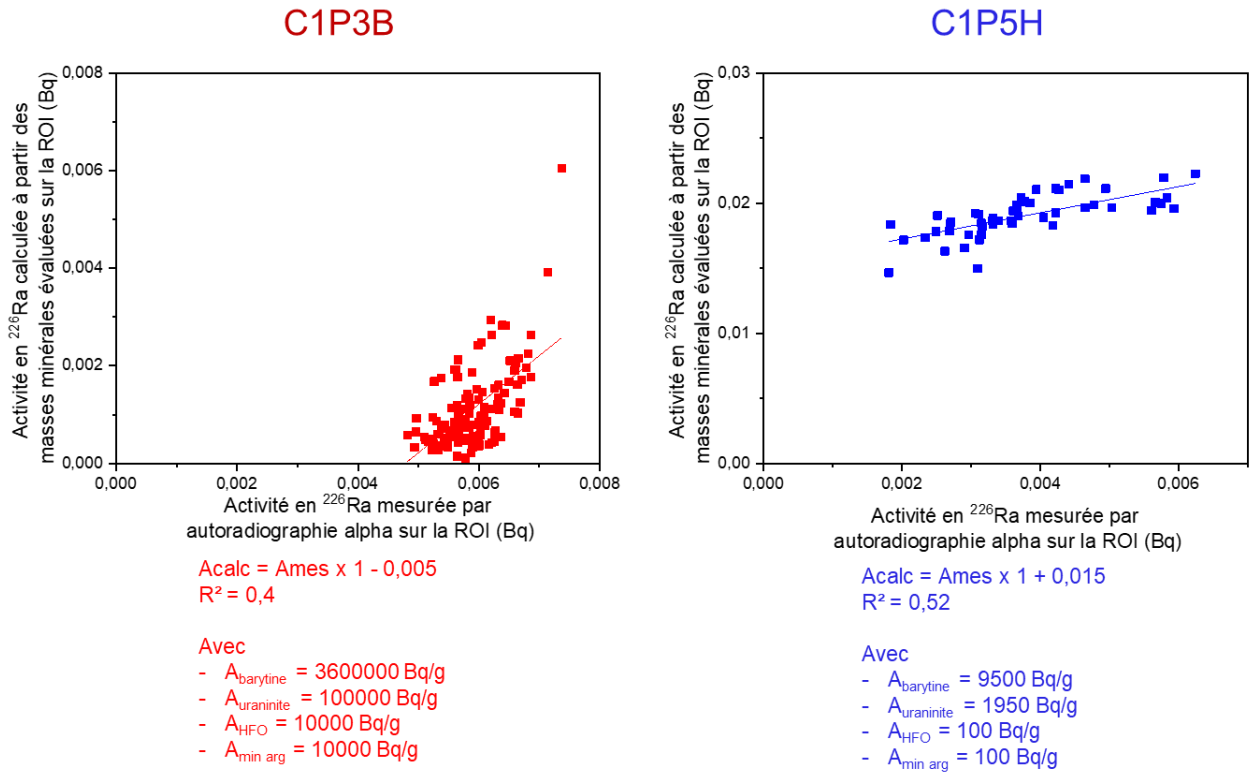


Figure 77 : *Corrélation entre l'activité en ^{226}Ra déterminée par autoradiographie α et l'activité calculée à partir des masses en minéraux obtenues à partie des images MEB/EDS et les valeurs optimales de $A_{barytine}$, $A_{uraninite}$, A_{HFO} et $A_{min\ arg}$ pour les échantillons BNL C1P3B et BNL C1P5H.*

Ces activités massiques calculées sont corrigées par les facteurs rassemblés dans le Tableau 17.

Tableau 17 : *Facteurs de correction appliqués dans la quantification des phases porteuses de ^{226}Ra dans les échantillons de résidus de traitement de Bois Noirs Limouzat.*

Facteur	Pour C1P3B	Pour C1P5H	
$corr_{quantif}$	0,1	57	déterminé via la quantification de 8 zones EDS pour chaque échantillon
$corr_{signal}$	0,68	0,27	d'après la figure SI-5 du chapitre 5
$corr_{geometry}$	1/0,88	1/0,31	d'après la figure SI-7 du chapitre 5
$corr_{filter}$	1,14		d'après le chapitre 5

Les activités massiques corrigées alors obtenues sont présentées conjointement avec les résultats des échantillons de résidus de traitement de Bellezane dans le Tableau 15. Ces activités sont reportées aux masses minérales moyennes de l'échantillon calculées à partir de l'analyse élémentaire. La répartition est indiquée également dans le Tableau 15.

Une comparaison de ces estimations avec les résultats de Chautard *et al.* (2020) interprétés par Besançon *et al.* (2020) indique des résultats cohérents, soulignant clairement le rôle prépondérant de la barytine, mesuré à 87% contre 61% pour les modélisations pour l'échantillon C1P3B et 43% contre 16% pour l'échantillon C1P5H. Elle constitue le principal minéral porteur du ^{226}Ra dans les échantillons de résidus de traitement étudiés. Le reste de l'activité a été déterminée comme portée par sorption sur les oxy-hydroxydes ferriques et les minéraux argileux, pour une part plus importante que ce qui avait été calculé dans Besançon *et al.* (2020) : les minéraux primaires d'U ne comptent que pour 7% de l'activité en ^{226}Ra pour l'échantillon C1P5H contre 84% dans les modélisations. Cette différence peut s'expliquer par deux effets. Les modélisations avaient modélisé le ^{226}Ra dans les minéraux primaires d'U à partir du rapport ^{226}Ra/^{238}U sans prendre en compte la part du U qui pouvait être lié à d'autres phases et donc non à l'équilibre avec ^{226}Ra. Les phases d'U primaires n'ont pas pu être observées par les cartographies MEB/EDS. D'après les observations de Chautard *et al.* (2020), ces phases sont de dimensions <10 µm. Elles peuvent avoir été sous-estimées suite à la filtration des cartographies élémentaires. Ainsi qu'il avait été remarqué lors des extractions séquentielles, la part du ^{226}Ra inclus dans les minéraux primaires d'U est plus importante pour l'échantillon C1P5H que pour l'échantillon C1P3B (84% contre 39%). L'activité totale calculée par cette méthode est supérieure à l'activité mesurée par spectrométrie γ (360 Bq/g calculés contre 70 Bq/g mesurés pour l'échantillon C1P3B et 625 contre 80 Bq/g pour l'échantillon C1P5H) mais reste du même ordre de grandeur. Elle ne peut donc pas se substituer à une mesure de l'échantillon total mais apporte des informations complémentaires quant à la distribution du ^{226}Ra.

Analyse par hot spots de l'activité

De la même façon que pour l'échantillon BZN 13,25-14,75, les deux cartographies α acquises sur les échantillons de résidus de traitement de Bois Noirs Limouzat ont été traitées de façon à faire ressortir les hots-spots. Les cartographies traitées sont visibles en annexe VI-5.

Un traitement par hot spots ne permettrait de considérer que 20% de l'activité en ^{226}Ra pour l'échantillon C1P3B et 12% pour l'échantillon C1P5H. Ces résultats permettent d'insister sur la pertinence de la mise en œuvre d'une méthode d'analyse globale des données dans le cas d'un matériau fin et seront mis en parallèle avec les données obtenues sur l'échantillon de résidus de traitement de Bellezane à la fin de cette partie. Les résidus de Bois Noirs Limouzat étudiés sont plus fins que ceux de Bellezane (avec une granulométrie moyenne de 20 µm

contre 100 µm), ce qui réduit encore la part du signal analysable par hot-spots pour ces échantillons.

Les remarques qui ont été faites dans le cas d'une étude par hot spots de l'échantillon de résidu de traitement de Bellezane, ci-dessus, s'appliquent pour les échantillons de Bois Noirs Limouzat, d'autant plus les hot spots sont plus diffus, ne représentant donc pas des minéraux, et rassemblent une activité moindre.

Une approche globale de l'analyse de l'activité de ces résidus est indispensable afin de ne pas sous-estimer l'activité en ^{226}Ra et de ne pas éluder la phase porteuse de ^{226}Ra qui contrôle sa mobilité : la barytine.

6.3.4 Modèle prédictif de l'évolution des activités en ^{226}Ra dans le bassin de stockage des résidus de traitement

L'analyse globale de l'activité des échantillons de résidus de traitement des Bois Noirs Limouzat a permis de conclure que le ^{226}Ra était majoritairement porté par la barytine (cf. Tableau 15). Cette rétention s'effectuant par un mécanisme de solution solide, il est alors possible d'utiliser le coefficient de partage D pour évaluer la concentration aqueuse en ^{226}Ra dans la lame d'eau couvrant les résidus de traitement, ainsi que d'estimer la durée d'épuisement du stock de ^{226}Ra devant faire l'objet de traitement des eaux.

Le calcul a été effectué en considérant un état stationnaire selon le schéma conceptuel présenté en Figure 78.

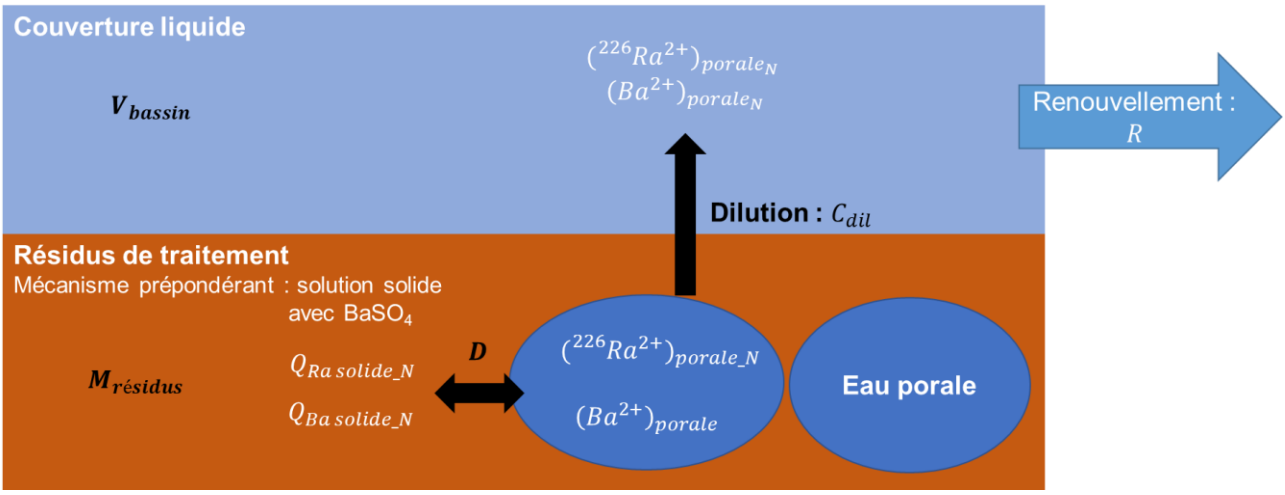


Figure 78 : *Schéma conceptuel d'un état d'équilibre des résidus du site des Bois Noirs Limouzat et de la couverture liquide. Le mécanisme qui gouverne l'échange de ^{226}Ra entre le solide et la solution est la solution solide au sein de la barytine.*

La quantité de ^{226}Ra dans les résidus de traitement à l'année N – $Q_{Ra\ solide_N}$ – s'exprime comme :

$$Q_{Ra\ solide_N} = (Q_{Ra\ solide_{N-1}} - (^{226}Ra^{2+})_{bassin_{N-1}} \times V_{bassin} \times R) \times e^{-\frac{\ln(2)}{t_{1/2}}} \quad (24)$$

Les valeurs des termes de cette expression sont développées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : *Expressions des termes utilisés pour l'expression de l'évolution de la quantité de ^{226}Ra dans les résidus de traitement du site de Bois Noirs Limouzat.*

V_{bassin}	volume de la lame d'eau du bassin de stockage des résidus de traitement	le bassin s'étend sur 18 hectares avec une hauteur d'eau moyenne de 3 m $V_{bassin} = 540000\ m^3$
R	coefficient annuel de renouvellement de l'eau du bassin	$R = 2/3$ (Combes and Schmitt, 2006)
$t_{1/2}$	temps de demi-vie du ^{226}Ra	$t_{1/2} = 1600\ ans$
$(^{226}Ra^{2+})_{bassin_{N-1}}$	concentration aqueuse en ^{226}Ra dans les eaux du bassin à l'année N-1	$(^{226}Ra^{2+})_{bassin_N} = (^{226}Ra^{2+})_{porale_N} \times C_{dil}$
$(^{226}Ra^{2+})_{porale_N}$	concentration aqueuse en ^{226}Ra dans les eaux porales des résidus de traitement à l'année N	$(^{226}Ra^{2+})_{porale_N} = \frac{\frac{Q_{Ra\ solide_N}}{M_{résidus}} \times (Ba^{2+})_{porale}}{\frac{Q_{Ba\ solide_N}}{M_{résidus}} \times D}$
$M_{résidus}$	masse des résidus de traitement stockés sous la lame d'eau	$M_{résidus} = 1{,}3 \times 10^6\ t$ (Chautard *et al*., 2020)
$Q_{Ba\ solide_N}$	quantité de Ba dans les résidus de traitement à l'année N	$Q_{Ba\ solide_N} = Q_{Ba\ solide_{N-1}} - (Ba^{2+})_{porale} \times C_{dil} \times V_{bassin} \times R$
$(Ba^{2+})_{porale}$	concentration aqueuse en ^{226}Ra dans les eaux porales des résidus de traitement	$(Ba^{2+})_{porale} = 81\ \mu g/L$ considérée comme constante car à l'équilibre avec la barytine tant que $Q_{Ba\ solide_N} \neq 0$
D	coefficient de partage de la solution solide (Ba,Ra)SO_4 par recristallisation	$D = \frac{\frac{Q_{Ra\ solide_N}}{Q_{Ba\ solide_N}}}{\frac{(^{226}Ra^{2+})_{porale_N}}{(Ba^{2+})_{porale}}} = 1$ selon le D moyen de recristallisation de la solution solide (Ba,Ra)SO_4 (cf. chapitre 4)
C_{dil}	coefficient de dilution entre les eaux du bassin et l'eau porale des résidus de traitement	calculé à partir des concentrations observées actuellement : $C_{dil} = \frac{(^{226}Ra^{2+})_{bassin}}{(^{226}Ra^{2+})_{porale}} = \frac{2}{6{,}48} = 0{,}31$ (Besançon *et al.*, 2020)

La Figure 79 représente l'évolution de la concentration en ^{226}Ra aqueux dans la lame d'eau et la quantité en ^{226}Ra encore présente dans les résidus de traitement solides avec le temps (avec et sans décroissance radioactive). La très forte rétention du ^{226}Ra par la solution solide de barytine entraine une décroissance très faible du stock de ^{226}Ra $Q_{Ra\ solide}$ uniquement par le renouvellement progressif des eaux du bassin (1 Bq/g de diminution en 1800 ans). Le stock de barytine $Q_{Ba\ solide}$ et le stock $Q_{Ra\ solide}$ sont affectés de la même façon par le renouvellement des eaux du bassin. En outre, $(Ba^{2+})_{porale}$étant constante tant que la barytine est présente puisque considérée à l'équilibre de solubilité. D'après l'expression de D, rappelée dans le Tableau 18, $(^{226}Ra^{2+})_{porale}$ est constante si la décroissance radioactive du ^{226}Ra n'est pas prise en compte.

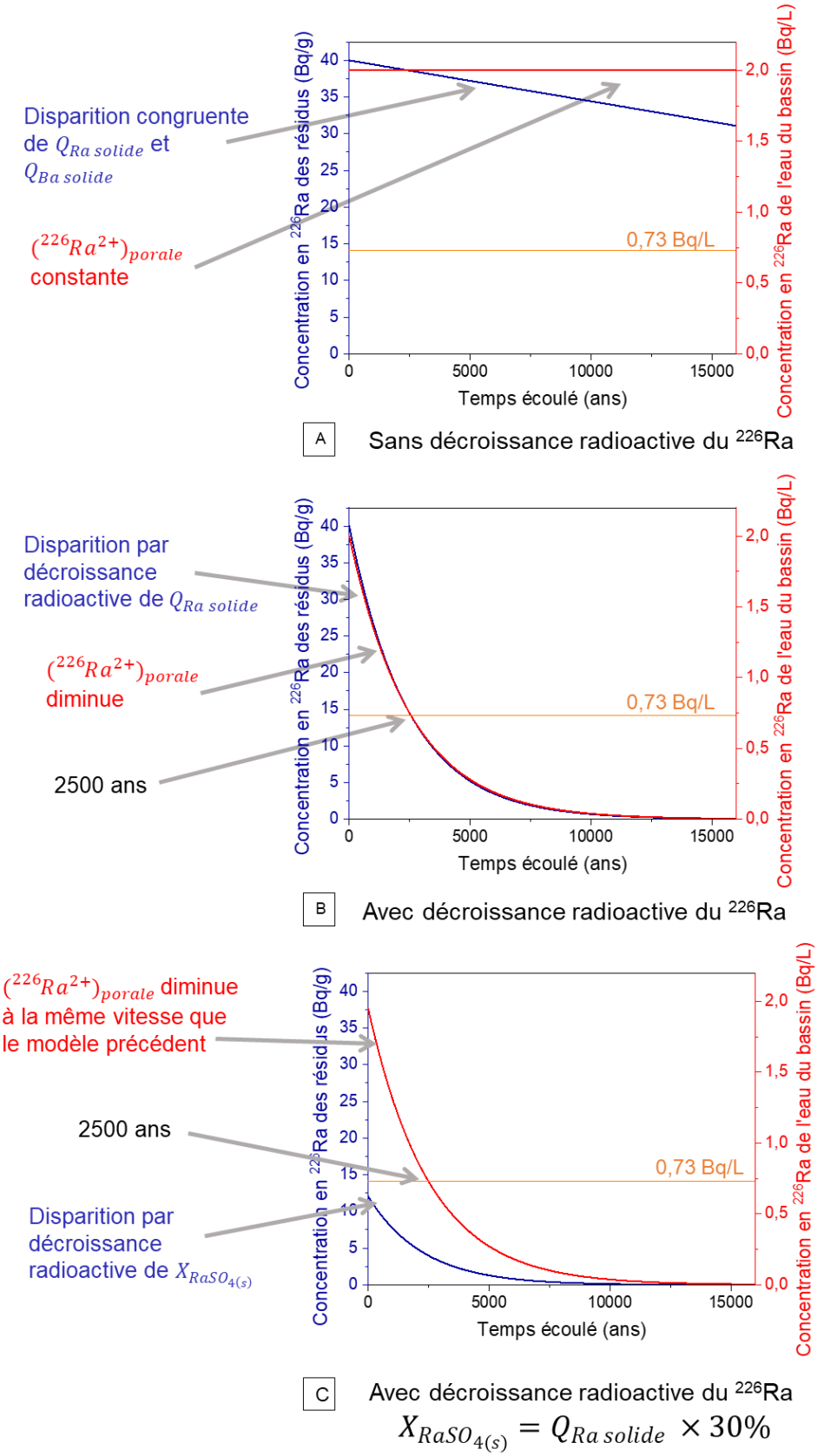


Figure 79 : Evolution avec le temps de la concentration en ^{226}Ra dans les eaux de la lame d'eau couvrant les résidus de traitement du site de Bois Noirs Limouzat et évolution du stock de ^{226}Ra présent dans la fraction solide des résidus de traitement. A/ sans compter la décroissance radioactive. B/ en considérant la décroissance radioactive du ^{226}Ra. Le modèle C/ considère la décroissance radioactive et que la fraction $X_{RaSO_{4(s)}}$ du Ra impliqué dans la solution solide avec la barytine correspond à 30% du stock total de Ra solide.

Ce résultat souligne que la formation d'une solution solide avec la barytine est un piège très efficace et stable du ^{226}Ra mais elle contraint les concentrations aqueuses du système à une valeur fixe de l'ordre de 2 Bq/L, cette valeur étant actuellement au-dessus des normes de rejet en ^{226}Ra pour le site des Bois Noirs Limouzat (0,73 Bq/L). C'est pourquoi le traitement par filtration sur zéolithes mentionné en partie 4 demeure indispensable en cas de niveau d'eau important pour éviter tout débordement.

Seule la décroissance radioactive permet une diminution du stock de ^{226}Ra dans le solide ($Q_{Ra\ solide}$) par rapport au stock de Ba ($Q_{Ba\ solide}$) et donc une diminution de la concentration en solution. Néanmoins, cette diminution est prédite sur une période très importante puisque la décroissance radioactive ne permet d'atteindre la valeur de 0,73 Bq/L en ^{226}Ra qu'au bout d'environ 2500 ans.

Le modèle prédictif de l'évolution des activités en ^{226}Ra dans le bassin de stockage des résidus de traitement a été repris en considérant que la fraction de ^{226}Ra $X_{RaSO_{4(s)}}$ impliquée dans la solution solide correspondait à 30% de la quantité totale de ^{226}Ra dans les résidus $Q_{Ra\ solide}$. Les résultats sont visibles Figure 79 (C). La décroissance de $X_{RaSO_{4(s)}}$ s'effectue à la même vitesse que $Q_{Ra\ solide}$ car contrôlée par la décroissance radioactive et la dilution dans les eaux du bassin. La concentration$(^{226}Ra^{2+})_{bassin}$ suit donc une décroissance similaire au modèle précédent, liée à la décroissance de $X_{RaSO_{4(s)}}$, et sa valeur initiale est de 2 Bq/L comme il a été mesuré dans le bassin. La concentration$(^{226}Ra^{2+})_{bassin}$ et le temps de traitement sont donc identiques au modèle précédent qui considérait que la totalité de $Q_{Ra\ solide}$ était impliquée dans la solution solide.

6.4 Rétention du ^{226}Ra en contexte post-mine par la barytine identifiée par analyse globale

6.4.1 La barytine identifiée comme phase minérale principale contrôlant la mobilité du ^{226}Ra en milieu post-minier

Le traitement puis la diagénèse chimique des résidus miniers favorise la néoformation de barytine radifère. En contexte post-mine, cette barytine évolue vers un équilibre de recristallisation et contrôle la rétention du ^{226}Ra.

La méthodologie développée au chapitre 5 a pu démontrer pour deux milieux complexes, des résidus de traitement de sites différents - dont le minerai d'origine, l'usine de traitement et l'environnement de stockage diffèrent - que le ^{226}Ra est principalement porté par $BaSO_4$ *via* une solution solide, et accessoirement par des minéraux présentant des propriétés de rétention en surcapacité : les deux milieux sont très riches en minéraux argileux (identifiés par DRX) et en oxhydroxydes de fer (>2,5% de Fe_2O_3), ainsi que par les minéraux primaires d'U ayant résisté au traitement. La rétention par la solution solide $(Ba,Ra)SO_4$ est dominante malgré la quantité des autres phases porteuses par rapport à celle du Ba (<0,1%) et l'absence d'ajout de $BaCl_2$ au cours du traitement des résidus, comme il sera le cas pour les résidus de traitement du site de McClean Lake qui sont étudiés au chapitre suivant.

Ces résultats sont cohérents avec les modélisations thermodynamiques qui avaient été proposées pour les sites de Bellezane (Ballini *et al.*, 2020) et des Bois Noirs Limouzat

(Besançon *et al.*, 2020) et apportent une démonstration expérimentale aux résultats qui découlent d'approches indirectes issues de calculs thermodynamiques.

La barytine forme une solution solide avec le ^{226}Ra et contrôle donc la rétention du ^{226}Ra sur ces sites. La concentration en ^{226}Ra des eaux porales des résidus de traitement est fixée par le coefficient de partage de la barytine héritée du minerai :

$$D = \frac{\frac{X_{RaSO_{4(s)}}}{X_{BaSO_{4\,(s)}}}}{\frac{(Ra^{2+})}{(Ba^{2+})}} \quad (25)$$

Avec $X_{RaSO_{4(s)}}$ et $X_{BaSO_{4(s)}}$ les fractions molaires des composés $RaSO_{4(s)}$ et $BaSO_{4(s)}$ de la solution solide dans son ensemble et (Ra^{2+}) et (Ba^{2+}) les activités aqueuses des ions substituant/substitué. Les barytines étant en équilibre de recristallisation, on peut considérer le D constant. Il doit être calculé avec seulement la fraction des composés $RaSO_{4(s)}$ et $BaSO_{4(s)}$ qui est impliquée dans la solution solide. Cette fraction peut être calculée à partir des résultats sur la rétention du ^{226}Ra obtenus par comparaison des cartographies α et élémentaires. Néanmoins, la barytine ayant été identifiée comme la phase porteuse active (hors minéraux primaires d'U) de ^{226}Ra majoritaire, on peut utiliser les valeurs moyennes de $Q_{Ra\ solide}$ et $Q_{Ra\ solide}$ pour estimer le coefficient de partage dans ces résidus. Les résultats du calcul de D sont rappelés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : *coefficients de partage de la solution solide (Ba,Ra)SO_4 calculés pour les échantillons de résidus stockés sur le site de Bellezane et des Bois Noirs Limouzat. Les valeurs utilisées pour le calcul des fractions solides de Ba et ^{226}Ra sont soit celles des échantillons étudiés ci-dessus et calculées à partir des résultats de la corrélation, ou les valeurs mesurées sur tous les échantillons de résidus de traitement du site.*

Coefficient de partage calculé				
Pour les résidus du site	Avec les valeurs issues du calcul du partage de la rétention du ^{226}Ra	Avec les valeurs médianes mesurées	Avec les valeurs minimales mesurées	Avec les valeurs maximales mesurées
Bellezane	0,75	0,8	0,9	0,4
Bois Noirs Limouzat	4,2	3,4	0,1	49,0

Il a été montré précédemment que, dans le cas d'une rétention majoritaire par la solution solide (Ba,Ra)SO_4, le coefficient de partage pouvait être utilisé :

- De façon indirecte pour calculer la portion du ^{226}Ra impliqué dans la solution solide (Ba,Ra)SO_4 ;
- De façon directe afin de prédire l'évolution de l'activité en ^{226}Ra dans les résidus de traitement et dans les eaux en contact avec ceux-ci.

A long terme, la rétention du ^{226}Ra par la barytine est suffisamment puissante pour n'être à l'équilibre qu'avec une concentration faible de ^{226}Ra en solution. Quelle que soit le type de couverture employée (solide ou liquide), la décroissance de l'activité en ^{226}Ra est principalement causée par la décroissance radioactive.

6.4.2 Application de l'analyse globale de l'activité à des résidus de traitement miniers

L'analyse globale des échantillons de résidus de traitement permet donc de fournir des informations sur la rétention et la mobilité du ^{226}Ra dans ces échantillons. La quantification par l'analyse globale nécessite de prendre en compte les composantes du signal, la granulométrie de ce type d'échantillon étant très fine. Ces échantillons ont été replacés sur la Figure 60 du chapitre 5 et apparaissent en Figure 80. Les échantillons de Bellezane sont plus grossiers (granulométrie moyenne de 100 µm) que les échantillons de Bois Noirs Limouzat (12 µm et 30 µm), il est donc plus probable de pouvoir remonter à l'activité massique réelle d'un hot-spot d'un échantillon de Bellezane.

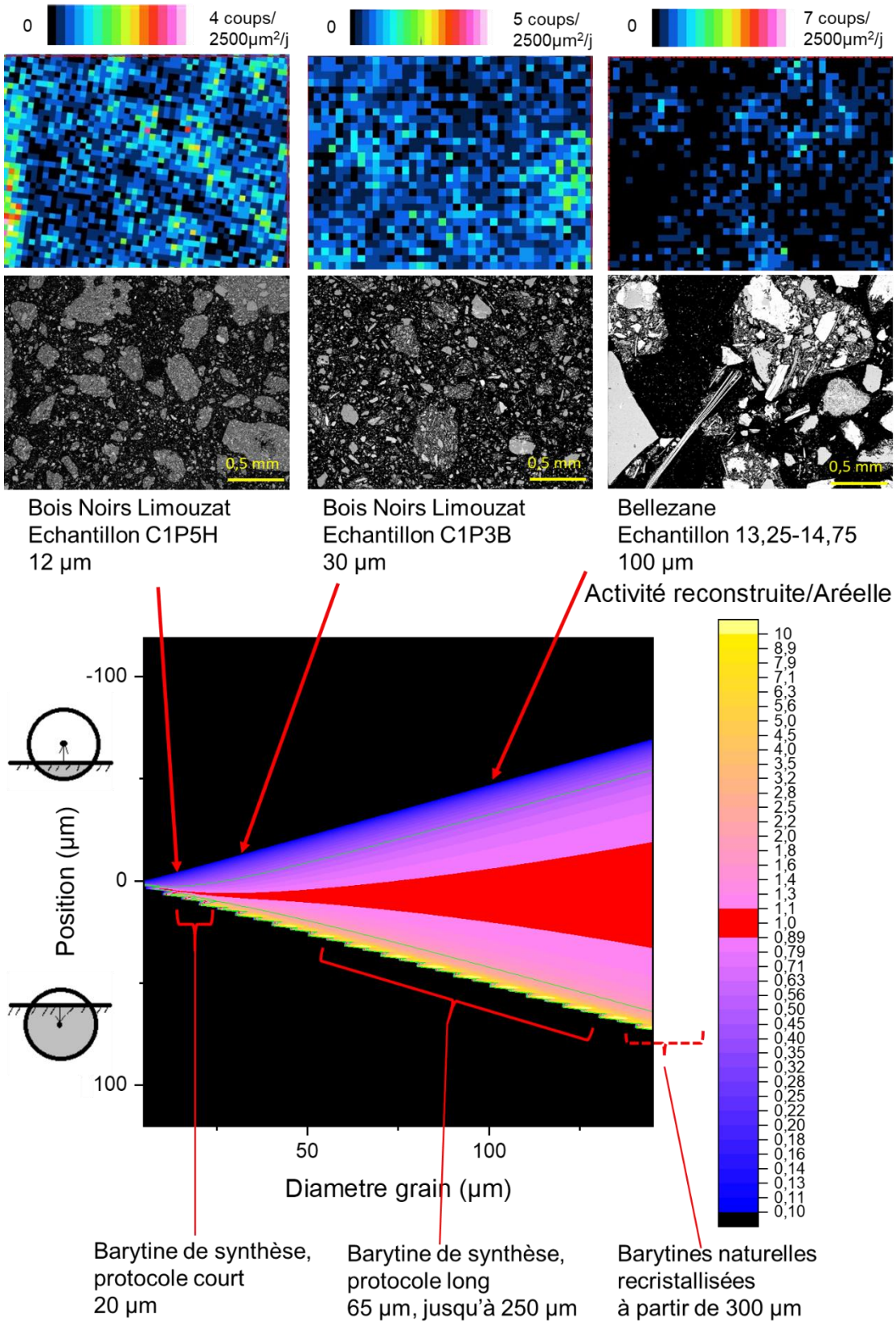


Figure 80 : *Pour une sphère unique, évolution du rapport $A_{mass_calculée}/A_{mass}$ en fonction de la position et du diamètre de la sphère considérée. Les zones en noir correspondent aux zones où la sphère n'intersecte pas l'interface échantillon/détecteur. En rouge, la zone où $A_{mass_calculée}/A_{mass}$ = 1 ± 10%, les traits verts délimitent la zone où 0,5 < $A_{mass_calculée}/A_{mass}$ < 2. Les échantillons de résidus de traitement utilisées dans cette partie ainsi que les barytines étudiées dans les parties précédentes sont repérés en fonction de leur granulométrie moyenne sur ce graphe. Une image BSE et la cartographie α correspondant est proposée pour chaque échantillon de résidus de traitement.*

Les résultats obtenus sur les échantillons de résidus de traitement permettent également de souligner l'apport de l'approche globale par rapport à l'analyse par hot spots. En effet, seule une fraction du signal α total peut être appréhendée par approche hot spots. Ainsi que le montre la Figure 81, cette fraction dépend de la granulométrie de l'échantillon. Plus la granulométrie est fine, plus l'approche globale est nécessaire. Elle est donc adaptée à l'étude des sédiments fins et des résidus de traitement. Que ce soit par approche globale ou par hot spots, l'analyse par autoradiographie α numérique nécessite que l'échantillon présente une activité distinguable du bruit de fond de la mesure, en particulier dans le cas d'une activité diffuse comme c'est le cas pour les résidus de traitement étudiés (le signal est distinguable du bruit de fond). Le cas d'une activité faible mais non diffuse a déjà été abordé au chapitre 4 avec l'étude de radiobarytines naturelles : les minéraux doivent être étudiés dans leur ensemble par une approche s'apparentant à celle des hot-spots.

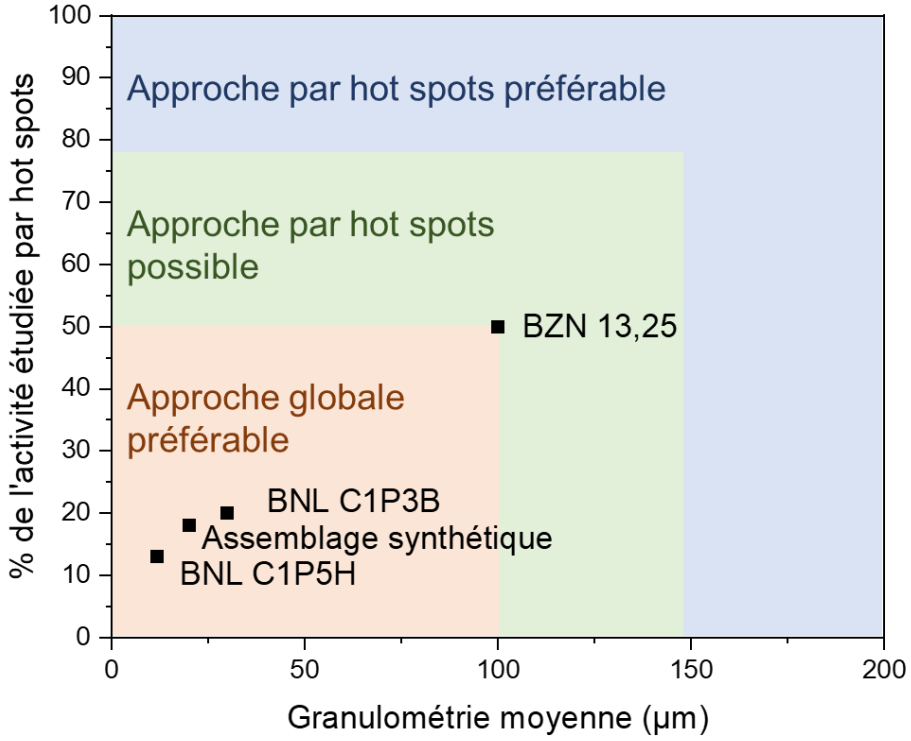


Figure 81 : *% de l'activité pouvant être étudiée par l'approche par hot spots en fonction de la granulométrie moyenne de l'échantillon. Les échantillons étudiés de Bellezane (BZN 13,25), de Bois Noirs Limouzat (BNL C1P3B et BNL C1P5H) et l'assemblage minéral synthétique étudié en partie 5 sont placés sur ce graphe.*

Bilan de cette partie

- → L'approche expérimentale adoptée permet désormais de déterminer la rétention du ^{226}Ra dans des matériaux fins.
- → L'analyse globale des cartographies α et des cartographies élémentaires EDS des échantillons de résidus de traitement miniers permet de déterminer la contribution de chaque minéral porteur de ^{226}Ra dans l'activité totale de l'échantillon.
- → L'approche par analyse globale est indispensable dans le cas de matériaux fins comme les résidus de traitement miniers. Une approche par hot spots ne permettrait d'étudier qu'une faible fraction de l'activité totale.
- → La barytine est le principal minéral porteur de ^{226}Ra dans tous les échantillons de résidus de traitement en contexte post-mine étudiés.
- → Les concentrations en ^{226}Ra en solution sont contrôlées par le coefficient de partage de recristallisation de la barytine.

Chapitre 7 Application du couplage autoradiographie alpha/cartographies élémentaires à l'étude de la rétention du ^{226}Ra au sein des résidus de traitement de l'usine de McClean (Canada)

Le chapitre 6 a traité de résidus de traitement en place depuis plusieurs décennies et dont la minéralogie du minerai d'origine était relativement semblable (d'origine granitique). De par la production en continu d'effluents par rapport à un stock fixe pour les sites de stockage post-mine, les sites de production d'U actuels sont d'autant plus concernés par les problématiques environnementales liées au ^{226}Ra, que ce soit pour la gestion des effluents actuels et la conformité avec la réglementation sur les rejets, que pour la prédiction du devenir des résidus de traitement après la fermeture du site. Le Canada est le deuxième pays producteur d'U actuellement avec 7 000 tU/an, en majorité à travers la production de l'usine de traitement de minerai du site de McClean Lake.

La méthodologie d'observation des phases porteuses de ^{226}Ra s'appuyant sur les cartographies alpha et élémentaires a pu être appliquée sur des échantillons de synthèses, puis sur des échantillons de résidus de traitement miniers. Les échantillons de résidus de traitement de McClean Lake sont particulièrement intéressants pour l'étude du ^{226}Ra en raison d'une étape de neutralisation visant le ^{226}Ra dans le procédé de l'usine.

Par rapport aux résidus de traitement étudiés au chapitre 6, les résidus de traitement du site de l'usine de McClean Lake apportent des spécificités et des contraintes nouvelles. Ces-dernières consistent en particulier à étudier des résidus de traitement 1/ récents et en cours de production, ce qui donne l'avantage de pouvoir les étudier au cours de leur formation mais également de leur évolution diagénétique car ils ne sont pas encore stabilisés ; et 2/ issus d'un minerai différent (gréseux contre granitique pour les résidus du chapitre 6) et très riche (jusqu'à 100 fois plus riche, des teneurs allant jusqu'à 25% d'U_3O_8 en moyenne, ce qui

correspond à une activité en ^{226}Ra de 3 000 Bq/g) qui contraint à un traitement de neutralisation des résidus plus élaboré comportant en particulier une étape de stabilisation du ^{226}Ra au sein des résidus par l'ajout de $BaCl_2$. La composition de ces résidus de traitement est donc plus éloignée du minerai d'origine que pour des résidus ayant subi un procédé de neutralisation plus simple, et est plus riche en phases porteuses de ^{226}Ra en excès ; mais connait une diagénèse plus rapide dans le temps.

Les résultats obtenus à partir des caractérisations de ces résidus peuvent constituer un retour sur expérience du processus de neutralisation des résidus de traitement, permettant une éventuelle optimisation des coûts des réactifs, mais également être employés dans les schémas de fermeture et de réaménagement du site, en particulier quant à la gestion à long terme de l'empreinte environnementale de l'activité minière actuellement opérationnelle.

7.1 Présentation du site de l'usine de McClean Lake

7.1.1 Historique de l'activité minière d'U au Canada

La prospection de l'U au Canada débuta en 1942, faisant suite à une petite activité de prospection à petite échelle du ^{226}Ra. Le site de Port Radium dans le nord-ouest est ainsi exploité pour le ^{226}Ra à partir de 1932 puis pour l'U à partir des années 1940. Les régions exploitées sont d'abord celles du Grand lac de l'Ours (Nord-Ouest) et de Beaverlodge (nord du Saskatchewan), régions où les gisements sont maintenant considérés comme épuisés. La zone de production fut l'Ontario à partir des années 50 puis le bassin d'Athabasca (Saskatchewan) à partir des années 70 (IAEA and NEA, 2020 ; OCDE and NEA, 2007). Toutes ces régions sont repérées sur la carte des sites miniers en Figure 82.

La demande en U est principalement alimentée jusque dans les années 60 par les commandes militaires Nord-Américaines, le nucléaire civil prenant le relai à partir du milieu des années 1970.

Ainsi qu'il est illustré en Figure 83, le Canada est un des principaux producteurs mondiaux d'U. Sa production en 2018 et 2019 est de 7000 tU/an, environ 13% de la production mondiale annuelle. L'historique de production d'U du Canada est comparée à la production mondiale en Figure 84. Entre 1945 et 2019, le Canada a produit 537 000 tU, ce qui représente 18% de la production mondiale totale.

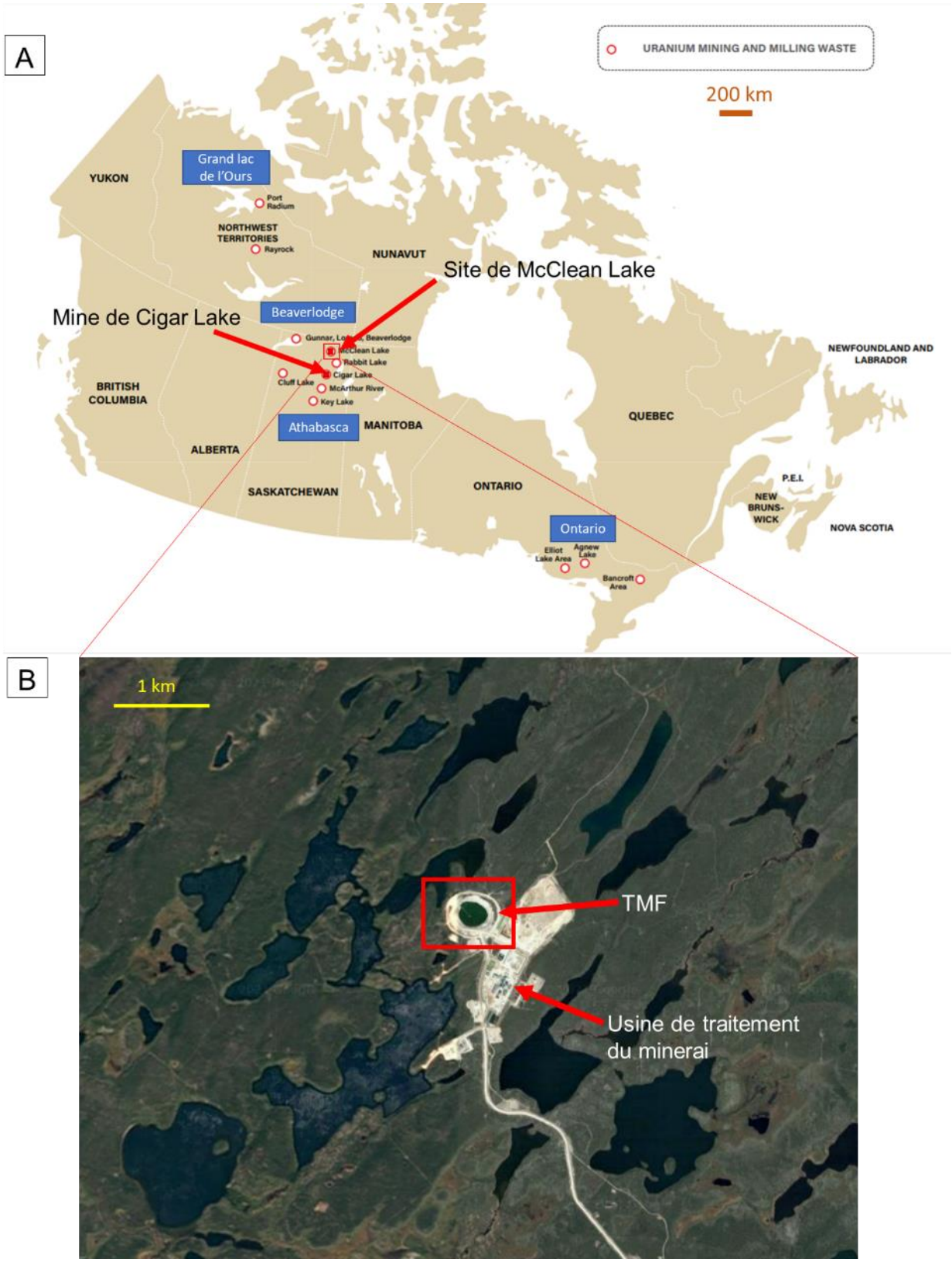


Figure 82 : *A/ Localisation des mines d'U exploitées par le passé ou en cours d'exploitation au Canada, dont la mine de Cigar Lake et du site de McClean Lake. Tiré de (Natural Ressources Canada, 2018) B/ Image satellite (Google Maps) du site de McClean Lake.*

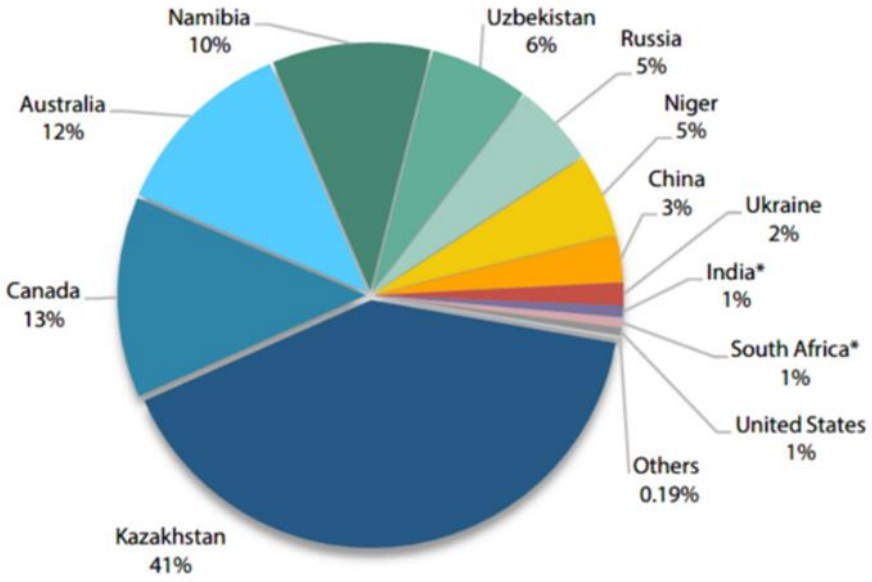


Figure 83 : *Pays producteurs d'U en 2018. Tiré de (IAEA and NEA, 2020).*

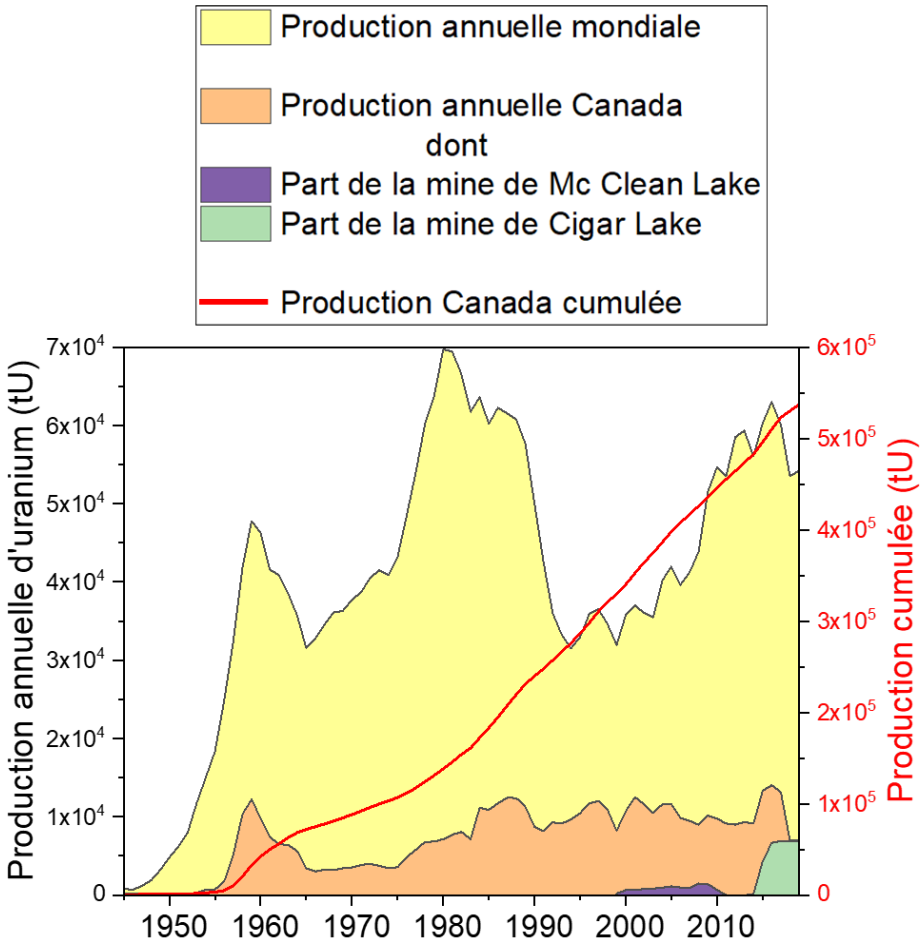


Figure 84 : *Production annuelle d'U mondiale et au Canada (IAEA and NEA, 2020 et éditions antérieures) et part attribuée aux mines de McClean Lake et de Cigar Lake (AREVA ressources Canada Inc, 2015 ; World Nuclear Association, 2021).*

L'industrie minière de l'U au Canada représente 27 sites qui ont été ou sont actuellement des lieux d'activités d'exploration, de production, de traitement et de stockage du minerai d'uranium, indiqués en Figure 82. 22 de ces sites sont fermés et 5 sont encore en activité : les mines de Cigar Lake et de Mc Arthur River, les usines de production des sites de Key Lake et de McClean Lake, ainsi que la mine et l'usine de production de Rabbit Lake. Parallèlement la prospection d'uranium demeure active, principalement dans le bassin de l'Athabasca. Ainsi, la production d'U au Canada a conduit à la production et au stockage actuellement de 218 Mt de résidus de traitement (Natural Ressources Canada, 2018).

7.1.2 Les gisements de l'Athabasca, dont les mines de McClean Lake et de Cigar Lake

Description géologique du bassin de l'Athabasca

L'ensemble du bassin de l'Athabasca couvre une surface d'environ 85 000 km^2 dans le nord-est du Saskatchewan. Le faciès majoritaire est constitué du groupe de l'Athabasca, une alternance d'une puissance de 1 à 2 km de grès formés par des dépôts fluviaux et marin datant du Méso-Protérozoïque (-1600 à -850 Ma). Les gisements d'U de l'Athabasca sont généralement associés à des discordances. Les dépôts d'U interviennent entre le grès de l'Athabasca et le socle cristallin Archéen (Cuney, 2008). Cette discordance et les gisements associés sont représentés dans une coupe géologique simplifiée en Figure 85. La diagénèse du groupe de l'Athabasca provoque la circulation de fluides hydrothermaux salins riches en U et Cu circulant dans des failles, permettant permis la concentration de K, Mg, Ca, B, U, Ni, Co, As, Cu et Fe (Fayek *et al.*, 1997). Le bassin de l'Athabasca contient des gisements qui font partie des plus riches au monde avec des teneurs moyennes variant entre 0,5% à 25% d'U_3O_8 (Robertson *et al.*, 2019). La minéralisation est principalement constituée de pechblende et d'uraninite accompagnée de monazite, uranophane, carnotite, et coffinite ; avec des teneurs en U pouvant atteindre localement jusqu'à 30%. Le minerai est donc composé principalement de quartz puis de feldspath, pyroxènes, pyrite et minéraux argileux (illite, chlorite, kaolinite, muscovite). La minéralisation uranifère est accompagnée de traces de tourmaline, chalcopyrite, sulfures d'arsenic, jarosite, rutiles , molybdénite, cobaltite, bornite, chalcocite, sphalérite et pyrrhotine (Fayek *et al.*, 1997 ; Mahoney *et al.*, 2007 ; Tourigny *et al.*, 2007).

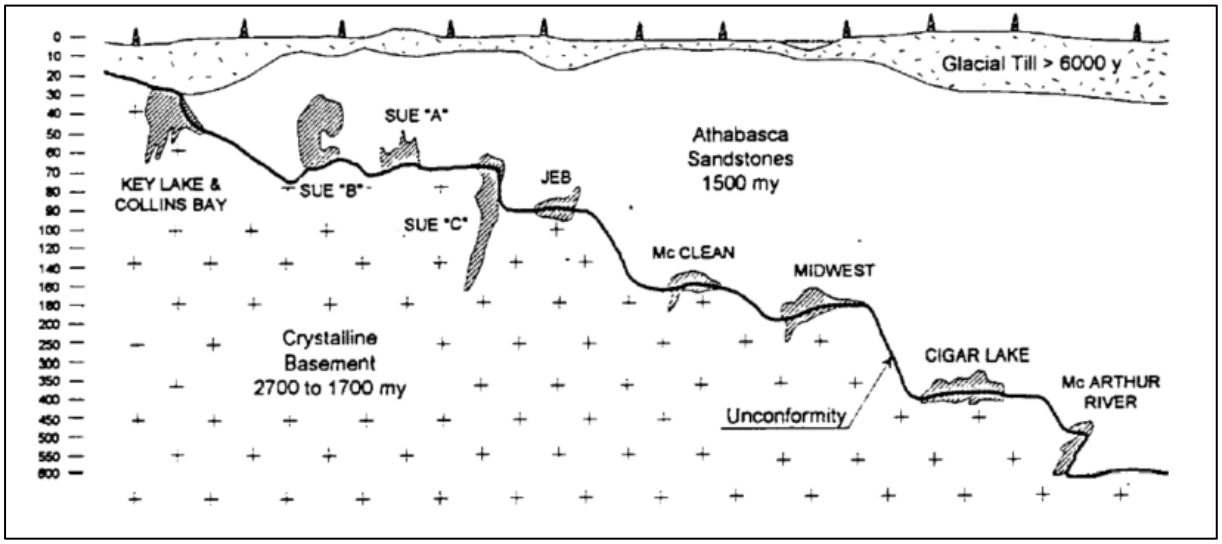


Figure 85 : *Profondeur des gisements d'U dans l'est du bassin gréseux d'Athabasca. Tiré de (Blaise, 2001).*

Les sites miniers du bassin de l'Athabasca

Les gisements de l'Athabasca ont été découverts à la fin des années 60, la première mine étant celle de Rabbit Lake, découverte en 1968 et exploitée à partir de 1975 (IAEA and NEA, 2020). La richesse des gisements a déplacé la production de l'Ontario au Saskatchewan. Actuellement, l'ensemble des 5 sites (Cigar Lake, Mc Arthur River, Key Lake, McClean Lake et Rabbit Lake). encore en activité au Canada sont situés sur le gisement du bassin de l'Athabasca. Ce dernier comporte des sites miniers déjà fermés et réaménagés (par exemple le site minier de Cluff Lake), des sites miniers dont l'exploitation a été mise en veille (le site de McArthur River/Key Lake) et des sites en cours de production, dont la mine de Cigar Lake et l'usine de production de McClean Lake.

Le site minier de Cluff Lake, comprenant 4 MCO et 2 TMS, a été exploité entre 1980 et 2002 puis réaménagé de 2004 à 2006. Le site a permis de produire 23 500 tU (Orano, 2021). Le site de McArthur River est considéré comme le premier gisement du monde par sa teneur en U (16,5 %) et sa production (jusqu'à 7 700 tU en 2013, représentant 13% de la production mondiale de cette année-là (OCDE and NEA, 2007 ; World Nuclear Association, 2021). Il est entré en production en 1999 et le minerai est traité à l'usine de Key Lake. La production au site de Mc Arthur River/Key Lake a été arrêtée en 2018 et le site mis en veille en attendant des conditions économiques plus favorables (IAEA and NEA, 2020).

Mine de McClean Lake

Le gisement de McClean Lake a été découvert dans les années 1980. L'exploitation a débuté en 1999 et s'est poursuivie jusqu'en 2010 par l'exploitation de 5 MCO : JEB, Sue C, Sue A, Sue E et Sue B. Le minerai est traité dans l'usine de traitement, visible en Figure 82, construite sur le site de McClean Lake à proximité de la MCO de JEB. La production annuelle est allée jusqu'à 1500 tU par an.

Mine de Cigar Lake

Le gisement exploité à Cigar Lake a été découvert en 1981, il s'agit du deuxième gisement à plus forte teneur en U au monde (15,9% en moyenne). L'exploitation a débuté en 2014. La production annuelle a été stabilisée à 6900 tU depuis 2018. Depuis la mise en veille des mines de Rabbit Lake en 2018 et de Mc Arthur River en 2018, la mine de Cigar Lake est la seule en production actuellement au Canada (cf. Figure 84). L'exploitation de ce gisement, à 450 m de profondeur se fait par TMS, le minerai étant abattu par Jet Boring après congélation des terrains. Les boues de minerai sont transportées par camion jusqu'à l'usine de traitement de McClean. La part de la production des mines de McClean et de Cigar Lake dans la production d'U du Canada sont indiquées sur la Figure 84.

7.1.3 Le site de McClean Lake : usine de traitement et le site de stockage des résidus (Tailings Management Facility)

L'usine du site de McClean Lake est située dans le Nord du bassin de l'Athabasca au Saskatchewan, Canada. L'usine est opérationnelle depuis 1999 et a traité dans un premier temps le minerai des mines de McClean Lake (JEB et Sue A, B, C et E). Depuis 2014, l'usine traite le minerai provenant de la mine de Cigar Lake. Ces deux sites sont repérés sur la carte Figure 82. Les résidus de traitement de l'usine sont stockés dans le Tailings Management Facility (TMF), développé dans l'ancienne MCO de JEB. Il a été souligné que les minerais de l'Athabasca, en particulier des gisements de Key Lake, McClean Lake et Cigar Lake, sont extrêmement riches en U : jusqu'à 20 à 25% de U_3O_8. Ils sont également riches en de nombreux éléments considérés comme des EOCs (Elements of Concern) pour l'environnement, dont As, Se, Ni, Mo, Pb, Co et ^{226}Ra. À la suite du traitement, ces éléments

sont rejetés au sein des résidus de traitement dans le TMF. L'usine peut actuellement traiter jusqu'à 8 200 tonnes d'U_3O_8 par an (AREVA ressources Canada Inc, 2015 ; Robertson *et al.*, 2019 ; World Nuclear Association, 2021).

Le minerai est broyé à la mine puis transporté à l'usine. Il subit alors un traitement acide (H_2SO_4) d'extraction de l'uranium schématisé en Figure 86. Suite au traitement, les résidus solides sont acides et chargés en EOCs. Ils subissent alors un processus de neutralisation en queue de procédé au sein de l'usine avant d'être déposés dans le TMF. Ce processus de neutralisation est présenté Figure 87. Le temps de rétention dans ce circuit de neutralisation est de 3 h. Les objectifs de la neutralisation sont :

- L'augmentation du pH qui se fait par ajout de chaux ;
- L'immobilisation des EOCs :
  - De l'As et du Mo par l'ajout de sulfate ferrique afin de former de la scorodite ($FeAsO_4{:}2H_2O$) et $Fe_2(MoO_4)_3$;
  - Du ^{226}Ra par ajout de chlorure de baryum afin de former de la barytine radifère. La concentration en début de procédé de neutralisation est supérieure à 30 Bq/L et est de l'ordre de 10 Bq/L en sortie de procédé ;
  - Des autres EOCs, en particulier le Ni, par la remontée du pH entrainant la précipitation d'hydroxydes métalliques dont notamment la ferrihydrite ;
- L'augmentation de la densité des résidus de traitement par l'ajout d'épaississeurs.

Le procédé de neutralisation repose sur une chimie maitrisée par l'intermédiaire de modélisations thermodynamiques : les EOCs sont fixés dans des phases minérales par les solubilités de celles-ci, en particulier l'As dans la scorodite. Le même raisonnement est appliqué au ^{226}Ra dans la barytine. Néanmoins il n'y a pas eu de contrôle thermodynamique des concentrations en ^{226}Ra dans les résidus après le procédé de neutralisation, ni de vérification expérimentale des phases porteuses de ^{226}Ra. De nombreuses études ont vérifié la rétention des plusieurs EOCs (Blanchard *et al.*, 2017 ; Donahue *et al.*, 2000 ; Heinrich *et al.*, 2010 ; Mahoney *et al.*, 2021, 2007 ; Shaw *et al.*, 2011) mais peu pour le ^{226}Ra. Les modélisations actuelles concernant le ^{226}Ra dans les résidus restent donc sommaires, reposant sur des hypothèses fortes (le ^{226}Ra est piégé dans la barytine) sans vérification expérimentale et sans vérification des concentrations de ^{226}Ra à l'équilibre. Les résultats acquis dans le cadre de cette étude permettront donc une meilleure compréhension du comportement du ^{226}Ra suite au traitement et de sa rétention dans le TMF.

Ainsi, au regard du procédé de neutralisation mis en place, le ^{226}Ra est considéré comme immobilisé principalement au sein de la barytine par coprécipitation, mais également par sorption sur la ferrihydrite (Robertson *et al.*, 2019). Au regard de la minéralogie du minerai (détaillée en 7.2.2.4), le ^{226}Ra peut être également sorbé sur les minéraux argileux (type illite et chlorite) ainsi qu'au sein des uraninites résiduelles ayant échappées au traitement malgré les 99% de rendement d'extraction usine.

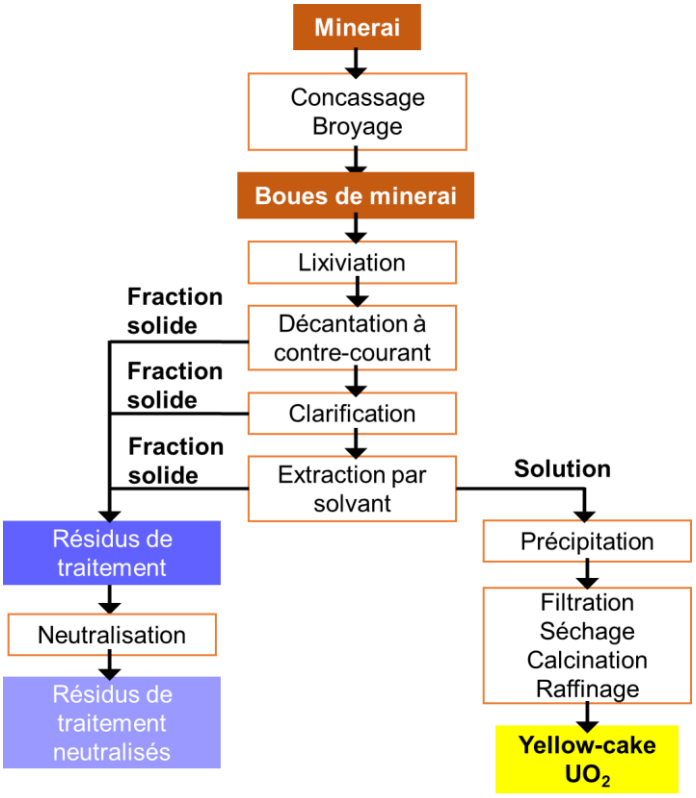


Figure 86 : *Schéma du procédé de traitement du minerai d'uranium à l'usine de McClean Lake (Orano Canada Inc, 2020a).*

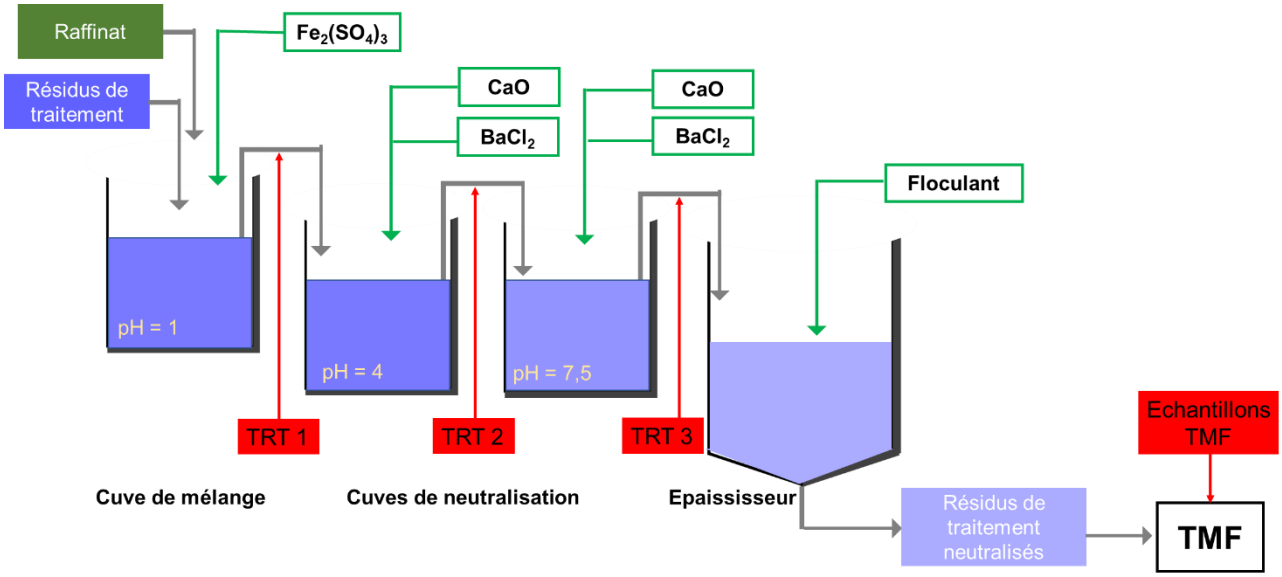


Figure 87 : *Schéma du circuit de neutralisation des résidus de traitement à l'usine de McClean (AREVA ressources Canada Inc, 2015). En rouge les échantillons prélevés pour cette étude : les indications « TRT » correspondent aux prélèvements des échantillons de type « Tailings Reaction Tank ».*

Les volumes de résidus de traitement produits par l'usine de McClean entre 1999 et 2019 sont présentés dans le Tableau 20. Ils sont ensuite pompés et déposés dans le TMF à l'aide d'une barge. Le TMF de JEB, visible Figure 88, a une profondeur de 120 m et des dimensions en surface de 350 m sur 450 m. Le fond du TMF est composé de filtres et de drains (roches grossières, graviers et sable) afin de récolter l'eau inférieure et ainsi de consolider les résidus de traitement. Le TMF est maintenu en confinement hydraulique par pompage.

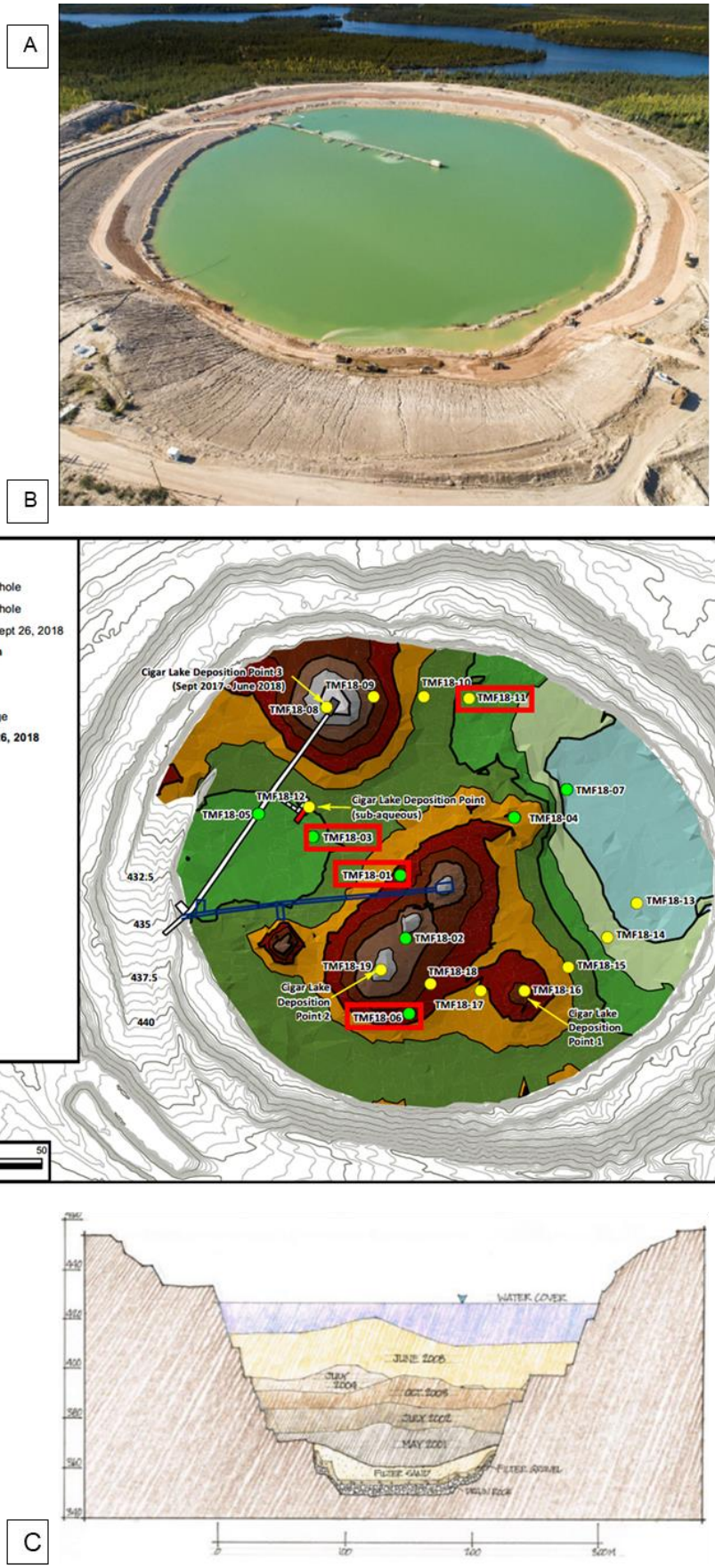


Figure 88 : *A/ Photo aérienne du TMF de JEB (Orano Canada Inc, 2020b) ; B/ position des forages de 2018 correspondant aux échantillons TMF. Les forages choisis pour cette étude sont entourés en rouge (Orano Canada Inc, 2019) ; et schéma d'une coupe du TMF vers 2008 (Robertson et al., 2019).*

Les résidus de traitement sont maintenus sous une lame d'eau dont le niveau est contrôlé par des pompes sur la barge. Cette lame d'eau est comprise en général entre 5 à 10 m d'épaisseur. Le dépôt de nouveaux résidus de traitement se fait sous eau, à proximité de la surface des résidus de traitement préalablement déposés. La barge se déplace entre plusieurs points d'ancrages à la surface du TMF, tel qu'indiqué en Figure 88. Enfin, un suivi environnemental dédié, permet de vérifier l'absence de marquage en aval du TMF.

Tableau 20 : *Volume de résidus de traitement produits selon l'origine du minerai pour la période 1999-2019 (Orano Canada Inc, 2020b).*

Site	JEB	Sue C	Sue A	Sue B	Sue E	SABRE	Cigar Lake
Période d'exploitation	1999-2003	2000-2007	2005-2010	2008-2010	2006-2010	2006-2014	2014-
Masse de résidus (t)	238 000	728 900	184 900	114 270	561 960	1 150	312 180

7.2 Résidu de traitement dynamique neutralisé issu du TMF de McClean Lake

Afin d'étudier le ^{226}Ra dans les résidus de McClean, trois corpus d'échantillons ont été étudiés. Le premier correspond à un corpus de données déjà existantes : données de chimie du solide, en solution et de granulométrie sur 122 échantillons de résidus du site de McClean prélevés en 2018. Néanmoins les données du ^{226}Ra dans la fraction solide ne sont pas disponibles. De cet ensemble d'échantillons, un jeu de 50 échantillons a été isolé afin d'effectuer des mesures de ^{226}Ra dans le solide par Orano Canada. Enfin, un jeu de huit échantillons a été sélectionné pour étudier plus précisément les phases porteuses de ^{226}Ra.

7.2.1 Vue d'ensemble des échantillons de la campagne de prélèvement 2018

Afin de confirmer la stabilité à long terme des résidus et du dépôt dans le TMF, huit campagnes de prélèvements de résidus de traitement dans le TMF ont eu lieu entre 2000 et 2018. Une nouvelle campagne a eu lieu durant l'été 2021. En 2018, 19 forages ont été effectués et divisés selon la profondeur en 121 échantillons destinés à des analyses géochimiques et 78 échantillons destinés à des études géotechniques. Les eaux interstitielles ont été prélevées par *squeezing* pour tous les échantillons géochimiques.

7.2.1.1 Caractérisation chimique et radiologique

Orano Canada a réalisé des analyses chimiques et radiologiques des solides et des eaux interstitielles sur tous les échantillons prélevés lors de la campagne de prélèvement de 2018 (éléments majeurs et traces, ainsi des analyses de pH, Eh, conductivité et de l'activité en ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{226}Ra, ^{230}Th des eaux interstitielles). En prenant en première approximation le Ba comme marqueur de la présence de barytine dans les résidus, le Fe comme marqueur de la présence de ferrihydrite et les éléments Mg et Al comme marqueurs d'une présence possible de minéraux argileux selon les minéraux porteurs de ^{226}Ra qui ont été identifiés dans la minéralogie, les corrélations élémentaires présentées dans le Tableau 21 ont pu être mises en avant. Toutes les corrélations élémentaires sont disponibles en annexe VII-1.

Tableau 21 : *Coefficients de corrélation des concentrations en Ba et en ^{226}Ra dans le solide avec des éléments d'intérêt dans le solide des échantillons de la campagne de 2018 des résidus de traitement de McClean.*

Coefficients de corrélation pour les 122 échantillons							
Entre Ba et							
Pb	Mo	Se	Ag	Sn	Ti	U	Fe
0,88	0,77	0,88	0,88	0,76	0,87	0,75	0,81
Coefficients de corrélation pour 50 échantillons							
Entre ^{226}Ra et							
Ba	Fe	Al	Mg	U			
0,78	0,69	-0,29	0,53	0,57			

Les concentrations en Ba solide sont clairement corrélés avec les EOCs (Pb, Mo, Se, Ag, U) mais également avec Fe. Cela résulte du traitement de neutralisation des résidus : un minerai plus riche est traité avec un ajout plus important de $Fe_2(SO_4)_3$ et $BaCl_2$. De fait, il est attendu des corrélations élémentaires Ba-^{226}Ra et Fe-^{226}Ra traduisant l'occurrence des phases porteuses de ^{226}Ra attendues que sont la barytine et les HFO /scorodite (les deux phases majoritaires de Fe dans les résidus). Ces corrélations sont bien retrouvées sur le jeu d'échantillons pour lequel le ^{226}Ra a été mesuré (corrélation de 0,78 entre Ba et ^{226}Ra et de 0,69 entre ^{226}Ra et Fe). Un changement d'échelle à l'échantillon est donc nécessaire afin de déterminer les phases porteuses de ^{226}Ra.

7.2.1.2 Granulométrie

Orano Canada a réalisé des mesures de granulométrie par voie humide sur tous les échantillons prélevés lors de la campagne de prélèvement de 2018. Le traitement de ces données est développé en annexe VII-2. Sur la base de l'identification préalable de l'origine du minerai traité par l'exploitant, le minerai de JEB/Sue étant plus ancien et celui de Cigar Lake plus récent, l'étude des données granulométriques, permet de distinguer également les résidus de traitement en fonction de leur granulométrie : les résidus de traitement issus du traitement du minerai de Cigar Lake sont plus fins que ceux de JEB/Sue et appartiennent majoritairement à une première famille de granulométrie orientée autour de10 µm, tandis que ceux de JEB/Sue appartiennent plutôt à une seconde famille orientée autour de 150 µm. Des variations locales sont évidemment à prendre en compte, liées par exemple au mélange de types de résidus de traitement et au granulo-classement dû à l'éloignement par rapport à la barge de dépôt des résidus.

Les contaminants (As, Cd, Co, Cu, Pb, Mo, Ni, Se, V , Zn, U et ^{226}Ra) ainsi que leurs phases porteuses (marquées par Fe pour les oxy-hydroxydes de fer et Ba pour la barytine) sont principalement contenus dans les échantillons les plus fins : la corrélation entre la quantité élémentaire et l'intensité du premier pic de granulométrie est de 0,62 pour Ba, 0,68 pour Fe, 0,53 pour Cd, 0,51 pour Co, 0,71 pour Mo, 0,52 pour Zn et 0,5 pour U. L'étude des 50 échantillons pour lesquels le ^{226}Ra a été mesuré montre une corrélation de 0,43. Cet enrichissement des échantillons les plus fins est expliqué par deux phénomènes :

1/ ces phases porteuses des contaminants que sont les oxy-hydroxydes de fer, scorodite et barytines sont principalement des néoformations rapides provoquées par l'ajout de $Fe_2(SO_4)_3$ et de $BaCl_2$ et donc sont de taille restreinte ;

2/ le minerai de Cigar Lake est plus riche en contaminants que le minerai de JEB/Sue, il a donc été plus traité par ajout de $Fe_2(SO_4)_3$ et de $BaCl_2$. Il est donc plus concentré en EOCs et en Ba et Fe. En outre, les résidus de traitement issus de ce minerai sont plus fins que ceux de JEB/Sue, ce qui peut provoquer une corrélation entre finesse de la granulométrie et EOCs.

L'identification des phases porteuses de ^{226}Ra doit donc se concentrer sur la fraction fine des échantillons de résidus, ce qui justifie une analyse globale des échantillons. Les corrélations

élémentaires ne peuvent pas être employées pour identifier les phases porteuses car elles sont biaisées par le traitement de neutralisation. Néanmoins, on pourra plus facilement identifier le signal alpha provenant de l'U, concentré dans la fraction grossière, et des autres émetteurs alpha.

7.2.2 Caractérisations réalisées sur les échantillons sélectionnés

7.2.2.1 Sélection des échantillons

Afin d'investiguer l'effet du procédé de neutralisation des résidus sur les phases porteuses de ^{226}Ra, trois échantillons ont été prélevés par Orano Canada dans les réacteurs de neutralisation : TRT 1 pour l'échantillon avant ajout de chaux ; TRT 2 pour l'échantillon pendant l'ajout de chaux et de chlorure de baryum et TRT 3 pour l'échantillon après chlorure de baryum. Les prélèvements correspondent à la partie solide des résidus ainsi qu'à l'eau interstitielle associée (Solutions TRT 1, TRT 2 et TRT 3). Ces échantillons ont été replacés sur le schéma de circuit de neutralisation en Figure 87.

Parallèlement, afin d'investiguer la contribution des différentes phases porteuses dans les résidus stockés dans le TMF, 5 échantillons des résidus issus du minerai de Cigar Lake et de JEB/Sue, ont été choisis parmi ceux de la campagne de prélèvements de 2018. Les critères de sélection qui ont gouverné ce choix sont la distance au point de dépôt (localisation des forages visible en Figure 88) ainsi que leur composition chimique. L'analyse chimique totale de ces échantillons est disponible en annexe VII-3. Ils sont listés ci-dessous :

- Echantillon TMF 1801 SA 01 : échantillon déposé le plus récemment au moment de la campagne de forage permettant ainsi d'identifier l'état initial des phases porteuses du ^{226}Ra au moment du dépôt dans le TMF avant diagénèse ;
- Echantillons TMF 1803 SA 02, TMF 1811 SA 03, TMF 1806 SA 16, TMF 1801 SA 24 : échantillons présentant des teneurs importantes soit en Fe (57100 µg/g pour TMF 1803 SA 01 contre 26000 µg/g en moyenne), soit en Al (110000 µg/g pour l'échantillon TMF 06 SA 16 contre 68000 µg/g), soit en Ba (10700 µg/g pour TMF 1811 SA 03 et 200 µg/g pour TMF 1801 SA 24 contre 1300 µg/g en moyenne) pour étudier l'éventuelle sorption du ^{226}Ra sur les phases porteuses d'intérêt telles que les HFO (TMF 1803 SA 02), les minéraux argileux (TMF 1806 SA 16) et la barytine (TMF 1801 SA 24 et TMF 1811 SA 03) respectivement.

Les échantillons TRT ont l'aspect de sable argileux fin, non compacté et d'aspect homogène. Les échantillons TMF sont globalement homogènes. Tous les échantillons TMF sauf le TMF 1801 SA 24 forment des blocs compacts, cohérents, de plusieurs centimètres, qui nécessitent une force mécanique de faible (TMF 1803 SA 02) à forte (les autres) pour les désagréger. Ils ont l'aspect de sable argileux fin. La couleur va du jaune clair (TRT 1) à brun-gris (TMF 1606 SA 16). L'échantillon TMF 1801 SA 24 est un sable plutôt grossier, gris, à grains allant du gris clair au noir et est non compacté. Les photos de ces échantillons sont fournies en annexe VII-3.

7.2.2.2 Caractérisation radiologique par spectrométries α et γ

Les échantillons sélectionnés ont fait l'objet d'une caractérisation radiologique sous forme brute par spectrométrie γ. Les lames minces des échantillons ont été analysées par spectrométrie α. Les résultats de ces deux analyses sont décrits dans le Tableau 22. Les spectres α sont visibles en annexe VII-4.

Tableau 22 : *Activité massique des radionucléides ^{226}Ra, ^{210}Pb et ^{238}U dans les échantillons de résidus de traitement de McClean Lake et contribution des radionucléides à l'activité alpha totale. Le pourcentage d'extraction de l'U est établi en considérant que l'échantillon de minerai est à l'équilibre séculaire :* $\%extractionU = \frac{^{226}Ra - ^{238}U}{^{226}Ra}$.

		TRT 1	TRT 2	TRT 3	TMF 1801 SA 01	TMF 1803 SA 02	TMF 1811 SA 03	TMF 1806 SA 16	TMF 1801 SA 24	Moyenne
Résultats de spectrométrie γ										
^{226}Ra	Bq/g	1630	1590	1400	1780	1370	2920	228	81	1375
^{210}Pb	Bq/g	1710	1710	1500	1790	1450	3140	245	85	1454
^{238}U	Bq/g	9,08	8,08	10,4	12,9	5,64	30	3,81	12,3	12
^{226}Ra/^{210}Pb		0,95	0,93	0,93	0,99	0,94	0,93	0,93	0,95	
^{226}Ra/^{238}U		180	197	135	138	243	97	60	7	
%extraction U		99%	99%	99%	99%	100%	99%	98%	85%	
Analyse par spectrométrie α : contribution des radionucléides										
^{214}Po	%	16%	16%	17%	15%	17%	19%	16%	15%	16%
^{218}Po	%	16%	16%	17%	15%	17%	19%	16%	15%	16%
^{222}Rn	%	16%	16%	17%	15%	17%	19%	16%	15%	16%
^{210}Po	%	17%	16%	17%	17%	17%	19%	16%	15%	17%
^{226}Ra	%	18%	19%	17%	19%	17%	21%	18%	17%	18%
^{230}Th	%	18%	19%	17%	19%	17%	21%	18%	17%	18%
^{234}U	%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	2%	0%
^{238}U	%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	2%	0%

Les caractérisations confirment comme attendu un appauvrissement en ^{238}U correspondant à l'extraction chimique ciblée de l'U en usine, qui ne modifie pas les rapports entre les descendants de l'^{238}U. Les pourcentages d'extraction évalués à partir des rapports ^{226}Ra/^{238}U sont en accord avec les données de l'usine, qui vise un rendement de 99%. L'échantillon TMF 1801 SA 24 présente une toutefois un appauvrissement moins marqué (85%). La contribution du ^{226}Ra dans l'activité α des échantillons de résidus de traitement est en moyenne de 18%. Les rapports ^{226}Ra/^{210}Pb permettent également de confirmer que le minerai était à l'équilibre séculaire avant son traitement en accord avec les âges des minéralisations reportées dans la littérature (1200 Ma-600 Ma) (Fayek *et al.*, 1997 ; Tourigny *et al.*, 2007). Le temps de dépôt des résidus de traitement état très récent (au plus de 20 ans), les descendants radioactifs en milieu de chaîne (entre ^{238}U et ^{226}Ra) sont présents en proportion plus importante que ce qui avait été décrit pour les échantillons de résidus de traitement en contexte post-mine au sein du précédent chapitre.

7.2.2.3 Etude de la granulométrie

Des mesures complémentaires de granulométrie ont été effectuées par ORANO (CIME) sur la fraction des échantillons utilisés pour cette étude. Ces mesures, visibles en Figure 89, ont été réalisées par voie humide, et sont donc comparables aux données des mesures effectuées précédemment par Orano Canada (cf annexe VII-3 pour une comparaison échantillon par échantillon). Les mesures obtenues sont assez similaires à l'exception de

l'échantillon 1811 SA 03 qui n'a pas de dynamique claire et qui parait plus grossier que les mesures Orano Canada. On note la proximité de la dynamique des échantillons TMF 1801 SA 01, TMF 1803 SA 02 (échantillons déposés le plus récemment), ainsi que TRT 1, 2 et 3, tous prélevés en même temps dans l'usine, donc issus d'un minerai similaire et sans granulo-classement. Les distributions granulométriques des échantillons TRT sont très uniformes et bien étalées indiquant que le processus de neutralisation de l'usine modifie peu la granulométrie des échantillons. Les échantillons de TMF récemment déposés (TMF 1801 SA 01 et TMF 1803 SA 02) sont assez proches mais présente une légère sélection granulométrique par rapport aux échantillons TRT avec une fraction grossière plus importante (D_{50} de 28 µm et 22 µm respectivement contre un D_{50} de 20 µm pour les échantillons TRT). Cette variation est interprétée soit par le transport dans l'eau des fractions les plus fines qui sont plus susceptibles de se déposer plus loin lors du dépôt des résidus, soit par l'utilisation d'épaississeurs qui font floculer la partie la plus fine. Les résidus les plus anciens se divisent ensuite plus distinctement entre résidus très fins (TMF 1806 SA16, caractéristique de la première famille granulométrique avec un D_{50} de 11 µm) et résidus grossiers (TMF 1811 SA03 et TMF 1801 SA24 avec un D_{50} de 32 µm et 180 µm respectivement) *via* une redistribution et une diagénèse dans le TMF mais aussi par un éventuel changement du broyage au cours de la vie de la mine (le broyage du minerai, issu sous forme de pulpe, se fait dans la mine avant son transport à l'usine). L'échantillon TMF 1801 SA 24 appartient clairement à la seconde famille granulométrique orientée autour de la granulométrie 150 µm, très différente des autres échantillons choisis. Il est plus grossier avec une distribution granulométrique plus resserrée.

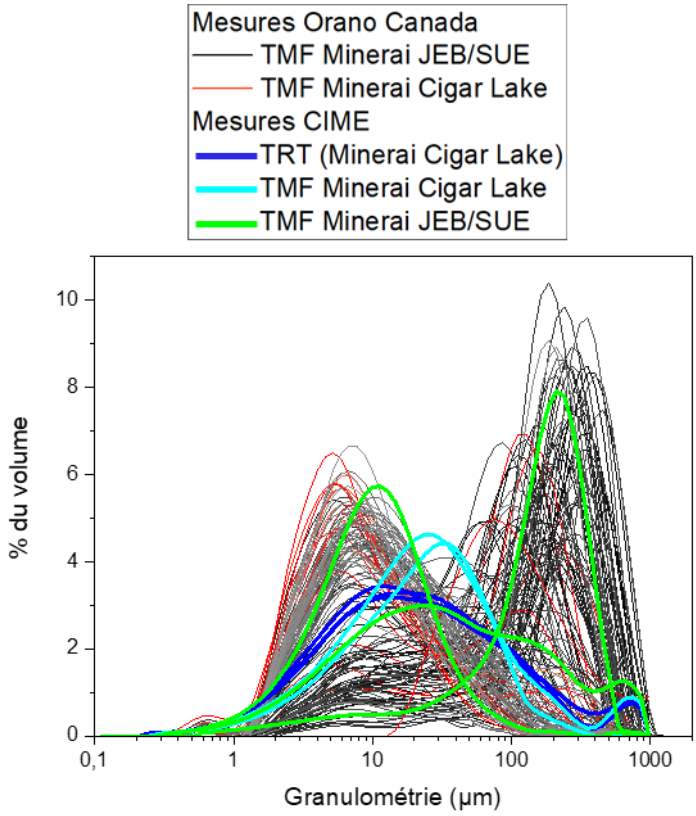


Figure 89 : *Répartition minéralogique des échantillons de résidus de McClean. En traits fins les données Orano Canada (en gris pour le minerai JEB/Sue et en rouge pour le minerai Cigar Lake). En traits épais les mesures granulométriques sur les échantillons issus du TMF pour cette étude (en bleu les mesures granulométriques sur les échantillons prélevés dans l'usine (TRT), en cyan les échantillons de TMF de minerai Cigar Lake et en vert les échantillons de TMF de minerai JEB/Sue).*

Les corrélations entre cet ensemble restreint d'échantillons et la chimie sont difficiles à interpréter en raison de la multitude de paramètres influençant ces échantillons : âge, distance au point de dépôt, minerai d'origine… Parallèlement, aucune corrélation claire n'est mise en avant entre granulométrie et teneur initiale en U du minerai, que ce soit à partir des teneurs

en ^{238}U (coefficient de corrélation entre ^{238}U et la granulométrie : 0,69) ou ^{230}Th (0,60). L'utilisation du rapport isotopique ^{238}U/^{230}Th permet de s'affranchir de cette teneur initiale et d'apporter des contraintes sur la localisation préférentielle de l'U au sein d'une classe granulométrique. Ainsi, la distribution granulométrique présente une corrélation positive (0,98) avec le rapport ^{238}U/^{230}Th au sein de chaque échantillon. Ce résultat est interprété par une localisation de l'U piégé principalement dans des minéraux de grande taille. L'U est en effet plus susceptible d'être contenu dans des phases héritées ayant résisté au traitement ou protégées par des quartz, donc d'assez grande taille, comme illustré dans le paragraphe suivant.

7.2.2.4 Caractérisation minéralogique

Par DRX

Les minéraux observés sont en bonne adéquation avec les phases décrites par la littérature (Fayek *et al.*, 1997 ; Mahoney *et al.*, 2007 ; Tourigny *et al.*, 2007). Ainsi, les minéraux majeurs observés sont hérités de l'encaissant : principalement quartz, micas, minéraux argileux, feldspath, hématite et pyroxènes avec traces de pyrite, galène et traces d'hydroxyapatite ; ainsi que des minéraux néoformés après le traitement : gypse, traces de calcite, scorodite et barytine (Figure 90, Figure 91 et annexe VII-5).

L'échantillon 1801 SA 24 diffère des autres échantillons en présentant un enrichissement important en quartz et en étant très pauvre en gypse.

Les caractérisations de la fraction argileuse (environ 10 % de l'échantillon récupéré par séparation granulométrique) indiquent la présence des minéraux argileux : chlorite, illite et kaolinite, muscovite ; peu de quartz, galène, barytine, hématite, pyrite ainsi que des traces de scorodite, de feldspath et traces d'hydroxyapatite Le gypse n'est pas observé dans cette fraction suite à sa dissolution lors de la séparation par décantation. Quartz et feldspath sont moins présents que dans la fraction grossière. La proportion des minéraux argileux est variable selon les échantillons avec des teneurs plus élevées en kaolinite et chlorite pour les échantillons TMF 1801 SA 24 et TMF 1806 SA 16. La scorodite est visible sur les échantillons TRT mais difficilement distinguable sur les échantillons issus du TMF. La barytine, la pyrite et l'hématite sont bien plus visibles. La barytine n'est visible que faiblement sur les échantillons TMF 1801 SA 01, TMF 1803 SA 02 et TMF 1806 SA 16.

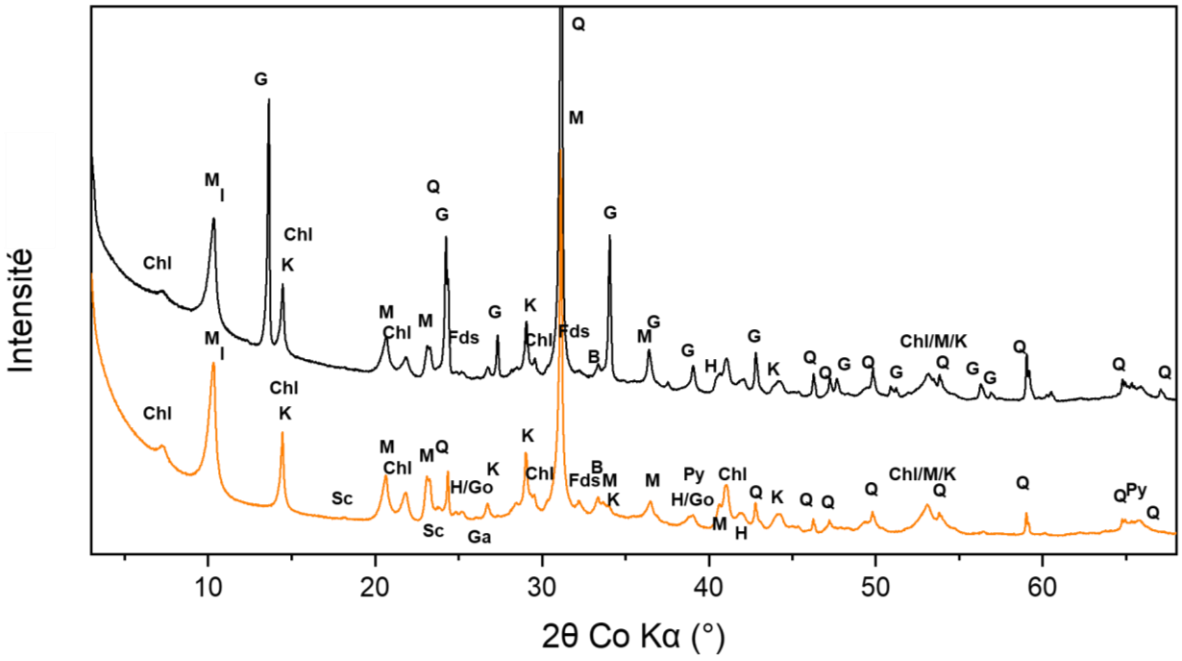


Figure 90 : *Comparaison des diffractogrammes pour l'échantillon TMF 1806 SA 16. En noir l'échantillon global, en orange la fraction < 2 µm. Barytine (B), chlorite (Chl), feldspath sodique (Fds), galène (G), goethite (Go), hématite (H), illite (I), kaolinite (K), muscovite (M), quartz (Q), pyrite (Py), scorodite (Sc).*

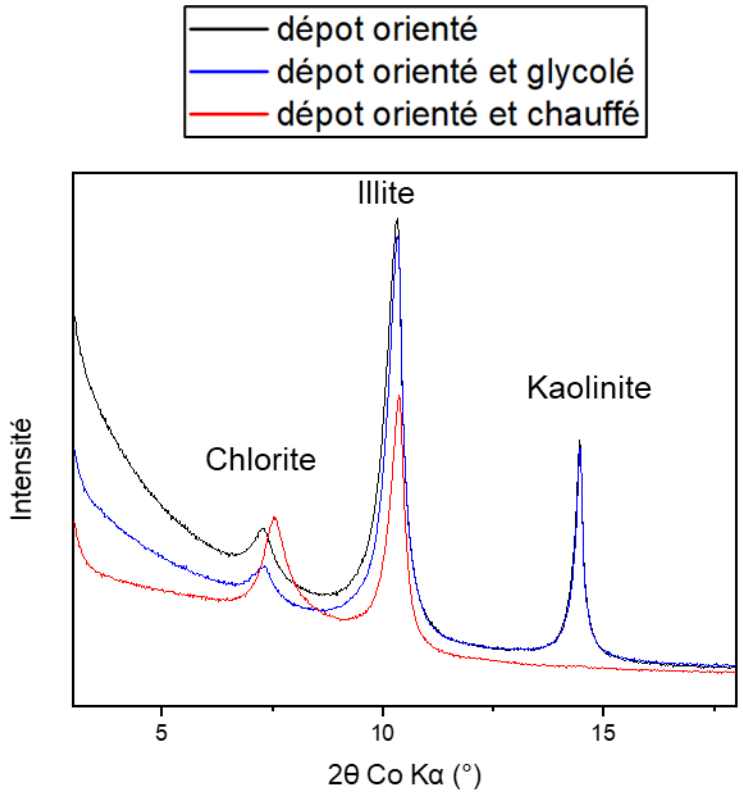


Figure 91 : *Comparaison des diffractogrammes la minéralogie de la fraction fine et les espèces argileuses identifiées sur dépôt orienté, glycolé et chauffé, pour l'échantillon TMF 1806 SA 16.*

Par HR-DRX

Afin de confirmer la présence de barytine dans les échantillons TRT (excepté TRT 1 qui précède l'ajout de $BaCl_2$) et TMF, trois échantillons ont été sélectionnés pour effectuer une caractérisation par HR-DRX de la fraction < 2 µm : un échantillon issu du traitement du minerai de Cigar Lake et prélevé dans l'usine (TRT 3), un échantillon du TMF issu du traitement du minerai de Cigar Lake (TMF 1801 SA 01) et un échantillon du TMF issu du traitement du minerai de JEB/Sue (TMF 1811 SA 03). Les diffractogrammes sont présentés en Figure 92. L'analyse par HR-DRX permet de confirmer la présence de barytine dans les trois échantillons. Elle est accompagnée de sulfures (pyrite, chalcopyrite, galène), d'oxy-hydroxydes de fer (hématite, goethite, ferrihydrite), de calcite et de phases porteuses d'As (scorodite, rammelsbergite - $NiAs_2$) . La présence de rutile est remarquée et devra être prise en compte lors de l'analyse des cartographies élémentaires en comptant les cartographies Ba∩S pour le baryum sans interférence avec le titane.

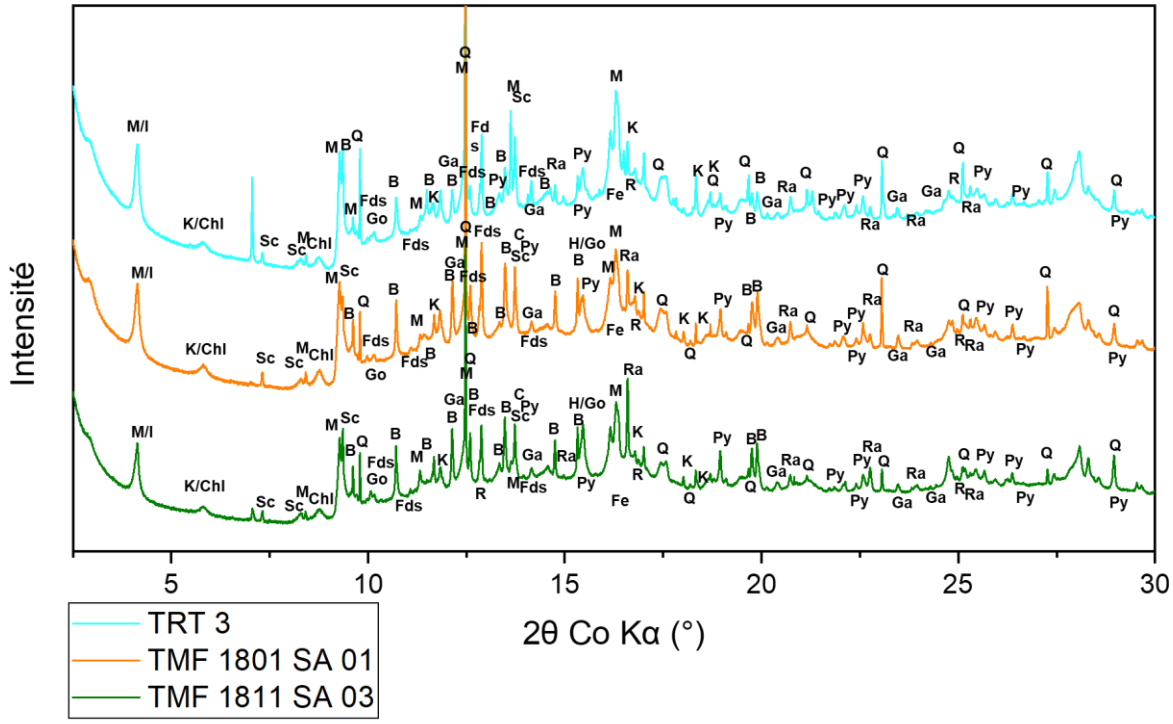


Figure 92 *: Comparaison des diffractogrammes HR-DRX pour les fractions < 2 µm des échantillons TRT 3, TMF 1801 SA 01 et TMF 1811 SA 03. Barytine (B), chlorite (Chl), feldspath (Fds), galène (G), goethite (Go), hématite (H), hydroxyapatite (Ap), illite (I), kaolinite (K), muscovite (M), quartz (Q), pyrite et chalcopyrite (Py), scorodite (Sc), rutile (R), calcite (C), rammelsbergite (Ra), ferrihydrite (Fe).*

Mesure de la CEC

Les minéraux sont une des phases possibles impliquées dans la rétention du ^{226}Ra. La mesure de la CEC d'un échantillon permet non seulement de confirmer la disponibilité des minéraux argileux présents mais également de pouvoir développer un modèle de sorption plus précis vis-à-vis du ^{226}Ra. La CEC calculée est présentée dans le Tableau 23. Les échantillons présentent une CEC très proche comprise entre 2,5 et 5 meq/100g sur roche totale et entre 25 et 51 meq/100g sur la fraction fine. Ces valeurs sont cohérentes avec leur leurs origine et composition en minéraux argileux semblables.

Tableau 23 : *Résultats de la mesure de CEC sur les échantillons de résidus de McClean, sur l'échantillon brut et en considérant 10% de l'échantillon comme fraction <2µm. Les échantillons TRT1-B et TMF 1801 SA 24-B sont les doublons.*

Echantillon	CEC roche totale *(meq/100g)*	CEC fraction < 2µm *(meq/100g)*
TRT1	3,56	36
TRT2	5,06	51
TRT3	4,36	44
TMF 1801 SA 01	3,77	38
TMF 1803 SA 02	3,33	33
TMF 1811 SA 03	4,65	47
TMF 1806 SA 16	3,94	39
TMF 1801 SA 24	2,53	25

La CEC des principaux minéraux argileux avait été rappelée dans le chapitre 4. La CEC de la fraction < 2 µm des échantillons de résidus de traitement de McClean Lake varie entre 25 et 50 meq/100g, ce qui est cohérent avec un assemblage illite (CEC de 10-40 meq/100g) et chlorite (CEC de 10-40 meq/100g) et une composante de kaolinite (CEC de 5-15 meq/100g) (Morel, 1996). Les minéraux identifiés sont cohérents avec ceux décrits par la littérature (Fayek *et al.*, 1997 ; Tourigny *et al.*, 2007) et identifiés par DRX. L'échantillon TMF 1801 SA 24 est l'échantillon le plus grossier du lot, sa composante en minéraux argileux est donc plus faible que pour les autres et sa CEC est légèrement plus faible avec des valeurs de l'ordre de 2,5 meq/100g contre 3,6 à 5,1 meq/100g pour les autres échantillons.
Les CEC mesurées sont légèrement inférieures (d'un facteur 1,5 à 2) d'une précédente mesure de CEC sur des échantillons de roches de Cigar Lake riches en argiles (Smellie and Karlsson, 1996). La différence peut s'expliquer par la sélection des échantillons (l'étude citée a sélectionné les échantillons riches en argiles, en particulier en illite, et non le minerai massif) et par l'impact du traitement sur les minéraux. Ces valeurs de CEC sont relativement élevées pour des grès dont la CEC est généralement inférieure à 2,5 meq/100g (Akiba *et al.*, 1989 ; Pandey *et al.*, 2014).

Identification des phases d'U par SLRT

A l'instar des échantillons de résidus de traitement de BNL et BZN, la présence d'U^{VI} sorbé sur minéraux argileux a été confirmée par SLRT ainsi que sous forme de schoepite, indice indirect de l'uraninite sous forme oxydée (spectres présentés en annexe VII-6). Les différences spectrales entre U sorbé sur des smectites, illites et kaolinites sont en cours d'étude. Les spectres SLRT ont une intensité plus faible que ceux obtenus pour l'échantillon de Bois Noirs Limouzat au chapitre précédent en raison de la grande quantité de fer (5% en moyenne pour les échantillons étudiés contre 2% pour les échantillons de Bois Noirs Limouzat) causé par le traitement par $Fe_2(SO_4)_3$. Le Fe inhibe la fluorescence du l'U mais malgré la grande quantité de Fe des échantillons il a été possible de voir les phases d'U^{VI}. Les HFO, phases porteuses d'U, ne sont pas distinguables par SLRT.

Compléments par MEB/EDS

Les images MEB/EDS confirment que les résidus étudiés sont des matériaux très fins à la minéralogie complexe. Des analyses par pointages sur les phases denses ont permis d'identifier : feldspaths potassiques, rutiles, argiles magnésiennes et kaolinite, zircons (certains en inclusions dans des quartz), oxydes de fer (goethite ou hématite), d'aluminium et de plomb, gypse, galène, pyrite et chalcopyrite. Dans l'échantillon TMF 1801 SA 24 étaient visibles des phases uranifères (U, Si, Pb, O avec un peu de Cu, Al et As, ainsi que des uraninites) et de la barytine (voir la Figure 93). La barytine n'a pu être observée que dans cet

échantillon, le plus grossier, mais était trop fine pour être identifiée dans les autres échantillons malgré leur observation par HR-DRX dans la fraction fine.

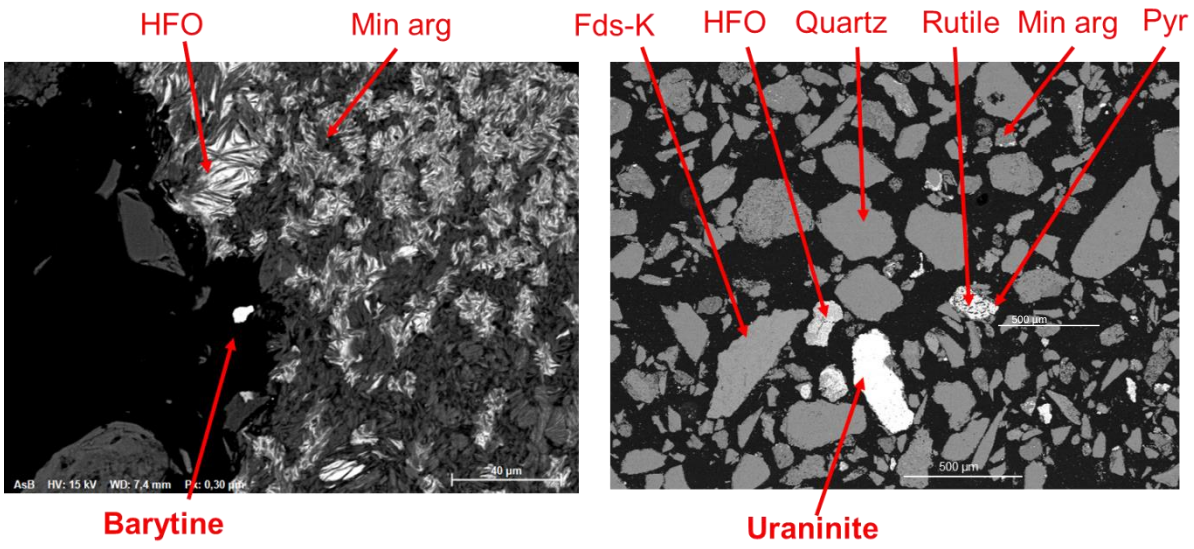


Figure 93 : *Images BSE acquises sur l'échantillon McC TMF 1801 SA 24, centrées autour d'une barytine et d'une uraninite. Fds-K : Feldspath potassiques, HFO : oxy-hydroxydes de fer, Min arg : minéraux argileux, Pyr : pyrite.*

7.2.2.5 Acquisition de cartographies alpha et de cartographies élémentaires

Cartographies alpha et EDS

Les lames minces des échantillons de résidus de traitement de McClean ont été observées par autoradiographie α pendant 8 h (28247 s) et 14 h (52143 s) pour quatre échantillons respectivement. Trois types de cartographies α sont distinguées (Figure 94 et annexe VII-6). Les échantillons TRT et TMF ont une répartition de l'activité assez semblable, répartie de façon homogène sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. La différence est principalement texturale, les échantillons TRT n'étant pas compactés tandis que les échantillons TMF forment des agrégats cohérents en raison de leur compaction et diagénèse dans le TMF. L'exception est l'échantillon TMF 1801 SA 24, dont l'activité est concentrée dans des hot-spots de faible taille (de 100 à 450 µm de diamètre) et très actifs (jusqu'à 130 cp/250µm^2/j).

Les cartographies α indiquent des activités cohérentes avec les activités en ^{226}Ra mesurées : une activité proche pour les trois échantillons TRT et TMF 1803 SA 02, une activité plus forte pour TMF 1801 SA 01 et TMF 1811 SA 03 et une activité plus faible pour TMF 1806 SA 16 et TMF 1801 SA 24. Les observations précédentes sur la finesse des échantillons et en, particulier des phases porteuses de ^{226}Ra sont confirmées par la distribution de l'activité α. L'homogénéité de la répartition de l'activité α couplée à la fine granulométrie des échantillons de résidus de traitement (< 100 µm) rend nécessaire l'approche par analyse globale des cartographies.

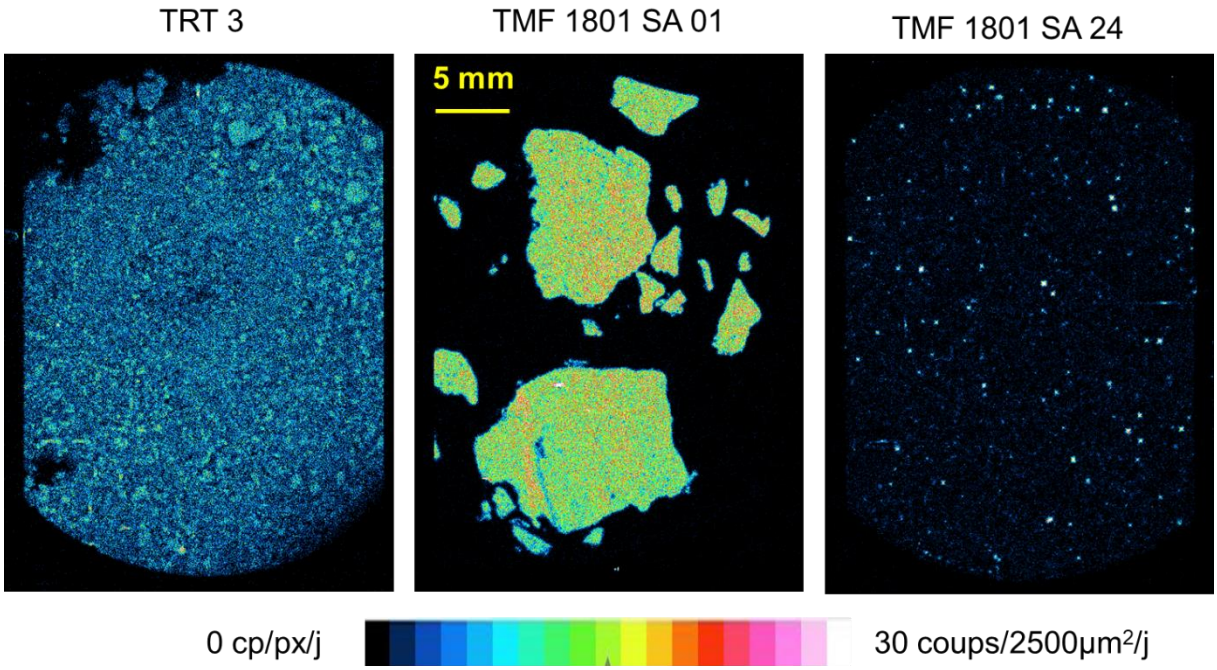


Figure 94 : *Comparaison des cartographies alpha des échantillons TRT 3, TMF 1801 SA 01 et TMF 1801 SA 24.*

A partir des cartographies α, une zone par lame mince a fait l'objet d'une cartographie élémentaire EDS à grande échelle (par « stitching ») avec une taille de pixel de 2,8 µm (Figure 95 pour l'échantillon TMF 1801 SA 01, pour lequel deux zones ont été acquises de sorte à cartographier la majeure partie de l'échantillon ; les autres cartographies EDS sont visibles en annexe VII-6).

Cartographies WDS

Afin de confirmer la quantification des cartographies EDS et l'identification des phases porteuses d'émetteurs alpha, des cartographies WDS ont été acquises. Elles ont permis d'observer une association HFO, minéraux argileux et barytine dans l'échantillon TMF 1811 SA 03 (Figure 96). Les barytines sont de petite taille (< 10 µm) et réparties dans l'ensemble des agrégats mais sont localement concentrées. Les observations ont permis également d'identifier un hot-spot au niveau de l'échantillon TMF 1801 SA 24, (Figure 97) correspondant à une uraninite porteuse également d'As (environ 20 % en masse) et à quelques grains de galène. Dans la même zone sont observés des pyrites et des HFO associés à une concentration de barytine jusqu'à 2 %. La quantité de barytine pour cet échantillon est inférieure à celle observée sur les deux autres cartographies. Enfin, des oxy-hydroxydes de fer associés à une concentration en U jusqu'à 2% en masse et une apatite dans l'échantillon TRT 3 sont visibles en annexe VII-6. Des petits grains de barytine (< 10 µm) sont également visibles.

Les phases susceptibles de concentrer le ^{226}Ra que sont les HFO, les minéraux argileux et la barytine sont donc présents dans ces échantillons, ainsi que des uraninites ayant résisté au traitement. Ces uraninites semblent à l'origine des hot-spots de la cartographie α de l'échantillon TMF 1801 SA 24. Le pourcentage d'extraction de l'U pour cet échantillon était en effet plus faible que pour les autres échantillons de résidus (85 % contre 99 %), il y a donc plus d'uraninites résiduelles. La granulométrie et la teneur en quartz plus élevées de l'échantillon TMF 1801 SA 24 favorise la survie de grains d'uraninite pouvant être inclus dans des quartz.

Ces images confirment la présence de barytine mais de taille inférieure à la taille du pixel qui est utilisée pour les cartographies alpha (50 µm). Une barytine ne pourra donc pas être associée à un pixel, à l'inverse des grains d'uraninite.

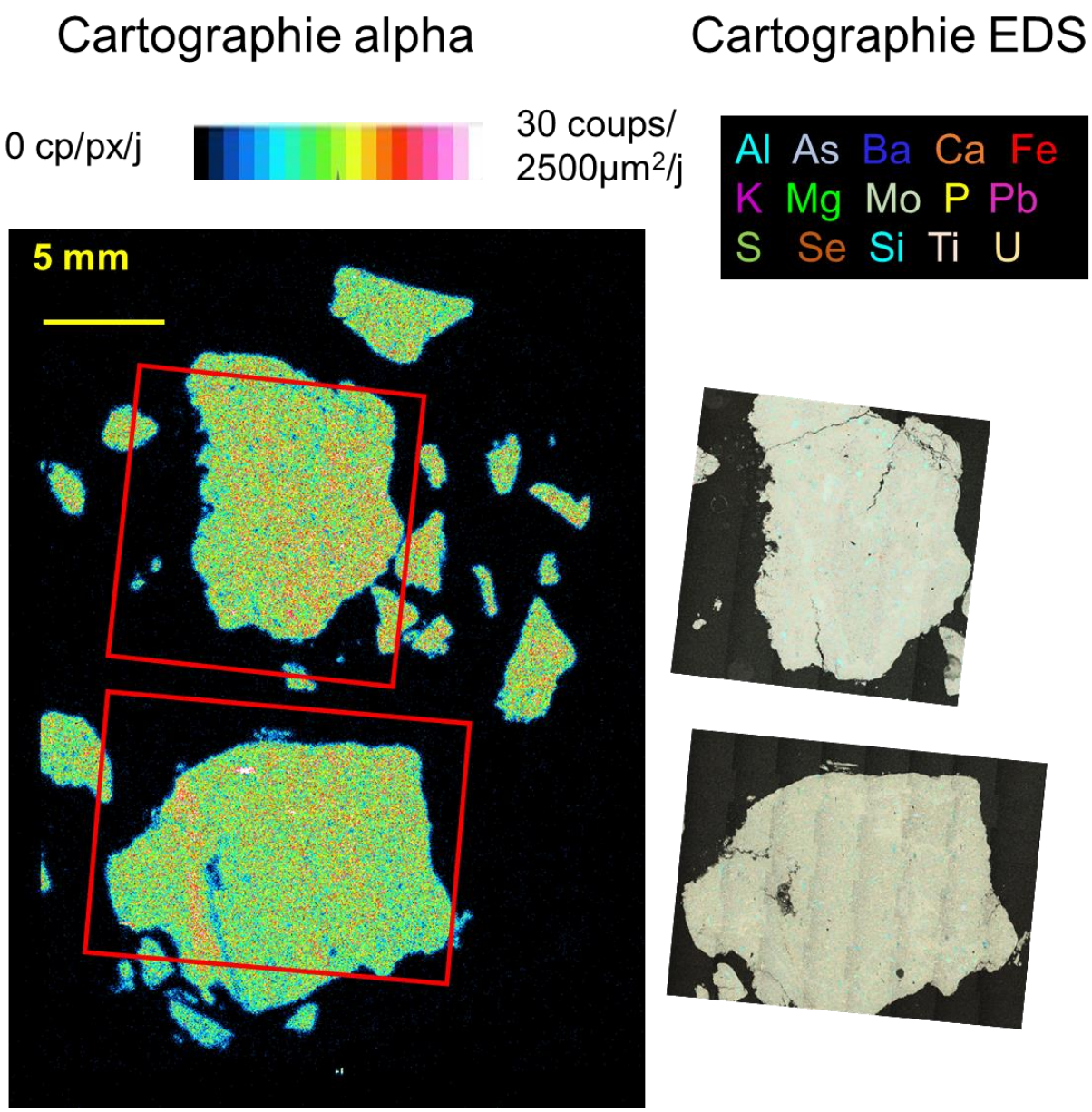


Figure 95 : *Cartographie α et cartographies EDS d'une zone de la lame mince de l'échantillon de résidu de traitement TMF 1801 SA 01. Le contour rouge correspond au contour de la zone qui a été cartographiée par MEB/EDS.*

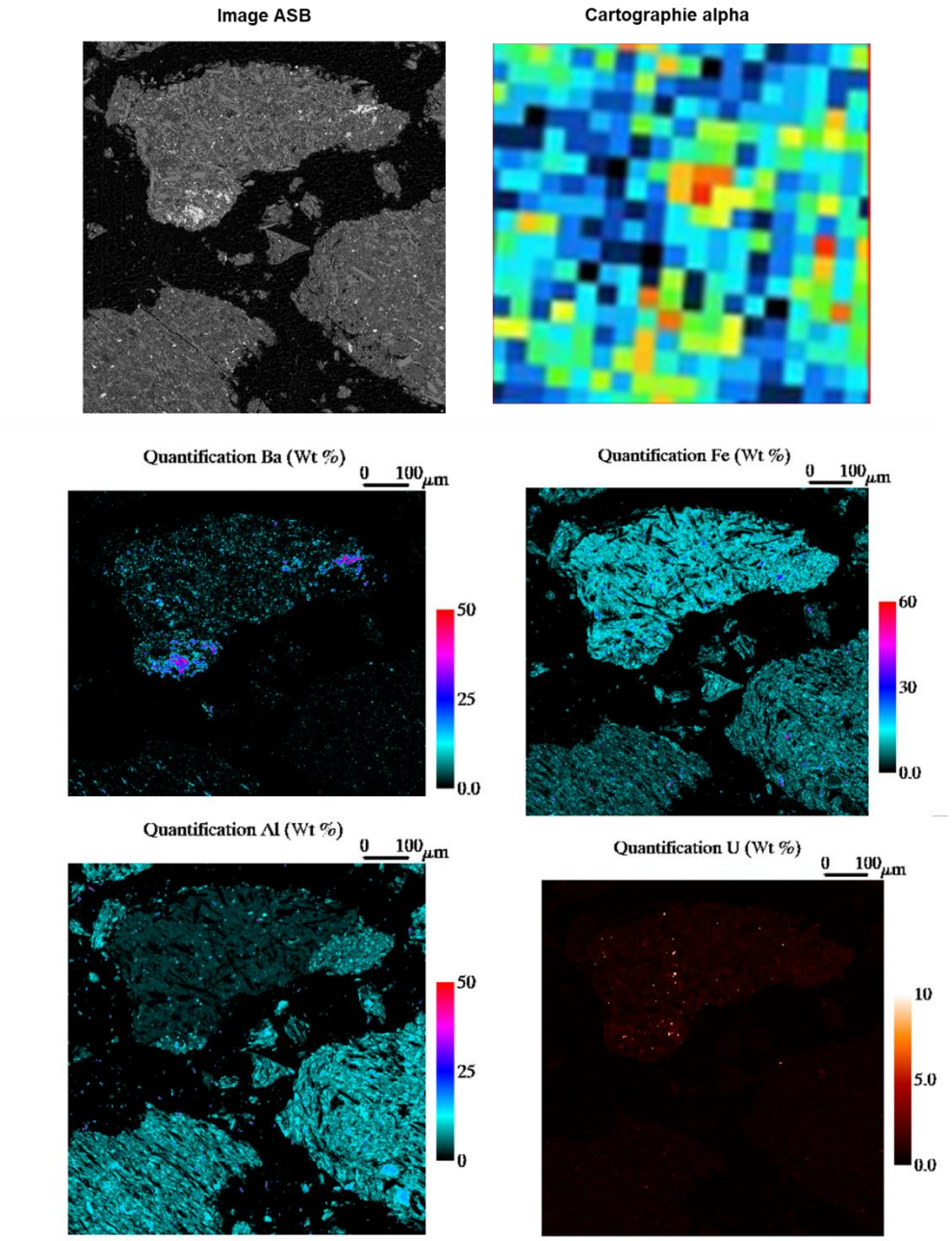


Figure 96 : *Image ASB, cartographie alpha et cartographies élémentaires pour le Ba, le Fe, l'Al et l'U pour une zone de l'échantillon TMF 1811 SA 03.*

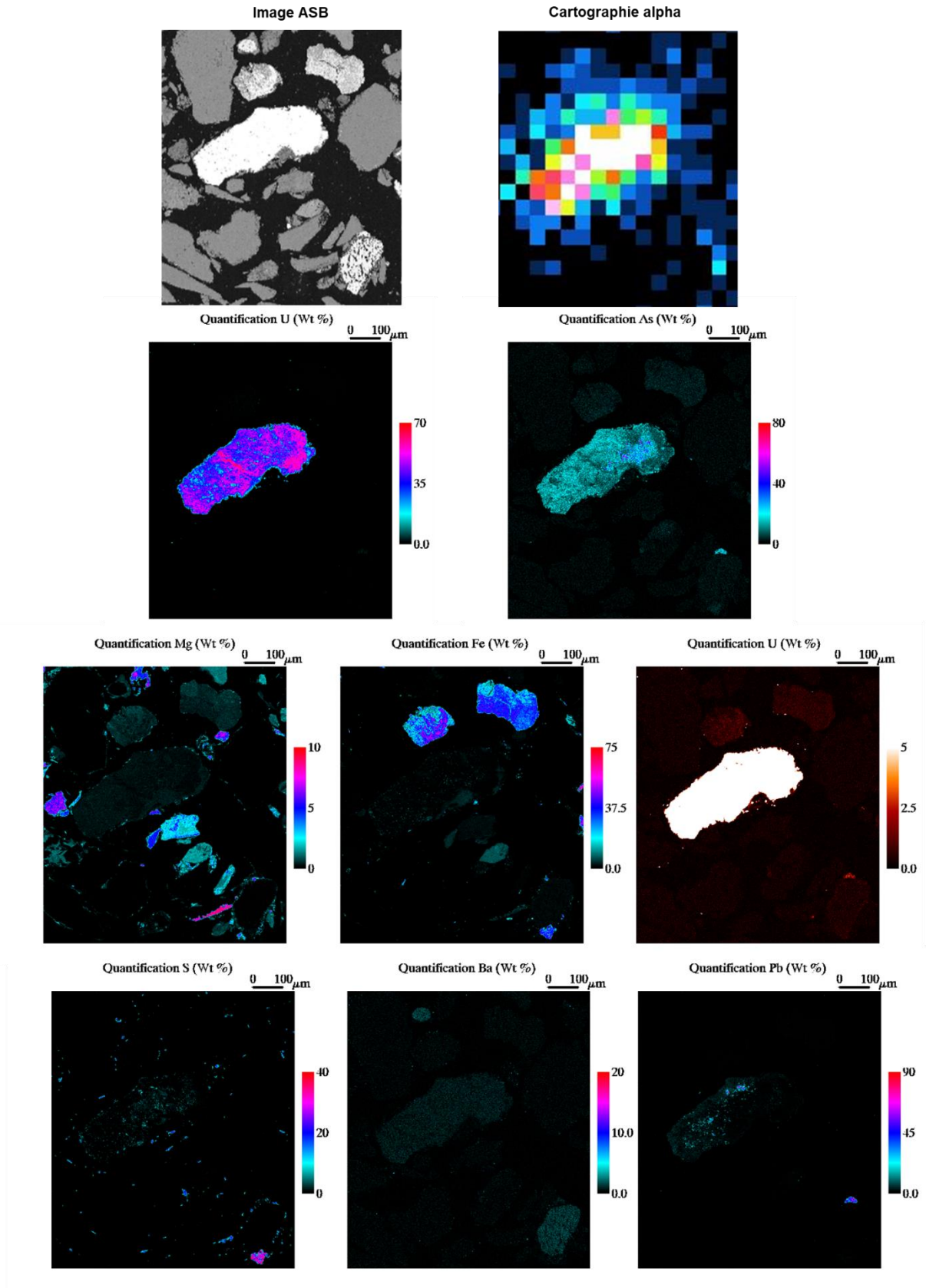


Figure 97 : *Image ASB, cartographie alpha et cartographies élémentaires pour l'U (deux cartographies avec échelles différentes), l'As, le Me, le Fe, le S, le Ba et le Pb pour une zone de l'échantillon TMF 1811 SA 03.*

7.2.3 Distribution des phases porteuses de ^{226}Ra et mise en évidence de la contribution de la barytine

7.2.3.1 Estimation indirecte par modélisation thermodynamique des équilibres entre phase solide et solution interstitielle des échantillons TMF

Afin de confirmer que la barytine était une potentielle phase porteuse de ^{226}Ra dans les résidus de traitement de McClean, l'indice de saturation de la barytine au sein des eaux interstitielles a été calculé pour l'ensemble des échantillons de résidus de traitement de McClean et en particulier des échantillons de cette étude (annexe VII-3). Pour l'ensemble des échantillons de la campagne de 2018, soit 122 échantillons, l'indice de saturation calculé est compris entre –0,44 et 0,74 avec une moyenne de 0,32 ± 0,18. La barytine est ainsi interprétée comme à l'équilibre de solubilité avec une légère tendance à la sursaturation.

Dans un second temps, la distribution du ^{226}Ra au sein des échantillons a été évaluée indirectement par modélisation thermodynamique des équilibres entre la phase solide et la solution interstitielle des échantillons TMF selon le modèle développé précédemment au chapitre 3. La paragénèse initiale utilisée est composée de barytine, ferrihydrite et d'argile (choisie comme la montmorillonite, surestimant ainsi en première approche la rétention du ^{226}Ra sur illite et chlorite), construite à partir des concentrations en Ba, Fe et Mg des résidus de traitement. Les phénomènes de sorption (échange d'ion pour l'argile et complexation de surface pour la ferrihydrite) et de formation d'une solution solide (Ba,Ra)SO_4 sont considérés. Les calculs en solution ont été effectués pour un coefficient de partage de 1, en accord avec les valeurs couramment relevées dans la littérature (voir chapitre 4).

Un bon accord est observé entre les valeurs modélisées et mesurées (Cf. Figure 98 et Tableau 24). Les résultats de modélisation confirment la distribution majoritaire du ^{226}Ra au sein de la barytine par coprécipitation à hauteur de 99% avec une contribution anecdotique d'autres phases sorbantes. L'uraninite résiduelle concentre les 1% de ^{226}Ra restant, conformément à ce qui a été mesurée par spectrométrie alpha. Les concentrations en ^{226}Ra dans le solide sont très bien reproduites, alors que les concentrations aqueuses modélisées s'éloignent légèrement des concentrations mesurées. Cet écart pourrait s'expliquer soit par des variations de coefficients de partage au cours de la diagénèse, le coefficient de partage adopté étant le même pour tous les échantillons dans les modélisations, soit par la contribution minoritaire d'une autre phase minéralogique (comme les minéraux argileux).

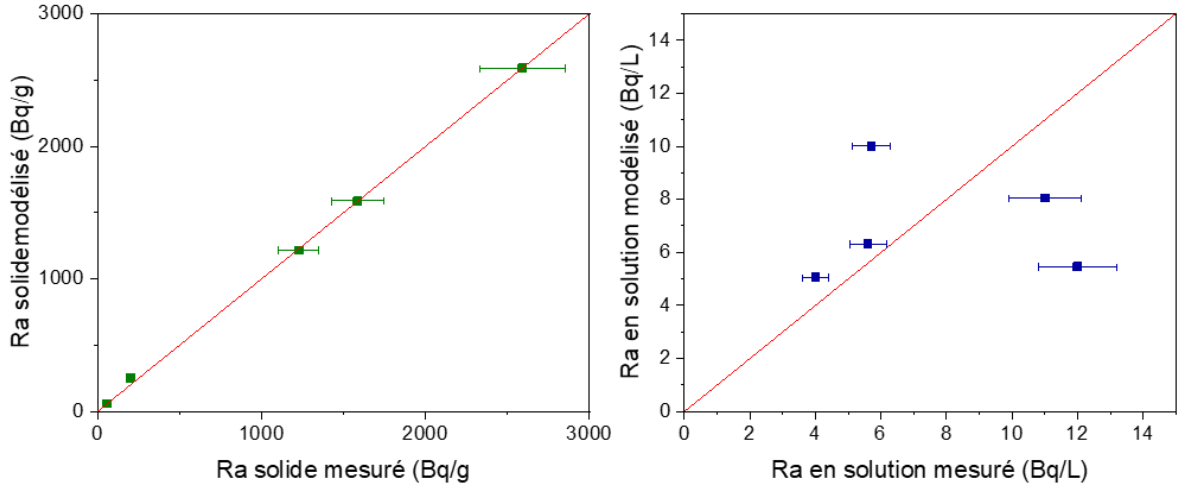


Figure 98 : *Modélisations de la distribution du ^{226}Ra au sein des résidus de traitement de McClean (gauche : dans le solide ; droite : en solution) comparées avec les mesures in-situ.*

Tableau 24 : *Répartition modélisée du ^{226}Ra entre les différentes phases porteuses possibles dans les résidus de traitement de McClean.*

Echantillon TMF	1801 SA 01	1803 SA 02	1811 SA 03	1806 SA 16	1801 SA 24
^{226}Ra dans les minéraux hérités d'U	1%	0%	1%	1,9%	15,3%
^{226}Ra dans la Barytine	**99%**	**100%**	**99%**	**97,9%**	**84,4%**
^{226}Ra sorbé sur la ferrihydrite	0,001%	0,002%	0,0002%	0,004%	0,006%
^{226}Ra sorbé sur les minéraux argileux	0,01%	0,014%	0,002%	0,2%	0,3%

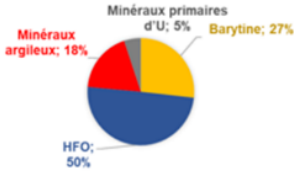
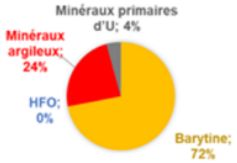
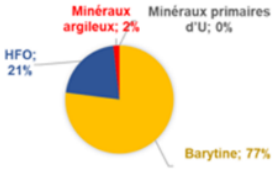
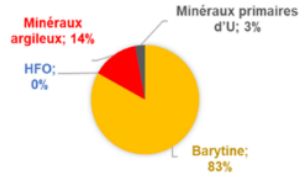
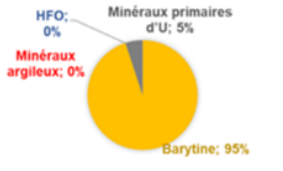
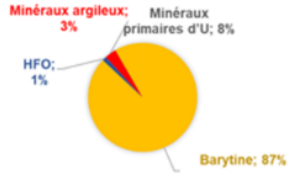
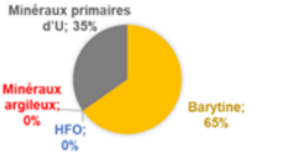
7.2.3.2 Analyse globale de l'activité α

Les cartographies α et EDS ont été découpées en ROI de 4,8 mm^2 et analysées par la méthode globale développée précédemment en partie 5. Les cartographies élémentaires utilisées sont Ba∩S pour la barytine (afin de ne pas avoir d'interférence avec les rutiles identifiés lors de l'analyse minéralogique), Mg pour les minéraux argileux, Fe pour les HFO et U pour les minéraux primaires d'uranium. Les détails des corrélations entre l'activité en ^{226}Ra déterminée par autoradiographie α et l'activité calculée à partir des masses en minéraux obtenues à partie des images MEB/EDS, ainsi que les valeurs optimales des activités massiques des minéraux sont données dans le Tableau 25. Le coefficient de corrélation indique la précision de la reconstitution, qui est pour la plupart des échantillons meilleure que pour les échantillons de résidus post-mine étudiés dans le chapitre 6, et l'intersection indique le bruit de fond résiduel qui est non-nul. Ces activités massiques, corrigées par les facteurs rassemblés en annexe VII-6, sont reportées aux masses minérales moyennes de l'échantillon calculées à partir de l'analyse élémentaire au sein du Tableau 26.

Tableau 25 : *Détails sur la corrélation entre l'activité en ^{226}Ra déterminée par autoradiographie α et l'activité calculée à partir des masses en minéraux obtenues à partie des images MEB/EDS des résidus de McClean Lake. Les activités optimales pour les minéraux sont décrites.*

		TRT 1	TRT 2	TRT 3	TMF 1801 SA 01	TMF 1803 SA 02	TMF 1811 SA 03	TMF 1806 SA 16	TMF 1801 SA 24
Nombre de ROI		32	36	54	48	42	84	63	27
Détails sur la corrélation $A_{calc} = A_{mes} \times pente + intersec$									
Pente		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Intersec		0,07	0,1	0,05	0,009	0,02	0,3	0.01	0,05
R^2		0,44	0,43	0,38	0,95	0,96	0,20	0,89	0,51
Valeurs optimales des activités minérales obtenues									
$A_{barytine}$	Bq/g	560x10^3	750x10^3	120x10^3	750x10^3	40x10^3	260x10^3	150x10^3	29x10^3
$A_{min\ arg}$	Bq/g	3x10^3	0	2x10^3	1,25x10^3	500	0	200	0
A_{HFO}	Bq/g	3,6x10^3	600	0	19x10^3	0	0	200	0
$A_{uraninite}$	Bq/g	29x10^3	26x10^3	10x10^3	0	5x10^3	110x10^3	16x10^3	3x10^3

Tableau 26 : *Activité massique en ^{226}Ra calculée pour chaque minéral, masse relative des minéraux calculée à partir des analyses élémentaires et part de chaque minéral dans l'activité en ^{226}Ra totale des échantillons de résidus de traitement de McClean Lake. L'activité totale est calculée en multipliant les activités massiques déduites par les calculs développés précédemment et les masses relatives des minéraux dans l'échantillon.*

Echantillon	Phases porteuses	Activité massique corrigée	Masse relative dans l'échantillon	Part dans l'activité en ^{226}Ra	Activité totale calculée pour l'échantillon	Activité mesurée par spectrométrie γ	Rapport avec l'activité mesurée par spectro γ
		Bq/g	*g/g*	*%*	*Bq/g*	*Bq/g*	$A_{corrigée}/A_{mesurée}$
TRT1	Barytine	1,82E+06	0,0003		2300	1630	1,4
	HFO	1,17E+04	0,098				
	Minéraux argileux	9,75E+03	0,044				
	Minéraux primaires d'U	9,43E+04	0,001				
TRT2	Barytine	2,56E+06	0,005		13400	1590	8
	HFO	2,05E+03	0,122				
	Minéraux argileux	0,00E+00	0,044				
	Minéraux primaires d'U	8,88E+04	0,001				
TRT3	Barytine	5,13E+05	0,005		3600	1400	3
	HFO	0,00E+00	0,122				
	Minéraux argileux	1,97E+04	0,044				
	Minéraux primaires d'U	1,25E+05	0,001				
TMF 1801 SA 01	Barytine	5,98E+06	0,006		44400	1780	25
	HFO	1,51E+05	0,062				
	Minéraux argileux	9,97E+03	0,081				
	Minéraux primaires d'U	0,00E+00	0,001				
TMF 1803 SA 02	Barytine	1,91E+05	0,004		810	1370	0,6
	HFO	0,00E+00	0,082				
	Minéraux argileux	2,39E+03	0,048				
	Minéraux primaires d'U	2,39E+04	0,001				
TMF 1811 SA 03	Barytine	5,38E+05	0,018		6000	2920	2,1
	HFO	5,66E+03	0,162				
	Minéraux argileux	5,66E+03	0,094				
	Minéraux primaires d'U	1,10E+05	0,002				
TMF 1806 SA 16	Barytine	5,38E+05	0,002		430	228	1,9
	HFO	5,66E+03	0,019				
	Minéraux argileux	5,66E+03	0,051				
	Minéraux primaires d'U	1,10E+05	0,002				
TMF 1801 SA 24	Barytine	5,38E+05	0,0003		110	81	1
	HFO	5,66E+03	0,025				
	Minéraux argileux	5,66E+03	0,068				
	Minéraux primaires d'U	1,10E+05	0,002				

Ces résultats confirment que lorsque l'échantillon a subi le traitement au $BaCl_2$, plus de 70% du ^{226}Ra est porté par la barytine. Le reste est porté par les minéraux primaires d'U et par sorption. La relative faible fraction de ^{226}Ra porté par les minéraux primaires d'U (0-8%) est cohérente avec le pourcentage élevé d'extraction de l'U par le traitement de l'usine. Dans le cas de l'échantillon TMF 1801 SA 1824, ainsi qu'il avait été signalé précédemment, la portion du ^{226}Ra porté par les minéraux primaires d'U est supérieure à celle des autres échantillons (35% contre 8% au maximum). Pour l'échantillon TRT 1, une fraction importante du ^{226}Ra est portée par sorption, une rétention moins efficace que la solution solide. Ces observations permettent de souligner l'efficacité du traitement par ajout de $BaCl_2$.

7.2.3.3 Analyse par hot-spots de l'activité α

La finesse des échantillons de résidus et en particulier des porteurs de ^{226}Ra exclus une analyse par hot-spots, ce qu'a confirmé la répartition homogène de l'activité α. Néanmoins, il a été remarqué précédemment la différence de granulométrie, de quantité d'uraninites résiduelles et de morphologie de l'activité α de l'échantillon TMF 1801 SA 24 avec les autres échantillons. La concentration de l'activité α permet son analyse par la méthode des hot-spots.

De la même façon qu'au chapitre précédent, une analyse de l'activité mesurée par autoradiographie α sur les échantillons de résidus de traitement de McClean a également été réalisée selon l'approche par hots-spots. Les résultats pour les échantillons TMF 1801 SA 01 et TMF 1801 SA 24 sont visibles en Figure 99 (les résultats des autres échantillons sont reportés en annexe VII-7). Les échantillons de résidus de traitement de McClean étant plus actifs que les échantillons étudiés dans le chapitre précédent, le temps de comptage était inférieur, ce qui réduit la probabilité d'artefacts de signal α élevé.

La répartition homogène de l'activité α sur l'ensemble de l'échantillon TMF 1801 SA 01 avait été signalée précédemment : aucun hot-spot ne ressort. La part d'activité qui a été isolée par une approche par hot-spots est < 1% pour tous les échantillons de résidus, à l'exception de l'échantillon TMF 1801 SA 24. Pour ce dernier, l'activité concentrée dans des grains d'uraninite à l'équilibre séculaire couplée à une granulométrie plus élevée permet à l'approche par hot-spot d'aborder plus de la moitié (58,6 %) de l'activité α. Plus de 40 % de l'activité α reste néanmoins à un niveau faible mais diffus sur l'ensemble de l'échantillon. Ces résultats confirment que l'approche par hot-spots conduit à se concentrer sur les phases héritées d'U et non sur les phases porteuses principales de ^{226}Ra. Malgré l'ajout de $BaCl_2$ et la grande quantité de barytine, l'approche par hot-spots ne permet pas de l'identifier comme phase porteuse d'activité α en raison de sa petite taille et de sa dispersion dans l'échantillon.

Ce résultat confirme qu'une analyse par hot-spot se concentre sur les minéraux porteurs du plus grand nombre d'émetteurs α, donc les minéraux primaires d'U. Même pour l'échantillon TMF 1801 SA 24 riche en uraninites, presque la moitié du signal α ne peut être envisagé par cette approche, cette fraction correspondant au ^{226}Ra qui est en interaction avec les solutions interstitielles.

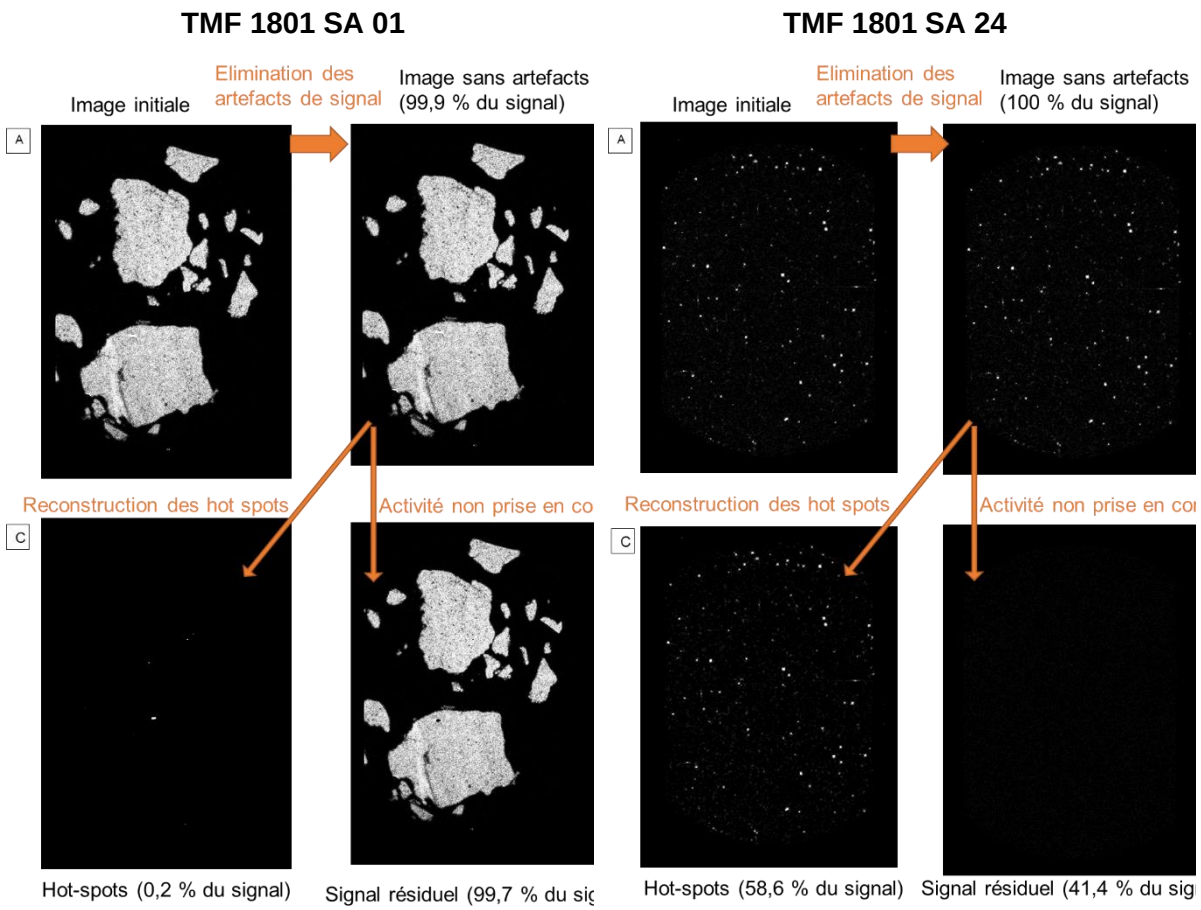


Figure 99 : *Découpage de (A) la cartographie α initiale mesurée (en niveaux de gris) en ses composantes identifiées comme (B) des artefacts de signal, (C) des zones plus actives reconstruites en hot spots et (D) le signal qui ne sera pas pris en compte dans le cas d'une analyse des données par hot spots. A gauche : échantillon TMF 1801 SA 01 ; à droite : échantillon TMF 1801 SA 24.*

7.2.3.4 Calcul du coefficient de partage du ^{226}Ra au sein des échantillons étudiés

Les analyses radiologiques couplées aux analyses chimiques des résidus solides et des eaux interstitielles ont permis de calculer le coefficient de partage D pour les échantillons de cette étude présenté dans le Tableau 27.

Tableau 27 : *Coefficient de partage homogène calculé pour les échantillons de résidus de McClean. Les échantillons sont triés par profondeur (donc âge de dépôt approximatif**).***

	TRT 1	TRT 2	TRT 3	TMF 1801 SA 01	TMF 1803 SA 02	TMF 1811 SA 03	TMF 1806 SA 16	TMF 1801 SA 24
Minerai	Cigar Lake					JEB/Sue		
D	3 ± 1	0, 2 ± 0,1	1,0 ± 0,4	1,1 ± 0,3	2,2 ± 0,6	0,30 ± 0,08	0,5 ± 0,1	2,9 ± 0,7

Les valeurs de coefficient de partage calculées entrent dans la gamme des valeurs de la littérature présentées dans le chapitre 4, à l'exception comme attendu des échantillons TRT 1 et TMF 1801 SA 24. Pour les autres échantillons, la barytine peut donc être la phase porteuse de la majorité du ^{226}Ra présent dans l'échantillon, en accord avec les résultats de l'analyse globale.

L'échantillon TRT 1 précède le traitement au $BaCl_2$, la valeur trop élevée du coefficient de partage implique qu'une part non négligeable du ^{226}Ra est retenu par une autre phase que la barytine, ainsi que l'a montré l'étude globale des cartographies α et EDS. Les barytines présentes dans cet échantillon sont héritées du minerai. Un coefficient de partage de recristallisation de la solution solide $(Ba,Ra)SO_4$ (D=1) peut être atteint pour cet échantillon si 33 % du ^{226}Ra de l'échantillon est porté par la solution solide. Cette valeur est en accord avec celle de 27% obtenue par l'étude globale de l'échantillon. En effet le résidu de traitement vient de sortir du processus de lixiviation des minéraux d'U dans l'usine de traitement du minerai. Il y a donc eu une mise en solution de la quantité de ^{226}Ra contenue dans les minéraux d'U, les barytines héritées n'ont pas encore eu le temps d'atteindre l'équilibre de recristallisation (qui peut prendre plusieurs années ; Cf. chapitre 4). Cela implique de plus que les barytines héritées du minerai ne permettent que de retenir qu'une fraction du ^{226}Ra total de l'échantillon, même à l'équilibre. Le traitement au $BaCl_2$ est donc indispensable pour retenir la majorité du ^{226}Ra au sein de la solution solide $(Ba,Ra)SO_4$ dans les échantillons de résidus de traitement McClean Lake.

Pour l'échantillon TMF 1801 SA 24, la barytine ne peut pas être la seule phase porteuse. Les résultats de l'analyse globale confirment en effet que seuls 65 % du ^{226}Ra est porté par la barytine. Au vu de l'ensemble des analyses présentées précédemment (aspect lithologique différent, granulométrie élevée, faible concentration en Ba, barytine non visible, répartition différente de l'activité α…), les conclusions suivantes peuvent être dressées :

1/ cet échantillon conserve encore une partie non négligeable (au moins 15 % d'après le calcul du % d'U extrait) des minéraux primaires d'U qui n'ont pas été lixiviés lors du traitement à l'usine. Le ^{226}Ra associé à la décroissance de l'^{238}U dans ces phases y est encore présent.

2/ cet échantillon n'a pas subi de traitement de neutralisation au $BaCl_2$ (ce qui est cohérent avec ses concentrations très faibles en Ba). Cette possibilité a été confirmée par Orano Canada qui mentionne qu'il peut s'agir d'un échantillon datant du début de fonctionnement de l'usine. Sa position très profonde (60 m) et centrale par rapport au TMF (cf Figure 88) confirment qu'il s'agit d'un des échantillons les plus anciens stockés dans le TMF. Ces caractéristiques très différentes des autres échantillons (% d'extraction de l'U, granulométrie grossière, quantités de Ba et dans une moindre mesure de Fe plus faibles que pour les autres échantillons) semblent indiquer que cet échantillon date des phases test de l'usine de la fin des années 90, lorsque le processus de traitement n'était pas finalisé et que la neutralisation des résidus par ajout de $BaCl_2$ n'était pas encore employée. Seules les barytines primaires du minerai peuvent donc former des solutions solides avec le ^{226}Ra.

Pour les autres échantillons, il est intéressant de noter la diminution du coefficient de partage avec l'âge du dépôt de résidu, qui est associé avec une modification de la concentration de ^{226}Ra en solution. En effet, en accord avec les processus de coprécipitation et de recristallisation discutés au chapitre 4, ces résultats sont interprétés par une évolution de la solution solide $(Ba,Ra)SO_4$ d'un processus de coprécipitation vers un processus de recristallisation. Ces évolutions sont décrites par une évolution de coefficient de partage D :

$$D = \frac{\frac{X_{RaSO_{4(s)}}}{X_{BaSO_{4\,(s)}}}}{\frac{(Ra^{2+})}{(Ba^{2+})}} \qquad (26)$$

Des mesures de ^{226}Ra dans le solide ont été effectuées par Orano Canada a posteriori sur un jeu de 50 échantillons afin de pouvoir calculer le coefficient de partage au sein de quatre forages. L'évolution de la valeur du coefficient de partage, présentée en Figure 100 confirme l'hypothèse énoncée précédemment : la valeur du D diminue avec l'âge du résidu et passe d'une signature typique d'une coprécipitation à celle typique d'une recristallisation avec des valeurs de 2,5 à 0,3. Cette évolution est visible en 20 ans de résidus, il s'agit d'une diagénèse rapide qui provoque un changement d'équilibre en quelques années seulement.

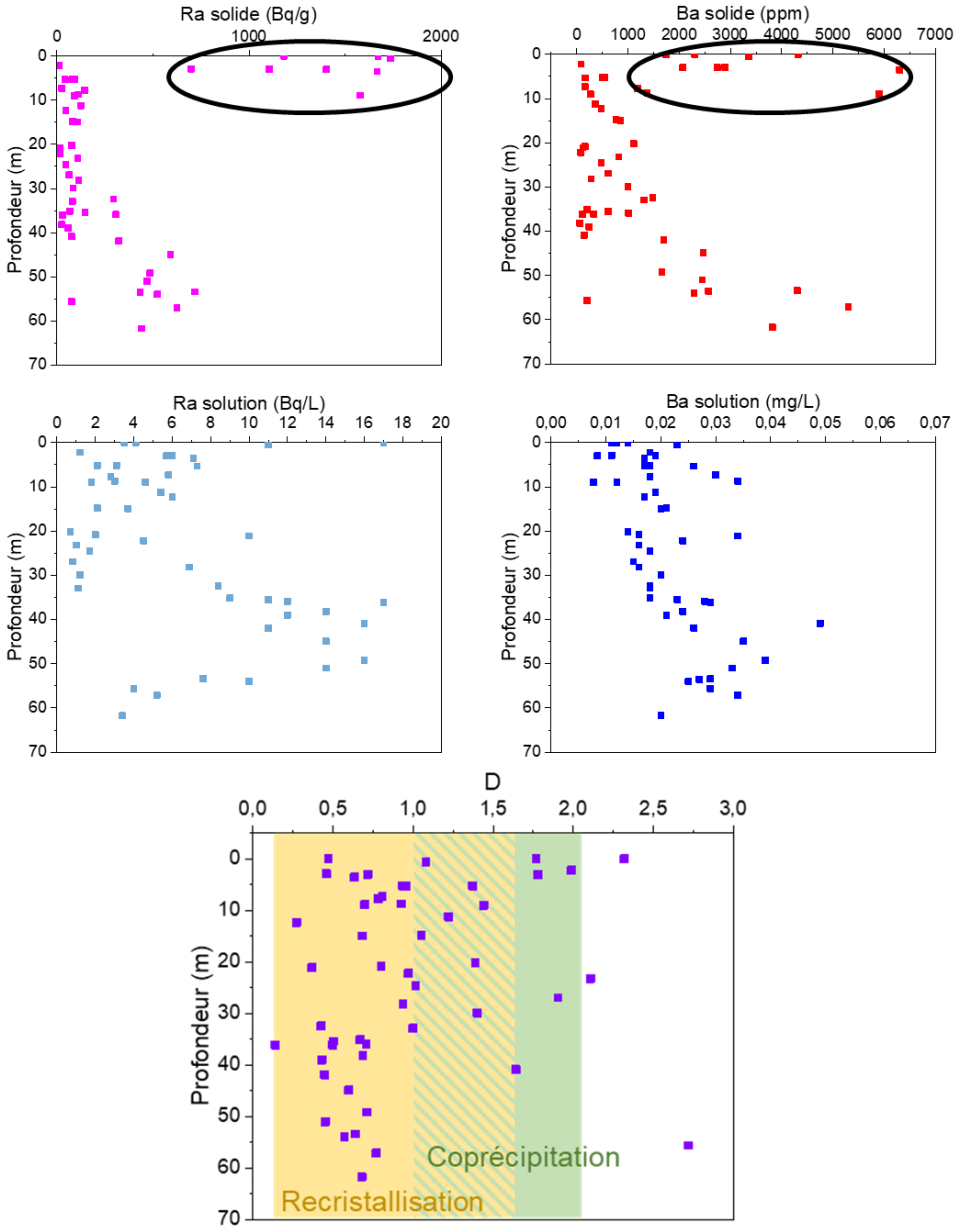


Figure 100 : *Evolution du coefficient de partage et des paramètres entrant dans son calcul. Sont entourés en noir les résidus de traitement issus du minerai de Cigar Lake, dont la teneur est plus importante que le minerai de JEB/Sue. La quantité du ^{226}Ra à contenir est plus élevée donc la quantité de $BaCl_2$ ajoutée dans l'usine plus importante pour ces résidus. Les gammes des coefficients de partage pour la coprécipitation et la recristallisation sont indiquées.*

L'évolution du coefficient de partage et de la concentration interstitielle en ^{226}Ra dans les résidus de traitement est schématisés en Figure 101. Le traitement de neutralisation des résidus provoque des conditions de forte sursaturation de la barytine dans une solution riche en ^{226}Ra : à la sortie de ce traitement, la coprécipitation de la solution solide (Ba,Ra)SO_4 jusqu'à l'équilibre de la barytine avec la solution est logiquement prédominante (D > 1 pour les résidus déposés récemment). La précipitation progressive de la barytine se poursuit entre l'usine et le TMF : la masse de barytine augmente, ce qui provoque une augmentation de la quantité de Ra dans le solide, à $\frac{X_{RaSO_4(s)}}{X_{BaSO_4}(s)}$ constant, et une diminution de (Ra^{2+}). En sortie d'usine la concentration moyenne en ^{226}Ra est de 10 Bq/L, elle est de 5 Bq/L dans les résidus récemment déposés. Une fois l'équilibre atteint, la précipitation cesse. La solution solide peut alors tendre vers un équilibre de recristallisation (D < 1) avec la solution interstitielle. Ce changement de mécanisme réactionnel intervient très rapidement puisque les résidus ne sont

entreposés que depuis 1999. A long terme, le ^{226}Ra des résidus de traitement sera donc piégé par la barytine *via* un équilibre de recristallisation. La compréhension de ce changement de valeurs de coefficient de partage lors de la diagénèse des résidus de traitement est primordiale pour la gestion long terme des résidus et leur stabilité car elle modifie la concentration en ^{226}Ra de la solution interstitielle.

En effet, d'après la définition du coefficient de partage, une diminution de la valeur de D à $X_{BaSO_{4\,(s)}}$ (il n'y a pas de précipitation ni de dissolution de la barytine, celle-ci étant à l'équilibre dans les résidus de traitement) et à (Ba^{2+}) fixes correspond à un re-dissolution d'une partie du ^{226}Ra dans la solution solide $X_{RaSO_{4(s)}}$ et donc d'une augmentation du (Ra^{2+}). Les concentrations à long terme du TMF seront donc plus élevées (de l'ordre de 10 Bq/L) que celle observées dans les résidus de traitement récemment déposés (de l'ordre de 5 Bq/L). Les concentrations observées dans les résidus de traitement le plus anciens demeureront stables dans le temps car l'équilibre de recristallisation de la solution solide (Ba,Ra)SO_4 est atteint.

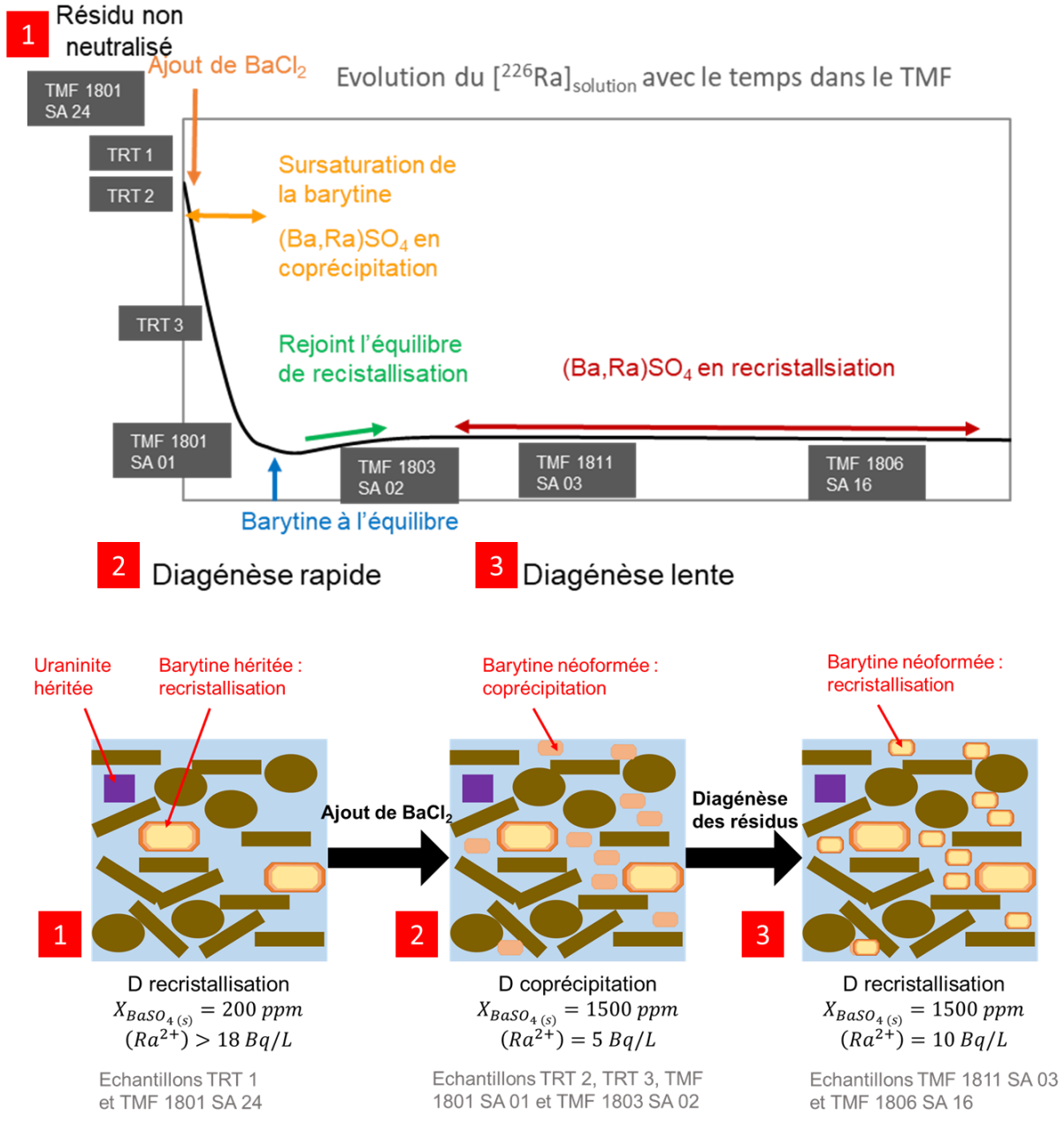


Figure 101 : *Evolution schématique de la concentration en ^{226}Ra en solution dans les résidus de traitement de McClean Lake avec le temps suivant l'évolution du coefficient de partage influencé par la diagénèse des résidus.*

La courbe schématique théorique de l'évolution de la concentration en ^{226}Ra en solution dans les résidus de la Figure 101 a pu être retrouvée dans des comparaison entre la concentration en ^{226}Ra en solution et une reconstruction de l'âge des résidus réalisée par Orano Canada en 2011 dont un exemple est montré en Figure 102. La même tendance de décroissance très rapide du ^{226}Ra jusqu'à une concentration en solution de 3 Bq/L est observée, puis une remontée progressive à partir de 700 jours vers une concentration de 8 Bq/L.

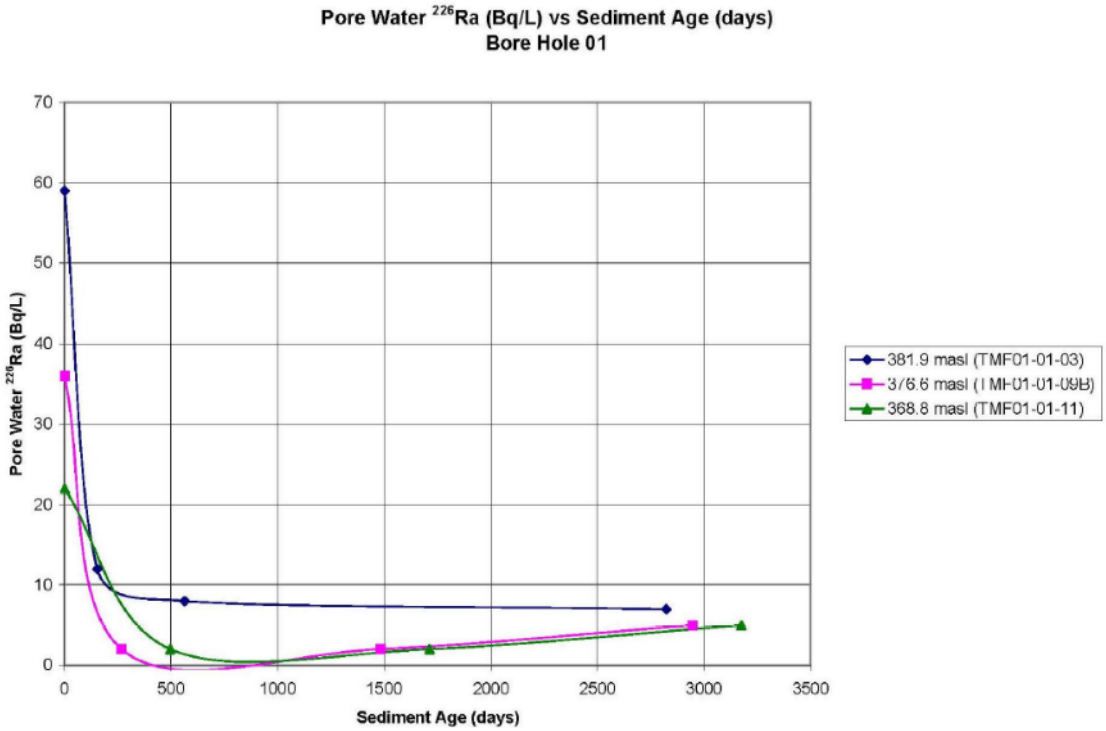


Figure 102 : *Activité en ^{226}Ra dans les eaux porales des résidus issus du forage TMF 0101 en fonction de l'âge du dépôt (Rowson, 2011).*

7.2.3.5 Implications des résultats de l'analyse globale des échantillons de résidus de traitement de McClean Lake pour la modélisation à long terme de l'empreinte environnementale

Ainsi qu'on l'a vu dans le chapitre 6 avec le cas des résidus de traitement du stockage de Bois Noirs Limouzat, la dilution est un moyen peu efficace de réduction de la concentration en ^{226}Ra dans les eaux porales des résidus de traitement : elle nécessite un brassage, des volumes importants et un éventuel traitement des eaux. En revanche, l'ajout de $BaCl_2$ utilisé à l'usine de McClean Lake permet à la fois de réduire l'activité du ^{226}Ra en solution mais également de bloquer le ^{226}Ra dans un minéral considéré comme stable dans le temps.

Le calcul du coefficient de partage de l'échantillon précédent le traitement de $BaCl_2$ permet de déterminer que :

- Les barytines héritées du minerai ne peuvent retenir qu'une faible fraction du ^{226}Ra total des échantillons de résidus de traitement (environ 30 %), l'ajout de $BaCl_2$ est donc indispensable pour fixer le ^{226}Ra dans la barytine pour des concentrations en ^{226}Ra correspondant aux objectifs environnementaux de l'usine ;
- Si aucun ajout de $BaCl_2$ n'est appliqué, le ^{226}Ra ne peut être en solution solide avec la barytine que pour une concentration de ^{226}Ra de 60 Bq/L, contre les 5 à 10 Bq/L observés.

Les résultats des analyses effectuées sur des échantillons de résidus de McClean Lake, en particulier les cartographies alpha et élémentaires, ont montré l'efficacité de cette rétention : plus de 70 % du ^{226}Ra des résidus de traitement est retenu dans la barytine quand l'ajout de $BaCl_2$ a eu lieu. Ces résultats ont été obtenus en employant une approche globale de l'analyse des données recueillies et n'aurait pas pu être obtenus en utilisant une approche par hot-spots.

Cette démonstration expérimentale est essentielle : elle permet de confirmer que le comportement du ^{226}Ra dans les résidus de traitement est contrôlé par la barytine et peut être modélisé en employant le coefficient de partage de la solution solide $(Ba,Ra)SO_4$.

En revanche, la « stabilité » de la barytine avec le temps est relative : elle subit la diagénèse des résidus de traitement au sein du TMF. En particulier, la solution solide $(Ba,Ra)SO_4$ coprécipitée à partir de l'ajout de $BaCl_2$ tend assez rapidement vers un équilibre de recristallisation. Cette variation d'équilibre correspond à une diminution du coefficient de partage D et donc une augmentation du ^{226}Ra en solution dans les résidus de traitement âgés.

La modélisation à long terme de l'impact environnemental des résidus de traitement stockés dans le TMF peut donc considérer que la majorité du ^{226}Ra dans les résidus est retenu sous la forme d'une solution solide de $(Ba,Ra)SO_4$, dont les échanges avec la solution interstitielle peuvent être modélisés à travers le coefficient de partage. La valeur de ce coefficient de partage considéré à long terme doit être celle d'un mécanisme de recristallisation, qui correspond à l'équilibre à long terme des résidus. Prendre une valeur de coefficient de partage de coprécipitation en se basant sur les mécanismes de rétention et les valeurs à l'équilibre des résidus de traitement en sortie d'usine et récemment déposés conduit à une sous-estimation de la concentration en ^{226}Ra dans la solution à long terme.

On peut ainsi mentionner le modèle de transport de masse du TMF de McClean Lake produit par le cabinet Golder en 2019 pour Orano Canada. L'élaboration du modèle et certains résultats sont décrits dans Golder Associates Ltd. (2019). Plusieurs points du développement de ce modèle montrent les apports possibles des résultats expérimentaux développés ci-dessus.

Deux limites principales du modèle de transport de masse actuel peuvent être soulevées concernant le ^{226}Ra.

Un premier point aborde la question de la prise en compte des mécanismes de rétention du ^{226}Ra. Les mécanismes en eux-mêmes ne sont pas considérés, seule la sorption au cours du transport des solutions est modélisée sous la forme d'un coefficient de partition. La non-prise en compte des mécanismes de rétention du terme source conduisent à l'obligation de considérer le terme source comme un apport constant et infini en une certaine quantité de ^{226}Ra. Cette approche omet ainsi la diminution à long terme du stock de ^{226}Ra par dilution et par décroissance radioactive, et donc une évolution dans la concentration du terme source. De plus, le choix de la concentration initiale du terme source n'est pas contrôlée par les mécanismes prépondérants de la rétention. La concentration initiale choisie est donc la moyenne des concentrations actuellement observées (environ 5 Bq/L). Or, les résultats expérimentaux développés ci-dessus ont montré que le mécanisme prépondérant de rétention du ^{226}Ra dans les résidus de traitement était la solution solide $(Ba,Ra)SO_4$, et qu'au bout de quelques années celle-ci tendant vers un équilibre de recristallisation qui impliquait une concentration en solution supérieure (environ 10 Bq/L). La concentration du terme source adoptée sous-estime donc la concentration porale en ^{226}Ra à moyen terme (suffisant pour que la solution solide soit à l'équilibre mais trop court pour que la décroissance radioactive du ^{226}Ra ait pu influencer son stock) des résidus. De plus, le coefficient de partition considéré pour représenter la sorption ne prend pas en compte l'existence des autres éléments dans le système. Ainsi que le soulignent (Ames *et al.*, 1983a), l'utilisation d'un simple coefficient d'isotherme de Freundlich n'est pas efficace dans la modélisation d'un système géochimique complexe en raison de la variabilité des paramètres pouvant influencer sur la sorption. Le

développement d'un nouveau modèle de transport réactif permet de considérer les effets de complexation, précipitation et compétition à la sorption entre les éléments.

Le second point à soulever est la prise en compte de la décroissance radioactive du ^{226}Ra. En effet, comme il a été souligné pour le premier point d'intérêt, le modèle actuel ne considère pas le stock « fixe » de ^{226}Ra dans le TMF mais ne représente qu'un terme source en solution. La décroissance radioactive n'est donc appliquée au ^{226}Ra que lors de son transport entre le TMF et Pat Lake et Fox Lake mais pas lors de son stockage. Or, c'est dans ce stockage qu'une plus grande partie du ^{226}Ra est stocké sur un temps long et se désintègre. Une des conclusions du modèle de transport de masse proposé par Golder est que la concentration en ^{226}Ra dans le lac de Fox Lake à 475 m du TMF atteint sa valeur maximale au bout de 15 000 ans. Or, au bout de 15 000 ans, le stock de ^{226}Ra ne correspond qu'à 0,15 % du stock de ^{226}Ra initial. La décroissance radioactive du ^{226}Ra au sien du tailings provoque une diminution de la concentration en ^{226}Ra du terme source par équilibre de la solution solide.

Une bonne représentation du terme source doit donc d'une part considérer les phases porteuses du ^{226}Ra au sein du TMF et d'autre part comprendre leur évolution au cours de la diagénèse rapide des résidus puis de la décroissance radioactive du ^{226}Ra.

Un nouveau modèle de transport réactif, en cours de développement, doit donc compléter le modèle actuel par :

- La prise en compte des mécanismes de rétention du ^{226}Ra et des éléments majeurs en solution pouvant interagir ou entrer en compétition avec celui-ci ;
- Le stock total disponible de ^{226}Ra dans les résidus de traitement et la concentration en ^{226}Ra qui est celle qui correspond à un équilibre de recristallisation de la solution solide $(Ba,Ra)SO_4$;
- La prise en compte de la décroissance radioactive du ^{226}Ra pendant son stockage dans le TMF.

Le modèle de transport réactif en question est construit avec le logiciel HYTEC version 2.18.00 prenant en compte la solubilité des minéraux, la complexation en solution, les phénomènes de sorption et la formation de solutions solides. La Figure 103 présente les résultats préliminaires de modélisation de transport du ^{226}Ra aqueux depuis les résidus stockés dans le TMF au bout de 20 ans. Les mécanismes de rétention par solution solide au sein du TMF et par sorption sur les minéraux argileux et les oxy-hydroxides de fer dans les faciès de l'encaissant gréseux ralentissent la propagation du ^{226}Ra comparé à un traceur non réactif.

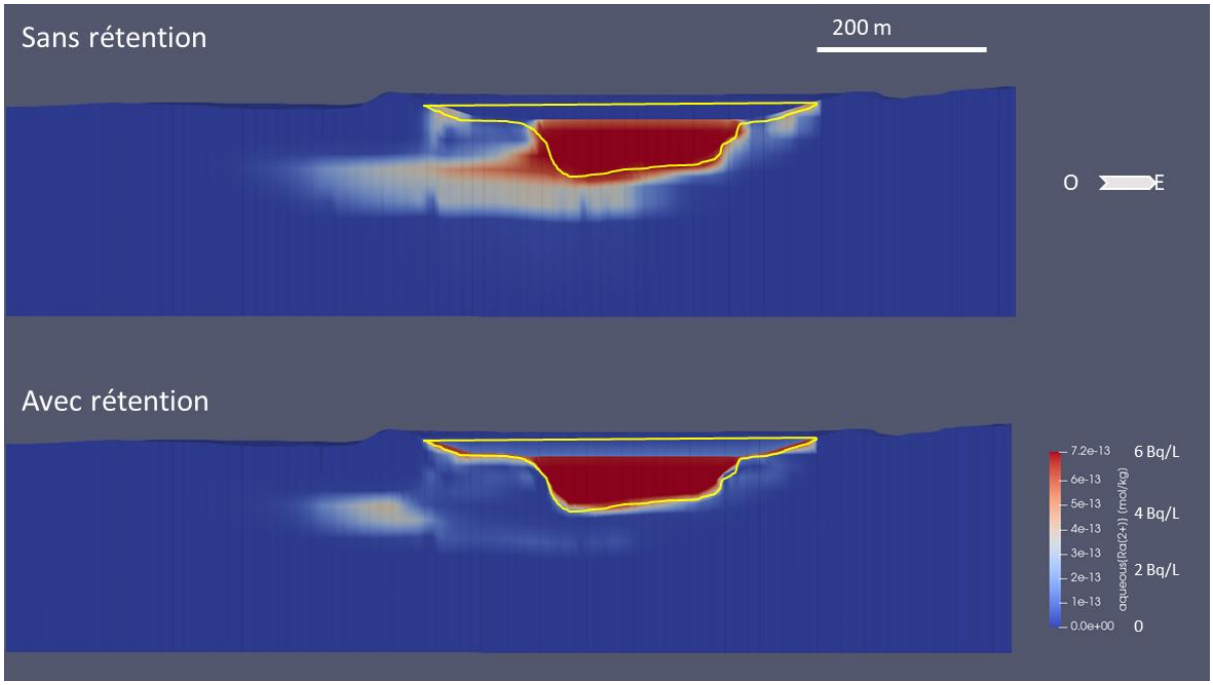


Figure 103 : *Coupe du modèle de transport réactif en 3D à l'échelle régionale du TMF de McClean Lake. Transport du $^{226}Ra_{(aq)}$ au bout de 20 ans en prenant en compte ou pas les phénomènes de rétention.*

<u>Bilan de cette partie</u>

- ➔ L'approche expérimentale adoptée a permis de déterminer la rétention du ^{226}Ra malgré la finesse des phases néoformées porteuses de ^{226}Ra.
- ➔ Ces résultats ne peuvent pas être obtenus par des corrélations élémentaires ou minéralogiques, ni par une approche par hot-spots des données.
- ➔ L'analyse globale des cartographies α et des cartographies élémentaires EDS des échantillons de résidus de traitement miniers a permis de confirmer que la barytine contrôlait la rétention du ^{226}Ra à plus de 70% avec traitement au $BaCl_2$ et à plus de 30% sans traitement au $BaCl_2$.
- ➔ Le traitement au $BaCl_2$ permet de réduire drastiquement la concentration en ^{226}Ra en solution d'environ 60 Bq/L à 10 Bq/L
- ➔ Les concentrations en ^{226}Ra en solution sont contrôlées par le coefficient de partage de coprécipitation de la barytine qui évolue en quelques années vers un coefficient de recristallisation.
- ➔ Ces résultats permettront de corriger et de compléter les modélisations déjà existantes du transfert d'éléments depuis le TMF.

Chapitre 8 **Conclusions et perspectives**

Le ^{226}Ra est un radionucléide d'intérêt présentant des risques environnementaux et sanitaires pour de nombreuses industries productrices de matériaux NORMs, dont l'industrie extractive, l'industrie chimique, le traitement des eaux…. Afin de contrôler les risques environnementaux, la connaissance des mécanismes de contrôle et de rétention du ^{226}Ra dans le milieu naturel est essentielle. Ce suivi est rendu particulièrement difficile en raison des concentrations extrêmement faibles du ^{226}Ra dans l'environnement (de l'ordre du ppt), ce qui le classe dans la catégorie des éléments ultra-traces. Le suivi du ^{226}Ra a par ailleurs des applications en géosciences, par exemple pour la datation de matériaux géologiques.

Non-applicabilité des lixiviations séquentielles au suivi du ^{226}Ra

Bien que couramment utilisées dans les études environnementales pour le suivi des éléments traces, les modélisations thermodynamiques montrent que les lixiviations séquentielles ne peuvent pas être utilisées pour le suivi de la rétention du ^{226}Ra dans les échantillons environnementaux. Cette limitation est principalement liée au caractère ultra-trace du ^{226}Ra, mais aussi à des limites intrinsèques aux lixiviations séquentielles comme la redistribution de l'élément trace et la non-sélectivité des réactifs.

La modélisation thermodynamique a reproduit des résultats expérimentaux concernant le ^{226}Ra, mais les conclusions qu'elle apporte au sujet des limites d'utilisation des lixiviations séquentielles peuvent être extrapolées à d'autres éléments ultra-traces.

Cette étude a été le déclencheur pour la recherche d'une technique adaptée à la détection du ^{226}Ra dans les échantillons solides. Le développement d'une mesure d'observation directe des phases porteuses de ^{226}Ra, en particulier n'impliquant pas de modification chimique de l'échantillon, s'est avéré nécessaire.

Développement d'une nouvelle méthodologie pour le suivi de ^{226}Ra

La nouvelle méthodologie développée s'appuie sur la technique de l'autoradiographie alpha couplée à des cartographies chimiques élémentaires. En effet, le ^{226}Ra est un émetteur alpha, cette propriété étant mise à profit pour sa détection.

Dans un premier temps, l'autoradiographie alpha a été testée sur des minéraux purs sélectionnés parmi les phases impliquées dans la rétention du ^{226}Ra dans les environnements naturels. Les minéraux testés sont de taille variable : un lien direct entre la morphologie du minéral et l'activité en ^{226}Ra a pu aisément être établi pour des minéraux de dimensions >100 µm mais n'est pas direct pour des minéraux de dimensions inférieures de par la limite de résolution de l'autoradiographie numérique des particules alpha (>30 µm).

Néanmoins, pour ces minéraux purs il a été possible de remonter à une quantification de l'activité en ^{226}Ra par unité de volume. Dans le cas de minéraux >100 µm, nous avons pu

distinguer le mécanisme de rétention, dont les mécanismes de coprécipitation et de recristallisation dans le cas d'une rétention par formation d'une solution solide, grâce à la visualisation de la distribution de la radioactivité.

La question de l'échelle des phases porteuses et de l'observation de la rétention est ainsi primordiale. En effet la technique d'autoradiographie alpha utilisée ne donne des informations qu'à une échelle intermédiaire (de la centaine de µm à pluri-centimétrique). Des données sur le lien entre l'incorporation du ^{226}Ra et la morphologie fine d'un seul minéral (donc à l'échelle de quelques µm) ne peuvent être apportées que par des techniques à la résolution beaucoup plus fine. Par la suite, la microsonde ionique ou l'ICP-MS couplé à l'ablation laser (LA-ICP-MS) pourront par exemple être utilisées. Néanmoins, ces techniques peuvent mesurer le ^{226}Ra à très petite échelle mais ne peuvent pas donner des informations sur l'échantillon en général : la zone étudiée est extrêmement restreinte (quelques µm, par exemple 6-8 µm pour le faisceau de la microsonde ionique). La sélection préalable de la zone étudiée peut conduire à se concentrer sur les « pépites » d'activité, alors qu'il a été montré dans cette étude que celles-ci ne correspondaient pas nécessairement aux phases porteuses contrôlant la rétention du ^{226}Ra au sein d'un échantillon. Cependant, ces techniques pourront être employées pour effectuer des vérifications d'hypothèses qui ont été émises suite à l'étude à plus grande échelle par autoradiographie alpha. La LA-ICP-MS peut permettre de vérifier l'existence de minéraux porteurs de ^{226}Ra en profondeur dans l'échantillon afin de préciser le changement d'échelle de profondeur entre autoradiographie alpha (observation des activités jusqu'à 30 µm de profondeur) et les mesures par MEB/EDS (observation du 1 µm^3 en surface). La microsonde ionique pourra être utilisée pour tracer des profils de diffusion du ^{226}Ra au pourtour d'un minéral afin de préciser le mécanisme d'incorporation du ^{226}Ra. Des essais sont en cours dans ce sens dans le cadre de la thèse de Marine REYMOND entre l'Université de Poitiers, Orano et le CRPG de Nancy.

Afin de pouvoir être appliquée aux NORMs et en particulier aux résidus miniers d'U, la méthodologie développée ici doit être applicable à des assemblages minéralogiques fins porteurs de plusieurs émetteurs alpha issus des chaines de décroissance naturelles. Elle a donc été testée sur un assemblage minéralogique synthétique de minéraux impliqués dans la rétention du ^{226}Ra dans les milieux naturels. La diversité minéralogique et la finesse granulométrique de l'assemblage contraint de coupler les données de cartographies alpha avec des cartographies élémentaires acquises par MEB/EDS afin de discriminer les minéraux. Le traitement d'un matériau fin composé de plusieurs phases porteuses de ^{226}Ra a conduit à adopter une stratégie d'analyse globale des données, c'est-à-dire de l'ensemble du signal acquis sur une surface étendue de l'échantillon. La logique par « hot-spots » appliquée par Angileri *et al.* (2020) ne permet pas d'établir de lien entre l'activité et la minéralogie.

Les résultats obtenus ont été comparés avec l'activité de chaque minéral mesuré de façon indépendante par spectrométrie gamma et valident l'application de la méthodologie de couplage des cartographies élémentaires et alpha à un tel assemblage minéralogique fin. Il a été possible de remonter à une quantification de l'activité massique en ^{226}Ra de chaque minéral.

Les contraintes expérimentales de ce développement peuvent être comparées à celles des lixiviations séquentielles. Le schéma expérimental selon les objectifs voulus est présenté en Figure 104. Il nécessite en effet peu de caractérisation initiales (sont nécessaires une mesure de spectrométrie gamma et une étude minéralogique, éventuellement une analyse de la granulométrie de l'échantillon). Les analyses sont peu couteuses en temps de manipulation : les acquisitions par autoradiographie alpha et MEB/EDS en « stitching multiscan » afin de couvrir une surface étendue demandent de quelques heures à deux à trois jours (selon l'activité de l'échantillon pour la cartographie alpha et selon la surface d'analyse voulue pour le MEB/EDS), sachant que les analyses sont automatisées après une phase d'initialisation par l'opérateur. Les résultats sont fiables pour un élément ultra-trace car les techniques employées ne modifient pas la chimie de l'échantillon. Les extractions séquentielles, en tant que méthode d'observation indirecte, nécessitent de nombreuses analyses annexes (mesures de chimie des solutions, chimie du solide des lixiviats…) et sont en elles-mêmes

chronophages : elles consistent en plusieurs étapes de réaction de quelques heures et donc plusieurs jours de manipulation. Elles modifient drastiquement la chimie de l'échantillon étudié, ce qui constitue une source des nombreux artefacts d'interprétation possibles qui ont été rappelés et démontrés. Une étude technico-économique sera menée afin de préciser le gain financier de cette nouvelle méthodologie.

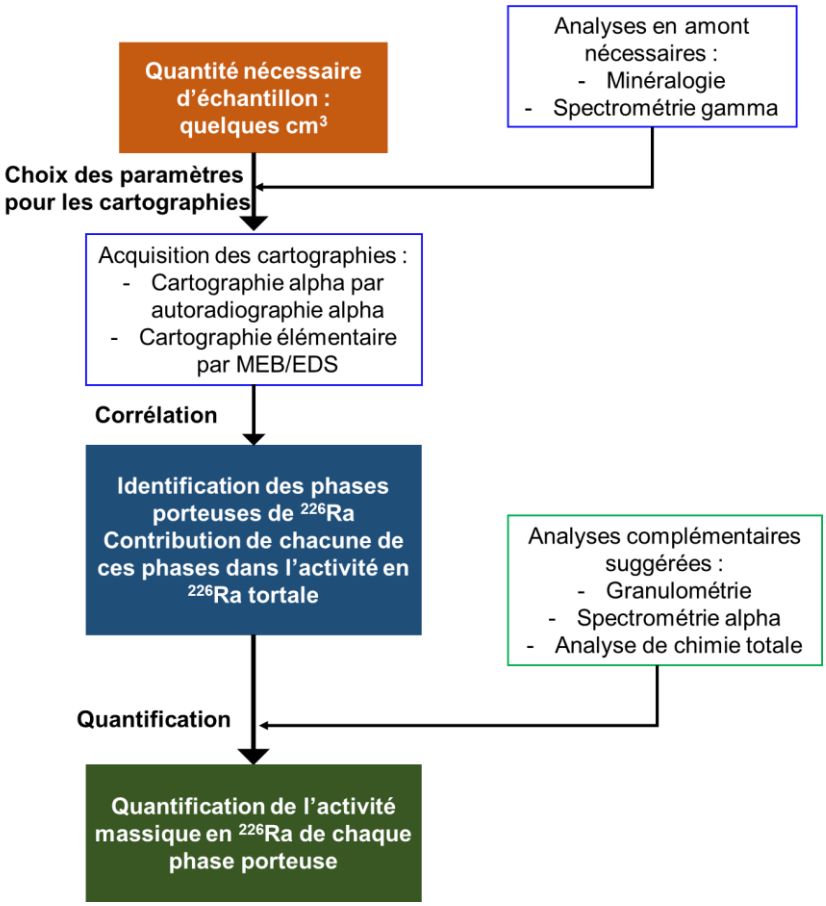


Figure 104 : *Schéma décrivant les analyses nécessaires et les résultats pouvant être atteints par la méthodologie développée dans cette étude.*

Application à des échantillons naturels de résidus de traitement

L'efficacité du couplage des cartographies élémentaires et alpha ayant été démontrée pour un assemblage minéralogique fin, il a pu être appliqué à des échantillons environnementaux complexes. Les échantillons étudiés sont des résidus de traitement de mines d'uranium, les résidus de traitement concentrant l'essentiel de la radioactivité en contexte après-mine et composant une source importante de NORMs.

Deux types de résidus de traitement ont été étudiés :

(i) des résidus de traitement issus d'un minerai en contexte granitique et dont l'activité est modérée (de l'ordre de 50 à 100 Bq/g), ayant subi un protocole de neutralisation du pH mais non spécifique pour le ^{226}Ra. Ces résidus appartiennent au contexte post-minier et sont stockés dans des sites ayant adopté des stratégies de couverture différentes.

(ii) des résidus de traitement issus d'un minerai de type discordance dans un encaissant sédimentaire et dont l'activité est élevée (de 100 à 3000 Bq/g), ayant subi un protocole de neutralisation visant spécifiquement l'immobilisation du ^{226}Ra. Ces résidus sont issus d'un site minier encore en activité, ils sont donc actuellement stockés selon des modalités qui peuvent évoluer.

Malgré la variété de ces paramètres, les résultats obtenus sont significatifs et montrent que la barytine est la principale phase porteuse de ^{226}Ra pour tous les échantillons de résidus de traitement. La variété des échantillons étudiés au cours de cette thèse est représentée en Figure 105. Les différentes applications de la méthodologie développée ont permis de démontrer sa fiabilité, et ce pour des échantillons très variés en termes de granulométrie, de minéralogie, d'activité et d'environnement de formation.

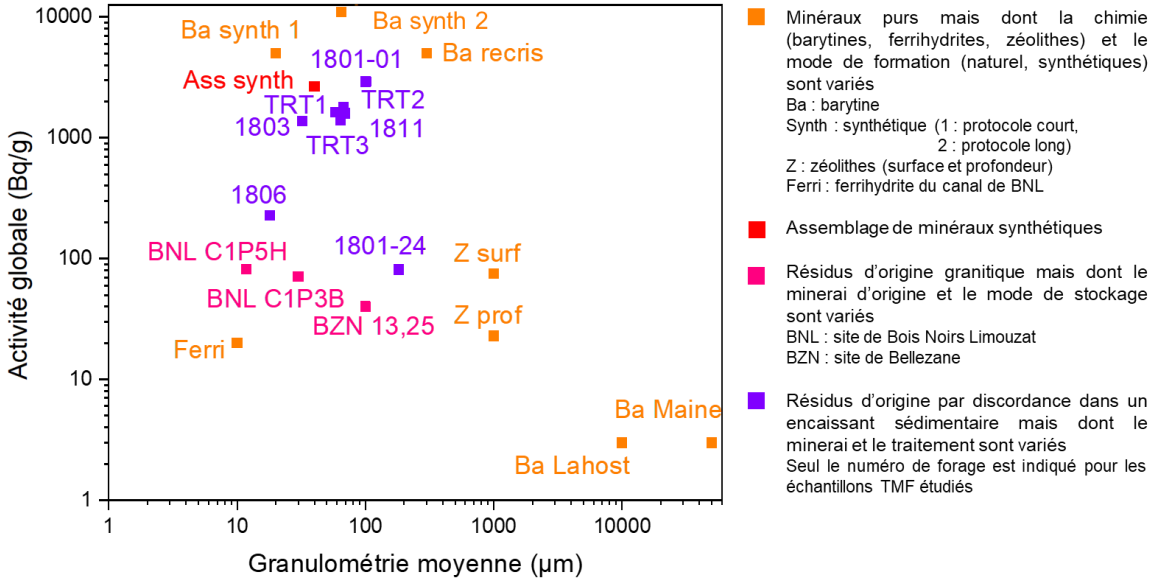


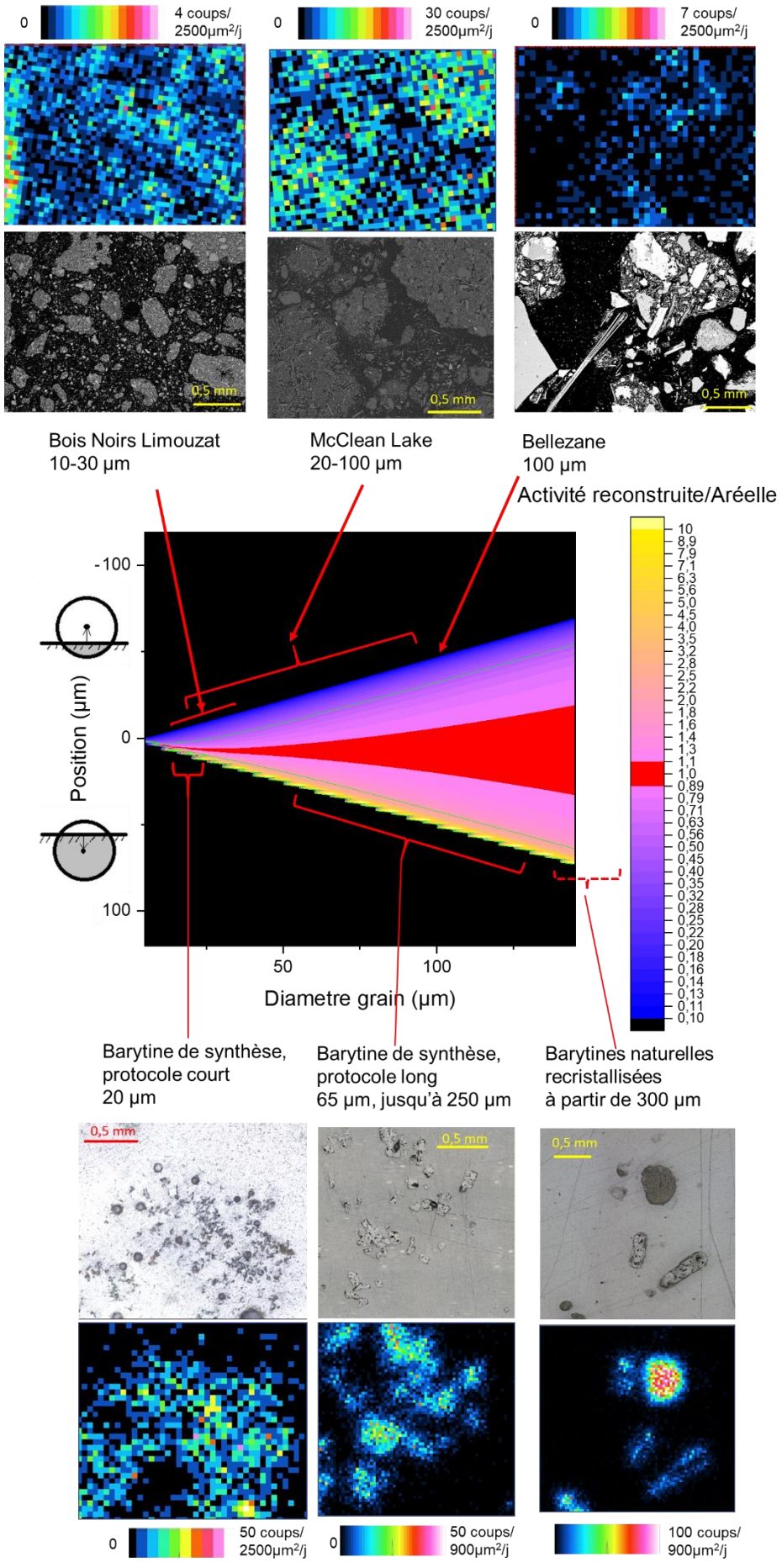
Figure 105 : *Représentation de la variété des échantillons étudiés en fonction de leur granulométrie, de leur activité massique globale et de leur origine.*

Considérations sur l'utilisation du couplage des cartographies alpha et élémentaires

La minéralogie extrêmement complexe de ces résidus de traitement n'a été envisagée que par l'intermédiaire de cartographies élémentaires d'un faible nombre d'éléments marqueurs des minéraux identifiés dans la rétention du ^{226}Ra. Malgré une analyse minéralogique préalable, il serait envisageable de traiter les données acquises par MEB/EDS par des logiciels d'identification minéralogique comme le logiciel QEMSCAN©. Ce traitement permettrait de prendre en compte de façon plus précise la minéralogie des échantillons, par exemple la diversité des minéraux argileux. Le temps de traitement des données serait en revanche allongé car le couplage de cette identification est plus difficilement automatisable.

L'étude des résidus de traitement a apporté une lumière supplémentaire sur l'importance du développement d'une approche globale, qui s'avère être un développement méthodologique essentiel pour l'étude de matériaux fins. En effet, ainsi que l'illustre la Figure 106, dans le cas d'une approche par hots-spots des données, la probabilité de pouvoir remonter à une activité massique fiable d'un minéral diminue fortement avec la granulométrie.

Figure 106 *(page suivante)* ***:*** *Pour une sphère unique, variation du rapport $A_{mass_calculée}/A_{mass}$ en fonction de la position et du diamètre de la sphère considérée. La position est définie comme la distance entre le centre de la sphère et l'interface échantillon/détecteur. Les zones en noir correspondent aux zones où la sphère n'intersecte pas l'interface échantillon/détecteur. En rouge, la zone où $A_{mass_calculée}/A_{mass} = 1 \pm 10\%$, les traits verts délimitent la zone où $0,5 < A_{mass_calculée}/A_{mass} < 2$. Les barytines et les échantillons de résidus de traitement utilisés dans cette étude sont repérés en fonction de leur granulométrie moyenne sur ce graphe. Une image optique et la cartographie alpha correspondant est proposée pour chaque échantillon.*


0
4 coups/ 2500µm²/j
0
30 coups/ 2500µm²/j
0
7 coups/ 2500µm²/j
0,5 mm
0,5 mm
0,5 mm
Bois Noirs Limouzat
10-30 µm
McClean Lake
20-100 µm
Bellezane
100 µm
Activité reconstruite/Aréelle
-100
0
100
Position (µm)
50
100
Diametre grain (µm)
10
8,9
7,9
7,1
6,3
5,6
5,0
4,5
4,0
3,5
3,2
2,8
2,5
2,2
2,0
1,8
1,6
1,4
1,3
1,1
1,0
0,89
0,79
0,71
0,63
0,56
0,50
0,45
0,40
0,35
0,32
0,28
0,25
0,22
0,20
0,18
0,16
0,14
0,13
0,11
0,10
Barytine de synthèse, protocole court
20 µm
Barytine de synthèse, protocole long
65 µm, jusqu'à 250 µm
Barytines naturelles recristallisées
à partir de 300 µm
0,5 mm
0,5 mm
0,5 mm
0
50 coups/ 2500µm²/j
0
50 coups/ 900µm²/j
100 coups/ 900µm²/j

Néanmoins, la granulométrie moyenne d'un échantillon n'est pas le seul paramètre jouant sur l'applicabilité d'une analyse par hot-spots. L'étude des différents résidus de traitement a ainsi permis de montrer l'influence de l'histoire de formation des échantillons, en particulier celle du traitement spécifique du ^{226}Ra pour les résidus de traitement. La Figure 107 représente l'applicabilité de l'analyse par hot-spots pour les échantillons étudiés : le lien avec la granulométrie est clair pour les échantillons non neutralisés au $BaCl_2$, mais aucun hot-spot d'activité alpha n'a pu être repéré pour les échantillons neutralisés au $BaCl_2$, quelle que soit leur granulométrie. Le traitement au $BaCl_2$ créé un excès de phases porteuses néoformées, des barytines, de granulométrie bien plus fine que la granulométrie moyenne de l'échantillon. L'activité est répartie en majorité sur ces micro-minéraux dispersés dans l'échantillon et est impossible à étudier par hot-spots. L'approche globale permet d'obtenir une quantification à l'échelle de l'échantillon et d'identifier toutes les phases porteuses au-delà de celles qui présentent la plus grande activité alpha volumétrique.

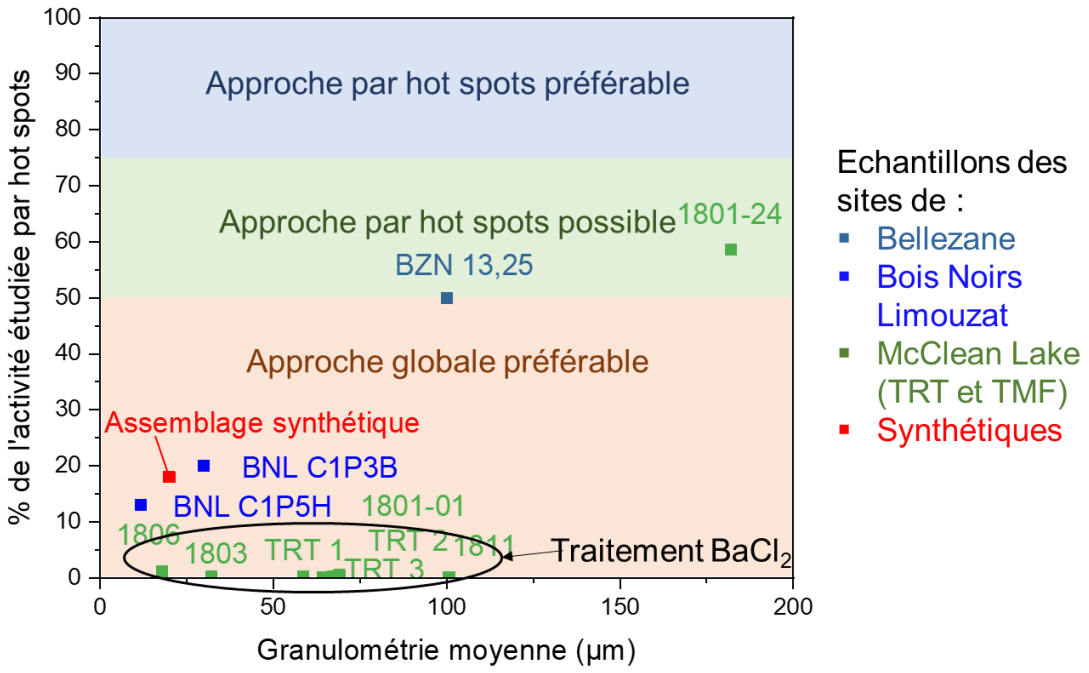


Figure 107 : *Pourcentage de l'activité pouvant être étudiée par une approche par hot-spots en fonction de la granulométrie des échantillons d'assemblages pluri-minéraux synthétiques ou naturels présentés dans cette étude.*

L'analyse globale employée reste néanmoins approximative en ce qui concerne le calcul de la contribution du ^{226}Ra à l'activité alpha mesurée sur l'échantillon. En effet, ce calcul se fait par la mesure du ^{226}Ra sur l'échantillon global par spectrométrie alpha et est appliqué ensuite à tous les pixels des cartographies alpha. Cela diminue l'influence des phases porteuses de ^{226}Ra exclusivement (comme la barytine) et surestime l'importance des phases porteuses de plusieurs radionucléides ou de radionucléides émetteurs alpha autres que le ^{226}Ra tels que les phosphates d'U, les oxy-hydroxydes de fer et les minéraux primaires d'U.

Des pistes sont possibles pour améliorer ce calcul. Une première option consisterait à utiliser dans un premier temps les cartographies élémentaires pour associer à chaque pixel de cartographie alpha un facteur de contribution du ^{226}Ra qui sera dépendant de la minéralogie. Ce facteur est par exemple de 25% quand il s'agit de barytine (porteuse de ^{226}Ra, celui-ci étant considéré à l'équilibre avec ses descendants) et de 12,5% pour les minéraux primaires d'^{238}U à l'équilibre séculaire. Une deuxième solution consisterait à exploiter les données de temps d'arrivée des particules alpha qui sont enregistrés par l'autoradiographie alpha numérique. La recherche de coïncidences spatiales des émissions alpha et l'étude des

temps d'arrivée permettraient de remonter à la chaine de décroissance. Cette approche fait l'objet d'un développement en cours entre l'Université de Poitiers, Ai4R et Orano Mining. Enfin, l'optimisation de l'autoradiographie alpha permettrait de configurer l'appareil comme spectromètre alpha à l'échelle de pixels d'une centaine de µm, ce qui permettrait de calculer la contribution exacte du ^{226}Ra dans l'activité alpha sur ces pixels. Cette application est également en cours de développement dans le cadre de la thèse de Hugo LEFEUVRE entre l'Université de Poitiers et les sociétés Ai4R, ERM et Orano.

Le calcul de la contribution du ^{226}Ra peut affecter le rapport qui a été trouvé entre l'activité totale calculée par échantillon en utilisant les activités massiques déterminées pour chaque minéral et la mesure par spectrométrie γ. Ainsi que l'illustre la Figure 108, ce rapport est inversement corrélé à la quantité de ^{226}Ra identifiée sur les minéraux primaires d'U. Or, ces minéraux sont généralement très fins donc fortement affectés par les filtres appliqués aux cartographies élémentaires. Une meilleure quantification de la contribution du ^{226}Ra sur ces minéraux et une meilleure estimation de la quantité de ces phases sur les cartographies élémentaires permettraient d'améliorer la quantification alpha totale calculée.

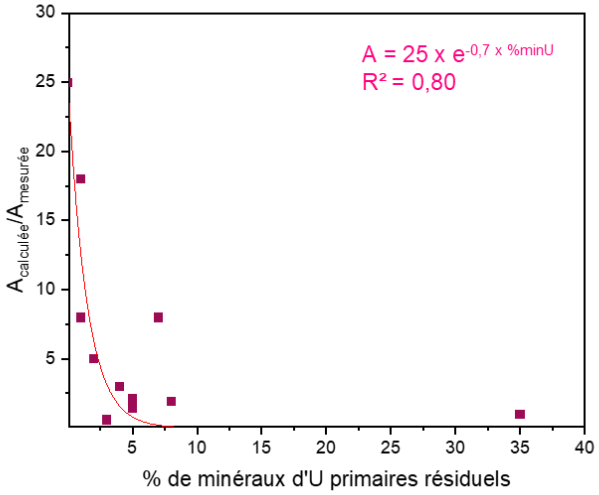


Figure 108 : *Rapport de l'activité totale calculée par échantillon en utilisant les activités massiques déterminées pour chaque minéral et la mesure par spectrométrie γ en fonction du % de minéraux d'U ayant résisté au traitement.*

Conclusions sur les phases porteuses de ^{226}Ra dans les résidus de traitement minier et implications

Malgré cet effet, au détriment en particulier de la barytine, l'étude par cartographies alpha et élémentaires des échantillons de résidus de traitement a montré l'importance de la barytine comme phase contrôlant la rétention du ^{226}Ra dans tous ces environnements. La Figure 109 rappelle que c'est le cas avec ou sans traitement au $BaCl_2$. Dans le cas de résidus de forte activité, ces résultats ont également permis de quantifier le gain en rétention du ^{226}Ra apporté par le traitement de neutralisation.

Les activités reconstituées pour les barytines des résidus de sites miniers vont de 2 x 10^5 Bq/g à 5 x 10^6 Bq/g de ^{226}Ra.

Ce résultat sur la barytine est majeur : le mécanisme de formation de la solution solide $(Ba,Ra)SO_4$ va alors contrôler les échanges avec les solutions porales. La solution solide avec la barytine est un mécanisme de rétention très fort : le ^{226}Ra des résidus de traitement est immobilisé sous forme solide et il est peu influencé par l'environnement *via* par exemple des phénomènes de dilution. Il a été montré que sur les sites de stockages de résidus de traitement, la décroissance du stock de ^{226}Ra était principalement contrôlée par la décroissance radioactive.

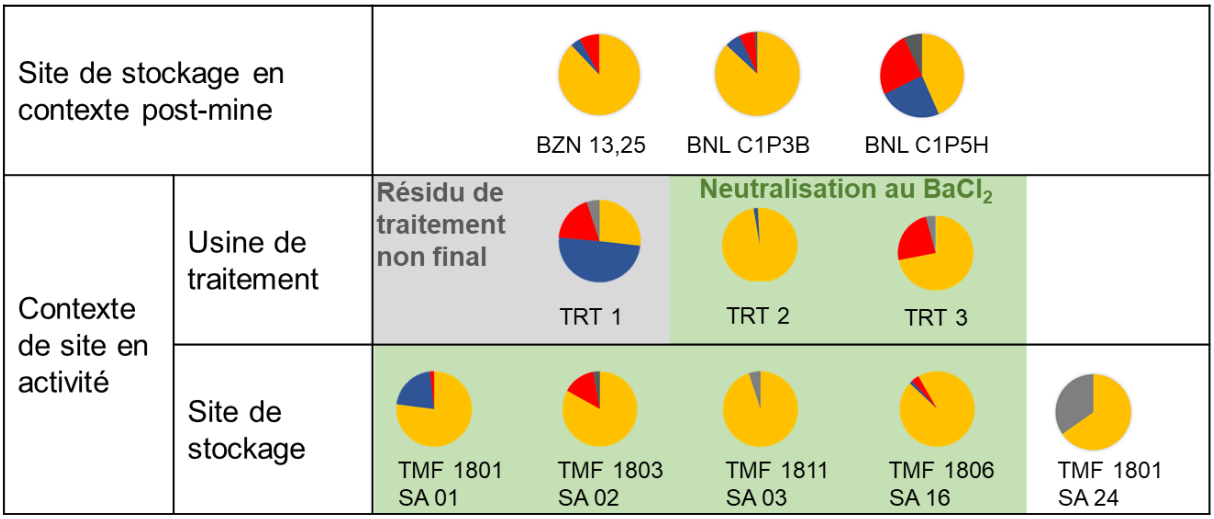


Figure 109 : *Répartition des phases porteuses du ^{226}Ra dans les échantillons de résidus miniers étudiés en fonction du contexte de stockage et du protocole de neutralisation subi. Contribution de la **barytine**, des **minéraux argileux**, des **oxy-hydroxydes de fer** et des **minéraux hérités d'U**.*

L'influence du Sr sur la rétention du Ra par les barytines dans les systèmes étudiés est encore à prendre en compte. Les données sur le Sr ne sont pas disponibles pour Bois Noirs Limouzat. Pour les sites de stockage de Bellezane et de McClean Lake, les concentrations en Sr mesurées dans les solutions interstitielles des résidus sont à l'équilibre avec une solution solide $(Ba,Sr)SO_4$ contenant respectivement 0,6% et 0,8% de Sr (modélisation PHREEQC, Heberling *et al.* (2017) pour le coefficient de partage de la solution solide $(Ba,Sr)SO_4$. D'après Vinograd *et al.* (2013) de telles concentrations en Sr dans la solution solide de barytine peuvent conduire à une modification du coefficient de partage d'un facteur 5 et 8 respectivement. La prise en compte de cet effet n'a pas été nécessaire pour reproduire fidèlement les concentrations en Ra dans le solide et dans les solutions interstitielles pour les sites de stockages de résidus étudiés.

Les résultats expérimentaux obtenus permettent de définir et de confirmer l'état d'équilibre initial pour les modélisations thermodynamiques des sites de stockage des résidus de traitement soit en mode statique soit en transport réactif. Un modèle de transport réactif prenant en compte les nouvelles données concernant le ^{226}Ra est en cours de développement pour le site de stockage de McClean Lake dans le cadre de cette étude. Il présente de nombreux avantages par rapport aux modèles précédents. Par rapport à un modèle de thermodynamique seul, la prise en compte du transport du ^{226}Ra permet de déterminer sa zone d'influence et de considérer l'évolution des phases porteuses selon le faciès traversé. Par rapport à un modèle de transport seul, l'interaction entre éléments et minéraux en particulier la prise en compte des mécanismes de rétention du ^{226}Ra et de leur sensibilité permet de mieux représenter les zones d'influence. La prise en compte de l'évolution du stock de ^{226}Ra augmente la fiabilité des résultats de modélisation

L'intégration dans des modélisations des données acquises et traitées illustre l'apport principal de ce travail : ces données permettent désormais d'apporter une confirmation expérimentale des phases porteuses du ^{226}Ra et donc d'accorder une plus grande confiance en des modélisations qui auparavant étaient construites sur des hypothèses très fortes, faute de données.

Cette confiance en la détermination des phases porteuses de ^{226}Ra conduit à une amélioration des vérifications et de la confiance en les nouveaux développements de modélisation (insertion de modules pour les solutions solides, la décroissance radioactive…) et permet d'améliorer la qualité des prédictions par modélisation. La confirmation expérimentale peut également améliorer les relations entre les parties prenantes impliquées dans les questions

de sûreté autour du ^{226}Ra, par exemple par un site minier d'U, en augmentant la confiance dans les résultats de modélisation.

Etude d'autres environnements

L'étude du suivi du ^{226}Ra dans les résidus miniers a nécessité un développement méthodologique qui peut être applicable à différents types de matériaux géologiques. Il a été testé sur des minéraux uniques et sur des assemblages pluri-minéraux. Il pourrait également être applicable à différents radionucléides : la propriété exploitée du ^{226}Ra est son émission alpha. L'étude d'autres émetteurs alpha, comme par exemple le ^{230}Th est également faisable. Le développement méthodologique proposé est ainsi généralisable à tout type de NORM contenant des émetteurs alpha. Son utilisation est néanmoins optimale pour des échantillons contenant un nombre limité de radionucléides émetteurs alpha ayant des comportements chimiques différents, le radionucléide visé devant être l'émetteur alpha principal de l'échantillon.

La stratégie expérimentale pourrait être applicable à des échantillons miniers autres que des résidus de traitement, par exemple pour l'investigation de la formation des minerais formés en contexte roll-front mais appauvris en U et présentant un fort déséquilibre U/^{226}Ra : le mécanisme de formation des gisements peut être étudié en suivant la rétention de tous les émetteurs alpha. Des échantillons issus de contexte non miniers sont également envisageables : une application aux zéolithes utilisées pour le traitement des eaux a été présentée mais pourrait être étendue à toutes les boues de traitement ou à des terrains contaminés par des radionucléides émetteurs alpha.

La méthodologie de suivi des radionucléides développée ici par cartographies élémentaires et d'activité n'est pas applicable dans des domaines d'études nécessitant des données sur la morphologie fine des phases ou dont les objets ne présentent pas de variation claire de chimie comme c'est souvent le cas dans le milieu nucléaire médical. Néanmoins, les améliorations dans la compréhension des cartographies alpha et de leur traitement peuvent avoir des applications dans le suivi des émetteurs alpha en médecine nucléaire. Les cartographies de l'activité alpha et du ^{226}Ra pourraient également être d'intérêt pour la visualisation de la bioaccumulation des émetteurs alpha (Carvalho, 2018 ; Strumińska-Parulska and Falandysz, 2020), comme il a été mentionné pour les coraux (Andrews *et al.*, 2005 ; Sabatier *et al.*, 2012 ; Schmidt and Cochran, 2010).

Bilan graphique de l'étude

La Figure 110 fait le point des échantillons étudiés dans cette étude et des résultats en termes de phases porteuses de ^{226}Ra. Elle illustre la diversité des morphologies et des chimies observées, mais également la prédominance de la barytine dans la rétention du ^{226}Ra lorsqu'elle est présente dans un assemblage minéralogique.

***Figure 110** (page suivante) **:** Représentation de la variété des échantillons étudiés en fonction de leur granulométrie, de leur activité massique et de leur origine. A chaque échantillon est associé une cartographie alpha et la répartition du ^{226}Ra sur les phases porteuses.*

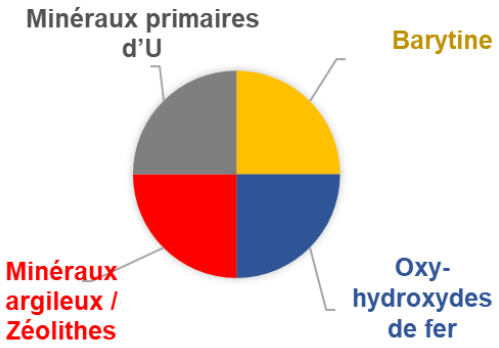
- Minéraux purs mais dont la chimie (barytines, ferrihydrites, zéolithes) et le mode de formation (naturel, synthétiques) sont variés
  Ba : barytine
  Synth : synthétique (1 : protocole court, 2 : protocole long)
  Z : zéolithes (surface et profondeur)
  Ferri : ferrihydrite du canal de BNL

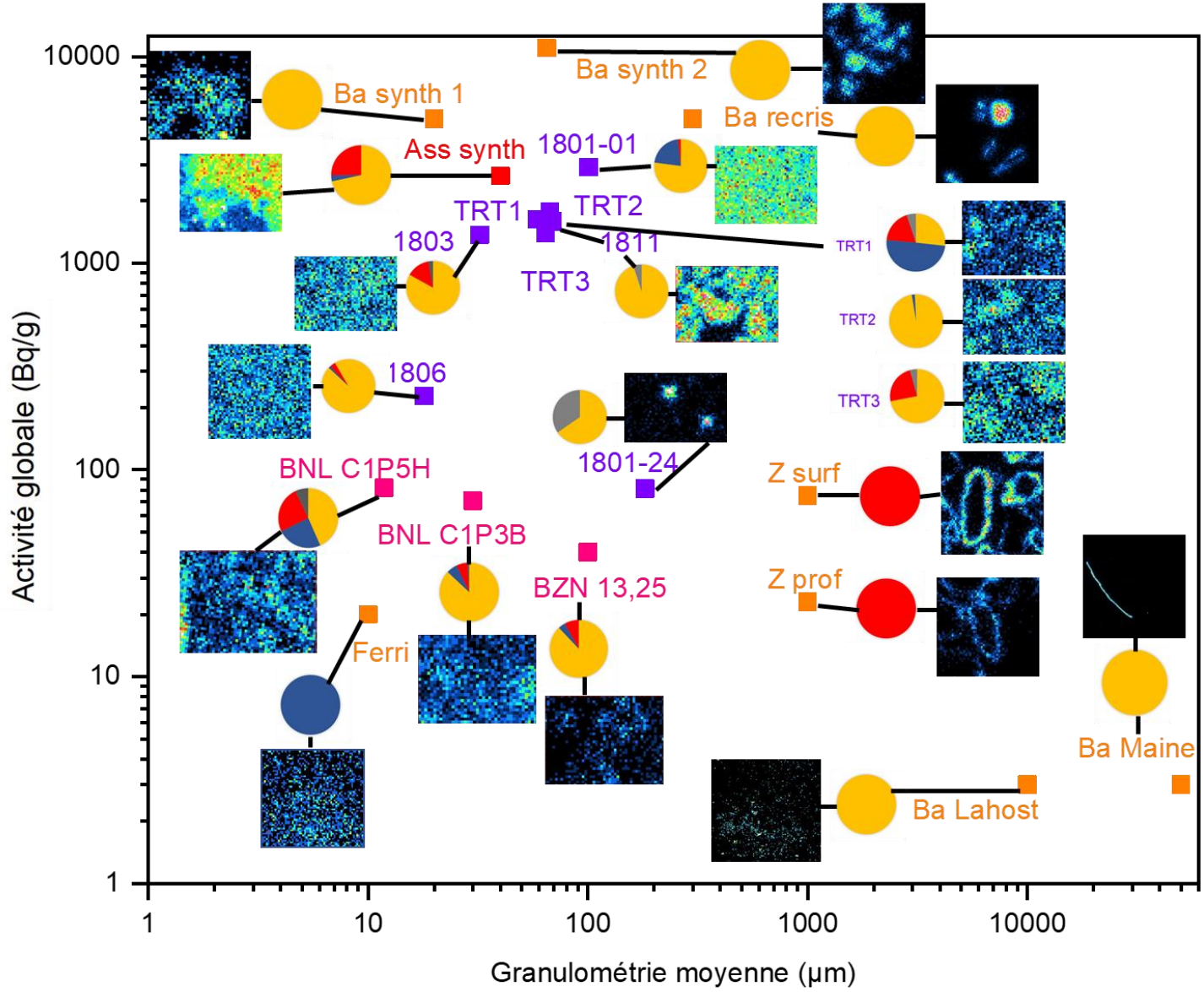
- Assemblage de minéraux synthétiques

- Résidus d'origine granitique mais dont le minerai d'origine et le mode de stockage sont variés
  BNL : site de Bois Noirs Limouzat
  BZN : site de Bellezane

- Résidus d'origine par discordance dans un encaissant sédimentaire mais dont le minerai et le traitement sont variés
  Seul le numéro de forage est indiqué pour les échantillons TMF étudiés

Légende de la répartition de l'activité en ^{226}Ra portée entre les minéraux :




Activité globale (Bq/g)
10000
1000
100
10
1
1
10
100
1000
10000
Granulométrie moyenne (µm)
Ba synth 1
Ba synth 2
Ba recris
Ass synth
1801-01
TRT1
TRT2
1803
1811
TRT3
1806
1801-24
BNL C1P5H
BNL C1P3B
BZN 13,25
Ferri
Z surf
Z prof
Ba Maine
Ba Lahost

Références

Abdelouas, A., 2006. Uranium mill tailings: geochemistry, mineralogy, and environmental impact. Elements 2, 335–341. https://doi.org/10.2113/gselements.2.6.335

Académie nationale de médecine, 2017. Dictionnaire médical de l'Académie de Médecine.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1990. Toxicological Profile for Radium (No. CAS#: 7440-14-4). U.S. Department of Health and Human Services.

Akiba, K., Hashimoto, H., Kanno, T., 1989. Distribution Coefficient of Cesium and Cation Exchange Capacity of Minerals and Rocks. null 26, 1130–1135. https://doi.org/10.1080/18811248.1989.9734437

Allkofer, O.C., Dau, W.D., Jokisch, H., 1971. Erratum. Phys. Lett. 36B, 438.

Allkofer, O.C., Dau, W.D., Jokisch, H., 1970. The absolute vertical muon intensity of Cosmic Rays at 1 GeV/c at sea level,. Phys. Lett. 31B, 606–608.

Ames, L.L., McGarrah, J.E., Walker, B.A., 1983a. Sorption or uranium and radium by biotite, muscovite and phlogopite. Clays Clay Miner. 32, 343–351. https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310503

Ames, L.L., McGarrah, J.E., Walker, B.A., 1983b. Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals. II. Radium. Clays Clay Miner. 31, 335–342. https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310502

Ames, L.L., McGarrah, J.E., Walker, B.A., Salter, P.F., 1983c. Uranium and Radium sorption on amorphous ferric oxyhydroxide. Chem. Geol. 40, 135–148. https://doi.org/10.1016/0009-2541(83)90095-5

Anderson, G.M., 2005. Thermodynamics of Natural Systems, 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge. https://doi.org/10.1017/CBO9780511840258

ANDRA, 2020. La Rochelle (usine Chef de Baie).

ANDRA, 2018. Explication du phénomène. https://www.andra.fr/les-dechets-radioactifs/la-radioactivite/explication-du-phenomene.

André, L., Christov, C., Lassin, A., Azaroual, M., 2019. A thermodynamic model for solution behavior and solid-liquid equilibrium in Na-K-Mg-Ca-Al(III)-Fe(III)-Cr(III)-Cl-H2O system from low to very high concentration at 25°C. Acta Scientifica Naturalis 6, 26–36. https://doi.org/10.2478/asn-2019-0004

Andrews, A., Cailliet, G., Kerr, L., Coale, K., Lundstrom, C., DeVogelaere, A., 2005. Investigations of age and growth for three deep-sea corals from the Davidson Seamount off central California. pp. 1021–1038. https://doi.org/10.1007/3-540-27673-4_51

Angileri, A., 2018. Apport de l'autoradiographie alpha à la caractérisation des états d'équilibres radioactifs de la chaîne de l'238U dans les géomatériaux et application aux matériaux miniers (PhD). Université de Poitiers.

Angileri, A., Sardini, P., Beaufort, D., Amiard, G., Beaufort, M.F., Nicolai, J., Siitari-Kauppi, M., Descostes, M., 2020. Mobility of daughter elements of 238U decay chain during

leaching by In Situ Recovery (ISR): New insights from digital autoradiography. J. Environ. Radioact. 220–221, 106274.

Angileri, A., Sardini, P., Donnard, J., Duval, S., Lefeuvre, H., Oger, T., Partier, P., Rividi, N., Siitari-Kauppi, M., Toubon, H., Descostes, M., 2018. Mapping 238U decay chain equilibrium state in thin sections of geo-materials by digital autoradiography and microprobe analysis. Appl. Radiat. Isot. 140, 228–237. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.06.018

Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. Geochemistry, Groundwater and Pollution, 2nd Edition. ed. A.A. Balkema Publishers.

Appelo, T., 2002. Calculating Cation Exchange with PHREEQC (Version 2).

AREVA ressources Canada Inc, 2015. McClean Lake Operation Tailings Management (Technical Information Document No. 02). Saskatoon, Canada.

Askeland, D.R., Wright, W.J., 2018. Essentials of materials science and engineering. Cengage Learning.

ASN, 2018. Plan national de gestion des matièeres et des déechets radioactifs 2016-2018.

Bacon, J., Davidson, C., 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? Analyst 133, 25–46. https://doi.org/10.1039/B711896A

Baetslé, L.H., 1991. Study of the radionuclides contained in wastes produced by the phosphate industry and their impact on the environment (No. CD-NA-13-262-EN-C). European Commission.

Ballini, M., 2018. Caractérisation et réactivité des résidus de traitement issus de l'exploitation des minerais d'uranium en France (Lavaugrasse,Bellezane, Ribière, Cellier). Projet Envir@mines – PNGMDR 3. Mobilité de l'uranium et du radium 226 dans les résidus de traitement de Bellezane – Construction du modèle géochimique. (Rapport technique AREVA Mining No. AMS-DOP-DRD-NT-0127).

Ballini, M., Chautard, C., Nos, J., Phrommavanh, V., Beaucaire, C., Besançon, C., Boizard, A., Cathelineau, M., Peiffert, C., Vercouter, T., Vors, E., Descostes, M., 2020. A multi-scalar study of the long-term reactivity of uranium mill tailings (Bellezane, France). J. Environ. Radioact. 218, 106223. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106223

Bavoux, B., Guiollard, P.-C., 2003. L'Uranium de la Crouzille, P.-C. Guiollard. ed.

Bavoux, B., Guiollard, P.-C., 1999. L'uranium du Lodévois (Hérault), P.-C. Guiollard. ed. Saint-Pourçain-sur-Sioule.

Bé, M.-M., Chisté, V., Dulieu, C., Kellett, M.A., Mougeot, X., Arinc, A., Chechev, V.P., Kuzmenko, N.K., Kibédi, T., Luca, A., Nichols, A.L., 2016. Table of Radionuclides, Monographie BIPM-5. Bureau International des Poids et Mesures, Pavillon de Breteuil, F-92310 Sèvres, France.

Beaucaire, C., 1987. Géochimie de l'uranium et du radium : déséquilibre radioactif dans les eaux naturelles (PhD). Université Paris VII.

Beneš, P., 1982. Physico-chemical forms and migration in continental waters of radium from uranium mining and milling (Proc. Int. Symp. Knoxville, TN, 1981 No. Environmental Migration of Long-Lived Radionuclides). IAEA, Vienna.

Beneš, P., Borovec, Z., Strejc, P., 1986. Interaction of radium with freshwater sediments and their mineral components: III. Muscovite and feldspar. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 98, 91–103. https://doi.org/10.1007/bf02060436

Beneš, P., Borovec, Z., Strejc, P., 1985. Interaction of radium with freshwater sediments and their mineral components II. Kaolinite and montmorillonite. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 89, 339–351. https://doi.org/10.1007/BF02040598

Beneš, P., Sedláček, J., Šebesta, F., Šandrik, R., John, J., 1981. Method of selective dissolution for characterization of radium and barium in natural and waste waters. Water Res. 15, 1299–1304. https://doi.org/10.1016/0043-1354(81)90002-6

Beneš, P., Strejc, P., Lukavec, Z., 1984. Interaction of Radium with Freshwater sediments and their mineral components. I. ferric Hydroxide and Quartz. J. Radioanal. Nucl. Chem. 82, 275–285. https://doi.org/10.1007/BF02037050

Benjamin, M.M., Leckie, J.O., 1981. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. Journal of Colloid and Interface Science 79, 209–221. https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90063-1

Besançon, C., Chautard, C., Beaucaire, C., Savoye, S., Sardini, P., Gérard, M., Descostes, M., 2020. The Role of Barite in the Post-Mining Stabilization of Radium-226: A Modeling Contribution for Sequential Extractions. Minerals 10. https://doi.org/10.3390/min10060497

Beudant, F.-S., 1824. Traité élémentaire de minéralogie.

Billon, S., Sardini, P., Angileri, A., Beaucaire, C., Parneix, J.-C., Siitari-Kauppi, M., Descostes, M., 2020. Quantitative imaging of 226Ra ultratrace distribution using electronic autoradiography: case of doped celestines. J. Environ. Radioact. 217, 106211.

Blaise, J.R., 2001. The McClean Lake uranium project.

Blanchard, P.E.R., Van Loon, L.L., Reid, J.W., Cutler, J.N., Rowson, J., Hughes, K.A., Brown, C.B., Mahoney, J.J., Xu, L., Bohan, M., Demopoulos, G.P., 2017. Investigating arsenic speciation in the JEB Tailings Management Facility at McClean Lake, Saskatchewan using X-ray absorption spectroscopy. Chemical Geology 466, 617–626. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.014

Blount, C., 1974. Synthesis of Barite, Celestite, Anglesite, Witherite, and Strontianite from Aqueous Solutions. Am. Mineral. 59, 1209–1219.

Boekhout, F., Gérard, M., Kanzari, A., Michel, A., Déjeant, A., Galoisy, L., Calas, G., Descostes, M., 2015. Uranium migration and retention during weathering of a granitic waste rock pile. Applied Geochemistry 58, 123–135. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.012

Boer, R.H., Beukes, G.J., Meyer, F.M., Smith, C.B., 1993. Fluoride precipitates in silicate wet-chemistry: implications on REE fractionation. Chemical Geology 104, 93–98. https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90144-8

Bordelet, G., Beaucaire, C., Phrommavanh, V., Descostes, M., 2018. Chemical reactivity of natural peat towards U and Ra. Chemosphere 202, 651–660. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.140

Borges, R.C., Ribeiro, F.C.A., Lauria, D. da C., Bernedo, A.V.B., 2013. Radioactive characterization of phosphogypsum from Imbituba, Brazil. Journal of Environmental Radioactivity 126, 188–195. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.07.020

Borkovec, M., Westall, J., 1983. Solution of the Poisson-Boltzmann equation for surface excesses of ions in the diffuse layer at the oxide-electrolyte interface. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 150, 325–337. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80214-9

Bosbach, D., Böttle, M., Metz, V., 2010. Experimental study on Ra2+ uptake by barite (BaSO4) (Technical Report No. TR-10-43). Svensk Kärnbränslehantering AB, Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung (INE).

Boulesteix, T., Cathelineau, M., Deloule, E., Brouand, M., Toubon, H., Lach, P., Fiet, N., 2019. Ilmenites and their alteration products, sinkholes for uranium and radium in roll-front deposits after the example of South Tortkuduk (Kazakhstan). J. Geochem. Explor. 206, 106343. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106343

Brandt, F., Curti, E., Klinkenberg, M., Rozov, K., Bosbach, D., 2015. Replacement of barite by a (Ba,Ra)SO4 solid solution at close-to-equilibrium conditions: A combined experimental and theoretical study. Geochim. Cosmochim. Acta 155, 1–15. https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.016

Brandt, F., Klinkenberg, M., Poonoosamy, J., Bosbach, D., 2020. Recrystallization and Uptake of 226Ra into Ba-Rich (Ba,Sr)SO4 Solid Solutions. Minerals 10. https://doi.org/10.3390/min10090812

Breitner, D., Turtiainen, T., Arvela, H., Vesterbacka, P., Johanson, B., Lehtonen, M., Hellmuth, K.-H., Szabó, C., 2008. Multidisciplinary analysis of Finnish esker sediment in radon source identification. Science of The Total Environment 405, 129–139. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.015

Brenner, D.J., Doll, R., Goodhead, D.T., Hall, E.J., Land, C.E., Little, J.B., Lubin, J.H., Preston, D.L., Preston, R.J., Puskin, J.S., Ron, E., Sachs, R.K., Samet, J.M., Setlow, R.B., Zaider, M., 2003. Cancer risks attributable to low doses of ionizing radiation: assessing what we really know. Proc Natl Acad Sci U S A 100, 13761–13766. https://doi.org/10.1073/pnas.2235592100

Brinck, W.L., Schliekelman, R.J., Bennett, D.L., Bell, C.R., Markwood, I.M., 1978. Radium-Removal Efficiencies in Water-Treatment Processes. Journal (American Water Works Association) 70, 31–35.

Brindley, G.W., 1951. X-ray identification and crystal structures of clay minerals. The Mineralogical Society (Caly Minerals Group), London (England).

Brindley, G.W., Brown, G., 1980. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. https://doi.org/10.1180/mono-5

Brown, P.., Gill, S.., Allen, S.., 2000. Metal removal from wastewater using peat. Water Research 34, 3907–3916. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00152-4

Brunet, P., 2004. L'environnement concerté et négocié : un demi-siècle d'exploitation industrielle de l'uranium en Limousin. Écologie & politique 28, 121–140. https://doi.org/10.3917/ecopo.028.0121

Bureau d'audiences publiques sur l'environnement (Ed.), 2002. Projet d'exploitation d'une mine et d'une usine de niobium à Oka rapport d'enquête et d'audience publique / Bureau d'audiences publiques sur l'environnement. Québec.

Bureau international des poids et mesures, 2006. Le Système international d'unités (No. 8e édition). Organisation intergouvernementale de la Convention du Mètre.

Carvalho, F., Chambers, D., Fesenko, S., Moore, W.S., Porcelli, D., Vandenhove, H., Yankovic, T., 2014. Environmental pathways and corresponding models (IAEA Technical Reports Series No. 476), The Environmental Behaviour of Radium: Revised Edition. AIEA.

Carvalho, F.P., 2018. Radionuclide concentration processes in marine organisms: A comprehensive review. Journal of Environmental Radioactivity 186, 124–130. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.11.002

Chałupnik, S., Franus, W., Wysocka, M., Gzyl, G., 2013. Application of zeolites for radium removal from mine water. Environ Sci Pollut Res Int 20, 7900–7906. https://doi.org/10.1007/s11356-013-1877-5

Chalupnik, S., Skubacz, K., 2005. Radium behaviour during desalination processes of mine waters (No. 1011–4289). International Atomic Energy Agency (IAEA).

Chambers, D., Fernandez, S., Moore, W.S., Sweeck, L., 2014. Case studies (IAEA Technical Reports Series No. 476), The Environmental Behaviour of Radium: Revised Edition. AIEA.

Chautard, C., Beaucaire, C., Gérard, M., Phrommavanh, V., Nos, J., Galoisy, L., Calas, G., Roy, R., Descostes, M., 2017. Geochemical Characterization of U Tailings (Bois Noirs Limouzat, France). Procedia Earth and Planetary Science 17, 308–311. https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.067

Chautard, C., Beaucaire, C., Gérard, M., Roy, R., Savoye, S., Descostes, M., 2020. Geochemical characterization of U tailings: U and 226Ra retention (Bois Noirs Limouzat, France). J. Environ. Radioact. 218, 106251.

Chen, M.A., Kocar, B.D., 2018. Radium Sorption to Iron (Hydr)oxides, Pyrite, and Montmorillonite: Implications for Mobility. Environ. Sci. Technol. 52, 4023−4030. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05443

Chermette, A., 1982. La Fluorine en Morvan. Publications de la Société Linnéenne de Lyon 1–16.

Clavier, N., Szenknect, S., Costin, D.T., Mesbah, A., Poinssot, C., Dacheux, N., 2014. From thorite to coffinite: a spectroscopic study of Th(1-x)U(x)SiO4 solid solutions. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc 118, 302–307. https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.08.093

Coleman, M.E., Glascock, M.D., Robertson, J.D., 2011. A new method for the analysis of titanium, barium, and arsenic in obsidian via epithermal neutron activation analysis. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 287, 935–941. https://doi.org/10.1007/s10967-010-0853-5

Combes, P., Schmitt, J.M., 2006. Etude hydrologique et géochimique du site minier des Bois Noirs (Technical Report No. R060710JSCH). CIG Paris School of Mines, Fontainebleau (France).

Condomines, M., Brouzes, C., Rihs, S., 1999. Le radium et ses descendants dans quelques carbonates hydrothermaux d'auvergne: origine et utilisation pour la datation. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science 328, 23–28. https://doi.org/10.1016/S1251-8050(99)80083-4

Condomines, M., Lloret, E., Seidel, J., Lopez, M., 2014. (228Ra/226Ra) ratios in hydrothermal carbonates and the origin of Radium in CO2-rich waters of the Lodève Basin (South of France). Chemical Geology 372. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.02.008

Crookes, W., 1905. On the action of radium emanations on diamond. Proceedings of the Royal Society of London 74, 47–49.

Crookes, W., 1903. The emanations of radium. Proceedings of the Royal Society of London 71, 405–408.

Croudace, I.W., 1980. A possible error source in silicate wet-chemistry caused by insoluble fluorides. Chemical Geology 31, 153–155. https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90074-1

Cuney, M., 2008. The extreme diversity of uranium deposits. Mineralium Deposita 44, 3–9. https://doi.org/10.1007/s00126-008-0223-1

Cuney, M., 2005. World-class unconformity-related uranium deposits: Key factors for their genesis, in: *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*. Presented at the SGA, Springer, Beijing.

Cuney, M., 1978. Geologic environment, mineralogy, and fluid inclusions of the Bois Noirs-Limouzat uranium vein, Forez, France. Econ. Geol. 73, 1567–1610. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.73.8.1567

Curie, E., 1938. Madame Curie. Gallimard.

Curie, M., 1911. Radium and the new concepts in chemistry. Nobel Lecture.

Curie, P., Becquerel, H., 1901. Action physiologique des rayons du radium (No. C.R. T.132). Académie des sciences.

Curti, E., 1999. Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data. Applied Geochemistry 14, 433–445. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00065-1

Curti, E., 1997. Coprecipitation of radionuclides: basic concepts, literature review and first applications (No. PSI-Bericht Nr. 97-10). Paul Scherrer Institut.

Curti, E., Fujiwara, K., Iijima, K., Tits, J., Cuesta, C., Kitamura, A., Glaus, M.A., Müller, W., 2010. Radium uptake during barite recrystallization at 23±2°C as a function of solution composition: An experimental 133Ba and 226Ra tracer study. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 3553–3570. https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.03.018

Davis, J.A., Kent, D.B., 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 23, 177–260.

de Boissezon, H., Levy, L., Jakymiw, C., Distinguin, M., Guerin, F., Descostes, M., 2020. Modeling uranium and (226)Ra mobility during and after an acidic in situ recovery test (Dulaan Uul, Mongolia). J Contam Hydrol 235, 103711. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103711

De Laeter, J.R., Böhlke, J.K., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H.S., Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P., 2003. Atomic Weights of the Elements: Review 2000 (IUPAC Technical Report). Pure and Appleid Chemistry 75, 683–800.

De Lucia, M., Kühn, M., 2013. Coupling R and PHREEQC: Efficient Programming of Geochemical Models. Energy Procedia 40, 464–471. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.08.053

Déjeant, A., Galoisy, L., Roy, R., Calas, G., Boekhout, F., Phrommavanh, V., Descostes, M., 2016. Evolution of uranium distribution and speciation in mill tailings, COMINAK Mine, Niger. The Science of the total environment 545–546, 340–52.

Descostes, M., 2020. Caractérisation et réactivité des résidus de traitement issus de l'exploitation des minerais d'uranium en France (Lavaugrasse, Bellezane, Ribière, Cellier). Modélisation de la mobilité à long terme de l'uranium et du radium 226 dans les résidus de traitement de Bellezane. (Rapport technique Orano Mining No. IDF-DT-009035).

Descostes, M., Boizard, A., Nos, J., Peiffert, C., Cathelineau, M., Phrommavanh, V., 2013. Caractérisation des résidus de traitement issus de l'exploitation des minerais d'uranium en France (Lavaugrasse, Bellezane, Ribière, Cellier) (No. BGM/DEXP/DRD RT-0002), Projet Envir@Mines – PNGMDR 2. AREVA.

Dickson, B.L., 1990. Radium in Groundwater (IAEA Technical Report Series No. 310), The Environemental Behaviour of Uranium. AIEA.

Directorate General for Research and Innovation, Muntau, H., Lopez-Sànchez, J.F., Quevauvillier, P., Lück, D., Yli-Halla, M., Rauret, G., 2001. The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure - BCR-701 (BCR Information No. EUR 19775 ENG). European Commission.

Dodd, J., Large, D.J., Fortey, N.J., Milodowski, A.E., Kemp, S., 2000. A petrographic investigation of two sequential extraction techniques applied to anaerobic canal bed mud. Environ. Geochem. Health 22, 281–296. https://doi.org/10.1023/A:1006743630918

Doerner, H.A., Hoskins, W.M., 1925. Co-precipitation of radium and barium sulfates. J. Am. Chem. Soc. 47, 662–675. https://doi.org/10.1021/ja01680a010

Donahue, R.T., Hendry, M.J., Landine, P., 2000. Distribution of arsenic and nickel in uranium mill tailings, Rabbit Lake, Saskatchewan, Canada. Applied Geochemistry 15, 1097–1119.

Donnard, J., Arlicot, N., Berny, R., Carduner, H., Leray, P., Morteau, E., Servagent, N., Thers, D., 2009. Advancements of labelled radio-pharmaceutics imaging with the PIM-MPGD. Journal of Instrumentation 4, P11022. https://doi.org/10.1088/1748-0221/4/11/P11022

Donnard, J., Thers, D., Servagent, N., Luquin, L., 2007. High spatial resolution in β-imaging with a PIM device. https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2007.4437146

Dunnington, D., Wilke, S., 2019. tidyphreeqc. GitHub.

Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. Surface Complexation Modelling. Hydrous Ferric Oxide. John Wiley & Sons.

ECAM Lyon, 2021. Le Microscope électronique à balayage et la microanalyse X.

Egidi, P., Hull, C., 1999. NORM and TENORM: procedures, users and proposed regulations. Presented at the Health Physics Society 1999 (32nd) Midyear Topical Meeting, Albuquerque (U.S.).

Eisenman, G., 1962. Cation selective glass electrodes and their mode of operation. Biophys J 2, 259–323. https://doi.org/10.1016/s0006-3495(62)86959-8

El Afifi, E.M., Hilal, M.A., Khalifa, S.M., Aly, H.F., 2006. Evaluation of U, Th, K and emanated radon in some NORM and TENORM samples. Radiation Measurements 41, 627–633. https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2005.09.014

El Hajj, T.M., Gandolla, M.P.A., da Silva, P.S.C., Torquato, H., Delboni, H., 2019. Long-term prediction of non-processed waste radioactivity of a niobium mine in Brazil. Journal of Sustainable Mining 18, 142–149. https://doi.org/10.1016/j.jsm.2019.04.003

eurofins, 2021. Directives concernant les limites de détection ICP-OES et ICP-MS.

Farley, K.J., Dzombak, D.A., Morel, F.M.., 1985. A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. Journal of Colloid and Interface Science 106, 226–242. https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90400-X

Fayek, M., Janeczek, J., Ewing, R.C., 1997. Mineral chemistry and oxygen isotopic analyses of uraninite, pitchblende and uranium alteration minerals from the Cigar Lake deposit, Saskatchewan, Canada. Applied Geochemistry 12, 549–565. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00032-2

Fesenko, S., Carvalho, F., Martin, P., Moore, W.S., Yankovic, T., 2014. Radium in the Environment (IAEA Technical Reports Series No. 476), The Environmental Behaviour of Radium: Revised Edition. AIEA.

Fisher, R.S., 1998. Geologic and geochemical controls on naturally occurring radioactive materials (NORM) in produced water from oil, gas, and geothermal operations. Environmental Geosciences 5, 139–150.

Freundlich, H., 1922. Capillary and colloid chemistry. Methion and Co., London (England).

Friedel, C., Cumenge, É., 1899. Sur un nouveau minerai d'urane. Bulletin de Minéralogie 26–29.

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

Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003. Trace Elements in River Waters. Treatise on Geochemistry 5, 605. https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05165-3

Gaines, G.L., Thomas, H.C., 1953. Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption. J. Chem. Phys. 21, 714–718. https://doi.org/10.1063/1.1698996

Gallhofer, D., Lottermoser, B.G., 2018. The Influence of Spectral Interferences on Critical Element Determination with Portable X-Ray Fluorescence (pXRF). Minerals 8. https://doi.org/10.3390/min8080320

Gastineau, J., Dietrich, J.E., Galvier, J., Schwab, P.-N., 1999. Le gisement de fluorite et barytine de Lantigné - deuxième patie : Géologie et minéralogie. Le Règne Mineral 26, 5–33.

Geipel, G., Bernhard, G., Rutsch, M., Brendler, V., Nitsche, H., 2000. Spectroscopic properties of uranium(VI) minerals studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). Radiochimica Acta 88, 757–762. https://doi.org/10.1524/ract.2000.88.9-11.757

Germann, F.E.E., 1921. Adsorption of radium by barium sulfate. J. Am. Chem. Soc. 43, 1615–1621. https://doi.org/10.1021/ja01440a025

Girault, F., Perrier, F., Moreira, M., Zanda, B., Rochette, P., Teitler, Y., 2017. Effective radium-226 concentration in meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta 208, 198–219. https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.03.031

Glynn, P., 2000. Solid-Solution Solubilities and Thermodynamics: Sulfates, Carbonates and Halides. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 40, 481–511. https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.10

Glynn, P.D., 1991. MBSSAS: A code for the computation of margules parameters and equilibrium relations in binary solid-solution aqueous-solution systems. Computers & Geosciences 17, 907–966. https://doi.org/10.1016/0098-3004(91)90090-Z

Glynn, P.D., Reardon, E.J., 1990. Solid-solution aqueous-solution equilibria: Thermodynamic theory and representation. American Journal of Science 290, 164–201.

Gnanapragasam, E.K., Lewis, B.-A.G., 1995. Elastic strain energy and the distribution coefficient of radium in solid solutions with calcium salts. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 5103–5111. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00356-8

Golder Associates Ltd., 2019. Groundwater Flow and Solute Transport Report JEB TMF Expansion Stage 2 Project. Orano Canada Inc.

Goldschmidt, B., 1940. Etude du fractionnement par cristallisation mixte à l'aide des radioéléments (PhD). Faculté des Sciences de l'Université de Paris, France.

Gordon, L., Rowley, K., 1957. Coprecipitation of Radium with Barium Sulfate. Anal. Chem. 29, 34–37. https://doi.org/10.1021/ac60121a012

Goulden, W.D., 1997. The geochemical distribution of radium-226 in Cluff Lake uranium mill tailings (Master's Thesis). University of Saskatchewan, Saskatoon.

Grambow, G., Duro, L., Spahiu, K., Kulik, D., Brandt, F., 2014. Slow processses in close-to-equilibrium conditions for radionuclides in water/solid systems of relevance to nuclear waste management (No. Final synthesis report 5.5). Collaboration Project SKIN.

Grandia, F., Merino, J., Bruno, J., 2008. Assessment of the radium-barium co-precipitation and its potential influence on the solubility of Ra in the near-field (Technical Report No. TR-08-07). Amphos, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.

Greeman, D.J., Rose, A.W., Washington, J.W., Dobos, R.R., Ciolkosz, E.J., 1999. Geochemistry of radium in soils of the Eastern United States. Applied Geochemistry 14, 365–385. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00059-6

Greisen, K., 1942. The Intensities of the Hard and Soft Components of Cosmic Rays as Functions of Altitude and Zenith Angle. Phys. Rev. 61, 212–221. https://doi.org/10.1103/PhysRev.61.212

Grieder, P.K.F., 2001. Cosmic Rays at Earth: researcher's refernece manual and data book, Elsevier. ed. Amsterdam, The Hetherlands.

Grundl, T., Cape, M., 2006. Geochemical factors controlling radium activity in a sandstone aquifer. Ground Water 4, 518–527. https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2006.00162.x

Guggenheim, E.A., 1937. The theoretical basis of Raoult's law. Trans. Faraday Soc. 33, 151–156. https://doi.org/10.1039/TF9373300151

Guibert, P., Lahaye, C., Bechtel, F., 2009. The importance of U-series disequilibrium of sediments in luminescence dating: A case study at the Roc de Marsal Cave (Dordogne, France). Radiat. Meas. 44, 223–231. https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.03.024

Haynes, W.M., Lide, D.R., Bruno, T.J., 2017. Handbook of Chemistry and Physics, 97th edition. ed. CRC Press.

Hazin, C.A., Farias, E.E.G., Gazineu, M.H.P., ~, 2008. Radioactivity in beach and zircon sands processed in northeastern Brazil. Presented at the Abstracts of 7th international topical meeting on industrial radiation and radioisotope measurement application IRRMA 7, Ceska technika - nakladatelstvi CVUT, p. 223.

Heberling, F., Metz, V., Böttle, M., Curti, E., Geckeis, H., 2018. Barite recrystallization in the presence of 226Ra and 133Ba. Geochim. Cosmochim. Acta 232, 124–139. https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.04.007

Heberling, F., Schild, D., Degering, D., Schäfer, T., 2017. How well suited are current thermodynamic models to predict or interpret the composition of (Ba,Sr)SO4 solid-solutions in geothermal scalings? Geothermal Energy 5, 9. https://doi.org/10.1186/s40517-017-0068-x

Heinrich, G., Kyser, K., Chipley, D., Lam, E., 2010. The determination of selenium and molybdenum distribution in uranium ore and mill solids. Presented at the Uranium 2010: The Future is U Proceedings Volume 1 and 2, The Canadian Inst of Mining, Metallurgy and Petroleum, p. 2v.

Himstedt, F., Meyer, G., 1905. Analyse spectrale de la lumière propre émise par des cristaux de bromure de radium. Radium (Paris) 2, 385–386. https://doi.org/10.1051/radium:01905002012038500

Huijbregts, W.M.M., Jong, M.P., Timmermans, C.W.M., 2000. Hazardous accumulation of radioactive lead on the water wall tubes in coal fired boilers. Anti-Corrosion Methods and Materials 47, 274–279. https://doi.org/10.1108/00035590010352368

Husson, A., Leermakers, M., Descostes, M., Lagneau, V., 2019. Environmental geochemistry and bioaccumulation/bioavailability of uranium in a post-mining context - The Bois-Noirs Limouzat mine (France). Chemosphere 236, 124341. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124341

IAEA, 2019. IAEA Safety Glossary: 2018 Edition, Non-serial Publications. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna.

IAEA, 2014. Introduction (IAEA Technical Reports Series No. 476), The Environmental Behaviour of Radium: Revised Edition. AIEA.

IAEA, 2013. Management of NORM Residues (No. IAEA-TECDOC-1712). IAEA-TECDOC-1712, ISBN 978-92-0-142710-6.

IAEA, 2007. Assessing the Need for Radiation Protection Measures in Work Involving Minerals and Raw Materials, Safety Reports Series. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna.

IAEA, 1996. Manual on HIGH ENERGY TELETHERAPY.

IAEA, NEA, 2020. Uranium 2020 : ressources, Production and Demand (No. NEA n°7551).

Iida, A., Sakurai, K., Matsushita, T., Gohshi, Y., 1985. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis with synchrotron radiation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 228, 556–563. https://doi.org/10.1016/0168-9002(85)90304-3

IRSN, 2021. Exposition de la population française aux rayonnements ionisants - bilan 2014-2019 (No. 2021-00108). IRSN.

IRSN, 2018. Paratonnerres radioactifs. Sources radioactives.

IRSN, 2014. Radium-226 (No. ED 4318), Radioprotection : Radionucléides.

IRSN, 2013. La radioactivité naturelle : l'épopée du Radium.

IRSN, 2010. Le radium et ses utilisations.

IRSN, D.D. l'Environnement et de l'Intervation, 2007. Expertise globale du bilan décennal environnemental d'AREVA NC (No. DEI/2007-01), 1ère partie : tockage de Bellezane et impact environnemental à l'échelle du bassin versant du Ritord. IRSN.

ISCORS, 2005. ISCORS Assessment of Radioactivity in Sewage Sludge: Recommendations on Management of Radioactive Materials in Sewage Sludge and Ash at Publicly Owned Treatment Works (ISCORS Technical Report No. 2004-04). Interagency Steering Committee on Radiation Standards.

Itzkovitch, I.J., Ritcey, G.M., 1979. Removal of radionuclides from process streams - a review (No. 0-660-10409–1). Canada.

Iyengar, M.A.R., 1990. The Natural Distribution of Radium (IAEA Technical Report Series No. 310), The Environmental Behaviour of Radium. AIEA.

JEOL, 2019. Energy table for EDS analysis.

Jew, A.D., Besançon, C.J., Roycroft, S.J., Noel, V.S., Bargar, J.R., Brown, G.E.J., 2020. Chemical Speciation and Stability of Uranium in Unconventional Shales: Impact of Hydraulic Fracture Fluid. Environ Sci Technol 54, 7320–7329. https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01022

Jew, A.D., Li, Q., Cercone, D., Maher, K., Brown, G.E., Jr., Bargar, J.R., 2018. Barium Sources in Hydraulic Fracturing Systems and Chemical Controls on Its Release Into Solution. Presented at the SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference. https://doi.org/10.15530/URTEC-2018-2899671

Jirásek, J., Matýsek, D., Alexa, P., Osovský, M., Uhlář, R., Sivek, M., 2020. High Specific Activity of Radium Isotopes in Baryte from the Czech Part of the Upper Silesian Basin—An Example of Spontaneous Mine Water Treatment. Minerals 10. https://doi.org/10.3390/min10020103

Johnson, H.M., Gillham, R.W., 1980. A review of selected radionuclide distribution coefficients of geological materials (No. Llimited Report TR-90). Atomic Energy of Canada, Pinawa, Canada.

Jones, M.L., Butchins, L.J., Charnock, J.M., Pattrick, R.A.D., Small, J.S., Vughan, D.J., Wincott, P.L., Livens, F.R., 2011. Reactions of radium and barium with the surfaces of carbonate minerals. App. Geochem. 26, 1231–1238. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.04.012

Kabakjian, D.H., 1940. Luminescence of Pure Radium and Barium Compounds. Phys. Rev. 57, 700–705. https://doi.org/10.1103/PhysRev.57.700

Kanzari, A., Gérard, M., Boekhout, F., Galoisy, L., Calas, G., Descostes, M., 2017. Impact of incipient weathering on uranium migration in granitic waste rock piles from former U mines (Limousin, France). Journal of Geochemical Exploration 183, 114–126. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.08.010

Kheboian, C., Bauer, C.F., 1987. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. Anal. Chem. 59, 1417–1423. https://doi.org/10.1021/ac00137a010

Kipp, L.E., Sanial, V., Henderson, P.B., van Beek, P., Reyss, J.-L., Hammond, D.E., Moore, W.S., Charette, M.A., 2018. Radium isotopes as tracers of hydrothermal inputs and neutrally buoyant plume dynamics in the deep ocean. Marine Chemistry 201, 51–65. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.06.011

Kirby, H.W., Salutsky, M.L., 1964. The Radiochemistry of Radium (No. NAS-NS 3057), Nuclear Science series. NationalAcademy of Sciences—NaUonal Research Council.

Klinkenberg, M., Brandt, F., Baeyens, B., Bosbach, D., Marques Fernandes, M., 2021. Adsorption of barium and radium on montmorillonite: A comparative experimental and modelling study. App. Geochem. 135, 105117. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105117

Klinkenberg, M., Brandt, F., Breuer, U., Bosbach, D., 2014. Uptake of Ra during the Recrystallization of Barite: A Microscopic and Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry Study. Environ. Sci. Technol. 48, 6620–6627. https://doi.org/10.1021/es405502e

Krestou, A., Xenidis, A., Panias, D., 2003. Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by natural zeolitic tuff. Minerals Engineering 16, 1363–1370. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.08.012

Kubach, I., Weigel, F., 1977. Radium, Volume supplémentaire 1 - Histoire, Cosmochimie, Géochimie, Gmelin, 8th edition. ed, Manuel de chimie inorganique. Springer-Verlag, Berlin.

Lacotte, R., 1980. L'évolution récente de l'industrie de l'uranium en Limousin. Norois 581–600.

Lahrouch, F., Baptiste, B., Dardenne, K., Rothe, J., Elkaim, E., Descostes, M., Gerard, M., 2022. Uranium speciation control by uranyl sulfate and phosphate in tailings subject to a Sahelian climate, Cominak, Niger. Chemosphere 287, 132139. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132139

Landa, E.R., 1991. Leaching of 226Ra from components of uranium mill tailings. Hydrometallurgy 26, 361–368. https://doi.org/10.1016/0304-386X(91)90010-J

Langmuir, D., Reise, A.C., 1985. The thermodynamic properties of radium. Geochim. Cosmochim. Acta 49, 1593–1601. https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90264-9

Langmuir, I., 1916. The Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption. Phys. Rev. 8, 149–176. https://doi.org/10.1103/PhysRev.8.149

L'Annunziata, M.F., 2003. 1 - Nuclear Radiation, its interraction with matter and radioisotope decay, in: L'Annunziata, M.F. (Ed.), *Handbook of Radioactivity Analysis (Second Edition)*. Academic Press, San Diego, pp. 1–121. https://doi.org/10.1016/B978-012436603-9/50006-5

Lauria, D.C., Godoy, J.M.O., 2002. Origin and transport of radium in the water column of Buena Coastal Lagoon, in: *Environmental Changes and Radioactive Traces*, Colloques et Séminaires. IRD ; SPERA, Paris (FRA) ; Menais, pp. 471–482.

Leermakers, M., Gao, Y., Navez, J., Poffijn, A., Croesa, K., Baeyensa, W., 2009. Radium analysis by sector field lCP-MS in combination with the Diffusive Gradients in Thin Films (DGT technique). J. Anal. At. Spectrom. 24, 1115–1117. https://doi.org/10.1039/b821472g

Leermakers, M., Mbachou, B.E., Husson, A., Lagneau, V., Descostes, M., 2019. An alternative sequential extraction scheme for the determination of trace elements in ferrihydrite rich sediments. Talanta 199, 80–88. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.053

Lestini, L., 2013. Interactions entre 226Ra et les minéraux sulfates (Gypse, Celestine et Barytine) présents en environnement minier (PhD). Université d'Evry-Val-d'Essonne.

Lestini, L., Beaucaire, C., Vercouter, T., Ballini, M., Descostes, M., 2019. Role of trace elements in the 226-radium incorporation in sulfate minerals (gypsum and celestite). ACS Earth and Space Chemistry 3, 295–304. https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00150

Lindsey, B.D., Cravotta, C.A., Szabo, Z., Belitz, K., Stackelberg, P., 2021. Relation between Road-Salt Application and Increasing Radium Concentrations in a Low-pH Aquifer, Southern New Jersey. ACS EST Water. https://doi.org/10.1021/acsestwater.1c00307

Litz, J., Williams, C., 2018. Radium removal from aqueous media using zeolite materials. 9 908 788 B1.

Liu, D.J., Hendry, M.J., 2011. Controls on 226Ra during raffinate neutralization at the Key Lake uranium mill, Saskatchewan, Canada. App. Geochem. 26, 2113–2120. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.07.009

Lourenço, V., 2007. Etude de la spéciation des radionucléides avec les molécules d'intérêt biologique par approche spectrométrqieu (PhD). Université Paris XI Orsay, Paris, France.

Ly, J., Stammose, D., Pitsch, H., 1991. Description of actinides sorption onto clays by ion exchange mechanisms. Migration 91.

Mahoney, J., Frey, R., Plagnes, V., Mitchell, B., Rowson, J., 2021. Development of a Geochemical Model to Predict Surface Water Discharge Compositions in Northern Saskatchewan: Applications of PHREEQC and PhreePlot to Identify Active Geochemical Processes. Mine Water and the Environment 40, 833–846. https://doi.org/10.1007/s10230-021-00759-1

Mahoney, J., Slaughter, M., Langmuir, D., Rowson, J., 2007. Control of As and Ni releases from a uranium mill tailings neutralization circuit: Solution chemistry, mineralogy and geochemical modeling of laboratory study results. Applied Geochemistry 22, 2758–2776. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.06.021

Mangelson, K.A., Lauch, R.P., 1990. Removing and Disposing of Radium From Well Water. Journal AWWA 82, 72–76. https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1990.tb06980.x

Mantero, J., Gazquez, M.J., Bolivar, J.P., Garcia-Tenorio, R., Vaca, F., 2013. Radioactive characterization of the main materials involved in the titanium dioxide production

process and their environmental radiological impact. J Environ Radioact 120, 26–32. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.01.002

Margules, M., 1985. Über die Zussamensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen[:1]. Presented at the Math.-Naturwiss. Klasse 104, Abt. IIa, Akad. Wiss. Wien, pp. 1243–1278.

Marquaire, C., Moreau, M., Barbier, J., Ranchin, G., Carrat, H.G., Coppens, R., Senecal, J., Koszotolanyi, C., Dottin, H., 1969. The geology of uranium in the Saint-Sylvestre granite district (Limousin, Massif Central, France). France.

Marques, B.E., 1934. La précipitation fractionnée du sulfate de baryum radifère. Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences 198, 1765–1767.

Martin, A.., Crusius, J., Jay McNee, J., Yanful, E.., 2003. The mobility of radium-226 and trace metals in pre-oxidized subaqueous uranium mill tailings. Applied Geochemistry 18, 1095–1110. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00243-3

Mathieu, R., Deschamps, Y., Selezneva, V., Pouradier, A., Brouand, M., Deloule, E., Boulesteix, T., 2015. Key Mineralogical Characteristics of the New South Tortkuduk Uranium Roll-Front Deposits, Kazakhstan. Presented at the 13th SGA Biennal Meeting, Nancy.

Matyskin, A., 2016. On the solubility of radium sulfate and carbonate. https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4329.0009

Mazeran, R., 1977. Sur la thermoluminescence des quartz filonien des gites uranifères de la Montagne Bourdonnaise (Bois Noirs, Lachaux). Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Série D-285, 633–636.

McNulty, G.S., 2008. Production of titanium dioxide. IAEA, International Atomic Energy Agency (IAEA).

Mears, C., Thomas, H., Henderson, P.B., Charette, M.A., MacIntyre, H., Dehairs, F., Monnin, C., Mucci, A., 2020. Using 226Ra and 228Ra isotopes to distinguish water mass distribution in the Canadian Arctic Archipelago. Biogeosciences 17, 4937–4959. https://doi.org/10.5194/bg-17-4937-2020

Mitscherlich, E., 1821. Sur la relation qui existe entre forme cristalline et els proportions chimiques. Annales de Chimie et de Physique 14.

Mobbs, S.F., Penfold, J.S.S., Degrange, J.P., Schneider, T., 1999. Establishment of reference levels for regulatory control of workplaces where materials are processed which contain enhanced levels of naturally-occurring radionuclides (No. CR-22-99-103-EN-C). European Commission.

Moffett, D., 1979. Characterization and disposal of radioactive effluents from uranium mining. CIM (Can Min Metall) Bull 72, 152–156.

Molinari, J., Snodgrass, W.J., 1990. The chemistry and radiochemistry of radium and the other elements of the uranium and thorium natural decay series (IAEA Technical Report Series No. 310), The Environmental Behaviour of Radium. IAEA Technical Report Series No. 310, ISBN 92-0-125090-8.

Moore, W., Stakes, D., 1990. Ages of barite-sulfide chimneys from the Mariana Trough: Earth and Planetary Science Letters.

Moore, W.S., Cook, L.M., 1975. Radium removal from drinking water. Nature 253, 262–263. https://doi.org/10.1038/253262a0

Morel, R., 1996. Les sols cultivés. Lavoisier,TEC & DOC, Paris, France.

Moulin, C., Decambox, P., Moulin, V., Decaillon, J.G., 1995. Uranium Speciation in Solution by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence. Anal. Chem. 67, 348–353. https://doi.org/10.1021/ac00098a019

Murith, C., Baechler, S., Estier, S., Palacios-Gruson, M., 2017. Remediation of Radium Legacies from the Swiss Watch Industry. Radiat. Prot. Dosimetry 173, 245–251. https://doi.org/10.1093/rpd/ncw335

Nathwani, J.S., Phillips, C.R., 1979. Adsorption of 226Ra by soils (I). Chemosphere 8, 285–291. https://doi.org/10.1016/0045-6535(79)90111-5

Natural Ressources Canada, 2018. Inventory of Radioactive Waste in Canada 2016.

Newbury, D.E., Ritchie, N.W.M., 2015. Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS). Journal of Materials Science 50, 493–518. https://doi.org/10.1007/s10853-014-8685-2

Nirdosh, I., Muthuswami, S.V., Baird, M.H.I., 1984. Radium in uranium mill tailing – Some observations on retention and removal. Hydrometallurgy 12, 151–176. https://doi.org/10.1016/0304-386X(84)90032-X

Nirdosh, I., Trembley, W.B., Johnson, C.R., 1990. Adsorption-Desorption Studies on the 226Ra-Hydrated Metal Oxide Systems. Hydrometallurgy 24, 237–248. https://doi.org/10.1016/0304-386X(90)90089-K

Nos, J., Boizard, A., Peiffert, C., Cathelineau, M., Phrommavanh, V., Descostes, M., 2014. Caractérisation et réactivité des résidus de traitement issus de l'exploitation des minerais d'uranium en France (Lavaugrasse, Bellezane, Ribière, Cellier) (No. AMS-DEXP-DRD-RT-0039), Projet Envir@Mines – PNGMDR 2. AREVA.

Not, C., Hillaire-Marcel, C., Ghaleb, B., Polyak, L., Darby, D., 2008. 210Pb–226Ra–230Th systematics in very low sedimentation rate sediments from the Mendeleev Ridge (Arctic Ocean)This article is one of a series of papers published in this Special Issue on the theme Polar Climate Stability Network.GEOTOP Publication 2008-0031. Can. J. Earth Sci. 45, 1207–1219. https://doi.org/10.1139/E08-047

Nuccetelli, C., Pontikes, Y., Leonardi, F., Trevisi, R., 2015. New perspectives and issues arising from the introduction of (NORM) residues in building materials: A critical assessment on the radiological behaviour. Construction and Building Materials 82, 323–331. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.069

OCDE, NEA, 2007. Ressources, production et demande de l'uranium : Un bilan de quarante ans. https://doi.org/10.1787/9789264028098-fr

O'Connell, M.F., Kaufmann, R.F., 1976. Radioactivity associated with geothermal waters in the western United States (Technical Note No. ORP/LV-75-8A). U. S. Environmental Protection Agency, Las Vegas (United States).

Oher, H., Vercouter, T., Réal, F., Shang, C., Reiller, P.E., Vallet, V., 2020. Influence of Alkaline Earth Metal Ions on Structures and Luminescent Properties of NamMnUO2(CO3)3(4–m–2n)– (M = Mg, Ca; m, n = 0–2): Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy and Ab Initio Studies. Inorg. Chem. 59, 15036–15049. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01986

Olley, J.M., Murray, A., Roberts, R.G., 1996. The effects of disequilibria in the uranium and thorium decay chains on burial dose rates in fluvial sediments. Quaternary Science Reviews 15, 751–760. https://doi.org/10.1016/0277-3791(96)00026-1

Omar, M., Ibrahim, M.Y., Hassan, A., Mooi, L.H., Ahmad, Z., 1993. Enhanced radium level in tin mining areas in Malaysia. Presented at the High levels of natural radiation, IAEA, p. 618.

Orano, 2021. Canada. Mines d'uranium.

Orano, 2020a. CartOmines - Présentation des anciennes mines d'Uranium et de leur suivi environnemental.

Orano, 2020b. Rapport annuel d'activité 2020.

Orano Canada Inc, 2020a. McClean Lake Site Guide.

Orano Canada Inc, 2020b. McClean Lake Operation Tailings Management (Technical Information Document No. v3). Saskatoon, Canada.

Orano Canada Inc, 2019. McClean Lake Operation - 2018 Annual Report. Saskatoon, Canada.

Orano Direction Après-Mines, 2020a. Bernardan.

Orano Direction Après-Mines, 2020b. Bellezane.

Orano Direction Après-Mines, 2020c. Bois Noirs Limouzat.

Ostlund, H.G., Craig, H., Broecker, W.S., Spencer, D., 1987. GEOSECS Atlantic, Pacific, and Indian Ocean expeditions : volume 7, shorebased data and graphics. Washington : National Science Foundation.

Othmane, G., Allard, T., Vercouter, T., Morin, G., Fayek, M., Calas, G., 2016. Luminescence of uranium-bearing opals: Origin and use as a pH record. Chemical Geology 423, 1–6. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.12.010

Ouyang, B., Renock, D.J., Ajemigbitse, M. a., Van Sice, K., Warner, N.R., Landisa, J.D., Feng, X., 2019. Radium in hydraulic fracturing wastewater: Distribution in suspended solids and implications to its treatment by sulfate co-precipitation. Environ. Sci. Process. Impacts 21, 339–351. https://doi.org/10.1039/c8em00311d

Pagel, M., Mao, J., Bierlein, F.P., 2005. Uranium deposits in the Arlit area (Niger), in: *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*. Springer, Berlin.

Pandey, S.C., Pollard, A.M., Viles, H.A., Tellam, J.H., 2014. Influence of ion exchange processes on salt transport and distribution in historic sandstone buildings. Applied Geochemistry 48, 176–183. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.07.001

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (Report No. 99–4259), Water-Resources Investigations Report. https://doi.org/10.3133/wri994259

Parkhust, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's Guide to PHREEQC Version2: a Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations (No. 99–4259), Water-Resources Investigations. U.S. Departpment of the Interior, USGS.

Paucard, A., Parquet, T., 1992. La Mine et les mineurs de l'uranium français. Thierry Parquet, Brive.

Paytan, A., Moore, W.S., Kastner, M., 1996. Sedimentation rate as determined by 226Ra activity in marine barite. Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 4313–4319.

Perez-Moreno, S.M., Gazquez, M.J., Perez-Lopez, R., Bolivar, J.P., 2018. Validation of the BCR sequential extraction procedure for natural radionuclides. Chemosphere 198, 397–408. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.108

Phan, T.T., Capo, R.C., Stewart, B.W., Graney, J.R., Johnson, J.D., Sharma, S., Toro, J., 2015. Trace metal distribution and mobility in drill cuttings and produced waters from Marcellus Shale gas extraction: Uranium, arsenic, barium. App. Geochem. 60, 89–103. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.01.013

Phillips, E.J.P., Landa, E.R., Kraemer, T., Zielinski, R., 2001. Sulfate-reducing bacteria release barium and radium from naturally occurring radioactive material in oil-field barite. Geomicrobiology Journal 18, 167–182. https://doi.org/10.1080/01490450120549

Phrommavanh, V., Leermakers, M., de Boissezon, H., Nos, J., Koko, M.-B., Descostes, M., 2013. Characterizing the Transport of Natural Uranium and its Decay Product 226Ra, Downstream from Former Mines in France. Procedia Earth and Planetary Science 7, 693–696. https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.064

Pitzer, K.S., 1973. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. J. Phys. Chem. 77, 268–277. https://doi.org/10.1021/j100621a026

Poinssot, C., Geckeis, H., 2015. 3 - Radionuclide behaviour in the natural environment: an overview, in: van Velzen, L. (Ed.), *Environmental Remediation and Restoration of Contaminated Nuclear and Norm Sites*. Woodhead Publishing, pp. 57–82. https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-231-0.00003-X

Pöllänen, R., Siiskonen, T., Moring, M., Juhanoja, J., 2007. Direct alpha spectrometry for characterising hot particle properties. Radiation Measurements 42, 1666–1673. https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.08.005

Porcelli, D., Kim, C.-K., Martin, P., Moore, W.S., Phaneuf, M., 2014. Properties of Radium (IAEA Technical Reports Series No. 476), The Environmental Behaviour of Radium: Revised Edition. AIEA.

Potts, P., Tindle, A., 1991. Evaluation of spectrum overlap correction in energy-dispersive x-ray spectrometry using the digital filter deconvolution procedure: Application to selected interferences encountered in the microprobe analysis of minerals. X-Ray Spectrometry 20. https://doi.org/10.1002/xrs.1300200305

Potts, P.J., Webb, P.C., 1992. X-ray fluorescence spectrometry. Journal of Geochemical Exploration 44, 251–296. https://doi.org/10.1016/0375-6742(92)90052-A

Prieto, M., Astilleros, J.M., Fernández-Díaz, L., 2013. Environmental Remediation by Crystallization of Solid Solutions. Elements 9, 195–201. https://doi.org/10.2113/gselements.9.3.195

Putnis, A., 2009. Mineral Replacement Reactions. Reviews in Mineralogy & Geochemistry - REV MINERAL GEOCHEM 70, 87–124. https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.3

Randa, Z., Ulrych, J., Turek, K., Mihaljevic, M., Adamovic, J., Mizera, J., 2010. Radiobarites from the Cenozoic volcanic region of the Bohemian Massif: radiochemical study, history, and lead isotopic composition. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 283, 89–94. https://doi.org/10.1007/s10967-009-0095-6

Reed, J.J., 1989. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units. National Institute of Standards and Technology.

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, 2083–2098. https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.01.007

Reiller, P., Descostes, M., 2020. Development and application of the thermodynamic database PRODATA dedicated to the monitoring of mining activities from exploration to remediation. Chemosphere 251.

Reinoso-Maset, E., Ly, J., 2016. Study of uranium(VI) and radium(II) sorption at trace level on kaolinite using a multisite ion exchange model. J. Environ. Radioact. 157, 136–148. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.03.014

Reinoso-Maset, E., Ly, J., 2014. Study of major ions sorption equilibria to characterize the ion exchange properties of kaolinite. J. Chem. Eng. Data 59, 4000–4009. https://doi.org/10.1021/je5005438

Renock, D.J., Landis, J.D., Sharma, M., 2016. Reductive weathering of black shale and release of barium during hydraulic fracturing. App. Geochem. 65, 73–86. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.11.001

Reyes, A.O., Moore, W.S., Stakes, D.S., 1995. 228Th/228Ra ages of a barite-rich chimney from the Endeavour Segment of the Juan de Fuca Ridge. Earth and Planetary Science Letters 131, 99–113. https://doi.org/10.1016/0012-821X(95)00009-2

Reynolds, C., 2012. Nuclear Forensic Search Project.

RNDT, n.d. Industrial Radiography (RT).

Robertson, J., Hendry, M.J., Kotzer, T., Hughes, K.A., 2019. Geochemistry of uranium mill tailings in the Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada: A review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 29, 1237–1293. https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1571352

Robin, V., Tertre, E., Beaucaire, C., Regnault, O., Descostes, M., 2017. Experimental data and assessment of predictive modeling for radium ion-exchange on beidellite, a swelling clay mineral with a tetrahedral charge. App. Geochem. 85, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.009

Rosenberg, Y.O., Metz, V., Ganor, J., 2013. Radium removal in a large scale evaporitic system. Geochimica et Cosmochimica Acta 103, 121–137. https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.046

Rosenberg, Y.O., Metz, V., Ganor, J., 2011. Co-precipitation of radium in high ionic strength systems: 1. Thermodynamic properties of the Na–Ra–Cl–SO4–H2O system – Estimating Pitzer parameters for RaCl2. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 5389–5402. https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.06.042

Rowson, J., 2011. Radium aging observations (No. TOVP-CETAC). AREVA Ressources Canada.

Sabatier, P., Reyss, J.-L., Hall-Spencer, J.M., Colin, C., Frank, N., Tisnérat-Laborde, N., Bordier, L., Douville, E., 2012. 210Pb/226Ra chronology reveals rapid growth rate of Madrepora oculata and Lophelia pertusa on world's largest cold-water coral reef. Biogeosciences 9, 1253–1265. https://doi.org/10.5194/bg-9-1253-2012

Sajih, M., Bryan, N.D., Livens, F.R., Vaughan, D.J., Descostes, M., Phrommavanh, V., Nos, J., Morris, K., 2014. Adsorption of radium and barium on goethite and ferrihydrite: A kinetic and surface complexation modelling study. Geochim. Cosmochim. Acta 146, 150–163. https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.10.008

Sardini, P., Angileri, A., Descostes, M., Duval, S., Oger, T., Partier, P., Rividi, N., Siitari-Kauppi, M., Toubon, H., Donnard, J., 2016. Quantitative autoradiography of alpha particle emission in geo-materials using the Beaver^{TM} system. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 833, 15–22. https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.07.003

Scaillet, S., Cheilletz, A., Cuney, M., Farrar, E., Archibald, D.A., 1996. Cooling pattern and mineralization history of the Saint Sylvestre and western Marche leucogranite pluton, French Massif Central: I. 40Ar/39Ar isotopic constraints. Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 4653–4671. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00291-8

Schmidt, S., Cochran, J.K., 2010. Radium and radium-daughter nuclides in carbonates: a brief overview of strategies for determining chronologies. Journal of Environmental Radioactivity 101, 530–537. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.10.006

Schubert, J., Russell, E.R., Myers Jr, L.S., 1950. Dissociation constants of radium-organic acid complexes measured by ion exchange. J. Biol. Chem 185, 387–398.

Schultz, M.K., Burnetta, W.C., Inn, K.G.W., 1998. Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments. J. Environ. Radioact. 40, 155–174. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(97)00075-1

Sebesta, F., Benes, P., Sedlacek, J., John, J., Sandrik, R., 1981. Behavior of radium and barium in a system including uranium mine waste waters and adjacent surface waters. Environ. Sci. Technol. 15, 71–75. https://doi.org/10.1021/es00083a005

Seigneur, N., De Windt, L., Déjeant, A., Lagneau, V., Descostes, M., 2021. Long-Term Evolution of Uranium Mobility within Sulfated Mill Tailings in Arid Regions: A Reactive Transport Study. Minerals 11. https://doi.org/10.3390/min11111201

Shaw, S.A., Hendry, M.J., Essilfie-Dughan, J., Kotzer, T., Wallschläger, D., 2011. Distribution, characterization, and geochemical controls of elements of concern in uranium mine tailings, Key Lake, Saskatchewan, Canada. App. Geochem. 26, 2044–2056. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.07.002

Shi, Q., Meng, X., Prigiobbe, V., 2020. Mechanistic Study of Radium Adsorption onto Goethite. J. Phys. Chem. C 124, 805–814. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10451

Shin-Piaw, C., 1941. Sur la coloration et la luminescence produites par le rayonnement du radium dans les diverses variétés de quartz. J. Phys. Radium 2, 41–45. https://doi.org/10.1051/jphysrad:019410020104100

Siiskonen, T., Pöllänen, R., Karhunen, T., 2008. A Versatile Simulation Code for Alpha Spectrometry: Development of the Graphical User Interface and Applications. ESARDA Bull. 40.

Sizaret, S., 2002. Genèse du Système Hydrothermal à Fluorine-Barytine-Fer de Chaillac, (Indre, France) (Theses). Université d'Orléans.

Smellie, J., Karlsson, F., 1996. A reappraisal of some Cigar Lake issues of importance to performance assessment (Technical Report No. 96-08). Svensk Karnbranslehantering Ab.

Sposito, G., 2008. The Chemistry of Soils, 2nd ed. ed. Oxford University Press, New York, Us.

Stohr, P., Bonin, B., Provitina, O., Lecomte, M., Forestier, A., 2018. L'instrumentation et la mesure en milieu nucléaire, e-den. Editions du Moniteur, CEA.

Strawn, D.G., 2021. Sorption Mechanisms of Chemicals in Soils. Soil Systems 5. https://doi.org/10.3390/soilsystems5010013

Strumińska-Parulska, D., Falandysz, J., 2020. A Review of the Occurrence of Alpha-Emitting Radionuclides in Wild Mushrooms. Int J Environ Res Public Health 17, 8220. https://doi.org/10.3390/ijerph17218220

Stumm, W., Huang, C.P., Jenkins, S.R., 1970. Specific Chemical Interaction Affecting the Stability of Dispersed Systems. Croatica Chemica Acta 42, 223–245.

Sverjensky, D.A., 2006. Prediction of the speciation of alkaline earths adsorbed on mineral surfaces in salt solutions. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 2427–2453. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.006

Szajerski, 2020. Distribution of uranium and thorium chains radionuclides in different fractions of phosphogypsum grains. Environmental Science and Pollution Research. https://doi.org/10.1007/s11356-020-08090-y

Szenknect, S., Mesbah, A., Descostes, M., Maihatchi-Ahamed, A., Bonato, L., Massonnet, M., Ziouane, Y., Vors, E., Vercouter, T., Clavier, N., Lautru, J., Dacheux, N., 2020. Uranium removal from mining water using Cu substituted hydroxyapatite. Journal of Hazardous Materials 392, 122501. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122501

Tachi, Y., Shibutani, T., Sato, H., Yui, M., 2001. Experimental and modeling studies on sorption and diffusion of radium in bentonite. Journal of Contaminant Hydrology 47, 171–186. https://doi.org/10.1016/S0169-7722(00)00147-9

Talan, D., Huang, Q., 2021. Separation of Radionuclides from a Rare Earth-Containing Solution by Zeolite Adsorption. Minerals 11. https://doi.org/10.3390/min11010020

Terashima, S., 1988. Determination of Total Carbon and Sulfur in Fifty-two Geochemical Reference Samples by Combustion and Infrared Absorption Spectrometry. Geostandards Newsletter 12, 249–252. https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1988.tb00052.x

Tertre, E., 2014. Modélisation des propriétés d'adsorption des minéraux argileux gonflants vis-à-vis de cations inorganiques.

Tesoriero, A.J., Pankow, J.F., 1996. Solid solution partitioning of Sr2+, Ba2+, and Cd2+ to calcite. Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 1053–1063. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00449-1

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisso, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51, 844–851. https://doi.org/10.1021/ac50043a017

The Production of Radium, Uranium and Vanadium Ores in 1913, 1914. . Science 39, 385–386. https://doi.org/10.1126/science.39.1002.385

Thomas, P., 2014. La chaleur de la Terre et la géothermie. Planet Terre.

Thompson, A., Goyne, K.W., 2012. Introduction to the Sorption of Chemical Constituents in Soils. Nature Education Knowledge 4, 7.

Thompson, J.B., Waldbaum, D.R., 1969. Analysis of the two-phase region halite-sylvite in the system NaCl□KCl. Geochimica et Cosmochimica Acta 33, 671–690. https://doi.org/10.1016/0016-7037(69)90114-8

Tourigny, G., Quirt, D., Wilson, N., Wilson, S., Breton, G., Portella, P., 2007. Geological and structural features of the Sue C uranium deposit, McClean lake area, Saskatchewan. Bulletin of the Geological Survey of Canada 229–247.

Trouillet, F., 2016. La spectroscopie infrarouge (I.R.).

Ulrych, J., Adamovicˇ, J., Žák, K., Frána, J., Řanda, Z., Langrová, A., Skála, R., Chvátal, M., 2007. Cenozoic “radiobarite” occurrences in the Ohře (Eger) Rift, Bohemian Massif: Mineralogical and geochemical revision. Geochemistry 67, 301–312. https://doi.org/10.1016/j.chemer.2005.05.003

USGS, 1999. Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in Produced Water and Oil-Field Equipment--An Issue for the Energy Industry (Report No. 142–99), Fact Sheet. https://doi.org/10.3133/fs14299

U.S.NRC, 2021. Radium.

Van Beek, P., 2001. Utilisation de la barytine sédimentaire marine pour les études paléocéanographiques de l’Holocène (PhD). Université Paris VI.

Van Sice, K., Cravotta, C.A., McDevitta, B., Taskera, T.L., Landisc, J.D., Puhra, J., Warnera, N.R., 2018. Radium attenuation and mobilization in stream sediments following oil and gas wastewater disposal in western Pennsylvania. App. Geochem. 98, 393–403. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.10.011

Venkatesh, M., Kang, K.W., 2021. Medicine: Radionuclides Used in Nuclear Medicine, in: Greenspan, E. (Ed.), *Encyclopedia of Nuclear Energy*. Elsevier, Oxford, pp. 236–260. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819725-7.00177-X

Vercouter, T., Vors, E., Sirven, J., Lecointe, M., Szenknect, S., Wattinne, A., Descostes, M., 2017. Direct detection and identification of uranium(vi)-bearing solids by trlfs and chemometrics analysis, in: *Migration*. Migration, Barcelone, Spain.

Vinograd, V.L., Brandt, F., Rozov, K., Klinkenberg, M., Refson, K., Winkler, B., Bosbach, D., 2013. Solid–aqueous equilibrium in the BaSO4–RaSO4–H2O system: First-principles calculations and a thermodynamic assessment. Geochimica et Cosmochimica Acta 122, 398–417. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.08.028

Vinograd, V.L., Kulik, D.A., Brandt, F., Klinkenberg, M., Weber, J., Winkler, B., Bosbach, D., 2018. Thermodynamics of the solid solution - Aqueous solution system (Ba,Sr,Ra)SO4 + H2O: I. The effect of strontium content on radium uptake by barite. Applied Geochemistry 89, 59–74. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.11.009

Virtanen, S., Vaaramaa, K., Lehto, J., 2013. Fractionation of U, Th, Ra and Pb from boreal forest soils by sequential extractions. App. Geochem. 38, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.08.004

Wang, G., Su, Y., Monts, D.L., 2008. Parametric investigation of laser-induced fluorescence of solid-state uranyl compounds. J Phys Chem A 112, 10502–10508. https://doi.org/10.1021/jp802327f

Weber, J., 2017. Fundamental Insights into the Radium Uptake into Barite by Atom Probe Tomography and Electron Microscopy (PhD). Forschungszentrum Jülich.

Weber, J., Barthel, J., Klinkenberg, M., Bosbach, D., Kruth, M., Brandt, F., 2017. Retention of 226Ra by barite: The role of internal porosity. Chemical Geology 466, 722–732. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.021

Weeks, A.D., 1955. Mineralogy and oxidation of the Colorado Plateau uranium ores. Presented at the Geology of uranium and thorium.

Weigel, F., Trinkl, A., 1968. CRYSTAL CHEMISTRY OF RADIUM. I. THE HALOGENIDES OF RADIUM. Radiochim. Acta, 9: No. 1, 36-41(May 1968).

Whalley, C., Grant, A., 1994. Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment. Analytica Chimica Acta 291, 287–295. https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)80024-3

Willis, S.S., Johannesson, K.H., 2011. Controls on the geochemistry of rare earth elements in sediments and ground waters of the Aquia aquifer, Maryland, USA. Chem. Geol. 285, 32–49. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.020

Wissocq, A., 2017. Etude du transport réactif de Sr et Cs dans un sédiment gréso-argileux carbonaté du site de Cadarache. Université Paris-Saclay, Saclay, France.

Wollaston, W.H., 1812. On the Primitive crystals of Carbonate of Lime, Bitter Spar, and Iron Spar.

World Health Organization, 2017. Directives de qualité pour l'eau de boisson, 4e édition. ed.

World Health Organization, 2009. WHO Handbook on Indoor Radon - A public health perspective. WHO Press.

World Nuclear Association, 2021. Uranium in Canada.

Yoshida, Y., Nakazawa, T., Yoshikawa, H., Nakanishi, T., 2009. Partition coefficient of Ra in gypsum. J. Radioanal. Nucl. Chem. 280, 541–545.

Yoshida, Y.., Yoshikawa, H., Nakanishi, T., 2008. Partition coefficients of Ra and Ba in calcite. Geochemical Journal 42, 295–304.

Yoshida, Y., Yoshikawa, H., Nakanishi, T., 2008. Partition coefficient of Ra and Ba in calcite. Geochemical Journal 42, 295–304.

Young, M.B., Gonneea, M.E., Fong, D.A., Moore, W.S., Herrera-Silveira, J., Paytan, A., 2008. Characterizing sources of groundwater to a tropical coastal lagoon in a karstic area using radium isotopes and water chemistry. Marine Chemistry 109, 377–394. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.07.010

Zhang, T., Gregory, K., Hammack, R.W., Vidic, R.D., 2014. Co-precipitation of radium with barium and strontium sulfate and its impact on the fate of radium during treatment of produced water from unconventional gas extraction. Environ. Sci. Technol. 48, 4596–4603. https://doi.org/10.1021/es405168b

Zhu, C., 2004. Coprecipitation in the barite isostructural family: 1. binary mixing properties 1 1Associate editor: J. D. Rimstidt. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 3327–3337. https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.014

Zielinski, R.A., Otton, J.K., Budahn, J.R., 2001. Use of radium isotopes to determine the age and origin of radioactive barite at oil-field production sites. Environmental Pollution 113, 299–309. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00188-3

Annexes

Le numéro des annexes correspond au chapitre auquel elles se reportent, il n’y a donc pas d’annexe I.

Annexe II

II-1 Bilan des techniques analytiques employées

Tableau 28 : Bilan des possibilités et de la complémentarité des techniques analytiques employées : limite de détection, avantages et faiblesses.

	Objectif	Limite de détection	Avantages	Faiblesses
DRX	Identifier la minéralogie d'un échantillon solide	5%	• Préparation aisée de l'échantillon • Identification précise des phases cristallisées dont différents minéraux argileux	• Non identification des phases peu ou pas cristallisées • Identification des majeurs uniquement • Pseudo-destructif
IR	Mesurer la quantité de soufre et carbone dans un échantillon (pour son utilisation dans cette étude)	100 ppm	• Mesure des molécules organiques • Rapide • Permet également de déterminer les fonctionnalités des molécules	• Difficultés de préparation de l'échantillon • Destructif (pour la préparation adoptée)
XRF	Mesurer les éléments majeurs dans un échantillon solide après fusion	100 ppm	• Plusieurs types d'échantillons • Rapide	• Destructif • Peu sensible • Ne mesure pas les éléments légers
ICP-AES / ICP-MS	Mesurer les éléments mineurs et traces dans une solution	de 10^{-1} à 10^{-5} ppm	• Quantité de matière nécessaire réduite • Possibilité de préconcentration • Haute sensibilité	• Interférences entre éléments et matrices • Préparation des étalons
MEB-EDS	Identifier, localiser et quantifier les éléments chimiques à la surface d'un échantillon solide	1 µm, 10^{3} ppm	• Non-destructif • Possibilité de faire en pointé ou en cartographies larges • Haute sensibilité	• Mesure de surface

	Objectif	Limite de détection	Avantages	Faiblesses
WDS	Identifier, localiser et quantifier les éléments chimiques à la surface d'un échantillon solide	10 à 100 ppm	• Très haute sensibilité • Non destructif	• Echelle très petite
SLRT	Identifier la forme de l'U dans un échantillon solide ou liquide	10^{-12} M	• Haute sensibilité • Identification de la spéciation • Préparation aisée de l'échantillon • Sur échantillon solide ou liquide	• Quenching du Fe • Degré d'oxydation de l'U • Base de données encore incomplète
Lixiviations séquentielles	Déterminer la rétention et/ou la mobilité d'éléments traces	A évaluer	• Permet d'identifier plusieurs compartiments • Donne des informations sur ma mobilité de l'élément trace	• Non-sélectivité des réactifs • Protection des phases • Redistribution des éléments • Néo-formations • Manque de standards • Destructif
Spectrométrie gamma	Identifier et quantifier les radionucléides présents dans un échantillon	1 Bq	• Non destructif • Sur échantillon bulk solide ou liquide • Mesure quantitative	• Interférence des raies ^{226}Ra-^{235}U
Spectrométrie alpha	Identifier les radionucléides émetteurs alpha présents dans un échantillon	5%	• Non destructif • Haute résolution qualitative • Quantification • Faible limite de détection	• Fortement sensible à la géométrie de l'échantillon • Connaissance minimale *a priori* nécessaire
Auto-radiographie alpha	Mesurer dans un espace 2D les émissions alpha d'un échantillon solide	50 x 10^{-4} cpm.mm^{-2} en énergie, 30 µm en espace	• Bonne résolution spatiale (30 µm) • Faible limite de détection • Grande latitude sur la taille de l'échantillon	• Poire d'interaction en profondeur • Contraintes sur la préparation de la surface de l'échantillon • Pas de différentiation des émetteurs alpha

II-2 Limites de détection pour les analyses de chimie totale

Tableau 29 : Eléments mesurés et limites de détection pour la mesure des majeurs par ICP-AES et ICP-MS selon la socioété ALS Geochemistry

Analyte	Symbol	Unit	Lower limit	Upper limit
Gold	Au	ppm	0,0002	25
Silver	Ag	ppm	0,001	100
Aluminum	Al	%	0,01	25
Arsenic	As	ppm	0,01	10000
Boron	B	ppm	10	10000
Barium	Ba	ppm	0,5	10000
Beryllium	Be	ppm	0,01	1000
Bismuth	Bi	ppm	0,001	10000
Calcium	Ca	%	0,01	25
Cadmium	Cd	ppm	0,001	1000
Cerium	Ce	ppm	0,003	500
Cobalt	Co	ppm	0,001	10000
Chromium	Cr	ppm	0,01	10000
Cesium	Cs	ppm	0,005	500
Copper	Cu	ppm	0,01	10000
Iron	Fe	%	0,001	50
Gallium	Ga	ppm	0,004	10000
Germanium	Ge	ppm	0,005	500
Hafnium	Hf	ppm	0,002	500
Mercury	Hg	ppm	0,004	10000
Indium	In	ppm	0,005	500
Potassium	K	%	0,01	10
Lanthanum	La	ppm	0,002	10000
Lithium	Li	ppm	0,1	10000
Magnesium	Mg	%	0,01	25
Manganese	Mn	ppm	0,1	50000
Molybdenum	Mo	ppm	0,01	10000
Sodium	Na	%	0,001	10
Niobium	Nb	ppm	0,002	500
Nickel	Ni	ppm	0,04	10000
Phosphorus	P	%	0,001	1
Lead	Pb	ppm	0,005	10000
Palladium	Pd	ppm	0,001	25
Platinum	Pt	ppm	0,002	25
Rubidium	Rb	ppm	0,005	10000
Rhenium	Re	ppm	0,001	50

Analyte	Symbol	Unit	Lower limit	Upper limit
Sulphur	S	%	0,01	10
Antimony	Sb	ppm	0,005	10000
Scandium	Sc	ppm	0,005	10000
Selenium	Se	ppm	0,1	1000
Tin	Sn	ppm	0,01	500
Strontium	Sr	ppm	0,01	10000
Tantalum	Ta	ppm	0,005	500
Tellurium	Te	ppm	0,01	500
Thorium	Th	ppm	0,002	10000
Titanium	Ti	%	0,001	10
Thallium	Tl	ppm	0,002	10000
Uranium	U	ppm	0,005	10000
Vanadium	V	ppm	0,1	10000
Tungsten	W	ppm	0,001	10000
Yttrium	Y	ppm	0,003	500
Zinc	Zn	ppm	0,1	10000
Zirconium	Zr	ppm	0,01	500
Dysprosium	Dy	ppm	0,002	1000
Erbium	Er	ppm	0,002	1000
Europium	Eu	ppm	0,002	1000
Gadolinium	Gd	ppm	0,002	1000
Holmium	Ho	ppm	0,001	1000
Lutetium	Lu	ppm	0,001	1000
Praseodymium	Pr	ppm	0,002	1000
Neodymium	Nd	ppm	0,002	1000
Samarium	Sm	ppm	0,002	1000
Terbium	Tb	ppm	0,001	1000
Thulium	Tm	ppm	0,001	1000
Ytterbium	Yb	ppm	0,002	1000

Annexe III

Supplementary Materials: The Role of Barite in the Post-Mining Stabilization of Radium-226: A Modeling Contribution for Sequential Extractions

Clémence Besançon, Camille Chautard, Catherine Beaucaire, Sébastien Savoye, Paul Sardini, Martine Gérard and Michael Descostes

1. Liquid:solid Ratio Used by Some Sequential Extraction Procedures

Figure S1 shows the variety of the liquid:solid ratio that was reported by some authors using sequential extractions [2–4,6–9,12,15–26]. The studies appearing more than once have used different procedures.

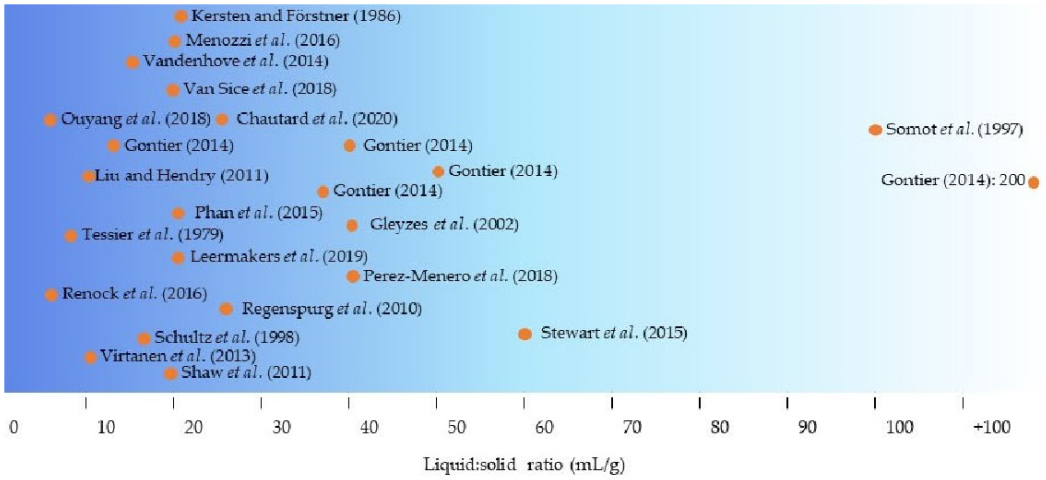
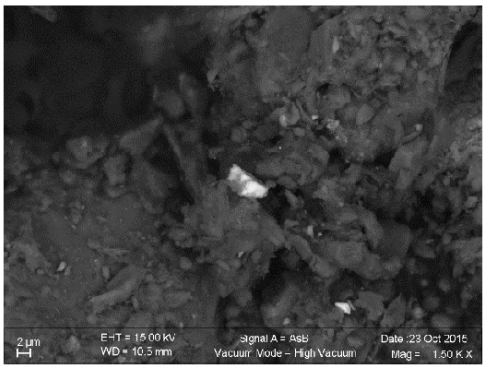


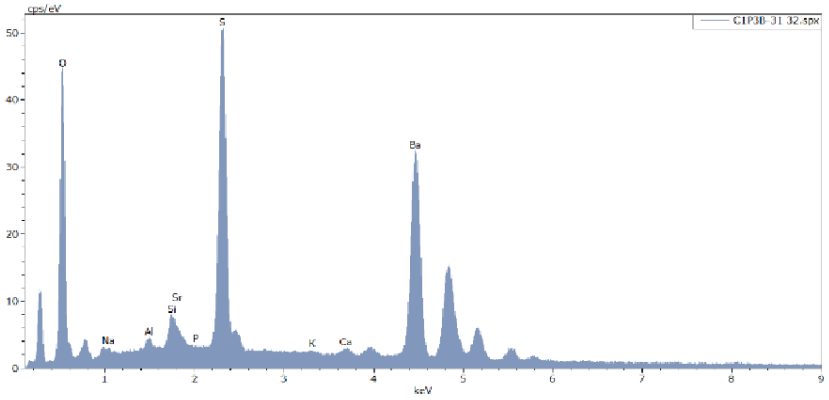
Figure S1. Liquid:solid ratio used in some sequential extractions.

2. SEM and EDS Observations of Barite in Bois Noir Limouzat Tailing Samples

The Bois Noirs Limouzat tailings samples were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). Barite was among the minerals observed (Figure S2).



(a)



(b)

Figure S2. Scanning Electron Microscopy (SEM) micrograph of barite minerals observed in the C1P3B sample (**a**) and associated Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) spectra (**b**).

3. Modelling Parameters: Sorption and Solid-Solution

3.1. Modelling Parameters

Table S1 presents the constants that were used to describe the sorption on montmorillonite and ferrihydrite and the construction of the (Ba,Ra)SO_4 solid-solution in our PHREEQC model.

Table S1. Parameters used in this study to model the sorption on montmorillonite and ferrihydrite and the formation of a (Ba,Ra)SO_4 solid-solution.

Cation Exchange on Montmorillonite				
Site on montmorillonite	>Xa	>Xb	>Xc	>X0
Site concentration (meq/g)	0.387	0.361	0.139	6×10^{-5}
Log K (Na^+/H^+)	0.32	2.87	8.86	5.5
Log K ($2Na^+/Ca^{2+}$)	0.4	0.4	2.2	-
Log K ($2Na^+/Mg^{2+}$)	0.4	0.4	2.2	-
Log K ($2Na^+/Fe^{2+}$)	0.4	0.4	2.2	-
Log K (Na^+/K^+)	0.6	0.6	0.6	-
Log K ($2Na^+/Ba^{2+}$)	1	1.4	2.2	-
Log K ($2Na^+/Ra^{2+}$)	1	1.4	2.2	-
Log K (Na^+/Cs^+)	−2.5	-	-	-
Log K ($2Na^+/UO2^{2+}$)	0.3	0.9	2.9	11
Surface Complexation on Ferrihydrite				
Specific surface area (m^2/g)	245			
Site on ferrihydrite	Hfo_s	Hfo_w		
Site density (moles sites/moles Fe)	0.005	0.2		
Log K (Hfo_OH/Hfo_O^-)	−8.82	−8.82		
Log K (Hfo_OH/Hfo_OH_2^+)	7.18	7.18		
Log K (Hfo_OH/Hfo_OCa^+)		−5.85		
Log K (Hfo_OH/Hfo_$OHCa^{2+}$)	4.97			
Log K (Hfo_OH/Hfo_OBa^+)		−7.2		
Log K (Hfo_OH/Hfo_$OHBa^{2+}$)	5.46			
Log K (Hfo_OH/Hfo_OMg^+)		−4.6		
Log K (Hfo_OH/Hfo_SO_4^-)	7.78	7.78		
Log K (Hfo_OH/Hfo_$OHSO_4^{-2}$)	0.79	0.79		
Log K (Hfo_OH/Hfo_CO_3^-)		2.38		
Log K (Hfo_OH/Hfo_HCO_3^-)		10.45		
Log K (Hfo_OH/Hfo_$OHCs^+$)		1.26		

Log K (Hfo_OH/Hfo_OUO_2^+)	5.2	2.8
Log K (Hfo_OH/Hfo_$OUO_2CO_3^-$)		9.034
Log K (Hfo_OH/Hfo_$OUO_2(CO3)_2^{-3}$)		15.28
Log K (Hfo_OH/Hfo_$OHRa^{2+}$)	6.66	−5.67
Construction of the (Ba,Ra)SO_4 Solid-Solution		
Guggenheim parameter	a0	1.5

3.2. Calculation of Cesium and Uranium Sorption Constants on Montmorillonite

The sorption constants of Cs and U on Montmorillonite were calculated by Tertre (Université de Poitiers) for Orano in 2017 [77].

Experimental data for major cations in solution for a montmorillonite (low charged smectite with octahedral charge) were furnished by Commisariat à l'Energie Atomique (CEA). The model used was inspired by the model developed by Robin et al. [35]. The model with three sorption sites was capable of fitting the experimental data for cesium for pH 1–9.

For the U adsorption on montmorillonite, the experimental data used were those of Pabalan and Turner [78]. The three-site sorption model only fitted the experimental data for pH 2–5. To interpret the experimental data on a wider range of pH (2 < pH < 7), the addition of a low-capacity, high-affinity sorption site was necessary. Because of this X0 site's very low capacity, this does not change the model's results for the major cations. The addition of a fourth sorption site was mentioned by other anterior studies (see references in Tertre et al. [79]).

4. Entry Parameters of the Model

The pore water put in equilibrium with this assemblage is presented in Table S2.

Table S2. Pore water implemented in the model. It is derived from the IPSN (now Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire IRSN), 1984 study [83].

Element	Concentration (mol/L)
pH	8.1
Ca^{2+}	1.66×10^{-2}
Na^+	1.88×10^{-3}
Mg^{2+}	14.85×10^{-3}
K^+	6.65×10^{-4}
Fe^{2+}	9.5×10^{-5}
Cl^-	1.18×10^{-3}
SO_4^{2-}	1.85×10^{-2}
CO_3^{2-}	7.1×10^{-3}
UO_2^{2+}	$3–9 \times 10^{-6}$
Ra^{2+}	2×10^{-13} (1.65 Bq/L)

This pore water solution is in equilibrium with Gypsum (saturation index SI(Gypsum) = 0.005) and Ferrihydrite (SI(Ferrihydrite) = 1). There are no data for pore water aqueous Ba. The concentration, of aqueous Al and the chemistry of Montmorillonite are not considered in the calculations.

5. Stability and Dissolution of Barite and Ferrihydrite during the Deionized Water Extraction Step

5.1. Dissolution of Barite

The dissolution of 3.8 µmol of barite only with washes of 40 mL deionized (DI) water was modelled with the PRODATA thermodynamic database [73], the results are presented in Figure S3.

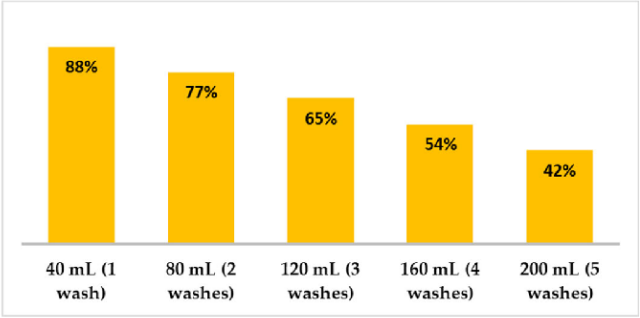


Figure S3. Amount of residual barite after the use of 40mL DI water washes on 3.8 µmol barite.

If barite was the sole mineralogical phase in the sample, DI water would not be sufficient to dissolve it according to its low solubility. However, in the case of the tailings studied here, barite is part of a mineralogical assemblage including montmorillonite which acts as a competing sink for Ba.

The following explanation details the role of the other minerals, especially montmorillonite, in the dissolution of barite. Barite dissolution is controlled by the equilibrium constant

$$Ks = [Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}]. \quad (1)$$

Only the Ba^{2+} form of barium is accounted. In pure water, we expect:

$$\Sigma[Ba] = [Ba^{2+}], \quad (2)$$

($BaOH^+$ and $BaSO_4^\circ$ species are neglected).

Solubility in pure water, $S_{pure\ water}$, is then plotted considering

$$S_{pure\ water} = Lg\Sigma[Ba] = f(pH) = Lg(Ks^{1/2}), \quad (3)$$

$$S_{pure\ water} = Lg[Ba^{2+}]. \quad (4)$$

If an aqueous complexing agent for Ba is added in the system, for example Cl^-, the formation of $BaCl^-$ species is expected according to the reaction:

$$BaCl^- = Ba^{2+} + Cl^-,\ K_1 = [Ba^{2+}][Cl^-][BaCl^-]^{-1}, \quad (5)$$

then

$$\Sigma[Ba] = [Ba^{2+}] + [BaCl^+], \quad (6)$$

$$\Sigma[Ba] = [Ba^{2+}] + [BaCl^+] \quad (7)$$

leading to:

$$\Sigma[Ba] > [Ba^{2+}]. \quad (8)$$

Solubility of barite in Cl medium, $S_{Cl\ medium}$, is then plotted considering:

$$S_{Cl\ medium} = Lg\Sigma[Ba], \quad (9)$$

$$S_{Cl\ medium} = Lg([Ba^{2+}]) + Lg(1 + [Cl^-]K^{-1})). \quad (10)$$

Then plotting the solubility of barite with or without Cl^-, we will have:

$$S_{Cl\ medium} = Lg([Ba^{2+}]) + Lg(1 + [Cl^-]K^{-1}), \quad (11)$$

$$S_{Cl\ medium} = S_{pure\ water} + Lg(1 + [Cl^-]K^{-1}), \quad (12)$$

$$S_{Cl\ medium} > S_{pure\ water}. \quad (13)$$

Ba is known to sorb on montmorillonite (see dedicated references [85–87]). The clay sorption sites may be described as an additional sink for Ba^{2+}. According to the same formalism described for the complexing agent, let us consider in the following section the sorption of Ba according to:

$$\Sigma[Ba] = [Ba^{2+}] + [X\text{-}Ba], \quad (14)$$

[X-Ba] stands for the concentration of Ba sorbed onto clay. Sorption can be expressed according to the same thermodynamic approach:

$$X\text{-}Ba + Me^{2+} \rightarrow Ba^{2+} + X\text{-}Me, \quad (15)$$

where X-Me and X-Ba stand for Me and Ba sorbed onto clay minerals (simplified formalism; Me^{2+} being a cation). Such equilibrium is also associate to the following constant:

$$K_{sorption} = (X\text{-}Me)(Ba^{2+})(X\text{-}Ba)^{-1}(Me^{2+})^{-1}, \quad (16)$$

leading to:

$$[Ba^{2+}] = K_{sorption}(X\text{-}Ba)(Me^{2+})(X\text{-}Me)^{-1}, \quad (17)$$

$$[X\text{-}Ba] = [Ba^{2+}](X\text{-}Me)(Me^{2+})^{-1}K_{sorption}^{-1}. \quad (18)$$

When reinjecting in the solubility expression of barite in presence of montmorillonite, we obtain:

$$S_{montmorillonite} = Lg\Sigma\,[Ba] = Lg([Ba^{2+}] + [X\text{-}Ba]), \quad (19)$$

$$S_{montmorillonite} = Lg([Ba^{2+}]\,(1 + (X\text{-}Me)(Me^{2+})^{-1}K_{sorption}^{-1})), \quad (20)$$

$$S_{montmorillonite} = Lg([Ba^{2+}]) + Lg(1 + (X\text{-}Me)(Me^{2+})^{-1}K_{sorption}^{-1}), \quad (21)$$

$$S_{montmorillonite} = S_{pure\ water} + Lg(1 + (X\text{-}Me)(Me^{2+})^{-1}K_{sorption}^{-1}). \quad (22)$$

Therefore:

$$S_{montmorillonite} > S_{pure\ water}. \quad (23)$$

When plotting $Lg\Sigma[Ba]$ vs. pH, without ($Lg\Sigma[Ba] = Lg[Ba^{2+}]$) or with montmorillonite ($Lg\Sigma[Ba] = Lg[Ba^{2+}] + Lg(1 + (X\text{-}Me)(Me^{2+})^{-1}K^{-1})$), we obtain, therefore, a higher solubility curve in presence of montmorillonite than in pure water. In other words, barite will be more soluble in the presence of montmorillonite than without montmorillonite.

These calculations are illustrated in the following figure with 17 µmol of barite and 0.59 g montmorillonite, the amount that was modelled for 1.6 g of sample C1P3B. Figure S4 shows the amount of barite dissolved in 40 mL DI water in the absence and in the presence of montmorillonite sorption sites.

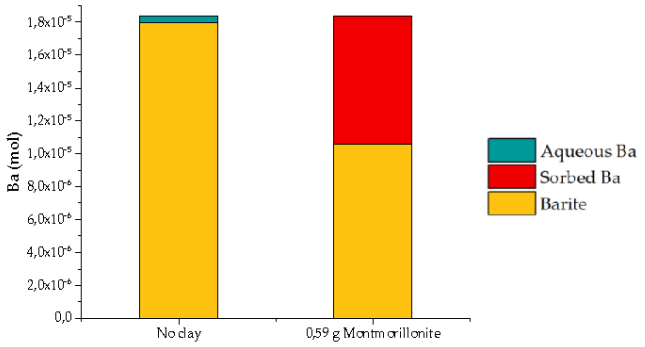


Figure S4. Distribution of the Ba when 17 µmol of barite is put in equilibrium with 40 mL DI water, pure and with 0.59 g montmorillonite.

The presence of montmorillonite and the subsequent sorption of Ba on the clay sorption sites allow the complete dissolution of barite.

5.2. Stability of Ferrihydrite

The solubilisation of ferrihydrite is described by the following equation

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3\,H_2O, \quad (24)$$

and the solubility constant

$$Ks = [Fe^{3+}]/[H^+]^3, \quad (25)$$

with log(Ks) = 3.03 ± 0.02 [73].

The Figure S5 following presents the concentration of ΣFe and ΣBa at equilibrium with ferrihydrite and with barite in DI water.

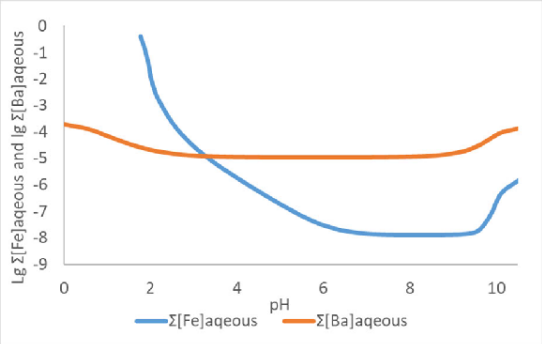


Figure S5. Aqueous concentration of Fe species at equilibrium with ferrihydrite and Ba species at equilibrium with barite.

At pH close to neutrality, ferrihydrite is weakly soluble (at pH = 7 in equilibrium with ferrihydrite, $\Sigma[Fe]_{aqueous} = 1.4 \times 10^{-8}$ mol/L). In the DI water (pH around 5), the concentration of $\Sigma[Fe]_{aqueous}$ in equilibrium with ferrihydrite is 10^{-7} mol/L (which would represent a dissolution of 0.01% of the initial ferrihydrite in the C1P3B sample in 40 mL DI water), compared to the 10^{-5} mol/L for barite (dissolution of 2% of the initial barite of the C1P3B sample).

Ferrihydrite is very stable in the mining environment considered, as can be concluded from the abundance of ferrihydrite than can be observed in the effluents and previously studied [44].

6. Modeling the Sequential Extractions from Chautard et al. [60]: Results for C1P5H and C1P11B Samples

6.1. Elements Extraction Results

Figures S6 and S7 show the amount of some major (Ca, SO_4), minor (Fe, Ba), trace (U) and ultra-trace (Ra) elements extracted during the sequential extractions according to the model, compared to the results obtained experimentally by Chautard et al. [22] for the clayey samples C1P5H and C1P11B respectively. The results for the bulk model are also shown.

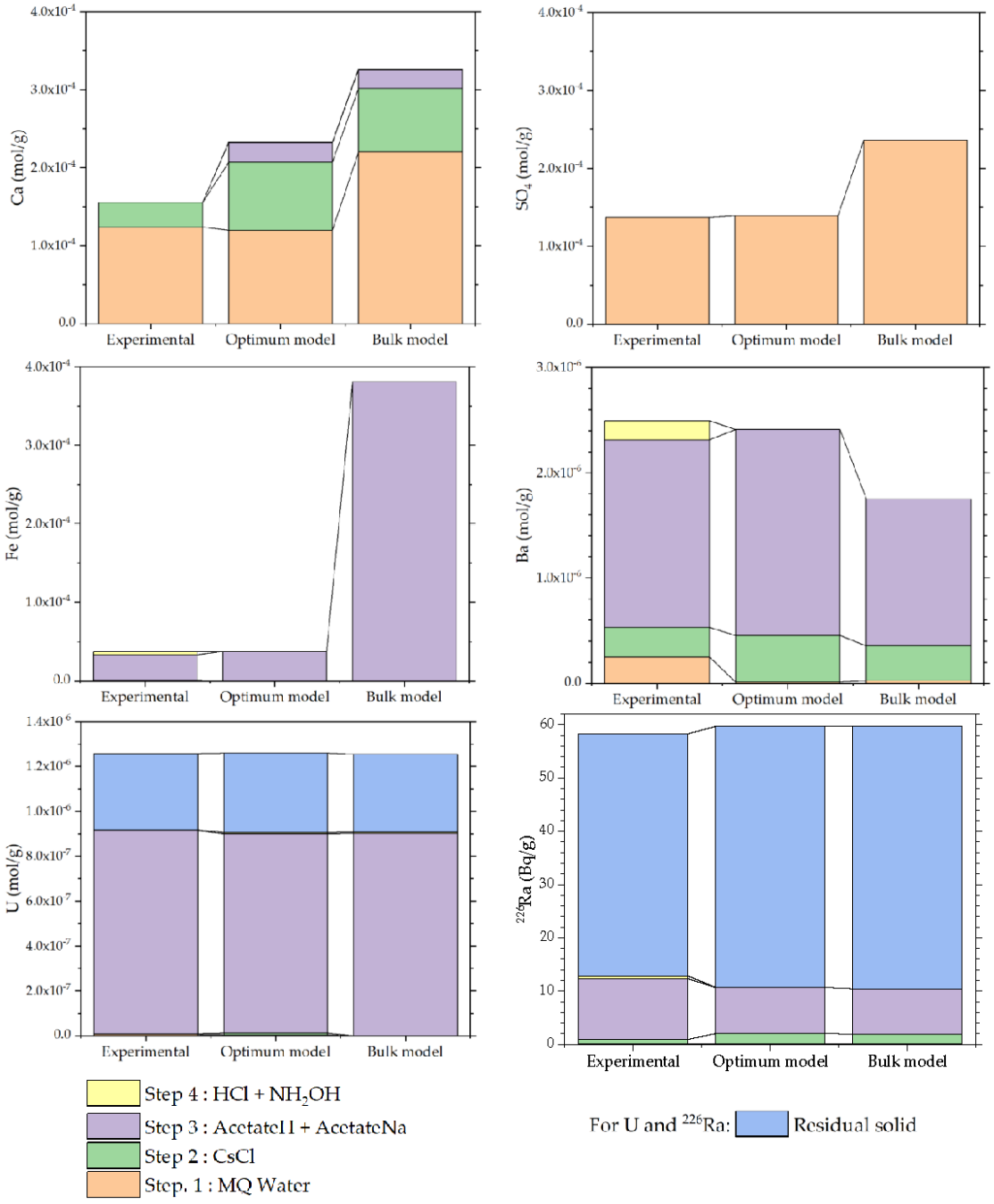


Figure S6. Extraction results for experimental data extractions (Chautard et al. [22]) and this study's model optimized and built from bulk data for Ca, SO_4, Fe, Ba, U and ^{226}Ra per g of solid for the C1P5H sample.

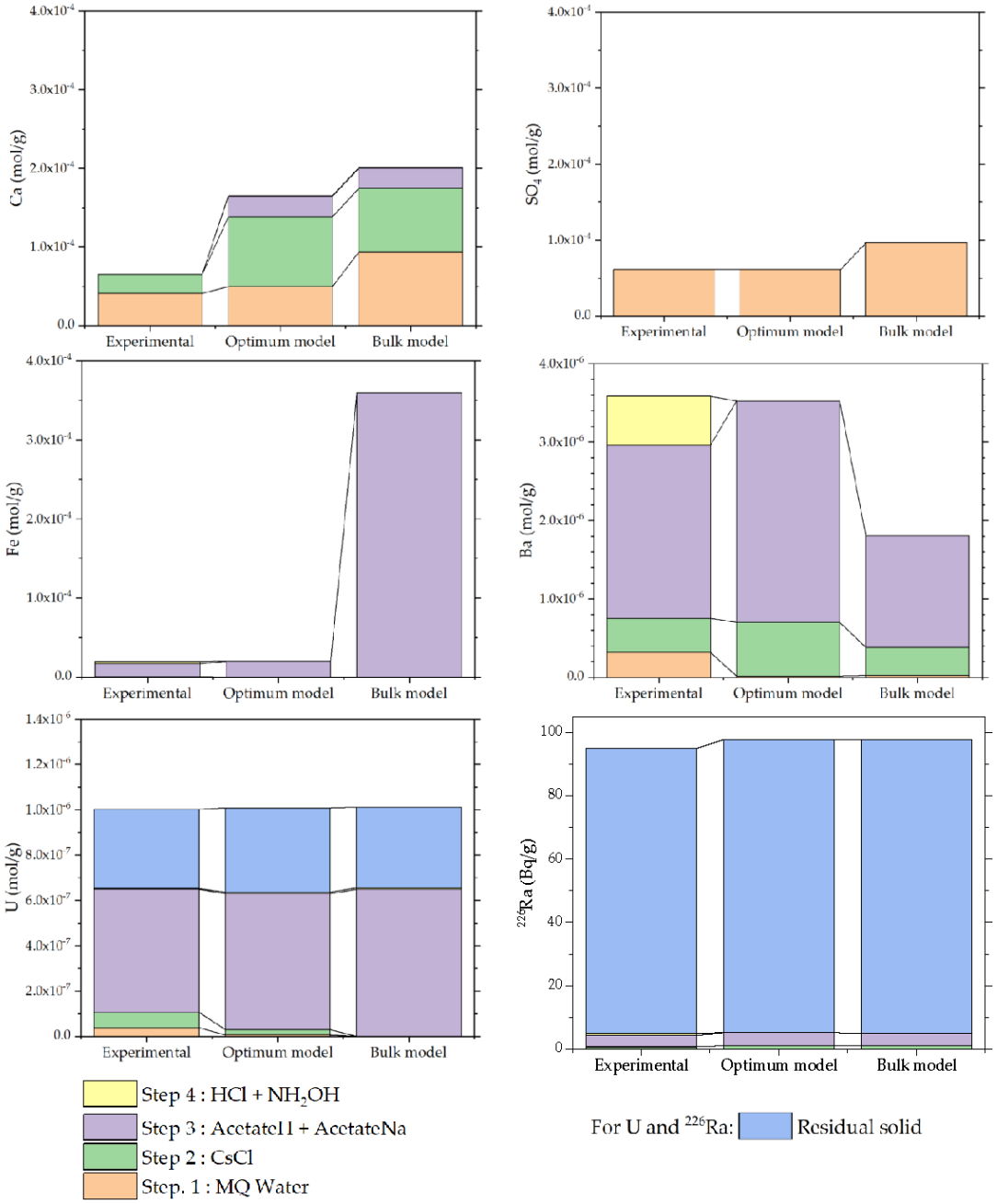


Figure S7. Extraction results for experimental data extractions (Chautard et al. [22]) and this study's model optimized and built from bulk data for Ca, SO_4, Fe, Ba, U and ^{226}Ra per g of solid for the C1P11B sample.

6.2.U and Ra Initial Distribution

Figures S8 and S9 show the initial U and ^{226}Ra distribution equilibrium on the mineral assemblage before the extractions as well as the distribution of U and ^{226}Ra than can be concluded from a direct interpretation of the sequential extraction results, for samples C1P5H and C1P11B respectively.

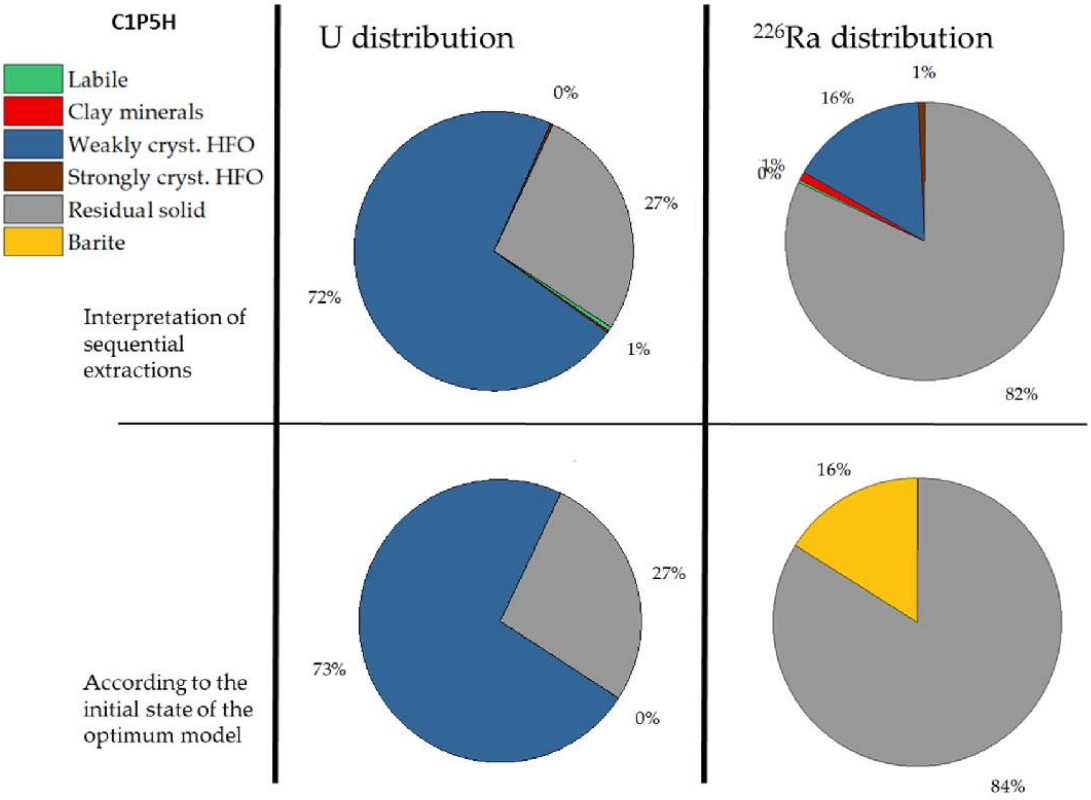


Figure S8. U and ^{226}Ra initial distribution in the C1P5H sample according to the direct interpretation of the sequential extractions results and the initial state for the optimum model.

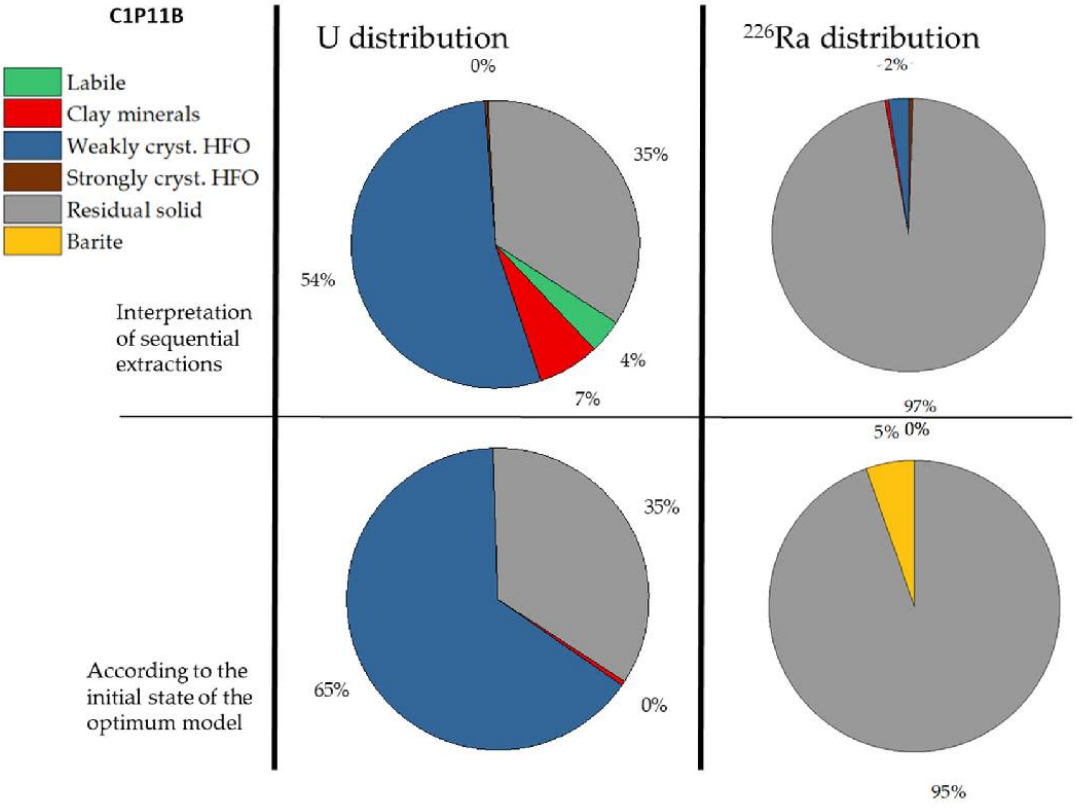


Figure S9. U and ^{226}Ra initial distribution in the C1P11B sample according to the direct interpretation of the sequential extractions results and the initial state for the optimum model.

7. Calculation of the Whole Tailing System

As the monitoring of the basin water chemical parameters shows, the chemical composition is almost stable over time [67]. The mean concentrations of sulfate ion are around 20 ± 5 mmol/L and ^{226}Ra activity around 2.5 ± 1.0 Bq/L.

Tailings are composed for 1/3 by the sandy silty facies and for 2/3 by the clayey silty faciès [22] leading to a mean Ba concentration of 510 ppm (3.8×10^{-6} mol/g) and a mean ^{226}Ra activity of 47 Bq/g (5.6×10^{-12} mol/g).

We consider that the totality of Ba measured in tailings is associated to a (Ra,Ba)SO_4 solid solution, but only 20% of the stock of Ra is retained in the solid solution. The calculated Ra/Ba molar fraction in solid solution is therefore estimated to 2.9×10^{-7}. Consequently, in agreement with an aqueous sulfate conentrations of 20 mmol/L in the basin, the calculated value of ^{226}Ra activity at equilibrium with the Ba_1, $Ra(2.9 \times 10^{-7})SO_4$ solid solution is 2.8 ± 1.5 Bq/L, according to a Guggenheim coefficient of 1.0 ± 0.4 [51].

Annexe IV

IV-1 Caractérisation chimique de la barytine co-précipitée

Les barytines analysées ont été synthétisées par le protocole décrit en partie 4.2.1 mais sans ajout de solution de ^{226}Ra.

Tableau 30 : Composition en éléments majeurs pour la barytine synthétisée.

Al_2O_3	BaO	CaO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO
%	%	%	%	%	%	%	%
0,17	65,2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	<0,01
Na_2O	P_2O_5	Pb	S	SiO_2	SrO	TiO_2	LOI
%	%	%	%	%	%	%	%
0,06	<0,01	<0,009	>13,6	0,58	<0,01	<0,01	NSS

IV-2 Diffractogrammes des échantillons de barytine utilisés dans le chapitre 4

Tableau 31 : Distances réticulaires et intensité des pics de diffraction des rayons X de la barytine (Jacobsen et al., 1998).

Distance	Intensité		Distance	Intensité
nm	%		nm	%
5,5708	1,63		2,3033	4,81
4,4387	13,86		2,2802	6,89
4,3370	32,34		2,2193	1,07
3,8968	49,69		2,2096	27,17
3,7718	9,74		2,1685	2,79
3,5775	26,21		2,1218	46,58
3,4424	97,67		2,1197	36,60
3,3181	66,37		2,1066	50,51
3,1020	100,00		2,1037	39,96
2,8346	51,70		2,1009	2,16
2,7345	10,37		2,0556	20,60
2,7265	46,46		1,9484	1,37
2,4805	14,45		1,9307	7,84
2,4444	1,18		1,8569	19,52
2,3232	15,22			

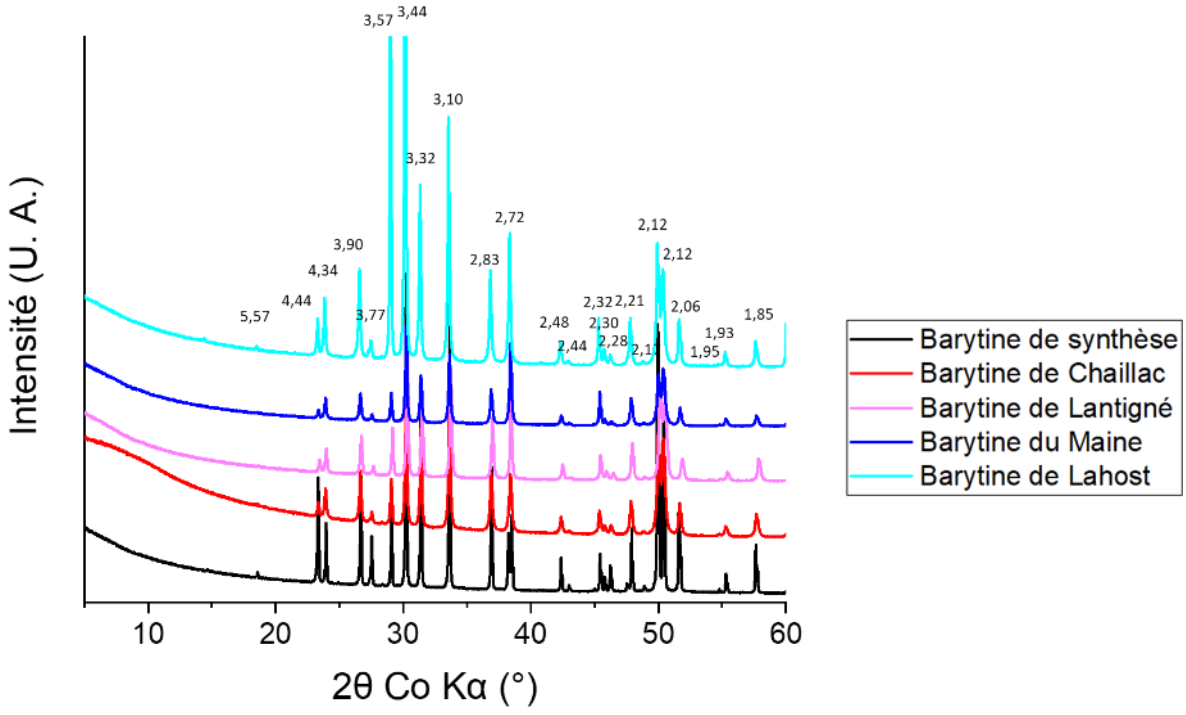
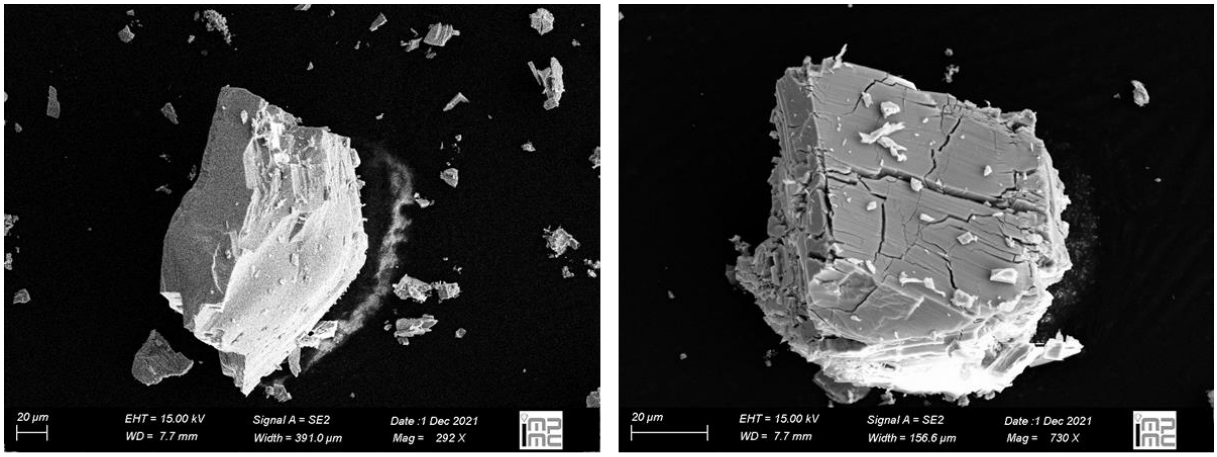


Figure 111 : Diffractogrammes des échantillons de barytines pure employés : échantillon synthétique et échantillons de barytine naturelle. Les distances réticulaires des pics sont indiquées.

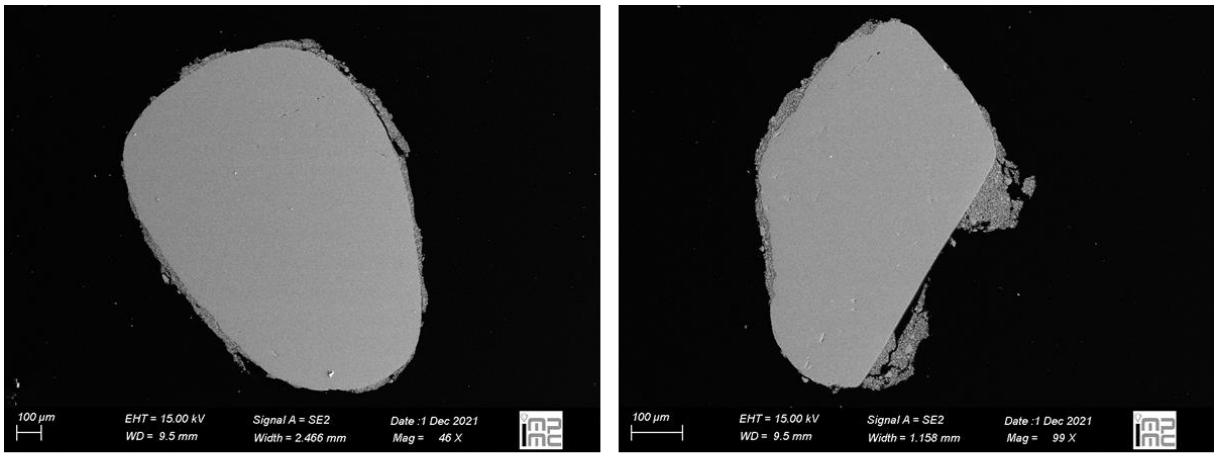
IV-3 Morphologie des barytines utilisées pour l'expérience de recristallisation

La Figure 112 image les barytines de Chaillac après l'étape de broyage mais avant filtration et mise en solution de dopage, tandis que la Figure 113 présente l'aspect de la barytine de Chaillac après dopage.



A B

Figure 112 : Images MEB en électrons secondaires de la barytine de Chaillac après le broyage. A/ une barytine anguleuse et saine, B/ une barytine anguleuse mais fracturée.



A B

Figure 113 : Images MEB en électrons secondaires des lames minces de la barytine de Chaillac après le dopage. Les cristaux sont arrondis et couronnés par des micro-fragments de barytine.

IV-4 Caractérisation chimique et images MEB des échantillons de zéolithes prélevés au site de Bois Noirs Limouzat

Tableau 32: Composition en éléments majeurs pour les échantillons de zéolithes. Les données Campana sont issues de la fiche technique du fournisseur ATZ Zeoliti.

	SiO2	Al2O3	LOI 1000	K2O	CaO	Fe2O3	Na2O	MgO	C	C organic	TiO2	BaO	P2O5	MnO	SO3	SrO	S	Total
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Données Campana	55,28	16,62		7,65	2,67	3,70	2,40	1,24			0,43	0,18	0,14	0,11				
surface	55,12	17,23	7,11	6,25	5,48	3,59	1,62	1,26	0,68	0,1	0,41	0,32	0,18	0,15	0,04	0,1	0,01	98,96
profondeur	55,48	17,39	7,41	5,97	5,51	3,72	1,47	1,02	0,3	0,03	0,43	0,14	0,15	0,16	0,02	0,09	<0.01	99,05

Tableau 33: Composition en éléments traces pour les échantillons de zéolithes.

	Au	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	Ge	Hf	Hg	In
	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
surface	0,0017	0,088	4,84	13,65	10	2320	6,73	1,04	3,03	0,219	118	5,87	8,53	13,2	17,05	2,05	11,45	0,195	1,465	0,017	0,027
profondeur	0,0013	0,074	5,65	16,4	10	758	7,73	0,909	3,16	0,198	125	5,26	4,74	15,2	14,4	2,19	13,45	0,214	1,37	0,014	0,04

	K	La	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb	Pd	Pt	Rb	Re	S	Sb	Sc	Se	Sn	Sr
	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
surface	1,8	65,4	20,2	0,45	965	0,73	0,329	3,95	15,8	0,07	44,9	<0.001	<0.002	197,5	0,0003	0,02	0,484	2,32	0,467	3,11	518
profondeur	2,22	68,8	22,1	0,37	1055	0,7	0,381	2,17	6,73	0,055	41,1	<0.001	<0.002	212	0,0003	0,01	0,525	2,58	0,469	3,89	551

	Ta	Te	Th	Ti	Tl	U	V	W	Y	Zn	Zr	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
surface	<0.005	0,025	17,65	0,137	1,24	63	47,8	1,74	32,9	88,2	113	5,03	2,61	1,155	6,71	0,961	0,392	42,9	12,9	7,52	0,919	0,419	2,63
profondeur	<0.005	0,02	21,1	0,147	1,125	69,1	48,3	1,305	36	92,6	111	5,45	2,85	1,215	7,1	1,025	0,444	45	13,55	7,91	0,998	0,471	2,92

En profondeur

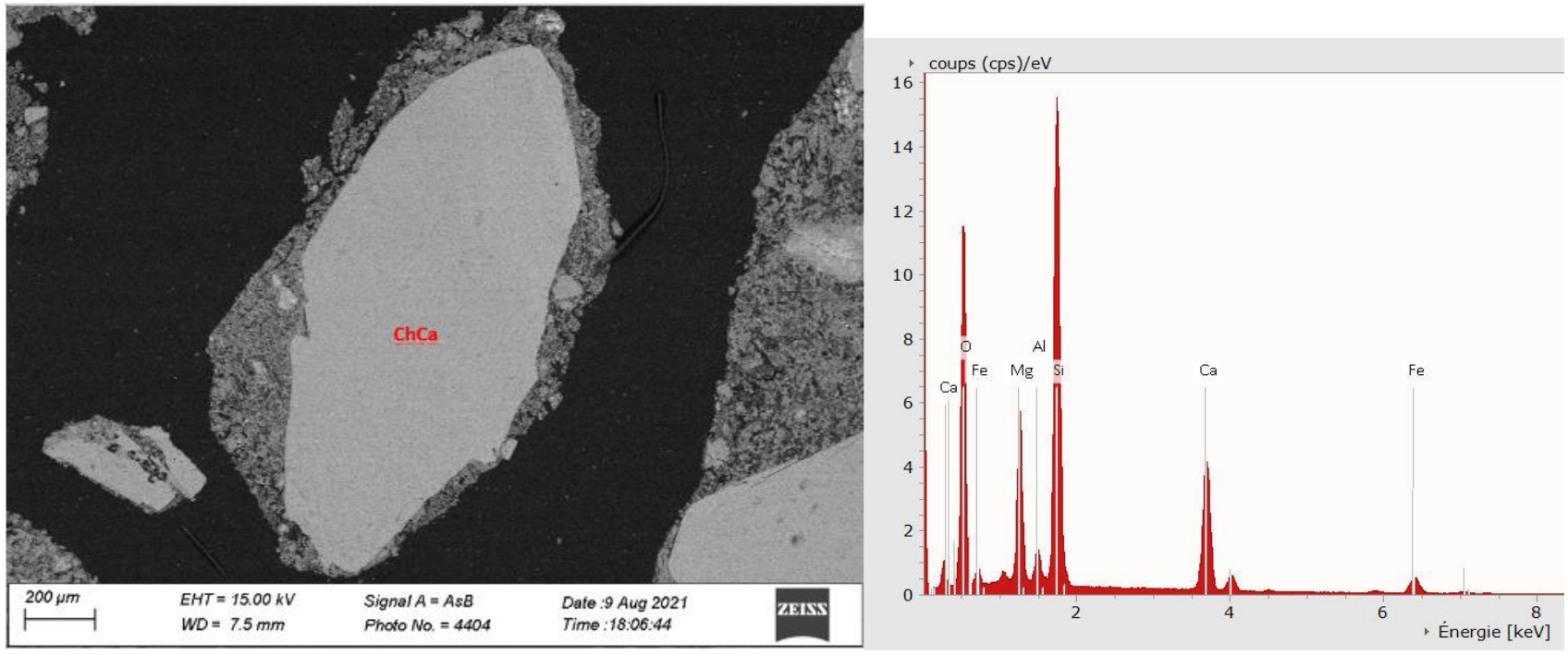


Figure 114 : Image MEB et spectres EDS associés mettant en évidence une chabazite intacte entourée d'une couronne de délitement observée dans les échantillons de zéolithes prélevés en profondeur. ChCa : zéolithe chabazite.

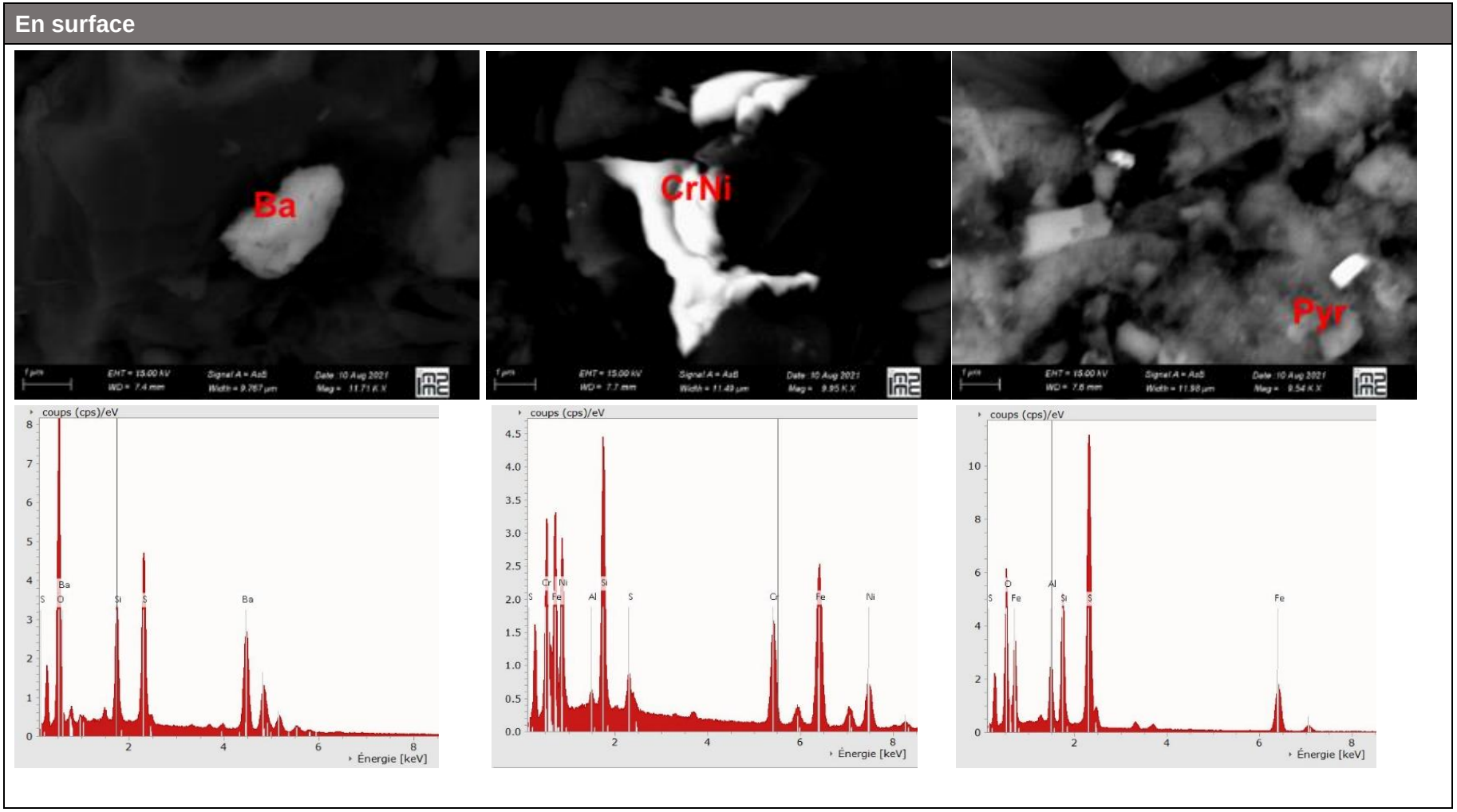


Figure 115 : Images MEB et spectres associées de minéraux minoritaires identifiés dans les échantillons de zéolithes prélevés en surface et leur morphologie. Ba : barytine, CrNi : chromite de nickel, Pyr : pyrite.

IV-5 Caractérisation chimique des échantillons de ferrihydrite prélevés au site de Bois Noirs Limouzat

Tableau 34 : Composition en éléments majeurs pour les échantillons de ferrihydrite

	Fe_2O_3	LOI 1000	SiO2	CaO	C	$C_{organic}$	Al_2O_3	P_2O_5	MgO	K_2O	SO_3	S	Na_2O	TiO_2	BaO	MnO	SrO	Cr_2O_3	Total
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Canal	56,91	18,18	15,56	1,16	4,97	0,88	3,64	1,34	0,29	0,77	0,57	0,2	0,19	0,13	0,03	0,02	0,01	<0,01	99,13
Bassin	57,59	16,4	11,32	10,35	2,55	0,12	0,21	0,17	0,97	0,03	0,11	0,04	0,14	0,03	0,07	0,69	0,06	<0,01	98,39

Tableau 35 : Composition en éléments traces pour les échantillons de ferrihydrite

	Au	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	Ge	Hf	Hg	In
	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Canal	0,0072	0,549	0,47	1820	10	247	8,34	2,82	0,62	0,489	56	2,98	10,85	2,66	141	36	2,26	0,494	0,028	0,046	0,018
Bassin	0,0012	0,082	0,07	221	<10	533	1,52	0,203	5,29	0,081	4,67	10,7	23,6	0,116	21,1	29,9	3,39	0,53	0,006	0,008	0,005

	K	La	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb	Pd	Pt	Rb	Re	S	Sb	Sc	Se	Sn	Sr
	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Canal	0,05	27,6	8,2	0,09	118	29,4	0,018	0,793	6,88	0,518	49,9	<0.001	<0.002	9,84	0,0099	0,21	2	1,71	26,3	1,63	83,3
Bassin	0,01	2,02	1	0,41	3920	4,08	0,086	0,04	20,8	0,057	12,8	0,002	<0.002	0,582	0,0023	0,02	0,281	7,43	1,105	2,17	440

	Ta	Te	Th	Ti	Tl	U	V	W	Y	Zn	Zr	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Canal	<0.005	0,047	7,6	0,01	0,153	1910	37,4	174,5	53,6	78,9	1,49	6,84	4,01	0,642	7,83	1,395	0,532	27,1	7,14	6,13	1,135	0,603	3,9
Bassin	<0.005	0,026	0,373	0,01	0,045	553	44,8	79,2	5,13	342	0,44	0,572	0,38	0,08	0,594	0,124	0,05	2,29	0,564	0,539	0,088	0,05	0,365

Annexe V

V-I Informations complémentaires à l'article présenté dans le chapitre 5

Quantifying ^{226}Ra activity in a complex assemblage of ^{226}Ra-bearing minerals using alpha autoradiography and SEM/EDS

Supplementary information

1. XRD characterization of the minerals

X-ray diffraction (XRD) analysis of the samples showed evidence of barite, montmorillonite and 2-line ferrihydrite, as shown in Figure S1. The X-ray diffractograms were acquired with Co anode at 40mV, 35mA with a rotation of the sample of 4s. The acquisition was done between angle 2θ from 3° to 70° with a step of 0.016° and time step of 150s. The acquisition of the oriented sample of montmorillonite was done between angle 2θ from 3° to 20° with a step of 0.016° and time step of 245s.

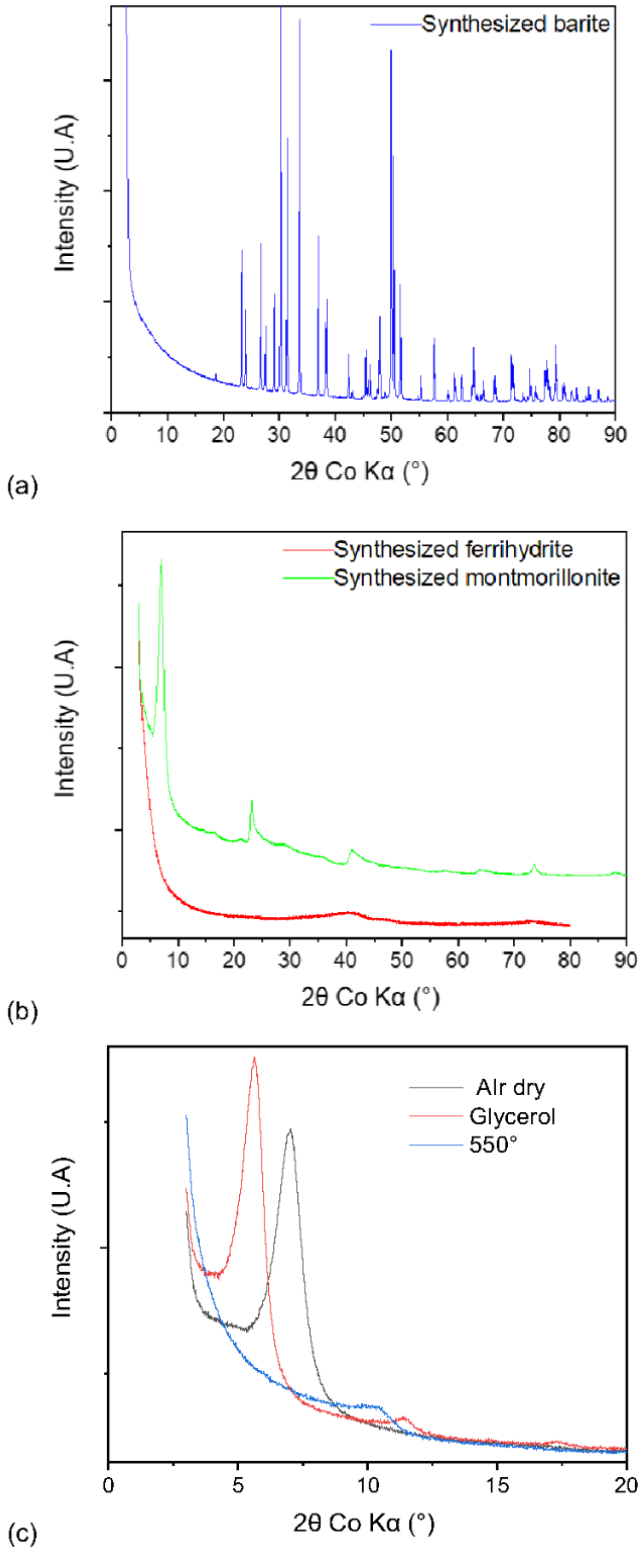


Figure S1: (a) Diffractograms of (a) the synthesized barite, (b) the synthesized montmorillonite and ferrihydrite used and (c) patterns on oriented air-dried, glycolated and heated synthesized montmorillonite sample.

2. Alpha spectrometry on the thin section

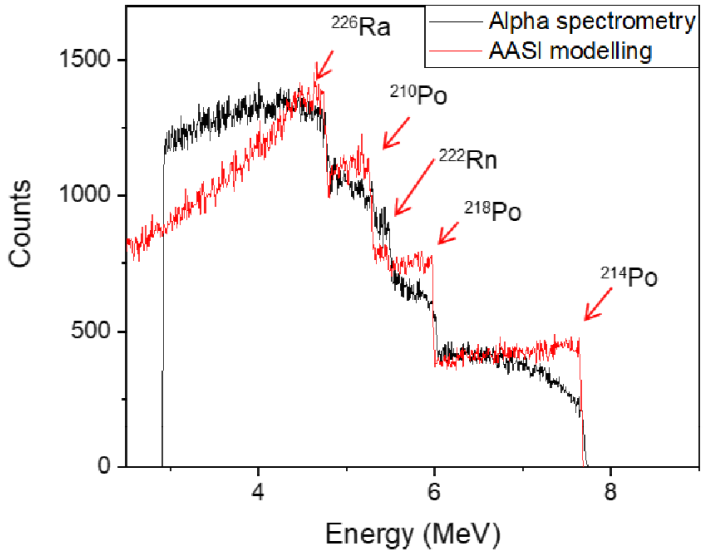


Figure S2: Alpha spectrum measured on the thin section and modeled using AASI software.

3. Alpha autoradiography signal decomposition

Geometrical uncertainties linked to alpha autoradiography

The activity of ^{226}Ra $A_{226_{Ra}}$ (Bq) measured in a volume using a surface which is in contact with the detector is calculated with the following equation:-

$$A_{226_{Ra}} = \frac{(N - bkg) * Cc}{\tau * Gf} R_{226_{Ra}} \quad (1)$$

N is the number of alpha emissions counted on the area and τ the duration of acquisition. The geometrical factor *Gf* is equal to ¼. The *Cc* rescaling coefficient to BeaQuant© counting is equal to 1.11. *bkg* is the background signal. The contribution of ^{226}Ra emission $R_{226_{Ra}}$ to total alpha emission of the sample is set at 25%.

Alpha autoradiography signal values show instabilities that are not easy to define because of the complex geometry of the system. The alpha emission of an object detected by alpha autoradiography depends on its depth: the deeper the emission, the less likely it is to be detected. The decrease in the alpha signal detected is considered linear, from $\alpha_{max,}$ the emission on the area in contact with the detector, to zero at the maximum detection depth e_{alpha}. e_{alpha} defines the volume of emission V_{ROI} that is detected on an ROI, calculated as:-

$$V_{ROI} = S_{ROI} * e_{alpha} \quad (2)$$

with S_{ROI} the area of the ROI surface in contact with the detector.

Because of the small size of the mineral grains used, a global analysis approach is adopted. We consider the minerals to be equivalent to small identical spheres. The area studied is large enough for the spheres to be considered as evenly distributed in the whole volume of emission (cf Figure S3).

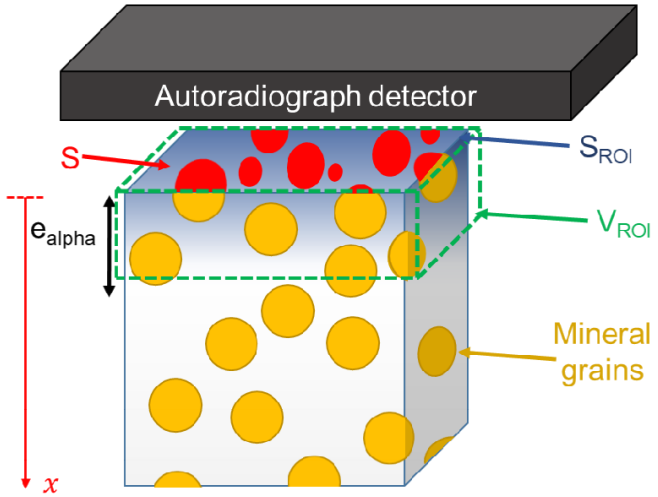


Figure S3: representing the solid configuration for a global analysis approach: surface observed and configuration of the emitting minerals in the emission volume.

The global analysis requires the following data:-

- The intensity of the signal emanating from the ROI volume, measured by alpha autoradiography
- The mean size of the studied object, observed by optical microscope and SEM
- The total area of the objects in contact with the detector, observed by SEM on the thin section

The objective is to determine $\frac{A_{measure}}{A_{real}}$, with $A_{measure}$ being the activity of the objects measured by equation (1) and A_{real} the real activity of the object.

Three sources of difference between $A_{measure}$ and A_{real} are to be taken into account:-

- The decrease of the detection of the alpha particles with depth;
- The detection of alpha particles emitted in depth but without mineral intercepting the surface;
- The influence of the diameter of the objects.

Influence of the depth of emission and representation of the signal emitted in a global analysis configuration

The alpha emission of a spherical object towards the detector is expressed as:-

$$Signal = \int_{low_{bound}}^{high_{bound}} area\ of\ spherical\ segment\ (i) * signal\ of\ segment\ (i)\ di \quad (3)$$

With

- i the distance of the segment to the center of the sphere

- $high_{bound}$ the furthest emission boundary from the detector surface

$$high_{bound} = \min\left(D_{grain}\ ;\ e_{alpha} - x_{pos} + \frac{D_{grain}}{2}\right) * if_{signal} \quad (4)$$

- low_bound the closest emission boundary to the detector surface

$$low_{bound} = \max\left(0; \frac{D_{grain}}{2} - x_{pos}\right) * if_{signal} \quad (5)$$

- if_signal a function to evaluate if the spherical segment is in the emission zone

$$if_{signal} = \begin{cases} 0 \text{ if } x_{pos} > \frac{D_{grain}}{2} + e_{alpha} \text{ or if } x_{pos} < -\frac{D_{grain}}{2} \\ 1 \text{ if not} \end{cases} \quad (6)$$

- And
  - e_{alpha} the maximal detection depth of an alpha particle, $e_{alpha} = 30\ \mu m$ (Sardini et al., 2016) is a constant;
  - D_{grain} the diameter of the sphere;
  - x_{pos} the distance between the center of the sphere and the surface of the detector.

These values are depicted in the Figure S4.

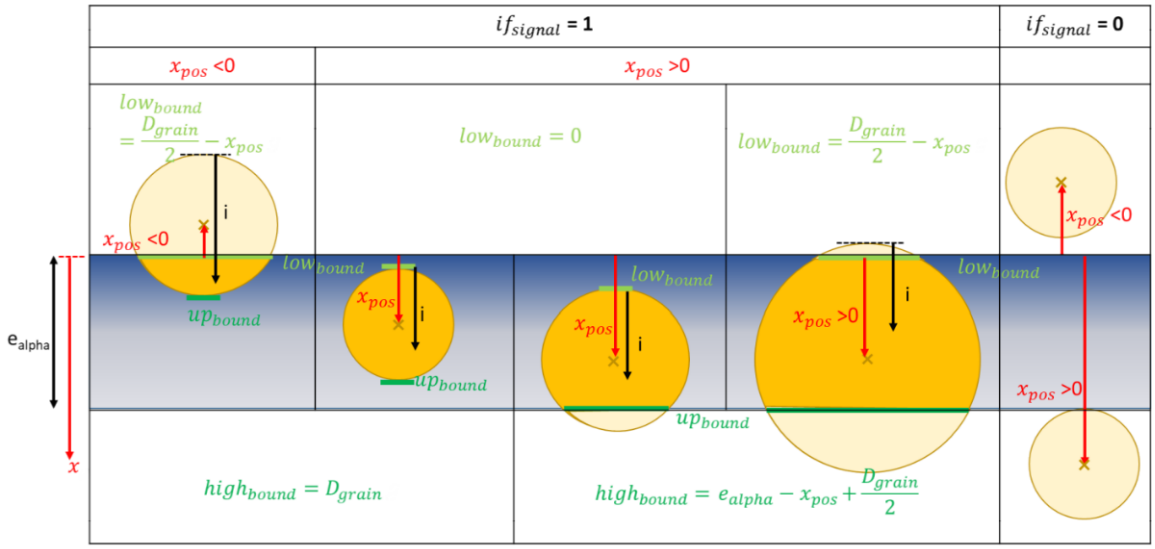


Figure S4: schematic representation of different values possible for the arguments of equation (3).

Then:-

$$Signal = \pi * Amass * \rho * \frac{Gf_{max}}{e_{alpha}} * \int_{low_{bound}}^{high_{bound}} \underbrace{\left(2\frac{D_{grain}}{2}i - i^2\right)}_{surface\ of\ sphere\ segment} \underbrace{\left(\frac{D_{grain}}{2} - x_{pos} + e_{alpha} - i\right)}_{activity\ of\ the\ segment} di \quad (7)$$

With

- $Amass$ the volumetric activity of the object
- ρ the density of the object
- Gf_{max} the geometric factor at the sample/detector interface,

$$Gf_{max} = 1/2$$

Equation (6) is applied in a global analysis approach: it is applied for all possible x_{pos}.

Conversion of the experimental signal to the calculated mass activity of the mineral

The position of the spheres emitting a signal is unknown. To reconstruct the signal, the area of spheres is interpreted as the area of a cylinder of depth e_{alpha} , as represented in Figure S5.

The mass activity determined for the mineral on the ROI is then

$$A_{measure} = \frac{Signal}{S * e_{alpha} * \rho * \frac{Gf_{max}}{2}} \quad (8)$$

S is the area of mineral visible on the surface of the ROI.

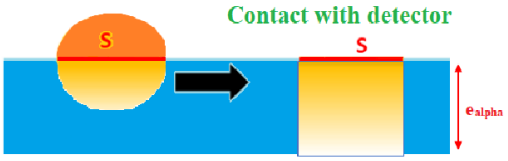


Figure S5: decrease of alpha signal intensity reaching the detector with emission depth and conversion of sphere area to cylindrical volume to calculate the mineral activity from the alpha autoradiograph signal.

Detection of "deep" alpha signal

Some spheres are below the sample/detector interface but inside the detection volume: a signal is detected without an area in contact with the detector. Let's call such emissions the "deep" signal.

The level of the "deep" signal depends on D_{grain} and is represented in Figure S6. The "deep" signal is measured and therefore attributed to the minerals appearing on the surface, which changes the $\frac{A_{measure}}{A_{real}}$ ratio. The correction factor $corr_{signal}$ linked to D_{grain} is applied to remove the contribution of the "deep" signal.

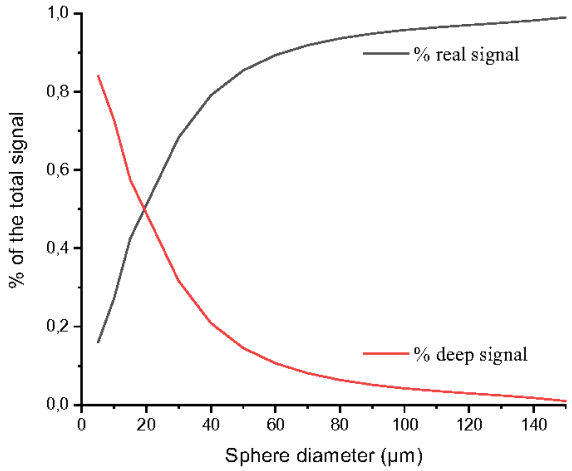


Figure S6: Percentage of "deep" signal and signal emitted by spheres in contact with the detector with diameter of the spheres.

Statistical reconstruction of the signal from the spheres

Figure S7 represents the change of $\frac{A_{measure}}{A_{real}}$ with x_{pos}.

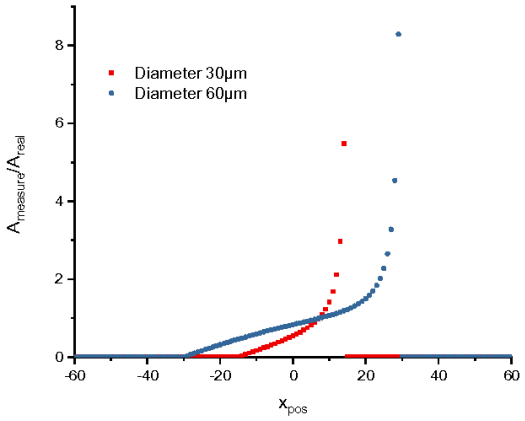


Figure S7: change in the activity ratio with x_{pos} for different sphere sizes.

For a given sphere size, $\frac{A_{measure}}{A_{real}}$ varies with x_{pos}. Figure S8 shows the mean of $\frac{A_{measure}}{A_{real}}$ when all x_{pos} are considered. When the ROI is large enough compared to the size of the spheres, we can consider that an infinity of x_{pos} is covered. Then the ratio $\frac{A_{measure}}{A_{real}}$ is close to 1 and a correction factor $corr_{geom}$ depending on the sphere size can be established.

In our case, $corr_{geom}$ $\begin{cases} < 1 \; if \; D_{grain} < 40 \; \mu m \\ > 1 \; if \; not \end{cases}$

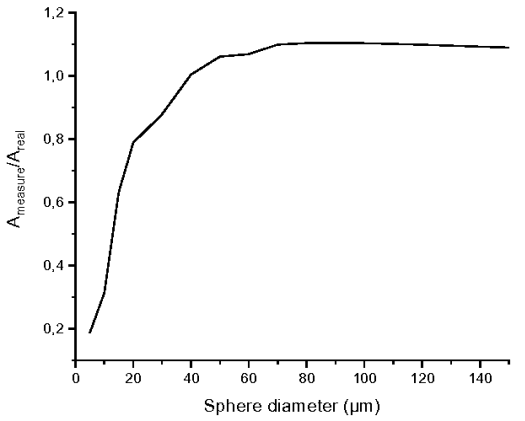


Figure S8: Reconstructing the mean activity ratio with the size of spheres for Areal = 5000 Bq/g.

4. SEM image of synthesized barites

The SEM backscattered electron images of the synthetized barite crystals were acquired at the UPMC-INSU Ecce Terra SEM platform (Sorbonne Université, Paris) with a ZEISS Supra 55 VP SEM with Schottky cannon. SEM observations revealed that the size of the barite crystals varies from 5 µm to 100 µm with an average size of about 20 µm.

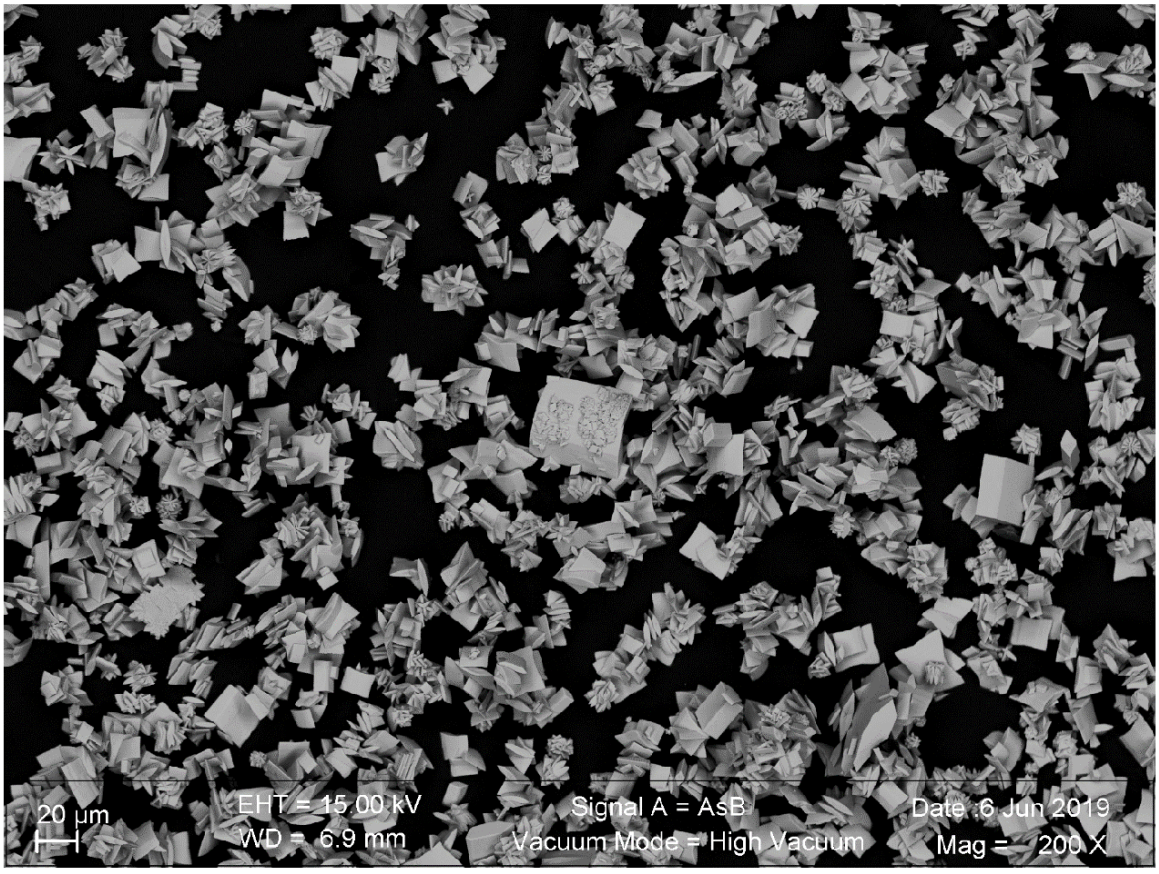


Figure S9: SEM AsB image of the barite crystals used in the mineral assemblage.

5. Elemental EDS analysis: quantification using qualitative images or quantitative spectras

Most ROIs were treated only with quantitative cartographies. Mineral masses in the volume of the ROI surface and e_{alpha} depth were calculated using equation (9)

$$M_{mineral} = \sum_{i=1}^{8} [Npixel_i / Npixel_{total} * Conc_i] * S_{ROI} * e_{alpha} * \rho \quad (9)$$

With

- $M_{mineral}$ is the mass of the mineral (g) ;
- $Npixel_{total}$ is the number of pixels in the ROI;
- $Npixel_i$ is the number of pixels of intensity range i in the ROI;
- $Conc_i$ is the concentration in mineral associated to the intensity range i (ranges from 0, no mineral, to 1, mineral only, adimensional)
- S_{ROI} is the surface of the ROI (mm^2);
- ρ is the density of the mineral (g/mm^3);
- e_{alpha} is the maximum detection depth (mm).

12 ROIs were treated as quantitative EDS cartographies and mineral quantification was reached through spectra nanalysis. The comparison of these two methods apprear in Table S1.

Table S1: EDS quantification using qualitative images or quantitative cartographies for 12 ROIs.

	Barite mass computed from EDS Ba measure (g)			Montmorillonite mass computed from EDS Al measure (g)			Ferrihydrite mass computed from EDS Fe measure (g)		
selected ROI	Calculated with equation (2)	Quantified using EDS spectra	% difference	Calculated with equation (2)	Quantified using EDS spectra	% difference	Calculated with equation (2)	Quantified using EDS spectra	% difference
1	1.95×10^{-5}	1.75×10^{-5}	11%	2.33×10^{-5}	1.56×10^{-5}	33%	8.93×10^{-5}	2.64×10^{-5}	70%
2	1.01×10^{-4}	9.95×10^{-5}	2%	1.45×10^{-5}	6.07×10^{-6}	58%	1.18×10^{-4}	1.39×10^{-5}	88%
3	1.28×10^{-4}	9.95×10^{-5}	22%	8.98×10^{-6}	2.81×10^{-6}	69%	1.08×10^{-4}	$.85 \times 10^{-6}$	91%
4	1.02×10^{-4}	1.15×10^{-4}	-12%	1.18×10^{-5}	4.04×10^{-6}	66%	1.43×10^{-4}	1.92×10^{-5}	87%
5	4.55×10^{-5}	4.98×10^{-5}	-10%	1.79×10^{-5}	1.15×10^{-5}	35%	2.82×10^{-4}	4.93×10^{-5}	83%
6	2.18×10^{-5}	2.03×10^{-5}	7%	2.36×10^{-5}	1.60×10^{-5}	32%	3.46×10^{-4}	7.16×10^{-5}	79%
7	9.87×10^{-5}	1.14×10^{-4}	-15%	9.27×10^{-6}	3.54×10^{-6}	62%	1.53×10^{-4}	1.93×10^{-5}	87%
8	8.67×10^{-5}	1.05×10^{-4}	-21%	1.60×10^{-5}	9.09×10^{-6}	43%	1.66×10^{-4}	2.73×10^{-5}	84%
9	2.74×10^{-5}	2.78×10^{-5}	-1%	3.19×10^{-5}	2.05×10^{-5}	36%	1.66×10^{-4}	2.71×10^{-5}	84%
10	8.49×10^{-5}	9.80×10^{-5}	-15%	1.39×10^{-5}	5.16×10^{-6}	63%	1.45×10^{-4}	1.77×10^{-5}	88%
11	1.42×10^{-5}	1.34×10^{-5}	6%	2.74×10^{-5}	2.28×10^{-5}	17%	2.98×10^{-4}	6.78×10^{-5}	77%
12	3.91×10^{-5}	4.2×10^{-5}	7%	2.79×10^{-5}	1.44×10^{-5}	48%	2.33×10^{-4}	4.39×10^{-5}	81%
Mean			-3%			47%			83%
Standard deviation			13%			17%			6%

V-II Choix du filtre pour le traitement des cartographies MEB/EDS qualitatives

Le filtre utilisé dans la partie 5.2 est une combinaison d'un filtre éliminant les pixels entourés de pixels de valeurs nulle et d'un filtre de réduction de bruit gaussien. Ce filtre a été choisi parmi plusieurs s'avérant le plus adapté aux données d'EDS acquises sur cet assemblage.

La lame mince étudiée contient trois phases minérales : la montmorillonite magnésienne ($Mg_{0.495}Al_{1.67}Si_4O_{10}(OH)_2$), la ferrihydrite ($Fe_2O_3$•$0.5H_2O$) et la barytine ($BaSO_4$). On choisit donc de traiter les cartographies de trois éléments indicateurs chacun d'un minéral : Al, Fe et Ba. Les images utilisées sont les cartographies qualitatives, ce qui permet de considérer une zone très étendue (de quelques cm^2).

Les cartographies EDS sont caractérisées par un fort bruit de fond qui provoque une répartition aléatoire des pixels d'intensité maximale. Des filtres sont ainsi utilisés pour réduire ce bruit de fond. Les filtres testés sont présentés dans le Tableau 36.

Tableau 36 ***: Filtres étudiés pour le traitement du bruit de fond de l'image EDS.***

Filtre médian	Filtre par convolution (moyenne glissante)	Filtre gaussien	Filtre « points isolés »	Combinaisons de ces filtres
A B C D X E F G H X = médiane(B, D, E, G)	A B C D X E F G H X = A * facteurA + B * facteurB + C * facteurC+ D* facteurD + X, * facteurX + E * facteurE + F, * facteurF + G, * facteurG + H * facteurH Avec ici tous les facteurs égaux à 1/9	A B C D X E F G H X = A * facteurA + B * facteurB + C * facteurC+ D* facteurD + X * facteurX + E * facteurE + F * facteurF + G, * facteurG + H * facteurH Avec ici les facteurs déterminés par une fonction gaussienne de σ = 2.	A B C D X E F G H Si X > B, D, E, G X = moyenne(B, D, E, G)	2 essais : - Points isolés + Gaussien Le filtre « points isolés » est appliqué puis sur ces nouvelles images le filtre gaussien. - Points isolés + Points isolés Le filtre « points isolés » est applqiué deux fois.

Les filtres affectent ainsi de nouvelles valeurs aux pixels.

La Figure 116 montre la modification d'une image EDS en fonction de son traitement par différents filtres.

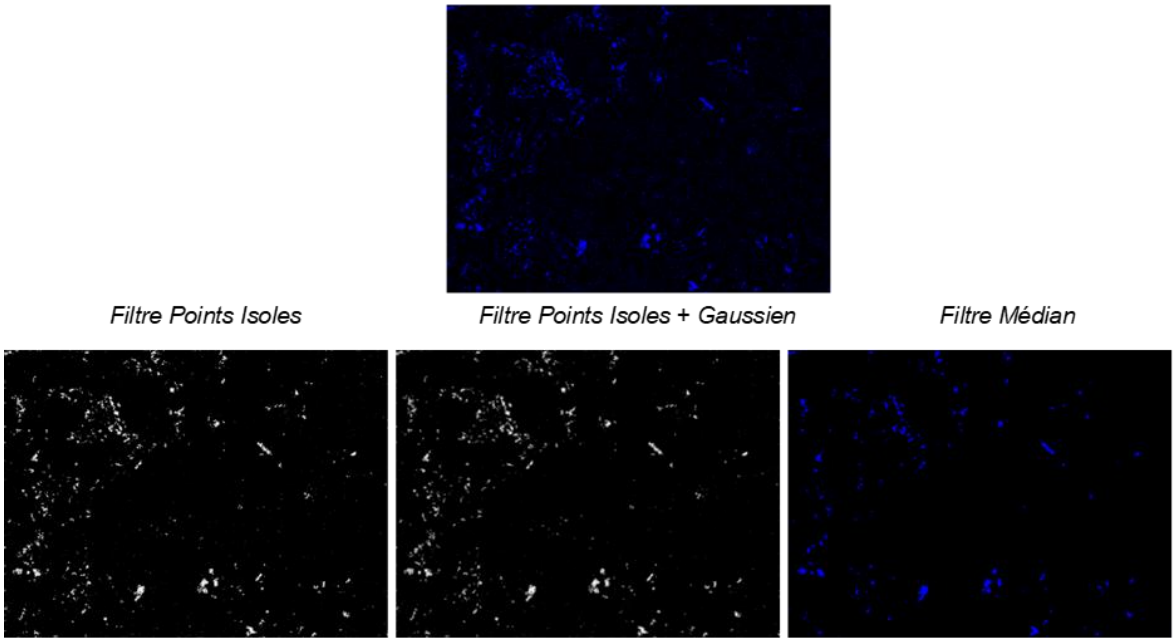


Figure 116 : Image initiale du Ba mesuré par EDS (en haut) et la même image selon le traitement par le filtre "points isolés", ce même filtre auquel on ajoute un filtre gaussien et le filtre médian.

Le choix du filtre optimal se fait suite à une comparaison de leur efficacité selon plusieurs critères.

Le premier critère est la différence entre image initiale et image filtrée afin de voir quels filtres modifient le plus l'image et pour quel élément. On calcule ainsi pour chaque image :

$$Diff = \frac{\sqrt{\sum_{pixels}\left(pixel\ filtré\ - pixel\ d'origine\right)^2}}{\sum pixels} \qquad (14)$$

Cette différence calculée est reportée Figure 117.

L'Al est l'élément le plus affecté par le filtrage alors que le Fe semble être moins impacté. Cela s'explique sans doute par la plus grande dispersion physique des particules d'argile, qui forment des ensembles diffus, tandis que la ferrihydrite forme des agrégats massifs bien distinguables. Les filtres n'affectent pas l'image de la même façon : les filtres médian, par convolution et Isolés+Gauss affectent plus l'image que les filtres par convolution et gaussien seul.

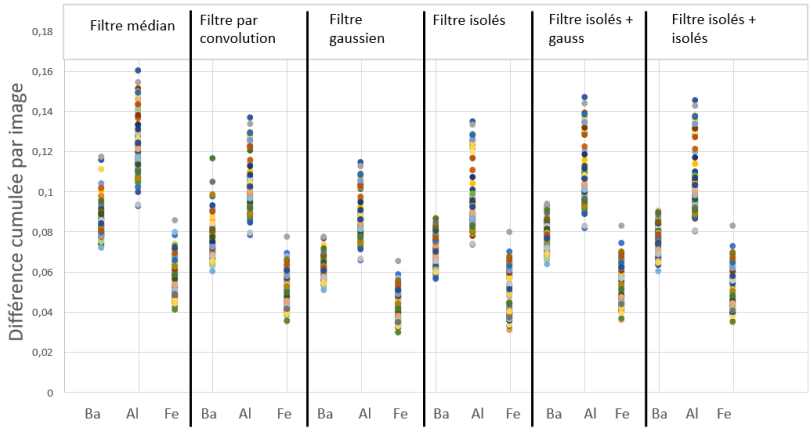


Figure 117 : Différence entre image initiale et image filtrée selon les filtres utilisés pour les éléments Al, Fe et Ba. Chaque point représente une image EDS. Plus la différence est élevée pour une image plus le filtrage a modifié de pixels.

Les variations de la quantité de barytine calculée sur les ROIs en fonction des filtres sont calculées car dans les conditions expérimentales choisies, la barytine est la phase minéralogique présentant une activité massique en ^{226}Ra plus élevée (cf. Table 1). Afin d'avoir une valeur de référence pour la quantité de barytine sur la zone étudiée, le contraste de densité favorisant la barytine par rapport aux autres minéraux est considéré. Un seuillage par borne minimale est donc appliqué sur les images BSE (Back-Scattered Electron) correspondantes aux cartographies EDS. Les images BSE sont moins sujettes au bruit de fond. Le filtre passe-haut permet ainsi d'isoler le nombre de pixels dont la valeur dépasse un seuil et qui sont attribués à la barytine. La quantité minérale de barytine est calculée ainsi *via* une façon différente : suite à ce filtre passe-haut, le pixel minimal est associé à zéro présence minérale, sinon à la présence de barytine. La Figure 116 compare les valeurs obtenues sur les images EDS filtrées et l'image BSE filtrée par ce filtre par seuils.

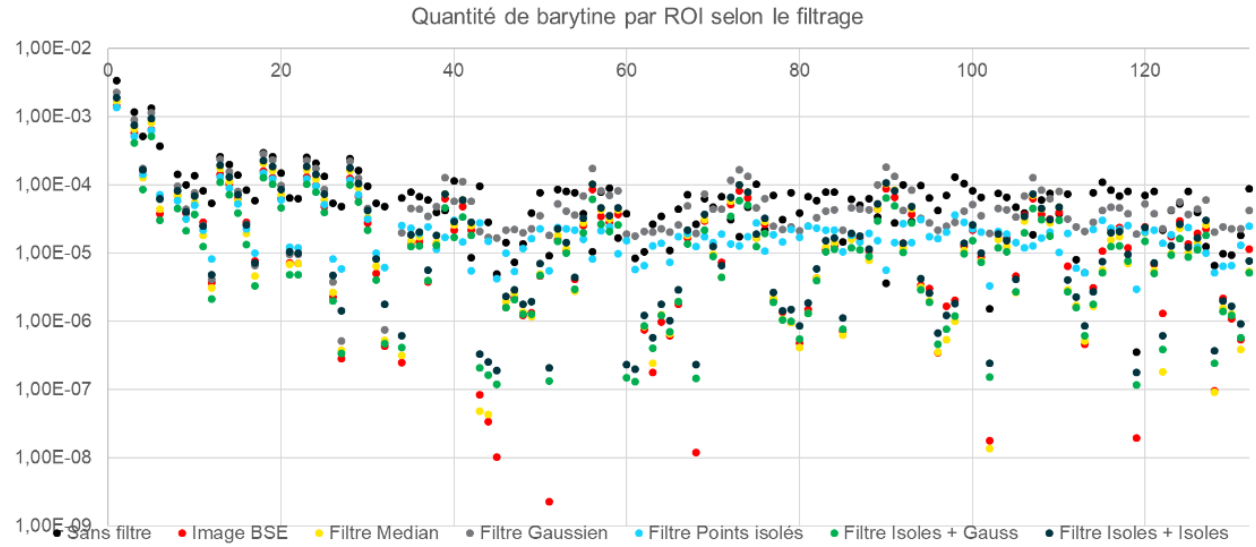


Figure 118 : Quantité de barytine (en g) calculée sur les ROI selon le filtrage L'abscisse est un indice de la ROI considérée ROI (1 pour la découpe en 1, 2 à 5 pour la découpe en 4, 6 à 30 pour la découpe en 25, 31 à 132 pour la découpe en 102).

Les quantités calculées à partir des images « sans filtre », « filtre Gaussien », filtre « points isolés » sont quasiment toujours au même niveau, ce qui indique que le bruit de fond est encore dominant. Les quantités calculées à partir des images ayant subi les filtres « médian » et « combinés » sont plus variées et se rapprochent des données de l'image BSE, ce qui indique que c'est dans ce cas la quantité effective de barytine qui est dominante.

Le dernier critère considéré est la stabilité et la linéarité du filtre. Il doit fonctionner pour des images présentant une forte concentration minérale comme pour des images avec une quasi-absence de minéraux. Pour cela, la quantité obtenue sur les images EDS et l'image BSE sont comparées directement en Figure 119.

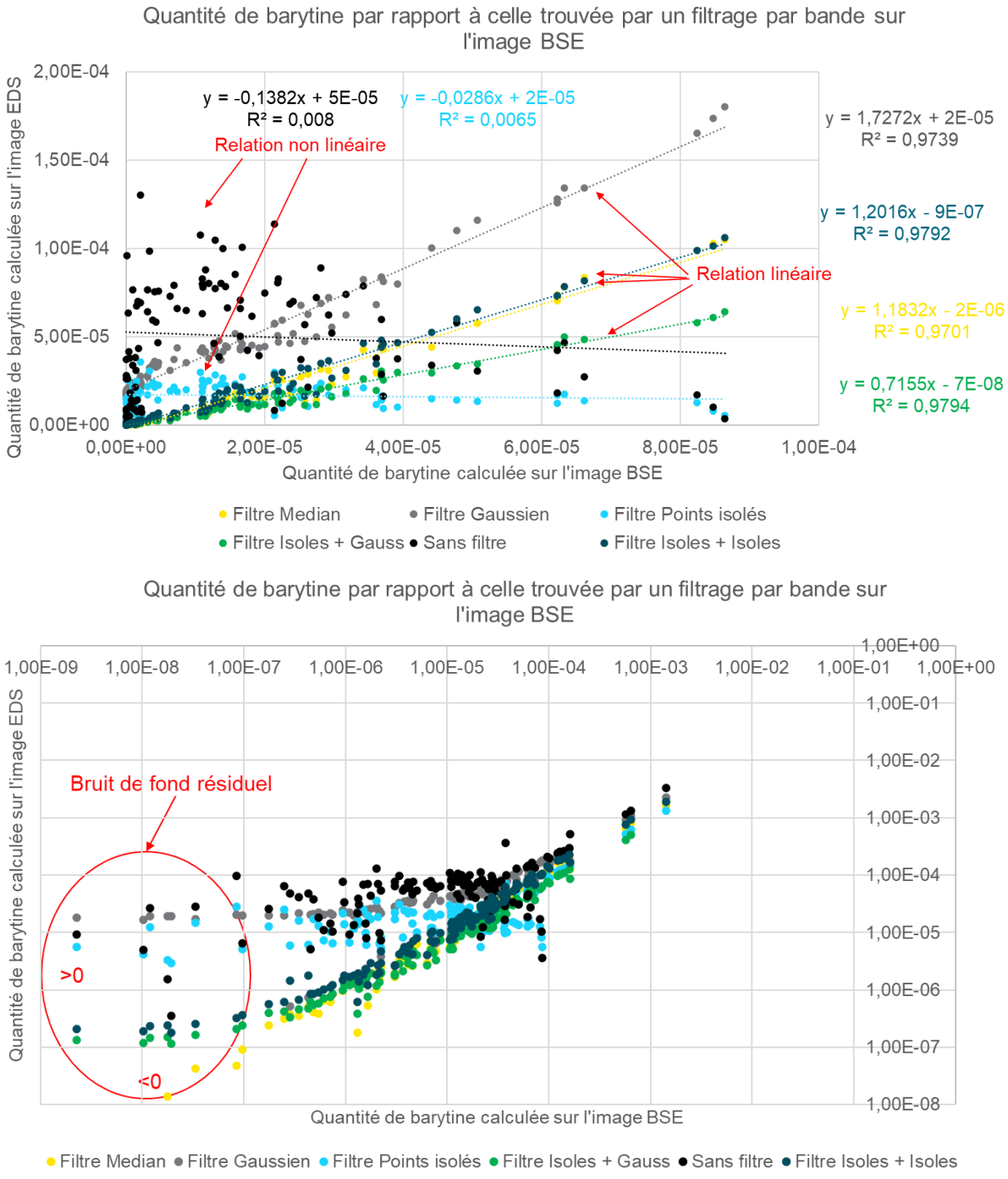


Figure 119 : Comparaison entre la quantité de barytine (en g) calculée à partir des images initiales et filtrées avec celle calculée à partir des images BSE.

Annexe VI

VI-1 - Analyse chimique de l'échantillon BZN 13,25-14,75 de résidus de traitement du site de Bellezane

L'échantillon BZN 13,25-14,75 ainsi que les autres échantillons de résidus de traitement prélevés au site de Bellezane ont fait l'objet d'analyses chimiques réalisées par la société ALS. Les résultats sont reportés dans le Tableau 37 pour les éléments majeurs et le Tableau 38 pour les éléments traces.

Tableau 37 : Analyse chimique des éléments majeurs de l'échantillon BZN 13,25-14,75 du site de stockage de résidus de traitement de Bellezane

prof m	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	MnO %	MgO %	CaO %	Na_2O %	
14,5	61,73	13,19	3,02	0,04	0,95	3,44	1,69	
K_2O %	**TiO_2 %**	**P_2O_5 %**	**S %**	**CO_2 tot %**	**C_{org} %**	**H_2O %**	**LOI %**	**Total %**
5,2	0,38	0,37	1,74	0,48	0,06	7,58	9,8	102,885

Tableau 38 : Analyse chimique des éléments traces de l'échantillon BZN 13,25-14,75 du site de stockage de résidus de traitement de Bellezane. D. L. = limite de détection.

As ppm	Ba ppm	Be Ppm	Bi ppm	Cd ppm	Ce ppm	Co ppm	Cr ppm	Cs ppm	Cu ppm	Dy ppm
91,26	987,10	17,50	3,52	0,24	77,99	6,86	55,17	30,84	24,62	3,31
Er ppm	**Eu ppm**	**Ga ppm**	**Gd ppm**	**Ge ppm**	**Hf ppm**	**Ho ppm**	**In ppm**	**La ppm**	**Lu ppm**	**Mo ppm**
1,22	1,06	24,07	5,27	2,28	4,88	0,50	0,11	39,33	0,14	0,70
Nb ppm	**Nd ppm**	**Ni Ppm**	**Pb ppm**	**Pr ppm**	**Rb ppm**	**Sc ppm**	**Sb ppm**	**Sm ppm**	**Sn ppm**	**Sr ppm**
16,40	36,81	19,92	90,61	8,97	377,80	< D. L.	2,13	7,58	16,96	181,30
Ta ppm	**Tb ppm**	**Th ppm**	**Tm ppm**	**U ppm**	**V ppm**	**W ppm**	**Y ppm**	**Yb ppm**	**Zn ppm**	**Zr ppm**
2,70	0,70	21,16	0,16	171,70	30,98	19,60	15,40	1,01	77,51	180,00

VI-2 – Distribution des phases porteuses du ^{226}Ra selon l'analyse de la cartographie B de l'échantillon BZN 13,25-14,75

L'acquisition des cartographies EDS s'est faite en deux temps pour acquérir les cartographies A et B. Une différence sans doutée liée aux réglages ou au vieillissement du faisceau provoque une différence dans l'intensité des cartographies EDS qualitatives obtenues. Les deux cartographies EDS doivent donc être traitées de façon indépendante.

La cartographie EDS B et la cartographie α correspondante ont été découpées en 104 ROIs de 3,04 mm^2. Après tri, 96 ROIs, c'est-à-dire 90% de la surface analysées, ont été utilisées pour l'analyse globale.

La corrélation de la mesure de l'activité sur la ROI avec les masses de minéraux calculés sur la ROI est présentée Figure 120. Les coefficients de corrélation indiquent que la rétention du ^{226}Ra est contrôlée par plusieurs minéraux mais que la barytine (R^2 = 0,37) et l'uraninite (R^2 = 0,23) jouent des rôles majeurs. La prise en compte de tous ces minéraux pour établir une corrélation groupée entre masses minérales et activité en ^{226}Ra, de la même façon qu'au chapitre 5.2, est présentée Figure 121.

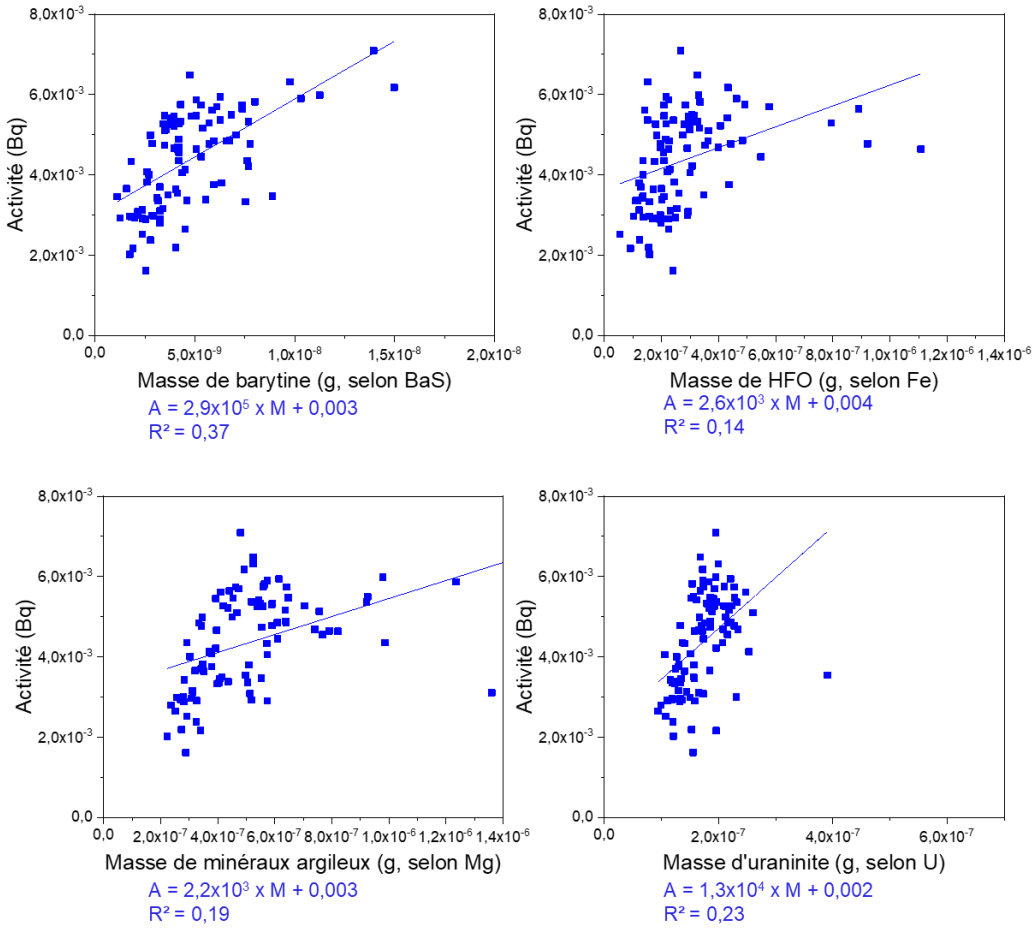


Figure 120 : Comparaison entre activité α du ^{226}Ra mesurée par autoradiographie et les masses minérales de barytine, HFO, minéraux argileux et uraninite calculées à partir des images EDS pour la cartographie B réalisée sur l'échantillon BZN 13,25--14,75. Les relations de corrélation sont fixées comme linéaires.

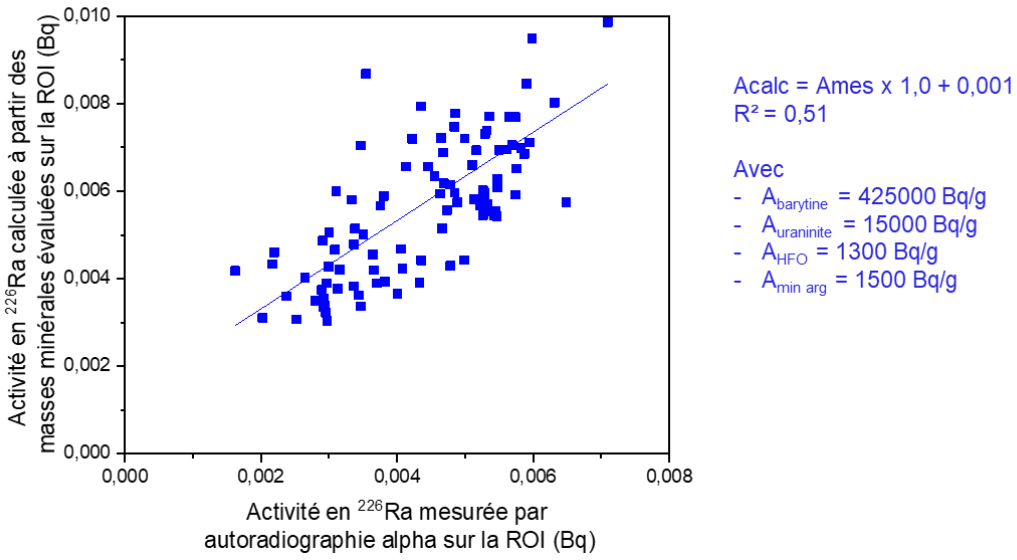
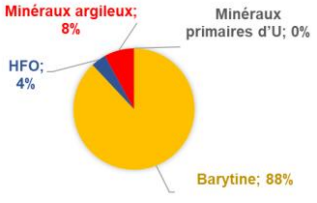


Figure 121 : Corrélation entre l'activité en ^{226}Ra déterminée par autoradiographie α et l'activité calculée à partir des masses en minéraux obtenues à partie des images MEB/EDS et les valeurs optimales de $A_{barytine}$, $A_{uraninite}$, A_{HFO} et $A_{min\ arg}$ pour l'échantillon BZN 13,25-14,75.

Le facteur de correction évoqué en partie 5 lié à l'acquisition EDS est le $corr_{quantif}$. Ce-dernier est en effet différent entre les deux cartographies et permet d'homogénéiser les résultats obtenus. les facteurs de correction appliqués sont $corr_{quantif} = 1{,}7$, déterminé *via* la quantification de 8 zones EDS, $corr_{signal} = 0{,}96$, $corr_{geometry} = 0{,}68$ et $corr_{filter} = 1{,}14$ d'après la figure SI-7 du chapitre 5.

Les activités corrigées sont reportées aux masses minérales moyennes de l'échantillon calculées à partir de l'analyse élémentaire (la masse en minéraux argileux à partir de la quantité en Mg, celles des HFO à partir de Fe, la barytine à partir du Ba et les minéraux primaires d'U à partir de l'U). La répartition est indiquée dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Activité massique en ^{226}Ra calculée pour chaque minéral, masse relative des minéraux calculée à partir des analyses élémentaires et part de chaque minéral dans l'activité en ^{226}Ra totale de l'échantillon de Bellezane BZN 13,25-14,75, selon la cartographie EDS B. L'activité totale est calculée en multipliant les activités massiques déduites par les calculs développés précédemment et les masses relatives des minéraux dans l'échantillon.

Echantillon	Phases porteuses	Activité massique corrigée	Masse relative dans l'échantillon	Part dans l'activité en ^{226}Ra	Activité totale calculée pour l'échantillon	Activité mesurée par spectrométrie γ	Rapport avec l'activité mesurée par spectro γ
		Bq/g	*g/g*	*%*	*Bq/g*	*Bq/g*	$A_{corrigée}/A_{mesurée}$
BZN 13,25-14,75 (cartographie EDS - B)	**Barytine**	710365	0,002		1600	39,3	41
	HFO	2200	0,027				
	Minéraux argileux	2540	0,048				
	Minéraux primaires d'U	25370	0,0002				

VI-3 - Traitement des images EDS qualitatives des échantillons de résidus de traitement afin d'éliminer l'effet du chevauchement des spectres du Ba et du Ti et vérification par des images EDS quantitatives

Les Figure 122 et Figure 124 sont à comparer aux Figure 123 et Figure 125 : la première présente un signal qualitatif de Ba et de Ti sans réelle présence de Ba comme le confirme les cartographies de la Figure 123. La Figure 124 présente un signal de Ba mais pas de Ti, et correspond bien à de la barytine selon la Figure 125. La superposition des cartographies quantitatives Ba et S permet de reproduire ce résultat, en discriminant le signal de Ba provenant bien de la présence de barytine.

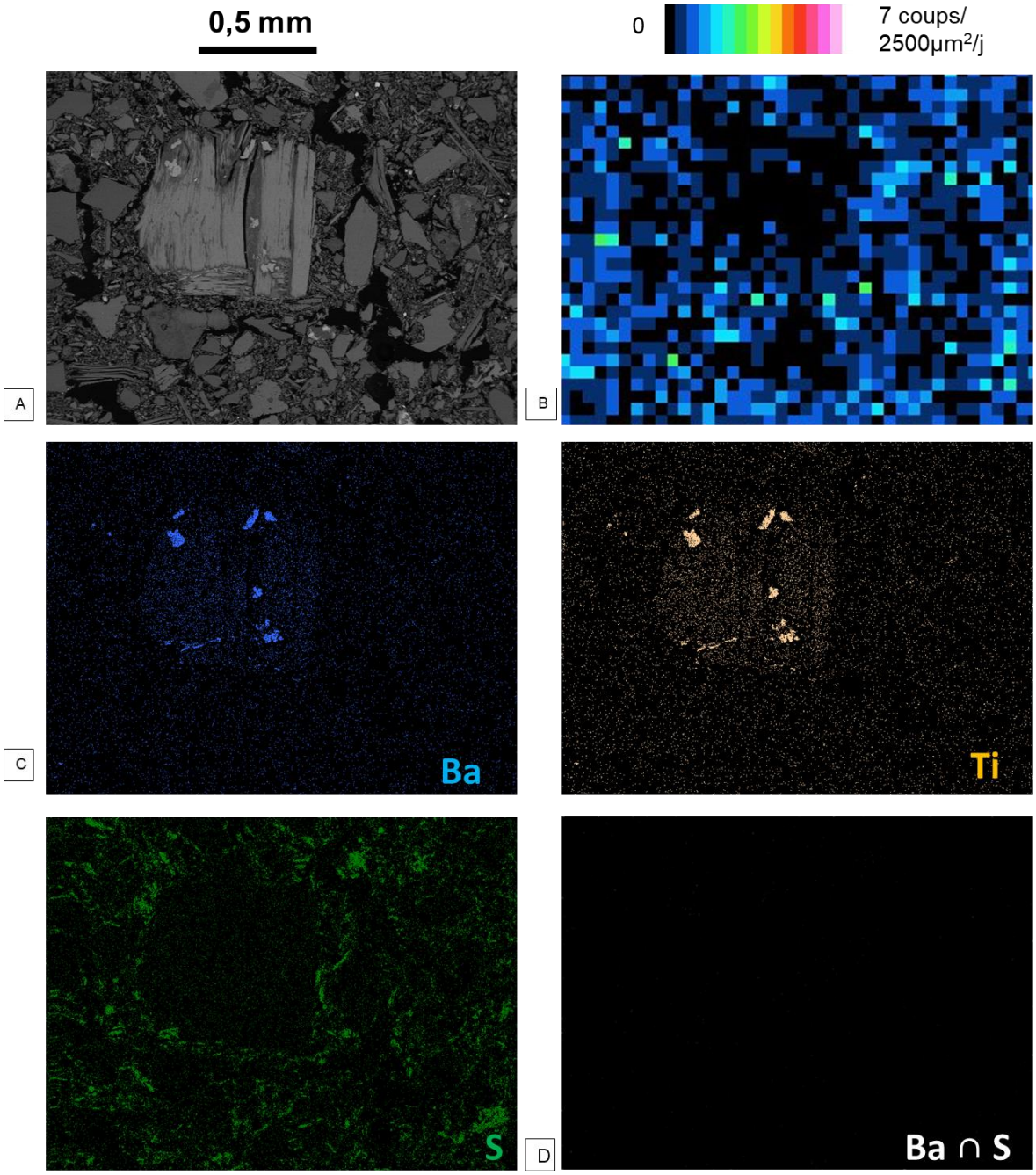


Figure 122 : (A) Image BSE, (B) cartographie α associée et (C) cartographies EDS de Ba, S et Ti pour une zone de l'échantillon BZN 13,25-14,75. On remarque que les cartographies Ba et Ti sont quasiment identiques, et sont donc affectées par l'interférence Ba/Ti. En (D) l'intersection des cartographies Ba et S. Le Ba mesuré n'est pas associé à du S ne correspond pas à de la barytine mais est un artefact du Ti.

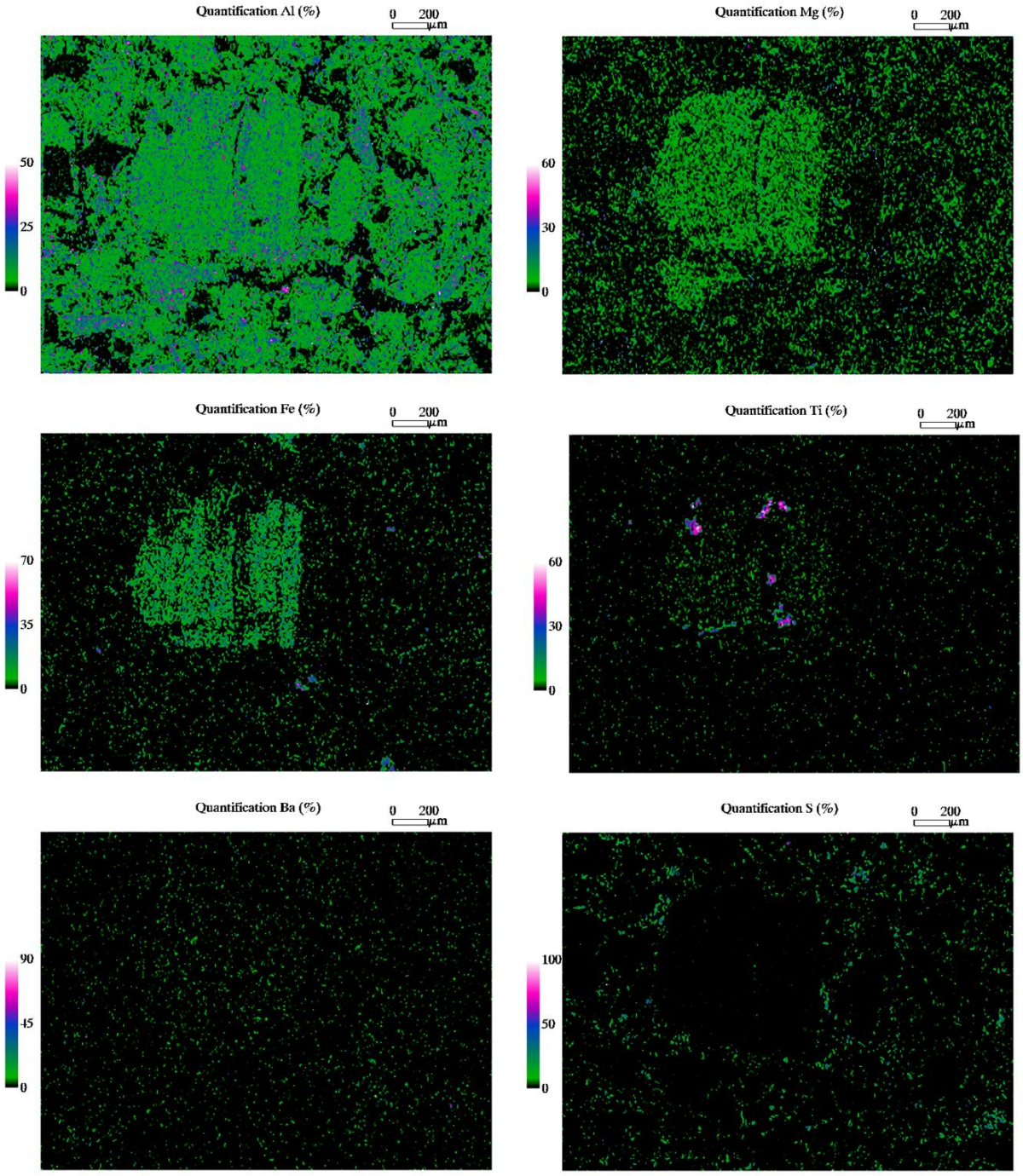


Figure 123 : Cartographies EDS quantifiées pour Al, Mg, Fe, Ti, Ba et S mettant en évidence la présence de minéraux argileux et de rutiles.

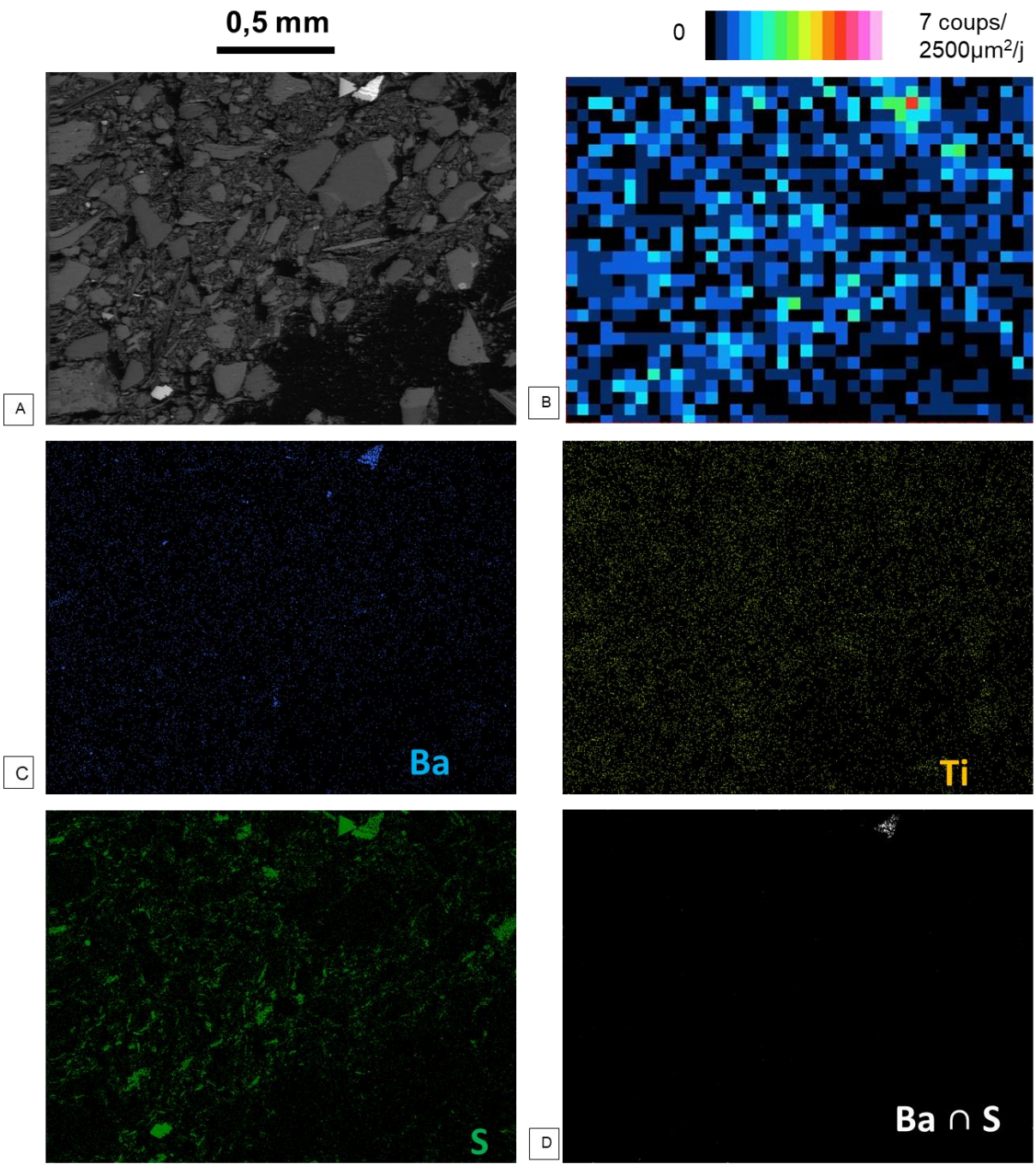


Figure 124 : (a) Image BSE, (B) cartographie α associée et (C) cartographies EDS de Ba, S et Ti pour une zone de l'échantillon BZN 13,25-14,75. En (D) l'intersection des cartographies Ba et S. Une partie du Ba mesuré n'est pas associé à du S et correspond à de la barytine, le Ti mesuré est le résultat du chevauchement.

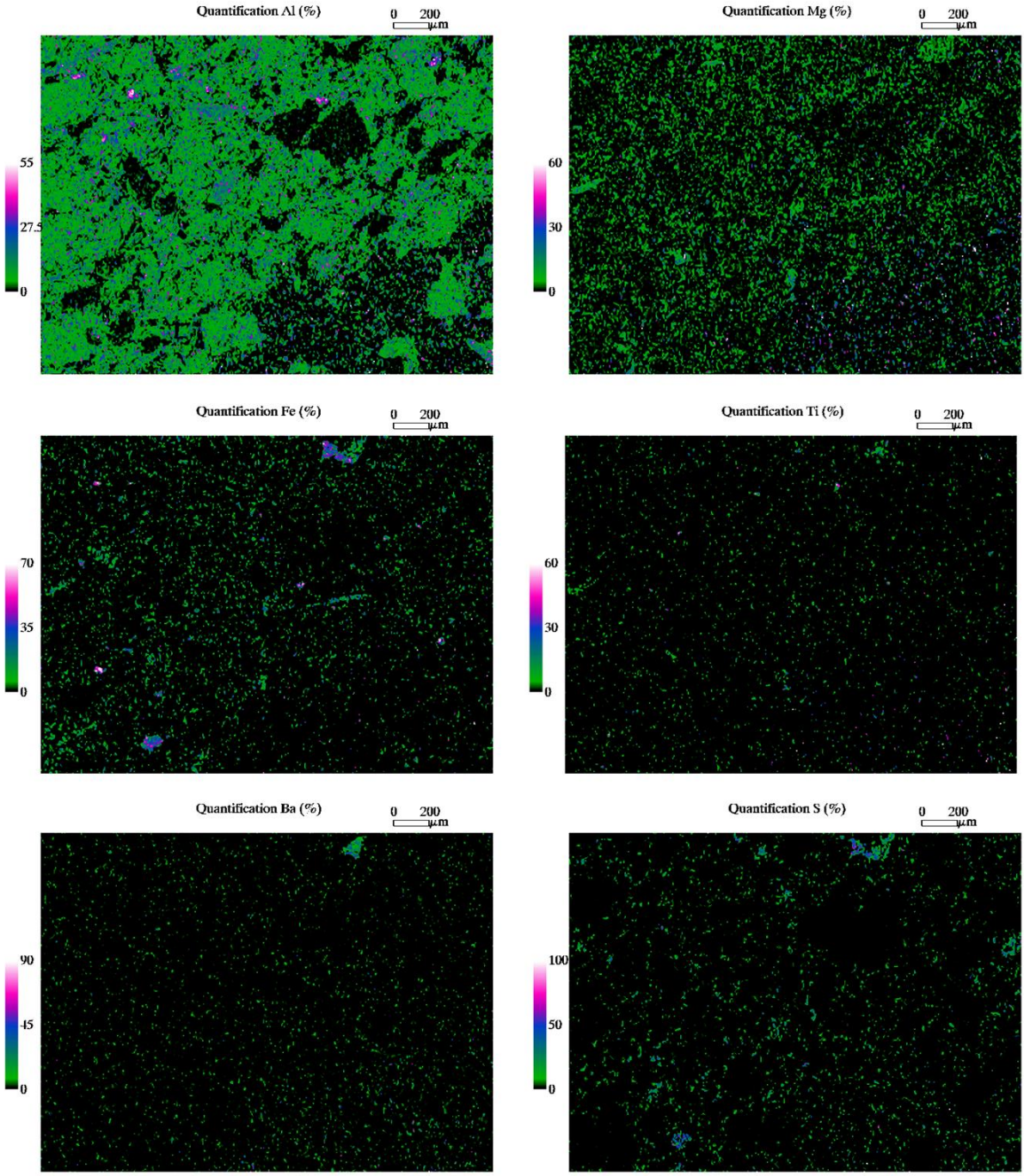


Figure 125 : Cartographies EDS quantifiées pour Al, Mg, Fe, Ti, Ba et S mettant en évidence la présence de minéraux argileux, de HFO, de barytine et de pyrite.

VI-4 - Analyse chimique des échantillons de résidus de traitement du site des Bois Noirs Limouzat

Les échantillons C1P3N et C1P5H ont fait l'objet d'analyses chimiques réalisées par la société ALS. Les résultats sont reportés dans le Tableau 40 pour les éléments majeurs et le Tableau 41 pour les éléments traces.

Tableau 40 : Analyse chimique des éléments majeurs des échantillons du site de Bois Noirs Limouzat C1P3B et C1P5H.

		Al_2O_3 %	BaO %	CaO %	Cr_2O_3 %	Fe_2O_3 %	K_2O %	MgO %	MnO %	Na_2O %	P_2O_5 %	SO_3 %	SiO_2 %	SrO %	TiO_2 %	LOI 1000 %	C %	S %	C organic %	Total %
C1P3B	Analyse 1	10,4	0,08	1,17	0,01	2,85	2,86	0,45	0,06	0,37	0,17		73,5	0,01	0,28	5,9		0,54	0,11	98,76
	Analyse 2	11,69	0,07	2,34	<0,01	2,97	3,47	0,58	0,05	0,49	0,15	3,36	71,36	0,01	0,3	4,96	0,1	1,19	0,04	102
C1P5H		11,95	0,03	1,21	0,01	3,04	3,03	0,55	0,05	0,25	0,12		72,8	<0,01	0,3	7,02		0,71	0,1	101,17

Tableau 41 : Analyse chimique des éléments traces des échantillons du site de Bois Noirs Limouzat C1P3B et C1P5H.

		Ag ppm	As ppm	Ba ppm	Cd ppm	Ce ppm	Co ppm	Cr ppm	Cs ppm	Cu ppm	Ga ppm	Ge ppm	La ppm	Li ppm	Mo ppm	Nb ppm	Ni ppm	Pb ppm	Rb ppm	Sc ppm	Sn ppm	Sr ppm
C1P3B	Analyse 1	3	223	696	1,6	89,4	16	30	27,6	393	20,3	4,2	40,4	50	<1	12,4	15	534	257	5	8	69
	Analyse 2	2,84	189,5	570	1,63	94,4	13,7	25,4	27,5	460	20,7	0,22	41	59,1	1,95	13,75	15,75	598	260	6,09	8,38	70,2
C1P5H		3,5	134	273	1,2	105,5	12	40	25,1	513	23,8	3,5	46	40	1	13,6	16	450	273	6	10	69,1

		Ta ppm	Th ppm	Tl ppm	U ppm	V ppm	W ppm	Y ppm	Zn ppm	Zr ppm	Dy ppm	Er ppm	Eu ppm	Gd ppm	Ho ppm	Lu ppm	Nd ppm	Pr ppm	Sm ppm	Tb ppm	Tm ppm	Yb ppm
C1P3B	Analyse 1	1,2	23,1	<10	338	68	40	57,1	161	113	9,24	4,53	1,62	10,05	1,89	0,6	42,8	11,4	9,92	1,46	0,75	4,48
	Analyse 2	1,6	23,8	2,08	208	68,4	40,2	62,6	191	70,7	9,89	4,99	2,13	11,25	1,85	0,557	47,8	11,6	11,6	1,715	0,675	4,14
C1P5H		1,2	27	<10	385	100	44	71	62	108	12,5	6,29	2,34	13,65	2,21	0,69	54,5	13,7	13,65	2,14	0,87	5,29

Les deux analyses réalisées sur l'échantillon C1P3B sont reportées pour comparaison dans la Figure 126. On observe que les variations sont minimes (le Si, non reporté car majoritaire, ne montre qu'une variation de 3%), que ce soit pour les éléments majeurs ou les traces ; l'échantillon C1P3B est donc globalement homogène, les observations réalisées sur lame mince pour cette étude peuvent être extrapolées à l'échantillon entier.

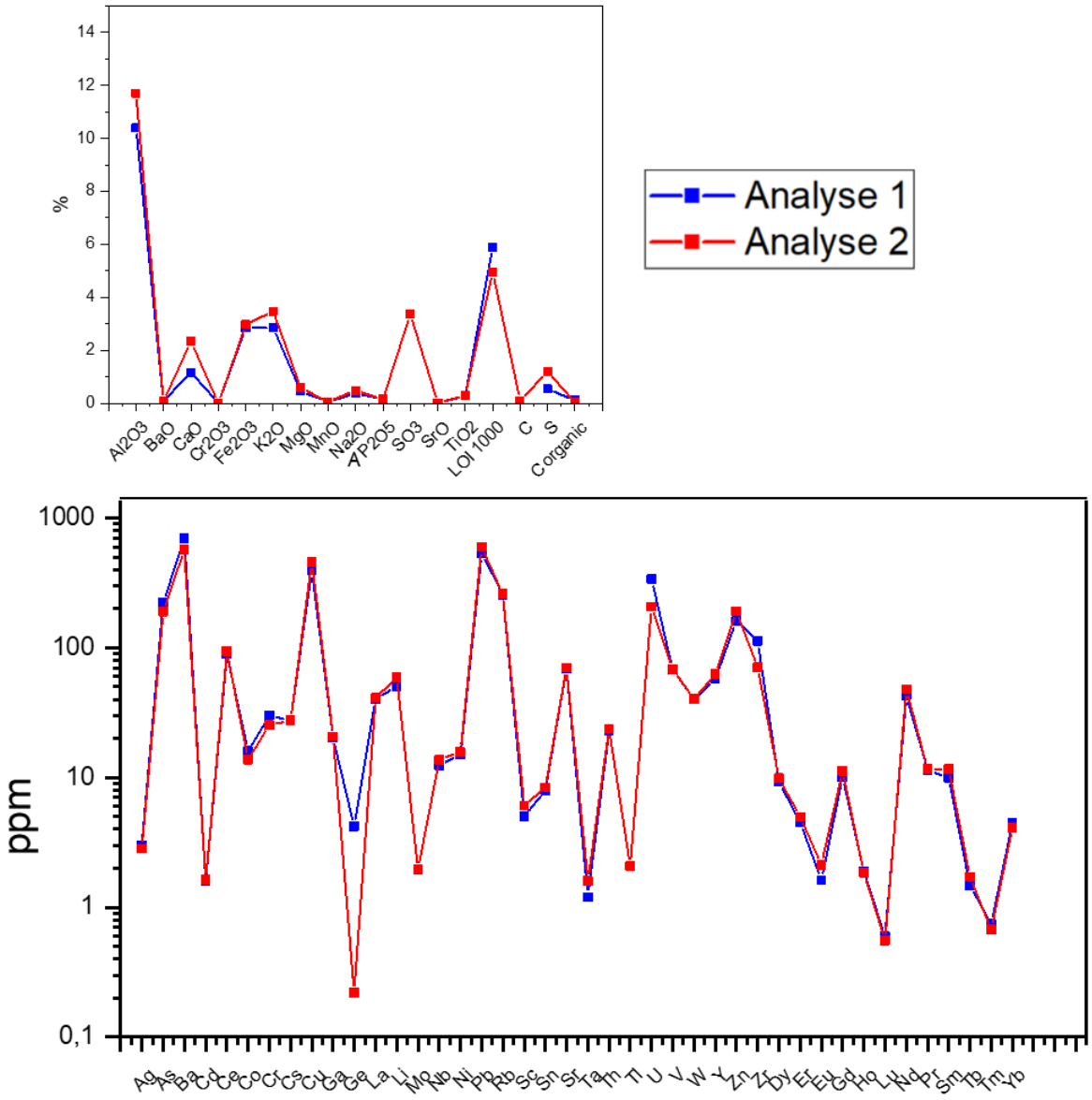


Figure 126 : Comparaison des deux analyses chimiques pour l'échantillon C1P3B. En haut les éléments majeurs (hors Si), en bas les éléments traces.

VI-5 - Analyse par hot-spots des cartographies α des échantillons de résidus de traitement du site de Bois Noirs Limouzat

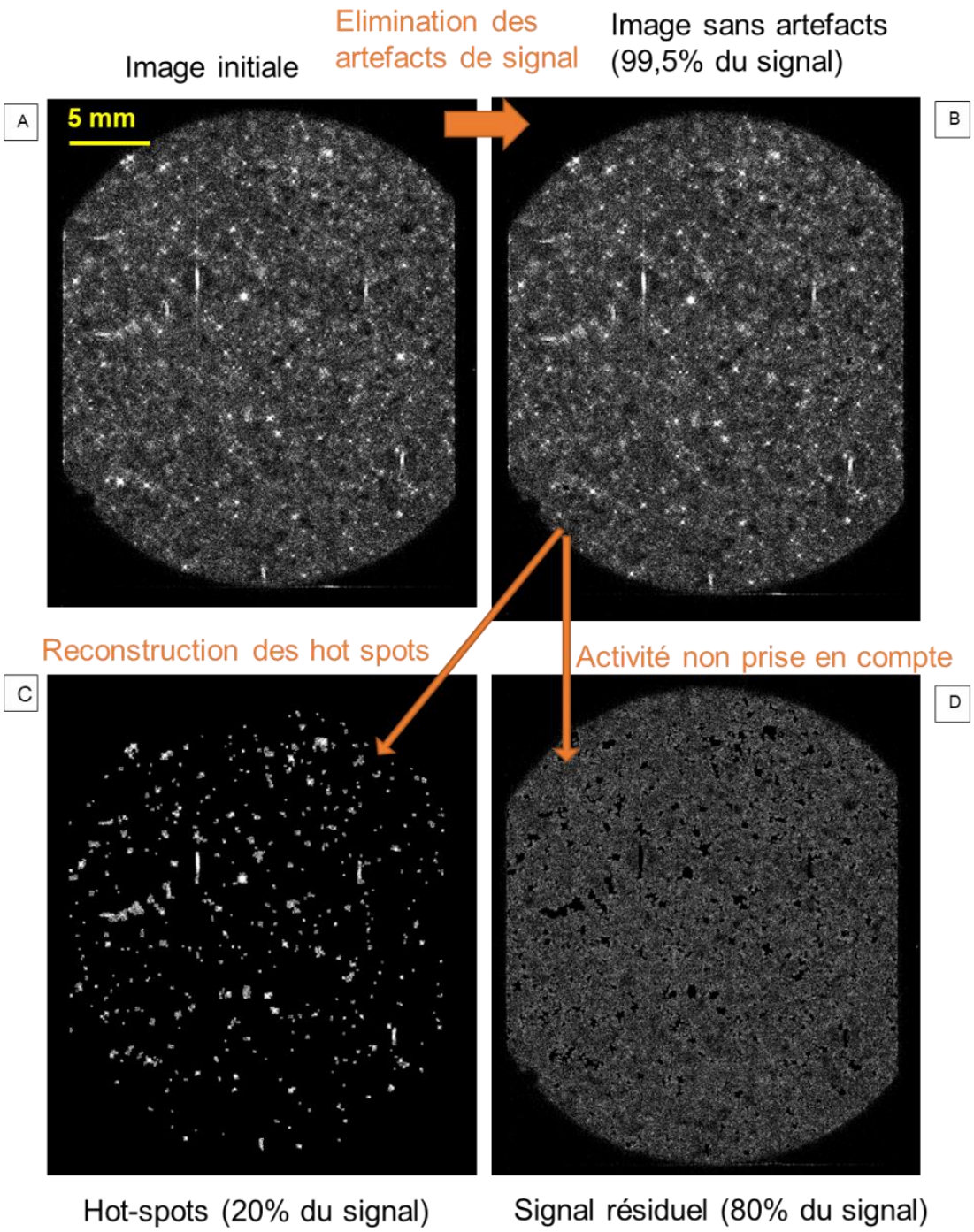


Figure 127 : Découpage de (A) la cartographie α initiale mesurée sur l'échantillon C1P3B (en niveaux de gris) en ses composantes identifiées comme (B) des artefacts de signal, (C) des zones plus actives reconstruites en hot-spots et (D) le signal qui ne sera pas pris en compte dans le cas d'une analyse des données par hot-spots.

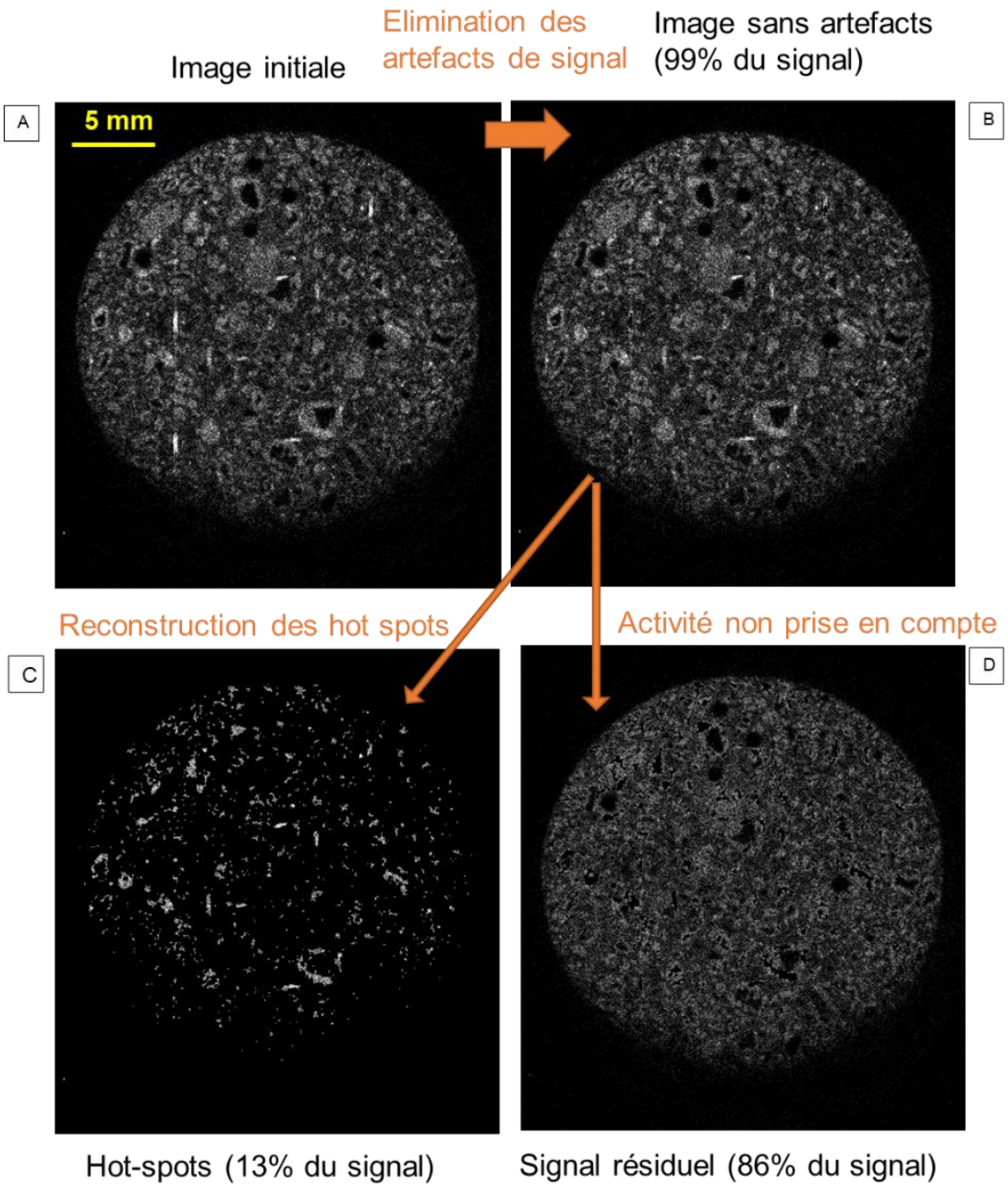


Figure 128 : Découpage de (A) la cartographie α initiale mesurée sur l'échantillon C1P5H (en niveaux de gris) en ses composantes identifiées comme (B) des artefacts de signal, (C) des zones plus actives reconstruites en hot-spots et (D) le signal qui ne sera pas pris en compte dans le cas d'une analyse des données par hot-spots.

Annexe VII

VII-1 – Corrélations élémentaires établies sur les analyses chimiques de l'ensemble des échantillons de résidus prélevés en 2018 dans le TMF de McClean.

Tableau 42 : Corrélations élémentaires calculées à partir des caractérisations chimiques, radiologiques et granulométriques des échantillons de résidus de traitement de McClean.

			Fraction solide																
		cote	Al	Sb	As	Ba	Be	B	Cd	Ca	Cr	Co	Cu	Fe	Pb	Mg	Mn	Mo	Ni
Fraction solide	Al	-0,53																	
	Sb	0,40	-0,12																
	As	0,27	0,12	0,62															
	Ba	0,13	0,10	0,21	0,04														
	Be	0,27	0,01	0,22	-0,04	0,86													
	B	-0,17	0,73	0,05	0,14	0,58	0,63												
	Cd	0,39	-0,06	0,48	0,28	0,70	0,81	0,46											
	Ca	0,51	-0,25	0,24	0,27	0,45	0,47	0,15	0,40										
	Cr	-0,12	-0,22	-0,20	-0,23	-0,52	-0,45	-0,44	-0,33	-0,61									
	Co	0,41	-0,14	0,33	0,25	0,68	0,71	0,32	0,68	0,49	-0,44								
	Cu	0,44	-0,24	0,22	-0,05	0,75	0,88	0,37	0,71	0,53	-0,39	0,76							
	Fe	0,39	-0,02	0,46	0,43	0,81	0,81	0,51	0,80	0,54	-0,47	0,74	0,73						
	Pb	0,32	-0,11	0,21	-0,08	0,88	0,96	0,49	0,76	0,48	-0,44	0,73	0,89	0,80					
	Mg	-0,40	0,43	-0,03	-0,17	0,69	0,71	0,70	0,47	0,15	-0,41	0,38	0,46	0,48	0,66				
	Mn	0,01	0,30	0,42	0,48	0,73	0,67	0,67	0,69	0,38	-0,49	0,56	0,47	0,80	0,62	0,62			
	Mo	0,01	0,40	0,25	0,21	0,77	0,74	0,74	0,64	0,32	-0,52	0,56	0,61	0,71	0,72	0,68	0,76		
	Ni	0,28	0,10	0,65	0,99	0,00	-0,07	0,10	0,27	0,26	-0,20	0,22	-0,07	0,40	-0,11	-0,20	0,45	0,18	
	P	0,11	0,26	0,44	0,31	0,81	0,81	0,72	0,79	0,34	-0,50	0,58	0,63	0,82	0,75	0,69	0,86	0,78	0,27
	K	-0,48	0,90	-0,17	0,14	-0,11	-0,20	0,60	-0,24	-0,31	-0,14	-0,30	-0,41	-0,21	-0,32	0,22	0,13	0,18	0,11
	Se	0,13	0,00	0,21	-0,07	0,88	0,92	0,52	0,73	0,47	-0,47	0,66	0,78	0,76	0,94	0,77	0,65	0,75	-0,10
	Ag	0,18	0,04	0,34	0,18	0,88	0,87	0,55	0,76	0,52	-0,51	0,74	0,82	0,83	0,88	0,69	0,76	0,82	0,16
	Na	0,24	0,15	0,28	0,26	0,44	0,52	0,48	0,62	0,34	-0,25	0,36	0,42	0,55	0,44	0,32	0,45	0,44	0,25
	Sr	0,15	0,55	0,37	0,57	0,50	0,42	0,75	0,47	0,28	-0,49	0,31	0,23	0,64	0,34	0,34	0,69	0,64	0,53
	Tl	0,20	0,13	0,27	0,24	0,72	0,76	0,55	0,67	0,45	-0,46	0,68	0,71	0,76	0,76	0,56	0,63	0,75	0,21
	Sn	0,08	0,28	0,28	0,31	0,76	0,78	0,70	0,72	0,36	-0,48	0,60	0,63	0,81	0,72	0,66	0,77	0,78	0,26
	Ti	0,28	-0,04	0,20	-0,08	0,87	0,98	0,57	0,79	0,49	-0,42	0,69	0,88	0,80	0,96	0,70	0,63	0,72	-0,10
	U	0,14	0,00	0,19	0,01	0,75	0,77	0,43	0,62	0,39	-0,39	0,58	0,70	0,70	0,78	0,57	0,52	0,61	-0,02
	V	-0,43	0,85	0,10	0,19	0,40	0,31	0,80	0,24	-0,03	-0,35	0,12	0,05	0,28	0,20	0,62	0,57	0,65	0,18
	Zn	0,34	-0,14	0,35	0,10	0,73	0,88	0,44	0,79	0,53	-0,46	0,78	0,87	0,73	0,87	0,56	0,64	0,67	0,08

Données en solution																		
	$pH_{terrain}$	-0,05	-0,01	-0,13	-0,17	0,36	0,37	0,23	0,09	0,28	-0,38	0,23	0,36	0,24	0,42	0,38	0,25	0,31	-0,19
	$T°_{terrain}$	0,15	-0,08	0,01	-0,11	0,11	0,10	-0,05	0,15	0,06	-0,10	0,09	0,10	0,04	0,10	-0,03	-0,05	0,04	-0,10
	$Eh_{terrain}$	0,44	-0,28	0,09	0,17	0,19	0,22	-0,01	0,22	0,39	-0,17	0,23	0,30	0,27	0,27	-0,05	0,15	0,07	0,16
	Cond. Spec. terrain	0,39	-0,21	0,27	0,03	0,30	0,42	0,12	0,34	0,39	-0,29	0,34	0,51	0,36	0,45	0,15	0,24	0,29	0,03
	O. D.-terrain	0,02	-0,23	-0,11	-0,19	-0,30	-0,28	-0,33	-0,32	-0,20	0,34	-0,29	-0,17	-0,34	-0,26	-0,28	-0,38	-0,35	-0,18
	pH_{lab}	-0,28	0,14	-0,15	-0,24	0,16	0,17	0,20	0,05	0,05	-0,13	-0,06	0,11	0,04	0,14	0,33	-0,01	0,19	-0,25
	Cond. Spec.-lab	0,22	-0,31	0,16	-0,14	0,36	0,39	0,01	0,32	0,21	-0,12	0,35	0,52	0,32	0,44	0,20	0,19	0,23	-0,14
	Ca^{2+}	-0,21	0,08	-0,14	-0,29	0,00	-0,04	0,03	-0,09	-0,29	0,08	-0,07	-0,06	-0,18	-0,05	0,13	-0,08	-0,07	-0,30
	Mg^{2+}	0,19	-0,15	0,15	-0,08	0,62	0,68	0,29	0,48	0,37	-0,36	0,58	0,78	0,61	0,73	0,47	0,48	0,52	-0,10
	Na^{+}	0,46	-0,43	0,29	0,07	0,08	0,18	-0,20	0,29	0,18	0,02	0,20	0,30	0,19	0,22	-0,17	-0,02	0,03	0,08
	K^{+}	0,01	-0,17	-0,19	-0,34	-0,14	-0,10	-0,17	-0,15	-0,29	0,30	-0,14	-0,02	-0,23	-0,07	-0,15	-0,30	-0,20	-0,33
	HCO_3^{-}	-0,59	0,38	-0,32	-0,41	-0,13	-0,14	0,19	-0,30	-0,44	0,16	-0,32	-0,27	-0,38	-0,20	0,29	-0,17	-0,02	-0,40
	Cl^{-}	0,07	-0,38	-0,12	-0,39	0,11	0,18	-0,20	0,03	-0,02	0,10	0,14	0,30	-0,01	0,26	0,05	-0,14	-0,04	-0,38
	SO_4^{2-}	0,30	-0,27	0,19	-0,10	0,47	0,52	0,12	0,43	0,24	-0,21	0,47	0,65	0,45	0,57	0,26	0,31	0,34	-0,11
	Dureté Totale	0,04	-0,07	0,05	-0,21	0,48	0,51	0,24	0,33	0,14	-0,23	0,41	0,57	0,38	0,54	0,43	0,33	0,37	-0,23
	Somme des ions	0,18	-0,21	0,11	-0,21	0,40	0,47	0,13	0,34	0,12	-0,14	0,37	0,56	0,33	0,50	0,29	0,22	0,29	-0,22
	Alkalinité	-0,59	0,39	-0,32	-0,41	-0,13	-0,14	0,19	-0,30	-0,44	0,16	-0,32	-0,27	-0,38	-0,20	0,29	-0,17	-0,02	-0,40
	NO_3^{-}	-0,04	0,07	-0,07	-0,09	-0,02	-0,04	0,03	-0,09	-0,05	-0,08	-0,06	-0,05	-0,10	-0,04	0,01	-0,07	0,04	-0,08
	NH_3	-0,25	0,29	-0,30	-0,25	-0,06	-0,08	0,20	-0,20	-0,17	0,13	-0,23	-0,12	-0,21	-0,11	0,09	-0,10	-0,07	-0,24
	DOC	0,08	-0,02	-0,05	-0,29	0,53	0,60	0,32	0,39	0,30	-0,36	0,43	0,68	0,38	0,64	0,49	0,33	0,54	-0,30
	COD	0,19	-0,15	-0,03	-0,24	0,39	0,49	0,13	0,31	0,36	-0,26	0,37	0,61	0,32	0,54	0,33	0,22	0,38	-0,25
	Al_{aq}	0,00	-0,03	-0,04	-0,19	0,27	0,28	0,08	0,21	0,09	-0,21	0,32	0,28	0,14	0,31	0,26	0,11	0,24	-0,20
	Sb_{aq}	0,46	-0,36	0,45	0,12	0,09	0,18	-0,18	0,20	0,23	-0,04	0,25	0,33	0,21	0,24	-0,11	0,05	0,03	0,13
	$As_{dis.}$	-0,49	0,23	-0,29	-0,42	-0,24	-0,18	0,02	-0,30	-0,44	0,27	-0,28	-0,24	-0,40	-0,23	0,20	-0,30	-0,19	-0,41
	As_{total}	-0,49	0,25	-0,29	-0,41	-0,22	-0,15	0,05	-0,28	-0,41	0,24	-0,27	-0,23	-0,39	-0,21	0,24	-0,28	-0,17	-0,41
	As(III)	-0,48	0,23	-0,29	-0,41	-0,22	-0,15	0,04	-0,28	-0,41	0,24	-0,26	-0,22	-0,38	-0,21	0,23	-0,28	-0,17	-0,40
	As(V)	-0,26	0,16	-0,21	-0,38	-0,06	0,07	0,10	-0,09	-0,14	0,04	-0,03	0,06	-0,19	0,03	0,27	-0,16	-0,01	-0,38
	Ba_{aq}	-0,38	0,18	-0,14	-0,23	-0,15	-0,25	-0,09	-0,23	-0,48	0,21	-0,27	-0,27	-0,32	-0,23	0,05	-0,17	-0,04	-0,22
	Be_{aq}	-0,26	0,21	-0,47	-0,16	-0,47	-0,45	-0,08	-0,47	-0,39	0,28	-0,40	-0,46	-0,47	-0,49	-0,21	-0,42	-0,33	-0,16
	B_{aq}	0,18	-0,20	0,01	-0,30	0,53	0,67	0,20	0,35	0,50	-0,36	0,43	0,68	0,40	0,72	0,46	0,24	0,43	-0,31
	Cd_{aq}	0,06	-0,02	-0,13	0,11	-0,40	-0,39	-0,18	-0,26	-0,20	0,18	-0,23	-0,33	-0,27	-0,41	-0,39	-0,22	-0,35	0,12

	Cr_{aq}	-0,26	0,21	-0,47	-0,16	-0,47	-0,45	-0,08	-0,47	-0,39	0,28	-0,40	-0,46	-0,47	-0,49	-0,21	-0,42	-0,33	-0,16
	Co_{aq}	0,05	0,07	0,13	0,27	-0,06	-0,08	0,01	0,06	-0,02	0,01	0,40	-0,08	0,05	-0,11	-0,09	0,14	0,00	0,25
	Cu_{aq}	0,22	-0,06	0,12	0,00	0,30	0,55	0,33	0,49	0,13	-0,16	0,44	0,68	0,36	0,51	0,25	0,27	0,41	-0,02
	Fe_{aq}	-0,09	0,19	0,08	0,23	-0,14	-0,12	0,08	0,00	-0,14	0,17	0,06	-0,17	-0,02	-0,19	-0,09	0,04	0,03	0,22
	Pb_{aq}	0,17	-0,11	0,11	0,06	0,26	0,24	0,02	0,22	0,16	-0,18	0,46	0,32	0,27	0,31	0,10	0,15	0,22	0,05
	Mn_{aq}	-0,64	0,40	-0,19	-0,26	-0,12	-0,15	0,16	-0,20	-0,44	0,23	-0,22	-0,29	-0,31	-0,21	0,26	0,03	0,04	-0,25
	Mo_{aq}	0,11	-0,03	-0,21	0,10	-0,47	-0,44	-0,20	-0,34	-0,19	0,15	-0,20	-0,36	-0,32	-0,47	-0,50	-0,38	-0,46	0,09
	Ni_{aq}	0,24	-0,15	0,24	0,29	-0,20	-0,21	-0,21	-0,02	-0,14	0,22	-0,08	-0,15	-0,02	-0,20	-0,35	-0,07	-0,15	0,30
	Se_{aq}	0,29	-0,17	0,00	-0,01	0,19	0,35	0,10	0,32	0,12	0,00	0,28	0,44	0,25	0,33	0,05	0,08	0,13	-0,03
	Ag_{aq}	0,19	-0,13	0,02	0,05	0,07	0,09	-0,06	0,09	0,06	-0,08	0,30	0,17	0,13	0,14	-0,04	0,03	0,07	0,05
	Sr_{aq}	-0,60	0,26	-0,39	-0,57	-0,29	-0,24	-0,05	-0,38	-0,57	0,25	-0,45	-0,32	-0,57	-0,26	0,16	-0,41	-0,14	-0,57
	Tl_{aq}	-0,03	0,10	-0,30	-0,17	-0,12	0,11	0,17	0,09	-0,13	0,06	0,03	0,14	-0,12	0,02	0,06	-0,14	0,06	-0,18
	Sn_{aq}	-0,23	0,23	-0,42	-0,17	-0,42	-0,41	-0,04	-0,44	-0,37	0,23	-0,36	-0,42	-0,45	-0,44	-0,18	-0,38	-0,29	-0,16
	Ti_{aq}	0,08	-0,04	-0,24	0,03	-0,45	-0,42	-0,23	-0,34	-0,22	0,13	-0,16	-0,34	-0,34	-0,44	-0,47	-0,41	-0,45	0,02
	V_{aq}	-0,65	0,55	-0,28	-0,35	0,07	-0,02	0,33	-0,16	-0,34	-0,07	-0,29	-0,21	-0,26	-0,06	0,49	0,08	0,28	-0,36
	Zn_{aq}	-0,22	0,25	-0,14	-0,11	-0,23	-0,26	0,03	-0,29	-0,34	0,13	-0,21	-0,29	-0,31	-0,29	-0,06	-0,19	-0,15	-0,10
	F^-	-0,13	0,07	-0,10	-0,27	0,39	0,37	0,20	0,23	0,22	-0,31	0,20	0,36	0,18	0,38	0,44	0,19	0,37	-0,28
	$^{210}Pb_{aq}$	0,16	-0,03	0,11	-0,18	0,72	0,79	0,46	0,55	0,41	-0,45	0,42	0,67	0,61	0,79	0,60	0,52	0,61	-0,20
	$^{210}Po_{aq}$	0,26	-0,14	0,12	-0,17	0,74	0,82	0,39	0,62	0,46	-0,44	0,55	0,84	0,66	0,84	0,55	0,51	0,63	-0,19
	$^{226}Ra_{aq}$	-0,43	0,13	-0,30	-0,61	-0,01	0,06	0,01	-0,15	-0,31	0,13	-0,27	-0,03	-0,30	0,08	0,33	-0,25	0,04	-0,60
	$^{230}Th_{aq}$	0,02	-0,11	0,01	-0,16	0,35	0,24	0,04	0,17	-0,19	0,03	0,24	0,24	0,23	0,27	0,20	0,06	-0,01	-0,17
	U_{aq}	-0,51	0,52	-0,30	-0,42	-0,06	-0,07	0,29	-0,24	-0,34	0,02	-0,29	-0,20	-0,36	-0,12	0,30	-0,15	0,12	-0,42
Analyse de la granulométrie	Position premier pic	-0,47	0,05	-0,34	-0,39	-0,35	-0,28	-0,18	-0,39	-0,40	0,26	-0,31	-0,28	-0,46	-0,31	-0,02	-0,43	-0,34	-0,39
	Intensité premier pic	0,13	0,41	0,32	0,45	0,62	0,54	0,67	0,53	0,50	-0,60	0,51	0,42	0,68	0,48	0,43	0,77	0,71	0,42
	Position second pic	0,08	-0,45	-0,23	-0,36	-0,44	-0,37	-0,58	-0,32	-0,39	0,42	-0,28	-0,24	-0,47	-0,31	-0,38	-0,63	-0,58	-0,34
	Intensité second pic	-0,07	-0,36	-0,28	-0,38	-0,48	-0,42	-0,55	-0,40	-0,45	0,51	-0,39	-0,32	-0,54	-0,37	-0,35	-0,63	-0,56	-0,36

		Fraction solide												Données en solution					
		P	K	Se	Ag	Na	Sr	Tl	Sn	Ti	U	V	Zn	$pH_{terrain}$	$T°_{terrain}$	$Eh_{terrain}$	Cond Spec $_{terrain}$	O. D. $_{terrain}$	pH_{lab}
Fraction soldie	P																		
	K	0,08																	
	Se	0,76	-0,24																
	Ag	0,83	-0,20	0,91															
	Na	0,54	0,07	0,41	0,44														
	Sr	0,71	0,47	0,35	0,45	0,48													
	Tl	0,69	-0,11	0,75	0,82	0,46	0,49												
	Sn	0,87	0,06	0,76	0,81	0,51	0,68	0,73											
	Ti	0,78	-0,25	0,92	0,86	0,50	0,38	0,75	0,74										
	U	0,64	-0,22	0,79	0,76	0,39	0,33	0,63	0,65	0,77									
	V	0,50	0,67	0,31	0,40	0,23	0,57	0,42	0,48	0,28	0,25								
	Zn	0,72	-0,32	0,83	0,86	0,42	0,28	0,76	0,69	0,85	0,68	0,18							
Données en solution	$pH_{terrain}$	0,23	-0,04	0,39	0,37	0,04	0,08	0,30	0,28	0,36	0,26	0,14	0,33						
	$T°_{terrain}$	0,02	-0,13	0,12	0,04	-0,08	-0,08	0,02	0,01	0,12	0,17	-0,06	0,10	-0,15					
	$Eh_{terrain}$	0,15	-0,22	0,22	0,23	0,18	0,14	0,20	0,20	0,23	0,12	-0,25	0,27	0,21	0,07				
	Cond. Spec. $_{terrain}$	0,32	-0,21	0,41	0,43	0,06	0,18	0,28	0,30	0,40	0,33	-0,06	0,50	0,22	0,03	0,27			
	O. D.$_{terrain}$	-0,37	-0,17	-0,30	-0,34	-0,29	-0,32	-0,30	-0,40	-0,26	-0,30	-0,33	-0,31	-0,14	0,06	0,14	-0,06		
	pH_{lab}	0,11	0,06	0,20	0,12	0,12	-0,04	0,15	0,12	0,18	0,26	0,20	0,04	0,18	0,01	-0,10	-0,14	-0,19	
	Cond. Spec.$_{lab}$	0,27	-0,28	0,38	0,38	0,16	-0,04	0,13	0,26	0,41	0,34	-0,15	0,44	0,26	-0,03	0,22	0,57	-0,01	0,01
	Ca^{2+}	-0,04	0,15	-0,05	-0,11	-0,17	-0,11	-0,31	-0,10	-0,03	-0,01	0,03	-0,07	0,01	0,06	-0,05	0,06	0,01	0,04
	Mg^{2+}	0,54	-0,26	0,64	0,69	0,28	0,19	0,51	0,53	0,68	0,62	0,11	0,69	0,31	-0,03	0,20	0,61	-0,16	0,10
	Na^{+}	0,08	-0,38	0,15	0,15	0,20	-0,05	0,03	0,09	0,18	0,15	-0,34	0,25	0,07	0,05	0,26	0,52	0,07	-0,15
	K^{+}	-0,24	-0,11	-0,12	-0,18	-0,16	-0,32	-0,23	-0,20	-0,09	-0,14	-0,24	-0,12	0,04	0,06	0,11	-0,03	0,17	0,05
	HCO_3^{-}	-0,14	0,44	-0,10	-0,19	-0,19	-0,13	-0,28	-0,19	-0,15	-0,11	0,29	-0,26	0,02	-0,17	-0,47	-0,04	0,02	0,21
	Cl^{-}	-0,09	-0,39	0,21	0,12	-0,13	-0,34	-0,01	-0,03	0,19	0,15	-0,32	0,25	0,12	0,04	0,22	0,31	0,14	-0,02
	SO_4^{2-}	0,40	-0,29	0,46	0,49	0,21	0,09	0,25	0,37	0,53	0,47	-0,08	0,56	0,24	0,04	0,27	0,64	-0,07	0,00
	Dureté	0,40	-0,12	0,47	0,48	0,13	0,09	0,24	0,36	0,52	0,48	0,10	0,50	0,24	0,01	0,13	0,50	-0,12	0,10
	Somme des ions	0,32	-0,21	0,41	0,42	0,14	0,02	0,15	0,29	0,47	0,42	-0,05	0,48	0,24	0,01	0,18	0,61	-0,05	0,03

Alkalinité	-0,14	0,44	-0,10	-0,19	-0,19	-0,13	-0,28	-0,19	-0,15	-0,11	0,29	-0,26	0,02	-0,17	-0,47	-0,04	0,02	0,21
NO_3^-	-0,05	0,10	-0,04	-0,06	-0,07	-0,01	-0,07	-0,04	-0,03	-0,02	0,03	-0,07	-0,20	-0,11	-0,14	0,12	-0,09	0,05
NH_3	-0,13	0,33	-0,11	-0,13	-0,06	-0,02	-0,11	-0,12	-0,07	-0,09	0,18	-0,14	0,05	-0,07	-0,15	0,05	-0,01	-0,07
DOC	0,40	-0,14	0,58	0,58	0,23	0,08	0,43	0,40	0,61	0,48	0,18	0,60	0,34	0,00	0,07	0,49	-0,13	0,12
COD	0,22	-0,26	0,46	0,48	0,17	-0,05	0,35	0,24	0,52	0,38	0,03	0,53	0,24	0,06	0,13	0,40	-0,10	0,03
Al_{aq}	0,16	-0,13	0,41	0,33	-0,03	0,02	0,28	0,28	0,28	0,23	0,06	0,32	0,23	0,21	0,10	0,28	-0,14	-0,16
Sb_{aq}	0,11	-0,36	0,18	0,23	0,09	-0,03	0,14	0,07	0,18	0,14	-0,26	0,32	-0,05	0,13	0,36	0,35	0,13	-0,14
$As_{dis.}$	-0,23	0,24	-0,15	-0,24	-0,22	-0,28	-0,25	-0,27	-0,17	-0,16	0,13	-0,25	-0,06	-0,05	-0,49	-0,15	0,17	0,05
As_{total}	-0,22	0,25	-0,13	-0,22	-0,21	-0,26	-0,23	-0,25	-0,15	-0,14	0,16	-0,23	-0,05	-0,04	-0,51	-0,11	0,12	0,07
As(III)	-0,22	0,23	-0,13	-0,22	-0,21	-0,27	-0,23	-0,25	-0,14	-0,14	0,15	-0,23	-0,06	-0,03	-0,52	-0,11	0,12	0,07
As(V)	-0,10	0,13	0,07	-0,02	-0,15	-0,18	-0,05	-0,10	0,08	0,01	0,13	0,07	0,01	0,03	-0,32	0,17	0,01	0,00
Ba_{aq}	-0,15	0,14	-0,11	-0,14	-0,27	-0,12	-0,18	-0,14	-0,26	-0,18	0,11	-0,26	-0,08	0,08	-0,23	-0,14	0,18	-0,14
Be_{aq}	-0,46	0,35	-0,50	-0,55	-0,20	-0,19	-0,40	-0,38	-0,44	-0,40	-0,07	-0,51	-0,04	0,00	-0,12	-0,42	0,14	-0,04
B_{aq}	0,37	-0,35	0,71	0,60	0,17	0,02	0,49	0,40	0,69	0,53	0,02	0,64	0,29	0,13	0,21	0,51	-0,06	0,17
Cd_{aq}	-0,33	0,12	-0,48	-0,45	-0,14	-0,07	-0,32	-0,31	-0,38	-0,33	-0,23	-0,35	-0,06	0,00	0,01	-0,28	0,01	-0,18
Cr_{aq}	-0,46	0,35	-0,50	-0,55	-0,20	-0,19	-0,40	-0,38	-0,44	-0,40	-0,07	-0,51	-0,04	0,00	-0,12	-0,42	0,14	-0,05
Co_{aq}	0,01	0,07	-0,13	-0,04	-0,05	0,06	0,04	0,01	-0,10	-0,08	0,07	0,06	-0,25	0,04	-0,14	-0,08	-0,11	-0,12
Cu_{aq}	0,47	-0,12	0,40	0,49	0,28	0,17	0,44	0,54	0,49	0,41	0,04	0,61	0,20	0,05	0,22	0,45	-0,07	-0,02
Fe_{aq}	-0,04	0,16	-0,17	-0,08	-0,08	0,07	0,05	-0,04	-0,13	-0,14	0,19	-0,10	-0,34	0,01	-0,36	-0,11	0,04	-0,22
Pb_{aq}	0,16	-0,20	0,35	0,35	0,05	0,11	0,32	0,35	0,23	0,22	-0,03	0,31	0,20	0,04	0,20	0,30	-0,18	-0,28
Mn_{aq}	-0,06	0,35	-0,10	-0,13	-0,20	-0,12	-0,16	-0,15	-0,17	-0,15	0,37	-0,18	-0,07	-0,09	-0,59	-0,16	0,03	0,08
Mo_{aq}	-0,44	0,17	-0,57	-0,56	-0,07	-0,10	-0,36	-0,36	-0,45	-0,39	-0,32	-0,40	-0,07	0,05	0,10	-0,29	-0,07	-0,17
Ni_{aq}	-0,08	-0,08	-0,24	-0,17	0,00	0,03	-0,11	-0,13	-0,22	-0,17	-0,21	-0,14	-0,34	0,05	0,06	-0,06	0,29	-0,21
Se_{aq}	0,24	-0,20	0,27	0,28	0,37	0,07	0,30	0,34	0,33	0,28	-0,17	0,40	0,04	0,12	0,31	0,11	-0,12	-0,06
Ag_{aq}	0,01	-0,14	0,17	0,15	0,00	0,07	0,17	0,17	0,08	0,07	-0,13	0,17	0,10	0,04	0,22	0,24	0,12	-0,32
Sr_{aq}	-0,29	0,23	-0,17	-0,31	-0,32	-0,38	-0,26	-0,30	-0,24	-0,22	0,16	-0,35	0,04	0,03	-0,40	-0,30	0,22	0,21
Tl_{aq}	-0,02	0,15	0,00	-0,06	0,06	-0,04	0,03	0,11	0,09	0,02	-0,06	0,15	0,06	0,15	0,10	-0,02	-0,01	-0,04
Sn_{aq}	-0,41	0,35	-0,46	-0,50	-0,20	-0,15	-0,38	-0,35	-0,39	-0,36	-0,04	-0,46	-0,12	-0,06	-0,18	-0,25	0,08	-0,09
Ti_{aq}	-0,44	0,13	-0,54	-0,54	-0,09	-0,16	-0,34	-0,36	-0,43	-0,37	-0,32	-0,38	-0,08	0,10	0,06	-0,31	-0,04	-0,13
V_{aq}	0,10	0,47	0,10	0,05	-0,12	0,00	-0,01	0,03	-0,02	-0,01	0,55	-0,14	0,20	0,06	-0,30	-0,15	-0,07	0,27
Zn_{aq}	-0,17	0,28	-0,27	-0,28	-0,26	-0,01	-0,23	-0,23	-0,26	-0,25	0,09	-0,29	-0,16	0,04	-0,34	-0,01	0,15	-0,21
F^-	0,31	-0,06	0,46	0,42	0,06	0,00	0,32	0,27	0,41	0,37	0,21	0,36	0,16	0,27	0,06	0,18	-0,20	0,25
$^{210}Pb_{aq}$	0,68	-0,23	0,80	0,74	0,31	0,32	0,59	0,69	0,77	0,63	0,24	0,68	0,33	0,04	0,16	0,46	-0,24	0,21

	$^{210}Po_{aq}$	0,66	-0,33	0,78	0,79	0,35	0,24	0,64	0,67	0,82	0,67	0,15	0,76	0,36	0,05	0,20	0,51	-0,22	0,19
	$^{226}Ra_{aq}$	-0,11	0,00	0,16	-0,02	-0,21	-0,31	-0,04	-0,08	0,09	0,02	0,14	-0,08	0,09	0,10	-0,31	-0,13	0,07	0,27
	$^{230}Th_{aq}$	0,16	-0,14	0,23	0,15	-0,07	0,00	0,10	0,06	0,26	0,26	-0,06	0,11	0,11	0,11	0,05	-0,02	0,03	0,13
	U_{aq}	-0,09	0,51	-0,04	-0,12	-0,13	-0,06	-0,16	-0,18	-0,09	0,00	0,44	-0,21	0,07	-0,13	-0,47	-0,07	-0,01	0,25
Analyse de la granulométrie	Position premier pic	-0,40	0,10	-0,29	-0,37	-0,30	-0,43	-0,33	-0,37	-0,27	-0,24	-0,04	-0,33	-0,07	0,01	-0,23	-0,26	0,17	0,19
	Intensité premier pic	0,70	0,27	0,51	0,65	0,44	0,73	0,62	0,67	0,50	0,50	0,59	0,52	0,17	-0,04	0,08	0,28	-0,45	0,06
	Position second pic	-0,50	-0,32	-0,38	-0,49	-0,35	-0,58	-0,45	-0,50	-0,33	-0,36	-0,59	-0,35	-0,16	0,19	0,00	-0,21	0,30	-0,09
	Intensité second pic	-0,53	-0,25	-0,41	-0,52	-0,36	-0,58	-0,50	-0,53	-0,40	-0,39	-0,51	-0,43	-0,18	-0,03	-0,06	-0,29	0,42	-0,03

Données en solution

Données en solution		Cond. Spec.$_{lab}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na_+	K_+	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Dureté totale	Somme des ions	Alkalinité	NO_3^-	NH_3	DOC	COD	Al_{aq}	Sb_{aq}	As_{dis}
	$pH_{terrain}$																		
	$T°_{terrain}$																		
	$Eh_{terrain}$																		
	Cond. Spec. $_{terrain}$																		
	O. D.$_{terrain}$																		
	pH_{lab}																		
	Cond. Spec.$_{lab}$																		
	Ca^{2+}	0,32																	
	Mg^{2+}	0,72	0,16																
	Na^+	0,64	-0,08	0,28															
	K^+	0,32	0,09	0,04	0,21														
	HCO_3^-	0,08	0,40	-0,03	-0,20	0,18													
	Cl^-	0,62	0,19	0,49	0,37	0,66	0,09												
	SO_4^{2-}	0,86	0,48	0,85	0,54	0,13	-0,05	0,53											
	Dureté	0,73	0,64	0,86	0,17	0,08	0,18	0,48	0,91										
	Somme des ions	0,88	0,56	0,80	0,53	0,22	0,17	0,59	0,97	0,92									
	Alkalinité	0,08	0,40	-0,03	-0,20	0,18	1,00	0,09	-0,05	0,18	0,17								
	NO_3^-	0,01	0,09	0,00	-0,03	0,00	0,21	-0,01	0,00	0,05	0,04	0,21							
	NH_3	0,00	0,17	-0,03	-0,18	0,11	0,44	0,01	-0,03	0,07	0,06	0,44	0,08						
	DOC	0,59	0,14	0,80	0,20	0,04	0,12	0,49	0,67	0,70	0,66	0,12	0,08	0,08					
	COD	0,46	0,09	0,68	0,14	0,02	-0,05	0,47	0,57	0,57	0,53	-0,05	0,02	0,05	0,89				
	Al_{aq}	0,20	0,15	0,25	0,03	0,00	0,10	0,26	0,20	0,27	0,23	0,10	-0,03	0,01	0,33	0,22			
	Sb_{aq}	0,33	-0,10	0,36	0,35	0,04	-0,35	0,32	0,36	0,22	0,29	-0,35	-0,07	-0,25	0,25	0,36	0,12		
	$As_{dis.}$	-0,08	0,19	-0,11	-0,26	0,17	0,72	0,07	-0,19	0,01	-0,03	0,72	0,10	0,43	0,01	-0,05	0,07	-0,19	
	As_{total}	-0,08	0,24	-0,10	-0,26	0,13	0,74	0,04	-0,16	0,05	0,01	0,74	0,13	0,48	0,03	-0,03	0,08	-0,28	0,97
	As(III)	-0,08	0,23	-0,10	-0,26	0,14	0,73	0,05	-0,16	0,04	0,00	0,73	0,15	0,44	0,03	-0,02	0,07	-0,27	0,97
	As(V)	0,16	0,23	0,20	-0,11	0,10	0,56	0,26	0,11	0,28	0,23	0,56	0,21	0,39	0,35	0,33	0,22	0,01	0,75
	Ba_{aq}	-0,14	0,25	-0,20	-0,23	0,05	0,29	0,02	-0,17	-0,03	-0,09	0,29	-0,05	-0,03	-0,06	-0,11	0,37	-0,07	0,33
	Be_{aq}	-0,34	0,14	-0,53	-0,25	0,14	0,32	-0,25	-0,41	-0,33	-0,32	0,32	0,09	0,31	-0,36	-0,33	-0,13	-0,38	0,33

	B_{aq}	0,41	-0,09	0,68	0,15	-0,06	-0,05	0,41	0,46	0,48	0,43	-0,05	-0,02	-0,09	0,62	0,55	0,36	0,41	0,00
	Cd_{aq}	-0,29	0,08	-0,39	-0,15	0,10	-0,05	-0,19	-0,26	-0,27	-0,26	-0,05	-0,03	0,14	-0,37	-0,29	-0,20	-0,19	-0,03
	Cr_{aq}	-0,34	0,14	-0,52	-0,24	0,14	0,32	-0,25	-0,41	-0,33	-0,32	0,32	0,09	0,31	-0,36	-0,33	-0,13	-0,38	0,33
	Co_{aq}	-0,04	-0,03	-0,02	-0,04	-0,05	-0,06	-0,07	-0,02	-0,03	-0,05	-0,06	-0,03	-0,15	-0,11	-0,09	-0,13	0,05	-0,01
	Cu_{aq}	0,37	0,01	0,54	0,27	0,07	-0,12	0,15	0,48	0,43	0,44	-0,12	-0,02	-0,07	0,42	0,26	0,29	0,22	-0,11
	Fe_{aq}	-0,30	-0,03	-0,17	-0,18	-0,13	0,07	-0,21	-0,19	-0,15	-0,18	0,07	0,02	0,16	-0,14	-0,09	-0,09	-0,18	0,17
	Pb_{aq}	0,24	0,00	0,28	0,18	-0,01	-0,09	0,24	0,24	0,21	0,22	-0,09	-0,02	-0,08	0,26	0,16	0,81	0,23	-0,09
	Mn_{aq}	-0,07	0,21	-0,08	-0,30	0,11	0,68	0,02	-0,16	0,05	-0,01	0,69	0,08	0,39	0,04	-0,08	0,09	-0,34	0,57
	Mo_{aq}	-0,29	0,06	-0,47	-0,10	0,14	-0,10	-0,21	-0,29	-0,33	-0,29	-0,10	0,10	0,16	-0,43	-0,32	-0,23	-0,20	-0,03
	Ni_{aq}	-0,05	-0,21	-0,15	0,14	0,03	-0,22	0,00	-0,10	-0,23	-0,14	-0,22	-0,05	-0,15	-0,26	-0,19	-0,20	0,42	-0,02
	Se_{aq}	0,21	0,00	0,27	0,17	0,18	-0,29	0,23	0,27	0,21	0,22	-0,29	-0,06	-0,06	0,22	0,21	0,26	0,38	-0,20
	Ag_{aq}	0,22	0,07	0,17	0,18	0,01	-0,08	0,21	0,21	0,16	0,20	-0,08	0,01	-0,01	0,18	0,10	0,65	0,18	-0,06
	Sr_{aq}	-0,14	0,18	-0,24	-0,23	0,19	0,53	0,08	-0,26	-0,09	-0,12	0,53	-0,04	0,06	-0,03	-0,11	0,13	-0,19	0,59
	Tl_{aq}	0,03	0,13	-0,07	0,04	0,16	0,16	0,00	0,01	0,01	0,06	0,16	0,06	0,19	0,06	-0,01	0,25	-0,12	0,18
	Sn_{aq}	-0,28	0,18	-0,44	-0,23	0,13	0,43	-0,20	-0,34	-0,25	-0,24	0,43	0,45	0,39	-0,27	-0,27	-0,07	-0,35	0,41
	Ti_{aq}	-0,28	0,05	-0,44	-0,11	0,16	-0,08	-0,16	-0,29	-0,31	-0,28	-0,08	0,14	0,13	-0,38	-0,29	-0,17	-0,19	0,00
	V_{aq}	-0,13	0,18	-0,08	-0,33	0,03	0,57	-0,07	-0,18	0,03	-0,07	0,57	0,03	0,17	0,14	-0,01	0,23	-0,26	0,46
	Zn_{aq}	-0,11	0,32	-0,19	-0,26	0,00	0,42	-0,07	-0,11	0,02	-0,02	0,42	0,02	0,47	-0,10	-0,13	0,16	-0,18	0,42
	F^-	0,23	0,06	0,41	0,03	-0,09	0,07	0,15	0,30	0,35	0,29	0,07	0,14	0,04	0,49	0,44	0,26	0,13	0,01
	$^{210}Pb_{aq}$	0,36	0,01	0,66	0,07	-0,09	-0,07	0,26	0,47	0,51	0,43	-0,07	0,02	-0,15	0,61	0,47	0,33	0,20	-0,17
	$^{210}Po_{aq}$	0,48	-0,01	0,79	0,16	-0,04	-0,17	0,33	0,61	0,61	0,54	-0,17	0,00	-0,15	0,76	0,68	0,27	0,31	-0,20
	$^{226}Ra_{aq}$	-0,10	0,09	-0,09	-0,15	0,08	0,37	0,09	-0,14	-0,02	-0,05	0,37	0,03	0,04	0,16	0,14	0,18	-0,08	0,45
	$^{230}Th_{aq}$	0,13	0,17	0,15	0,02	0,15	0,05	0,13	0,19	0,20	0,19	0,05	0,00	-0,01	0,02	0,01	0,04	-0,08	0,06
	U_{aq}	-0,06	0,28	-0,08	-0,27	0,06	0,78	-0,03	-0,14	0,08	0,02	0,78	0,21	0,33	0,20	0,02	0,12	-0,29	0,56
Analyse de la granulométrie	Position premier pic	-0,19	0,23	-0,18	-0,24	0,01	0,36	0,02	-0,17	-0,02	-0,08	0,36	0,00	0,22	-0,13	-0,12	0,04	-0,16	0,41
	Intensité premier pic	0,18	-0,07	0,44	-0,04	-0,21	-0,14	-0,12	0,27	0,30	0,20	-0,14	0,02	-0,04	0,35	0,23	0,11	-0,03	-0,32
	Position second pic	-0,11	0,18	-0,27	0,04	0,17	-0,02	0,13	-0,09	-0,12	-0,06	-0,02	-0,01	-0,07	-0,24	-0,12	-0,07	0,10	0,17
	Intensité second pic	-0,18	0,02	-0,35	-0,01	0,12	0,11	0,07	-0,24	-0,26	-0,19	0,11	-0,03	-0,10	-0,28	-0,20	-0,09	0,06	0,28

Données en solution

Données en solution	As_{total}	As(III)	As(V)	Ba_{aq}	Be_{aq}	B_{aq}	Cd_{aq}	Cr_{aq}	Co_{aq}	Cu_{aq}	Fe_{aq}	Pb_{aq}	Mn_{aq}	Mo_{aq}	Ni_{aq}	Se_{aq}	Ag_{aq}	Sr_{aq}
As_{total}																		
As(III)	0,99																	
As(V)	0,78	0,79																
Ba_{aq}	0,30	0,30	0,20															
Be_{aq}	0,32	0,32	0,07	0,14														
B_{aq}	-0,02	-0,01	0,25	-0,09	-0,47													
Cd_{aq}	-0,02	-0,02	-0,11	-0,02	0,50	-0,47												
Cr_{aq}	0,32	0,32	0,07	0,14	1,00	-0,47	0,50											
Co_{aq}	-0,05	-0,05	-0,08	-0,06	0,01	-0,07	0,04	0,01										
Cu_{aq}	-0,11	-0,10	0,04	-0,03	-0,22	0,40	-0,14	-0,22	-0,03									
Fe_{aq}	0,19	0,18	0,05	0,02	0,04	-0,18	0,02	0,04	0,42	-0,08								
Pb_{aq}	-0,09	-0,09	0,07	0,26	-0,23	0,25	-0,15	-0,22	-0,03	0,36	-0,06							
Mn_{aq}	0,57	0,57	0,34	0,28	0,20	-0,06	-0,11	0,20	0,15	-0,13	0,37	-0,11						
Mo_{aq}	-0,01	-0,01	-0,10	-0,13	0,54	-0,56	0,61	0,54	0,08	-0,17	-0,01	-0,17	-0,24					
Ni_{aq}	-0,17	-0,17	-0,22	0,04	0,03	-0,13	0,02	0,03	0,30	-0,07	0,12	-0,07	-0,13	-0,01				
Se_{aq}	-0,25	-0,25	-0,07	-0,02	-0,12	0,25	-0,04	-0,12	-0,06	0,56	-0,16	0,30	-0,32	0,08	0,09			
Ag_{aq}	-0,06	-0,05	0,07	0,26	0,05	0,11	0,04	0,05	0,00	0,26	-0,07	0,80	-0,11	-0,03	0,12	0,24		
Sr_{aq}	0,55	0,54	0,35	0,55	0,28	0,01	-0,09	0,28	-0,14	-0,10	-0,03	-0,11	0,45	-0,16	-0,11	-0,13	-0,08	
Tl_{aq}	0,17	0,17	0,18	0,10	0,62	-0,02	0,27	0,62	-0,03	0,48	-0,06	0,15	0,04	0,29	-0,05	0,42	0,31	0,17
Sn_{aq}	0,43	0,43	0,24	0,13	0,89	-0,41	0,43	0,89	0,01	-0,19	0,05	-0,16	0,22	0,51	0,01	-0,13	0,07	0,21
Ti_{aq}	0,01	0,02	-0,06	-0,11	0,53	-0,52	0,54	0,53	0,07	-0,15	-0,03	-0,14	-0,22	0,97	-0,01	0,08	-0,03	-0,11
V_{aq}	0,46	0,44	0,31	0,48	0,18	0,07	-0,17	0,18	-0,12	-0,10	-0,08	-0,05	0,52	-0,30	-0,18	-0,21	-0,09	0,65
Zn_{aq}	0,47	0,44	0,29	0,40	0,32	-0,20	0,10	0,32	0,10	-0,10	0,26	0,03	0,36	0,13	0,09	-0,12	0,10	0,26
F^-	0,01	0,00	0,21	-0,09	-0,21	0,49	-0,31	-0,21	-0,13	0,20	-0,14	0,01	0,03	-0,31	-0,27	0,21	-0,07	0,16
$^{210}Pb_{aq}$	-0,17	-0,17	0,03	-0,03	-0,57	0,72	-0,45	-0,57	-0,12	0,43	-0,20	0,25	-0,12	-0,56	-0,28	0,26	0,10	-0,13
$^{210}Po_{aq}$	-0,20	-0,19	0,06	-0,10	-0,57	0,72	-0,43	-0,57	-0,10	0,57	-0,20	0,23	-0,20	-0,50	-0,27	0,36	0,09	-0,20
$^{226}Ra_{aq}$	0,44	0,44	0,39	0,48	0,08	0,29	-0,22	0,08	-0,22	-0,04	-0,09	-0,03	0,27	-0,32	-0,19	-0,03	-0,06	0,75
$^{230}Th_{aq}$	0,05	0,06	0,02	0,00	-0,05	0,01	-0,05	-0,05	-0,08	-0,05	-0,10	-0,01	-0,04	0,02	-0,13	-0,03	-0,04	0,00
U_{aq}	0,58	0,57	0,49	0,31	0,23	0,02	-0,14	0,23	-0,10	-0,10	0,00	-0,08	0,52	-0,20	-0,23	-0,25	-0,09	0,63

Analyse de la granulométrie	Position premier pic	0,40	0,40	0,34	0,17	0,22	-0,06	-0,04	0,22	-0,11	-0,13	0,13	-0,12	0,36	0,10	-0,22	-0,18	-0,11	0,49
	Intensité premier pic	-0,29	-0,29	-0,11	-0,24	-0,37	0,21	-0,22	-0,37	0,10	0,23	0,05	0,18	-0,08	-0,24	-0,13	0,08	0,05	-0,44
	Position second pic	0,14	0,15	0,04	0,22	0,25	-0,14	0,25	0,25	-0,04	-0,12	-0,04	-0,11	-0,06	0,29	0,12	0,05	-0,01	0,26
	Intensité second pic	0,21	0,21	0,04	0,26	0,30	-0,14	0,15	0,30	-0,02	-0,16	-0,05	-0,13	0,07	0,13	0,19	-0,02	0,01	0,41

		Données en solution											Analyse de la granulométrie			
		Tl_{aq}	Sn_{aq}	Ti_{aq}	V_{aq}	Zn_{aq}	F^-	$^{210}Pb_{aq}$	$^{210}Po_{aq}$	$^{226}Ra_{aq}$	$^{230}Th_{aq}$	U_{aq}	Position premier pic	Intensité premier pic	Position second pic	Intensité second pic
Données en solution	Sn_{aq}	0,55														
	Ti_{aq}	0,30	0,51													
	V_{aq}	0,08	0,17	-0,26												
	Zn_{aq}	0,15	0,41	0,12	0,21											
	F^-	0,12	-0,17	-0,23	0,32	-0,10										
	$^{210}Pb_{aq}$	-0,11	-0,49	-0,53	0,12	-0,23	0,41									
	$^{210}Po_{aq}$	-0,02	-0,49	-0,46	-0,01	-0,27	0,45	0,90								
	$^{226}Ra_{aq}$	0,10	0,07	-0,27	0,59	0,10	0,27	0,16	0,10							
	$^{230}Th_{aq}$	-0,10	-0,05	0,05	-0,06	0,00	0,07	0,05	0,12	0,07						
	U_{aq}	0,11	0,32	-0,16	0,65	0,31	0,11	0,00	-0,10	0,50	-0,06					
Analyse de la granulométrie	Position premier pic	0,06	0,16	0,12	0,22	0,07	0,02	-0,30	-0,31	0,33	0,08	0,32	0,32			
	Intensité premier pic	-0,11	-0,29	-0,27	0,01	-0,10	0,17	0,51	0,48	-0,33	-0,06	-0,01	-0,01	-0,54		
	Position second pic	0,09	0,17	0,31	-0,09	0,08	-0,10	-0,35	-0,29	0,16	0,22	-0,15	-0,15	0,35	-0,82	
	Intensité second pic	0,10	0,21	0,13	0,02	0,03	-0,18	-0,37	-0,36	0,29	0,08	0,00	0,00	0,43	-0,88	0,78

VII-2 – Analyse des données de granulométrie de l'ensemble des échantillons de résidus de traitement du site de McClean Lake.

Orano Canada a réalisé des mesures de granulométrie par voie humide sur tous les échantillons prélevés lors de la campagne de prélèvement de 2018. Ces données brutes ont été transmises par le département Environnement d'Orano Canada et ont été traitées dans le cadre de cette thèse. L'étude de l'ensemble de ces données granulométriques, présentées Figure 130, permet de différencier le minerai de JEB/Sue, plus ancien, et celui de Cigar Lake, plus récent et à granulométrie plus fine.

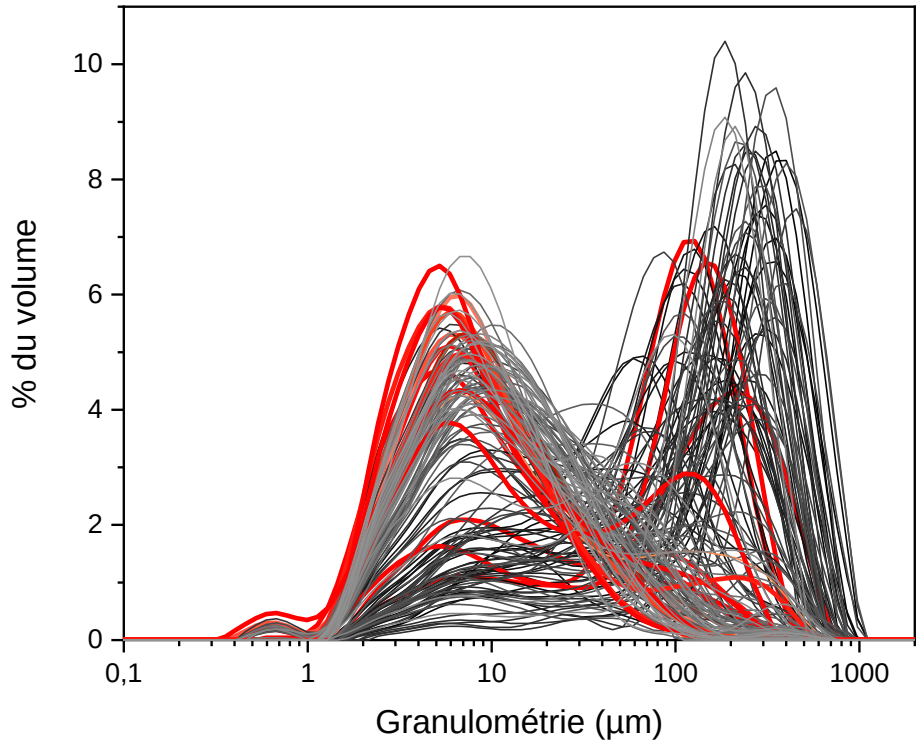


Figure 129 : Superposition des données de granulométrie pour les échantillons de la campagne de prélèvement de 2018 à McClean TMF. En rouge les échantillons identifiés comme issus du minerai de Cigar Lake (14 échantillons), en gris ceux issus du minerai JEB/Sue (134 échantillons) (identification par Orano Canada).

La distribution granulométrique des échantillons de résidus de traitement du site de McClean forme une gaussienne quasiment unimodale mais se divise en deux familles de comportement selon la taille de grain la plus probable : une famille dont la majorité des grains est centrée vers 10 µm environ, et une autre centrée autour de 150 µm. Quelques échantillons présentent des distributions granulométriques intermédiaires entre ces deux tendances (deux pics ou un pic intermédiaire).

Le Tableau 43 donne les caractéristiques de ces deux pics identifiés.

L'étude de ces pics confirme que les résidus issus du traitement du minerai de Cigar Lake sont plus fins que ceux de JEB/Sue et appartiennent majoritairement à la première famille de granulométrie (orientée autour du pic à 10 µm) tandis que ceux de JEB/Sue appartiennent plutôt à la seconde famille (orientée autour de 150 µm).

Tableau 43 : On distingue deux gammes du spectre de granulométrie : <20 µm et > 20µm. Granulométrie majoritaire dans cette gamme et volume correspondant pour les échantillons McClean.

	Pour la partie < 20µm						Pour la partie > 20µm					
	Tous les éch.		Ech. Cigar Lake		Ech JEB/Sue		Tous les éch.		Ech. Cigar Lake		Ech JEB/Sue	
	Taille (µm)	Volume (%)	Taille (µm)	Volume (%)	Taille (µm)	Volume (%)	Taille (µm)	Volume (%)	Taille (µm)	Volume (%)	Taille (µm)	Volume (%)
Moyenne	10,6	3,3	4,5	4,7	11,1	3,1	111,1	4,4	46,2	3,0	117,9	4,6
Ecart-type	5,4	1,8	2,8	1,6	5,4	1,7	112,9	2,1	44,4	1,6	115,8	2,0

Cette vision est uniquement statistique. La Figure 129 montre ainsi que la distribution granulométrique d'un échantillon peut varier même au sein du type de minerai. La taille et la position des pics ont été intégrées à la matrice de corrélation en chimie. Une corrélation entre hauteur et position du second pic ainsi qu'une anti-corrélation entre hauteur et position du premier pic sont identifiées : les échantillons très fins et très grossiers sont plus marqués. Pour ce qui est de la chimie, les éléments Ba, Be, B, Cd, Ca, Co, Fe, Mo, P, Se, Ag, Sr, Tl, Sn Ti, V, Zn, U et ^{210}Pb (aq) sont corrélés (> 0,5) au premier pic et anti-corrélés (< -0,5) au second. Les contaminants ainsi que leurs phases porteuses (marquées par Fe pour les oxy-hydroxydes de fer et Ba pour la barytine) sont principalement contenus dans les échantillons les plus fins. Cela peut s'expliquer par deux phénomènes :

1/ ces phases sont principalement des néoformations rapides et donc sont de taille restreinte ;

2/ le minerai de Cigar Lake est plus riche en contaminants que le minerai de JEB/Sue, il a donc été plus traité par ajout de sulfate de fer et de chlorure de baryum. En outre, comme présenté précédemment, les résidus de traitement issus de ce minerai sont plus fins.

Une distinction peut également être établie vis-à-vis de la distance au point de décharge. Cet aspect est illustré Figure 130. Plus le forage est éloigné du point de décharge, plus la granulométrie est fine. En effet les particules peuvent rester en suspension plus longtemps donc se répartir dans l'ensemble du TMF lors du dépôt tandis que les particules les plus grossières sédimentent au point de décharge.

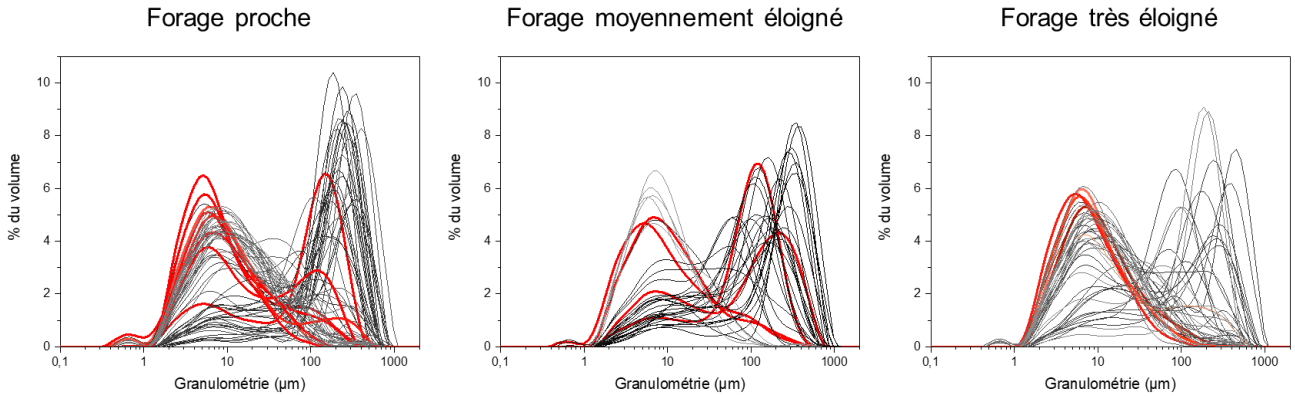


Figure 130 : Répartition granulométrique des échantillons selon que le forage soit proche (G, 3 forages), moyennement éloigné (M, 2 forages) ou très éloigné (D, 3 forages) du point de décharge. Cette répartition est à nuancer avec le déplacement du point de décharge : un forage proche d'un point de décharge a pu être pendant une certaine période moyennement éloigné de la décharge effective. En rouge les échantillons identifiés comme issus du minerai de Cigar Lake, en gris ceux issus du minerai JEB/Sue.

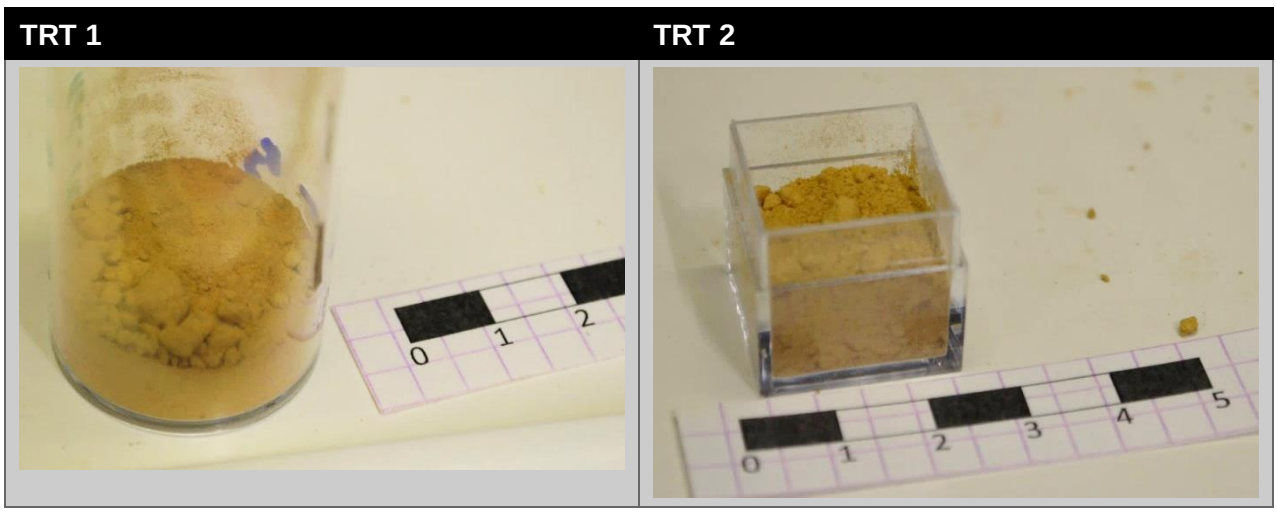
VII-3 – Caractérisations chimique, granulométrique, radiologique et de CEC des échantillons sélectionnés de résidus de traitement du site de McClean Lake.

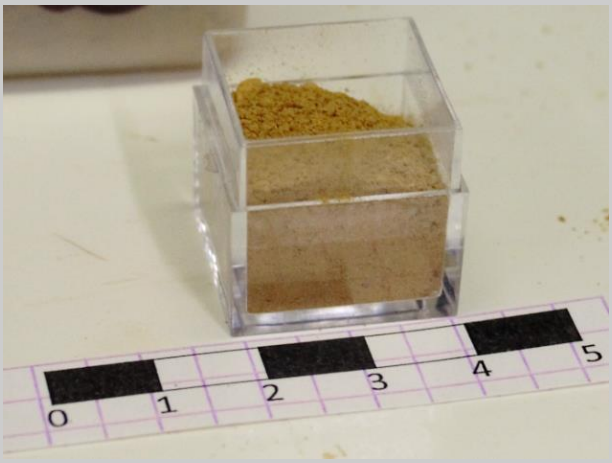
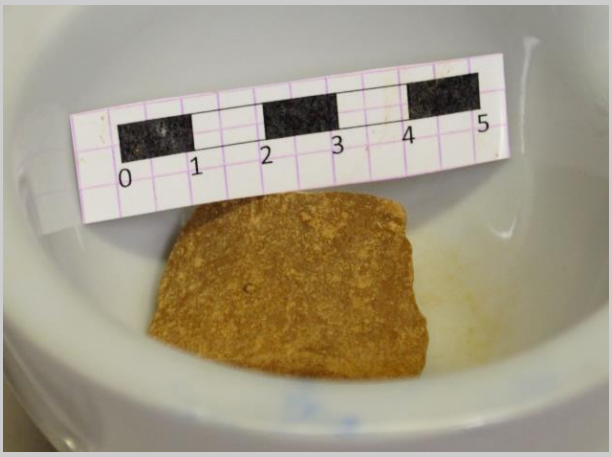
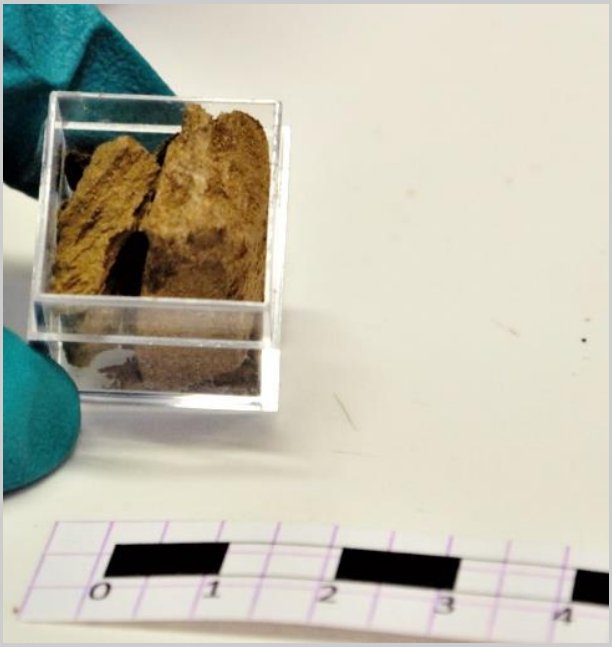
Tableau 44 : Données concernant les échantillons de résidus prélevés au site de McClean Lake : localisation du prélèvement, granulométrie, analyse radiologique, analyse chimique de la fraction solide, analyse chimique de la solution porale et indice de saturation de la barytine, capacité d'échange cationique. En rouge les éléments qui ont été des indices pour la sélection de ces échantillons.

		TRT 1	TRT 2	TRT 3	TMF 1801 SA 01	TMF 1803 SA 02	TMF 1811 SA 03	TMF 1806 SA 16	TMF 1801 SA 24	Moyenne échantillons TMF (2018)
Type										
Origine		Tailings reaction tank			Tailings management facility					
Minerai		Cigar Lake	Cigar Lake	Cigar Lake	Cigar Lake	Cigar Lake	JEB/ Sue	JEB/ Sue	JEB/ Sue	Cigar Lake + JEB/Sue
Prélèvement										
Altitude échantillon	m	usine	usine	usine	424-427	421-424	421-424	415-418	370-373	402
Distance au point de dépôt		NA	NA	NA	proche	éloigné	éloigné	proche	proche	
Sommet du forage	m	0	0	0	428-429	425-426	425-426	428-429	428-429	
Granulométrie										
Moyenne	µm	59	69	64	67	32	101	18	182	10,6
D10	µm	3,095	3,33	3,24	4,7	3,95	4,19	3,12	3,01	
D50	µm	18,1	21,55	20,55	28,45	21,85	32,35	11,1	10,8	
D90	µm	136	175,5	150	135	81,9	307	33,9	34,1	
Ecart-type entre les D		73	95	80	69	41	167	16	16	
Radionucléides										
^{238}U	Bq/g	9,08	8,08	10,4	12,9	5,64	30	3,81	12,3	12
^{230}Th	Bq/g	1370	1240	1160	1430	1100	2640	1950	700	1449
^{226}Ra	Bq/g	1630	1590	1400	1780	1370	2920	228	81	1375
^{210}Pb	Bq/g	1710	1710	1500	1790	1450	3140	245	85	1454
Chimie de la fraction solide (données Orano Canada)										
Al	ug/g				46100	37800	70500	110000	57900	67846
Sb	ug/g				29	17	36	3,2	3,7	15
As	ug/g				1900	2280	4170	721	1350	3838
Ba	ug/g				3360	2070	10700	1010	200	1328
Be	ug/g				18	8,6	22	4,5	3,3	5
B	ug/g				420	250	590	410	210	318
Cd	ug/g				1,5	0,3	1,3	0,2	0,1	0
Ca	ug/g				102000	91500	42000	23000	2200	35286
Cr	ug/g				70	37	100	97	280	168
Co	ug/g				470	310	860	21	32	127
Cu	ug/g				5700	4500	9000	57	110	826
Fe	ug/g				43300	57100	113000	13400	17600	25952
Pb	ug/g				14800	9500	23900	2200	1100	2897
Mg	ug/g				10700	6300	12500	6700	9000	5989
Mn	ug/g				340	260	570	140	130	214
Mo	ug/g				613	411	761	428	92	280
Ni	ug/g				1150	1540	2400	529	1060	2590
P	ug/g				900	290	1300	350	150	375
K	ug/g				9800	7700	14100	26800	13300	19577
Se	ug/g				73	34	77	16	29	15
Ag	ug/g				6,5	5,6	9,7	2,1	2,2	2
Na	ug/g				570	220	520	200	170	315

		TRT 1	TRT 2	TRT 3	TMF 1801 SA 01	TMF 1803 SA 02	TMF 1811 SA 03	TMF 1806 SA 16	TMF 1801 SA 24	Moyenne échantillons TMF (2018)
Sr	ug/g				310	180	550	290	100	261
Tl	ug/g				2,6	2,7	3,8	0,7	0,5	1
Sn	ug/g				5,8	2,5	6,5	1,8	2,3	2
Ti	ug/g				970	460	1160	220	210	281
U	ug/g				1100	868	2020	1360	1540	405
V	ug/g				590	690	1200	1200	510	767
Zn	ug/g				210	120	130	26	24	39
$C_{inorganique}$	%					0,02			0,01	0
$C_{organique}$	%					0,18			0,03	0
Chimie des eaux porales (données Orano Canada)										
$pH_{terrain}$					7,104	8,278	8,02	7,215	7,453	7,47
Eh	mV				359	241,8	345,4	105,6	165,5	231
Cond. Spec. Terrain	µS/cm				4710	5370	3730	3290	3610	3578
O.D.	mg/L				3,37	4,29	4,95	4,14	6,7	5,53
Ca^{2+}	mg/L				500	456	4260	243	529	451
Mg^{2+}	mg/L				226	476	499	54	211	154
Na^{+}	mg/L				412	207	409	64	140	176
K^{+}	mg/L				40	34	199	22	29	40
HCO_3^{-}	mg/L				83	54	40	90	342	190
SO_4^{2-}	mg/L				2760	3400	3300	860	2120	1949
DOC	mg/L				15	19	9,1	6	4,9	6
$As_{dissout}$	µg/L				673	409	84	6780	10600	4720
Ba	mg/L				0,023	0,019	0,0065	0,028	0,029	0,023
Fe	mg/L				0,031	0,014	0,0088	1,6	0,66	1,34
Pb	mg/L				0,029	0,0032	0,0028	0,001	0,002	0,003
Co	mg/L				0,0086	0,031	0,006	0,021	0,032	0,080
Ni	mg/L				0,021	0,048	0,02	0,32	0,76	1,91
Se	mg/L				0,062	0,01	0,0058	0,002	0,001	0,008
^{226}Ra	Bq/L				11	5,7	5,6	12	4	6
U	µg/L				605	222	921	40800	9550	8943
IS(Barytine)					0,29	0,22	-0,44	0,28	0,36	0,32
Capacité d'Echange Cationique										
roche totale	meq/100g	3,40	5,06	4,36	3,77	3,33	4,65	3,94	2,55	
fraction < 2µm	meq/100g	34	51	44	38	33	47	39	26	

Figure 131 : Photos des échantillons bruts de résidus du site de McClean Lake.



TRT 3	TMF 1801 SA 01
	
TMF 1803 SA 02	**TMF 1811 SA 03**
	
TMF 1806 SA 16	**TMF 1801 SA 24**

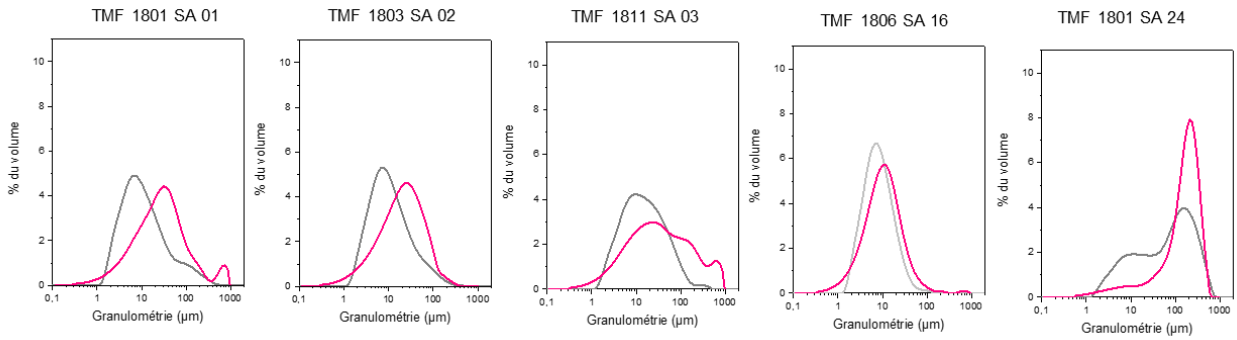


Figure 132 : Comparaison des mesures de granulométrie par Orano Canada (en gris) sur un extrait des échantillons prélevés et par le CIME (en rose) sur les échantillons sélectionnés pour cette étude. Les données Orano Canada pour les échantillons TRT ne sont pas disponibles.

VII-4 – Spectres α des échantillons de résidus du site de McClean Lake.

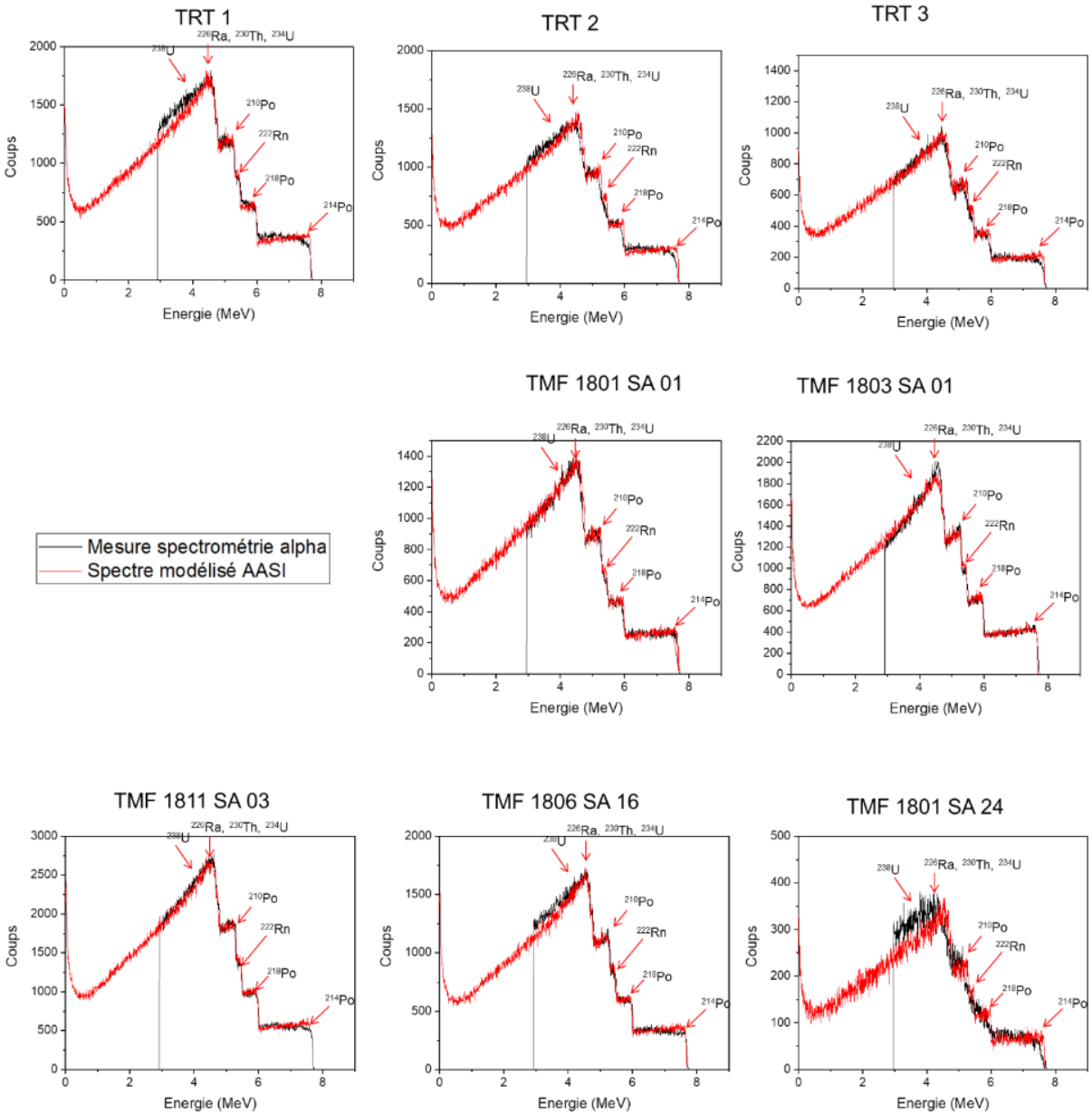


Figure 133 : Spectre α pour les lames minces des échantillons de résidus de traitement de McClean Lake ainsi que leur interprétation établie à l'aide du logiciel de simulation AASI.

VII-5 – Diffractogrammes et spectres SLRT des échantillons de résidus du site de McClean Lake.

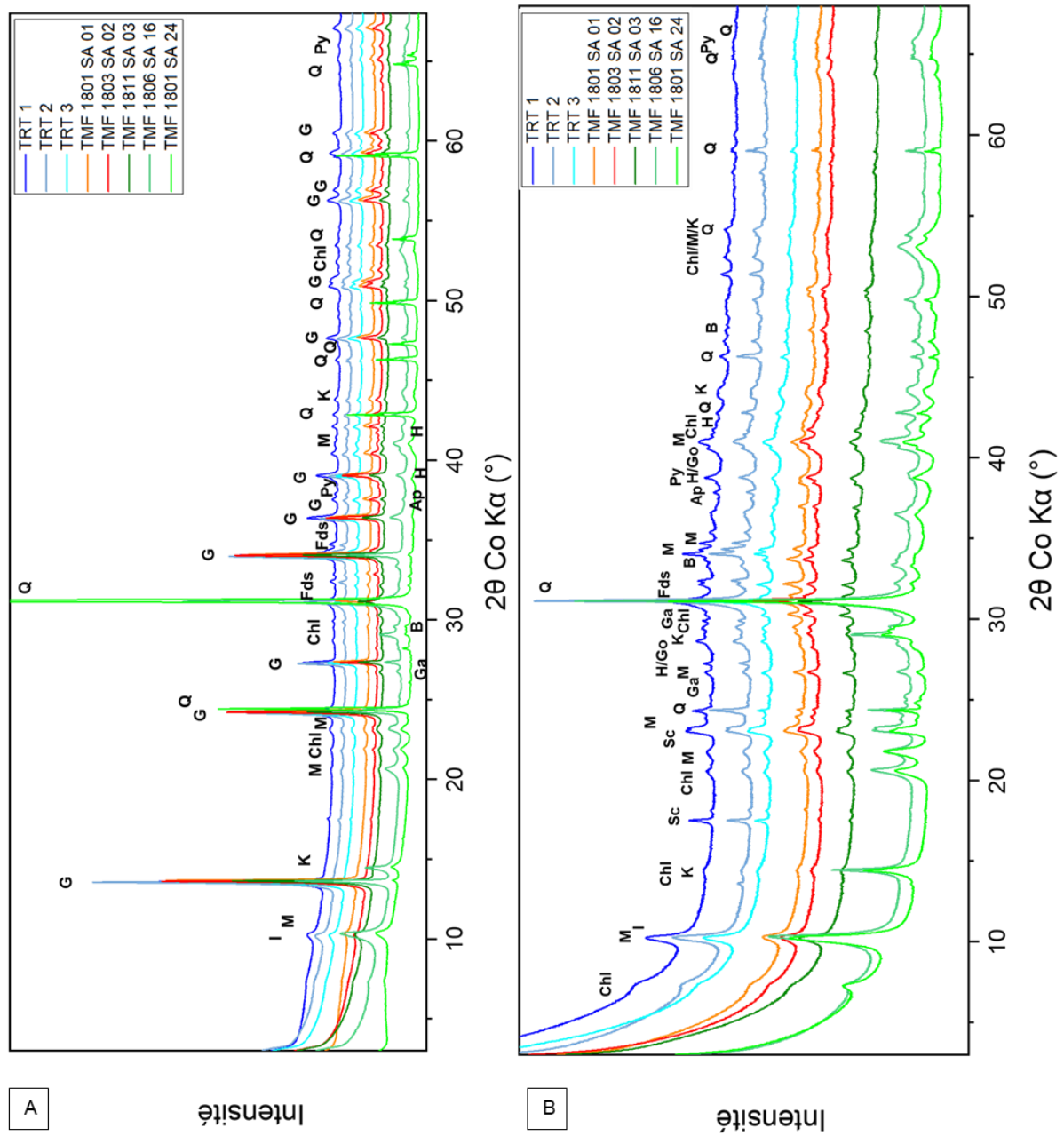


Figure 134 : Comparaison des diffractogrammes pour les échantillons de résidus de traitement de McClean . A/ les échantillon globaux, B/ la fraction < 2 µm. Barytine (B), chlorite (Chl), feldspath sodique (Fds), galène (G), goethite (Go), hématite (H), hydroxyapatite (Ap), illite (I), kaolinite (K), muscovite (M), quartz (Q), pyrite (Py), scorodite (Sc).

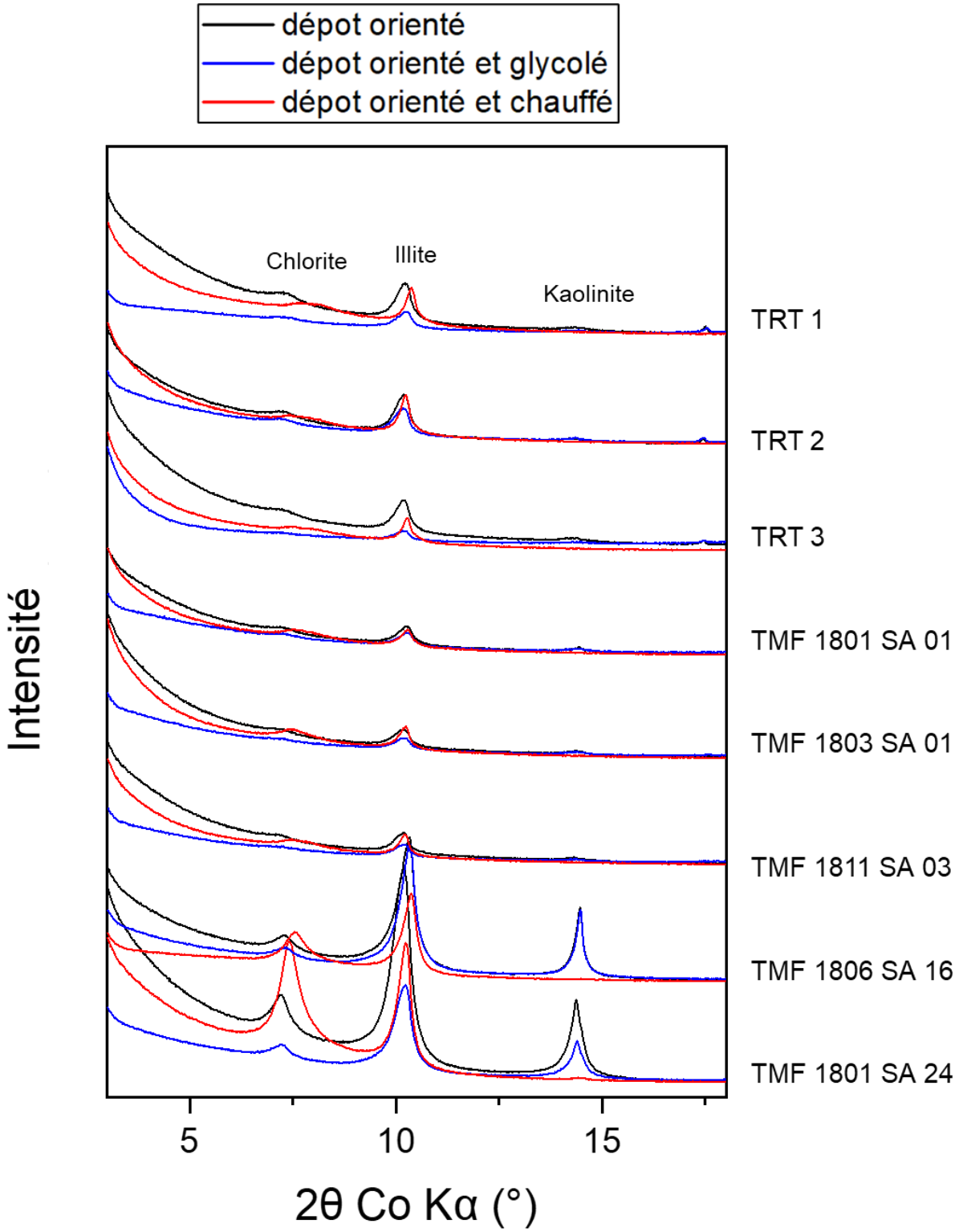


Figure 135 : Diffractogrammes des fractions fines des échantillons de résidus de McClean en dépôt orienté, glycérolé et chauffé afin de permettre l'identification des minéraux argileux.

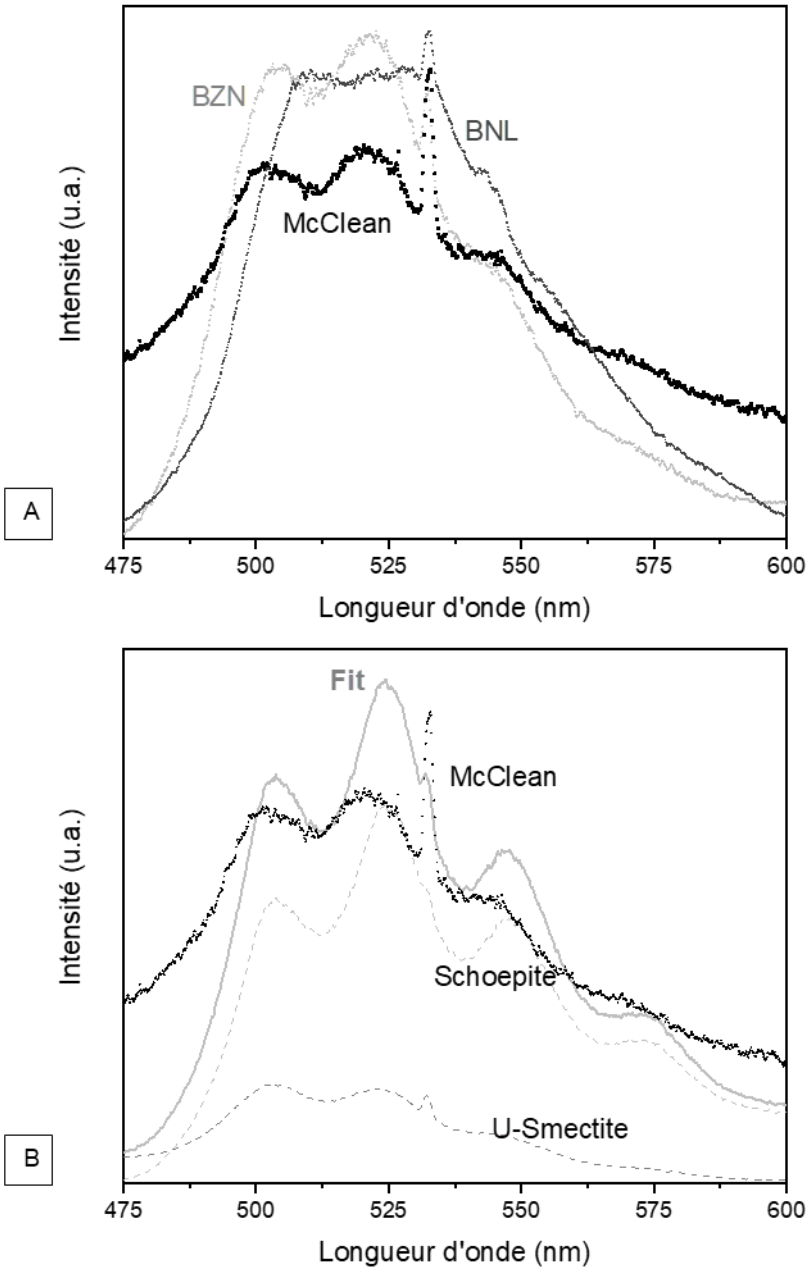


Figure 136 : spectre SLRT moyen obtenu sur les échantillons de résidus de traitement de McClean Lake A/ comparé aux spectres obtenus pour les échantillons de résidus des sites de Bellezane (BZN) et Bois Noirs Limouzat (BNL) ; B/ comparé avec les spectres SLRT pour les étalons de scheopite et de U sorbé sur de la smectite, ainsi que le spectre de fit optimal obtenu pour 20% de smectite et 80% de schoepite.

VII-6 – Cartographies alpha et cartographies élémentaires des échantillons de résidus de traitement de McClean Lake.

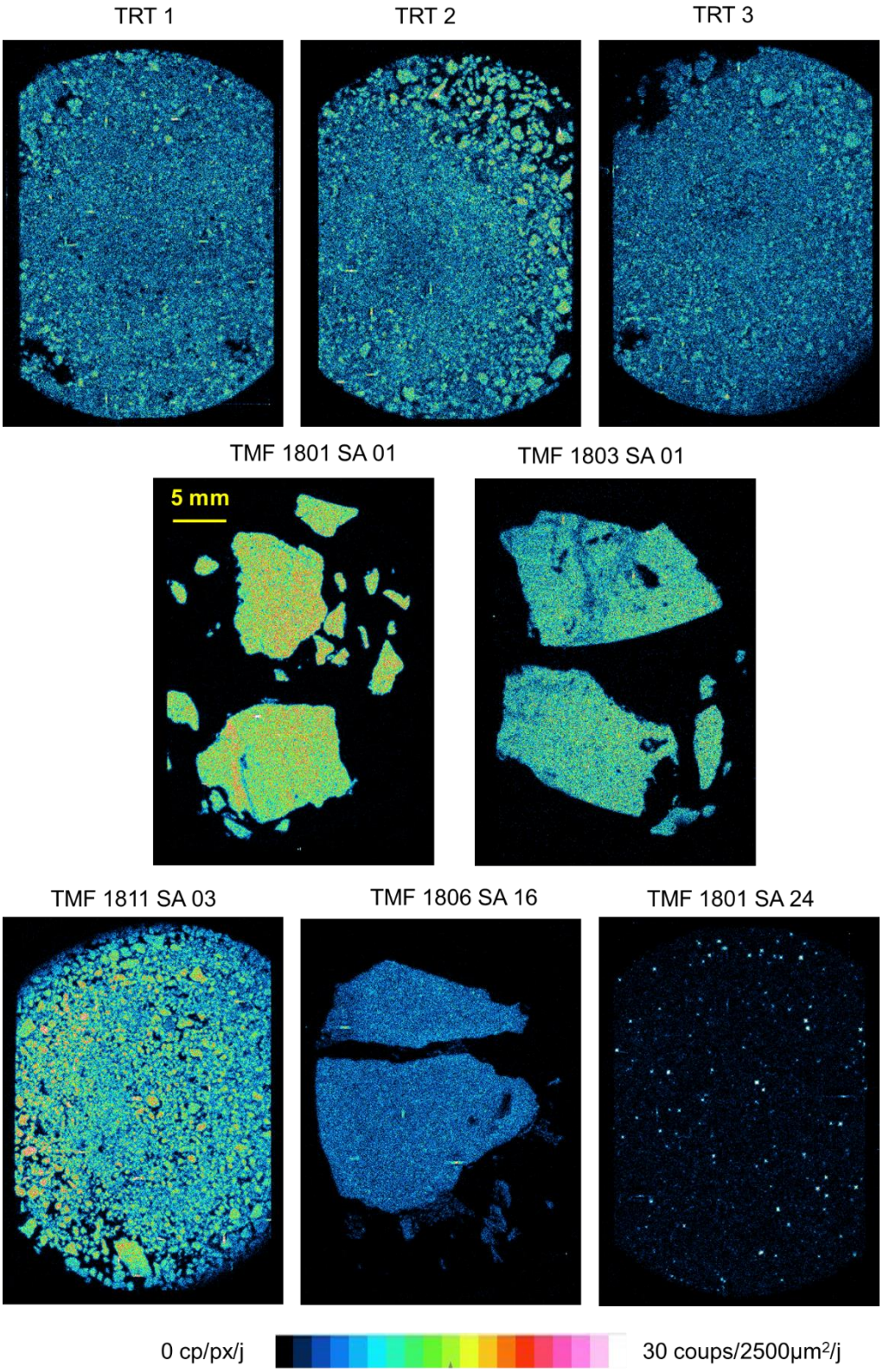


Figure 137 : Comparaison des cartographies alpha des échantillons de résidus de traitement du site de McClean Lake.

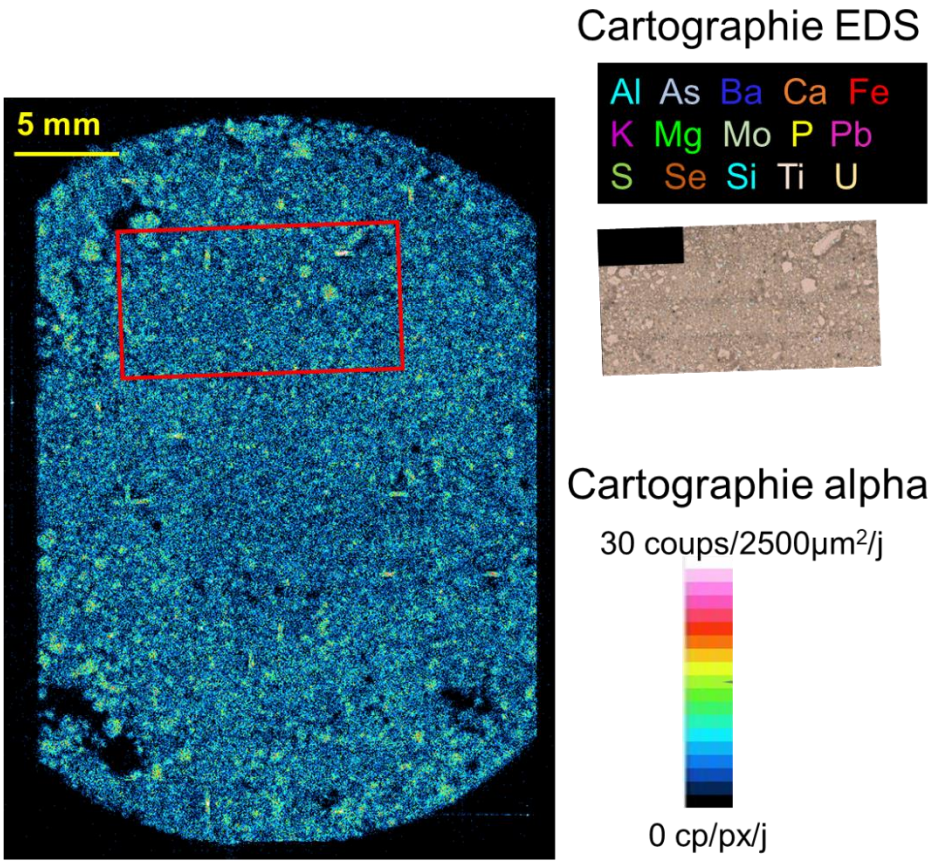


Figure 138 : Cartographie α et cartographies EDS d'une zone de la lame mince de l'échantillon de résidu de traitement TRT 1. Le contour rouge correspond au contour de la zone qui a été cartographiée par MEB/EDS.

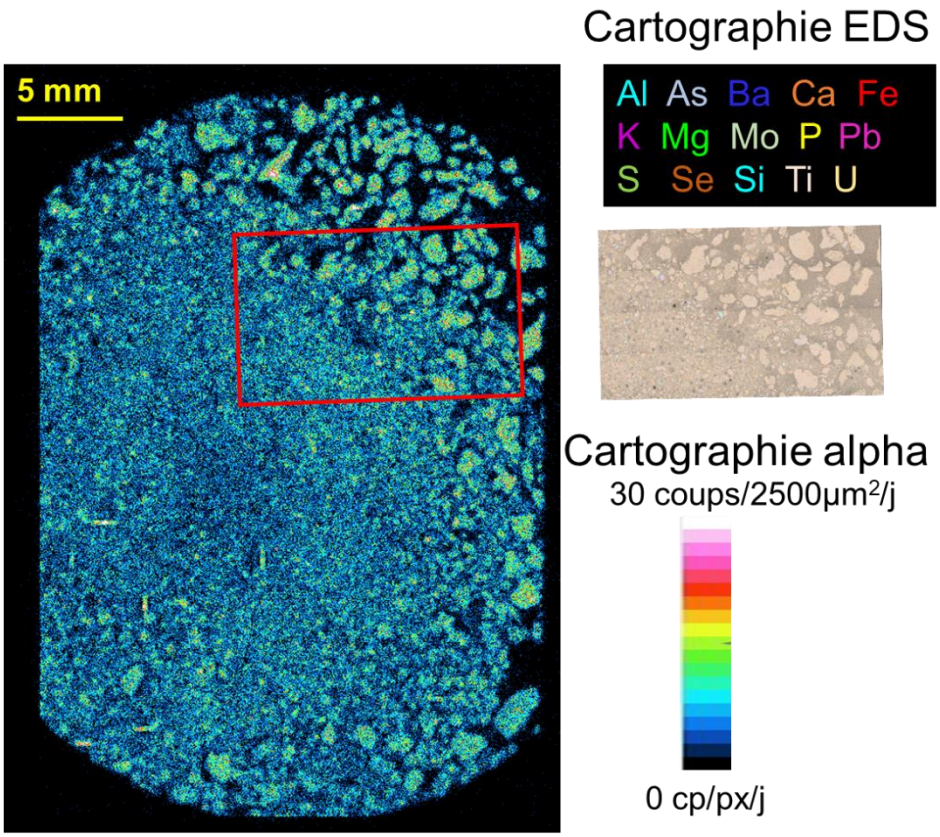


Figure 139 : Cartographie α et cartographies EDS d'une zone de la lame mince de l'échantillon de résidu de traitement TRT 2. Le contour rouge correspond au contour de la zone qui a été cartographiée par MEB/EDS.

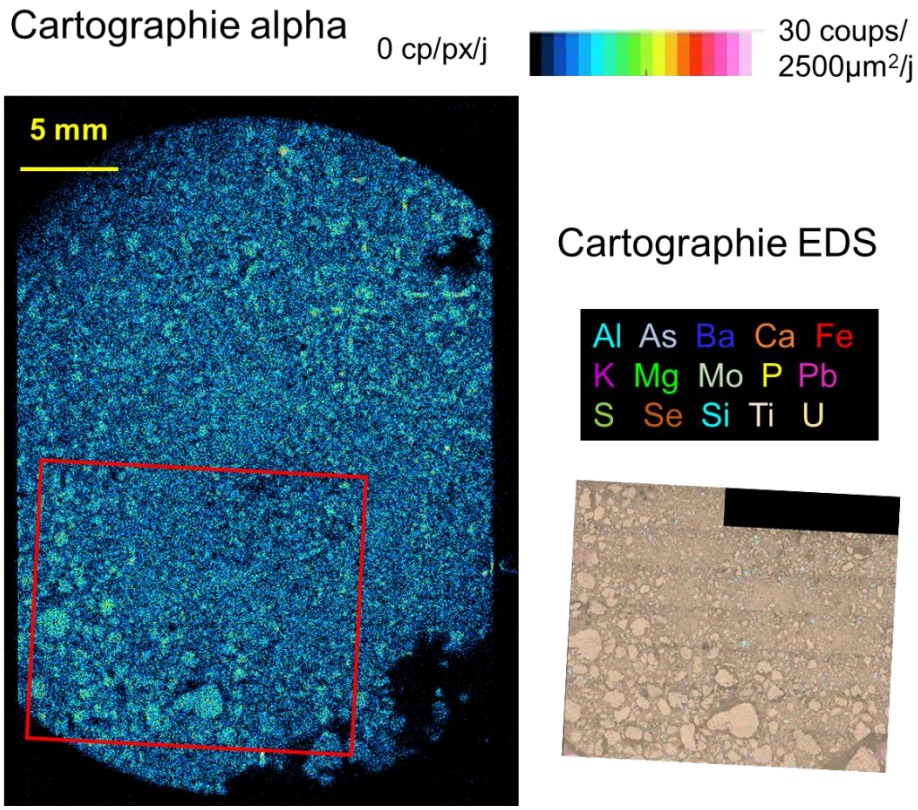


Figure 140 : Cartographie α et cartographies EDS d'une zone de la lame mince de l'échantillon de résidu de traitement TRT 3. Le contour rouge correspond au contour de la zone qui a été cartographiée par MEB/EDS.

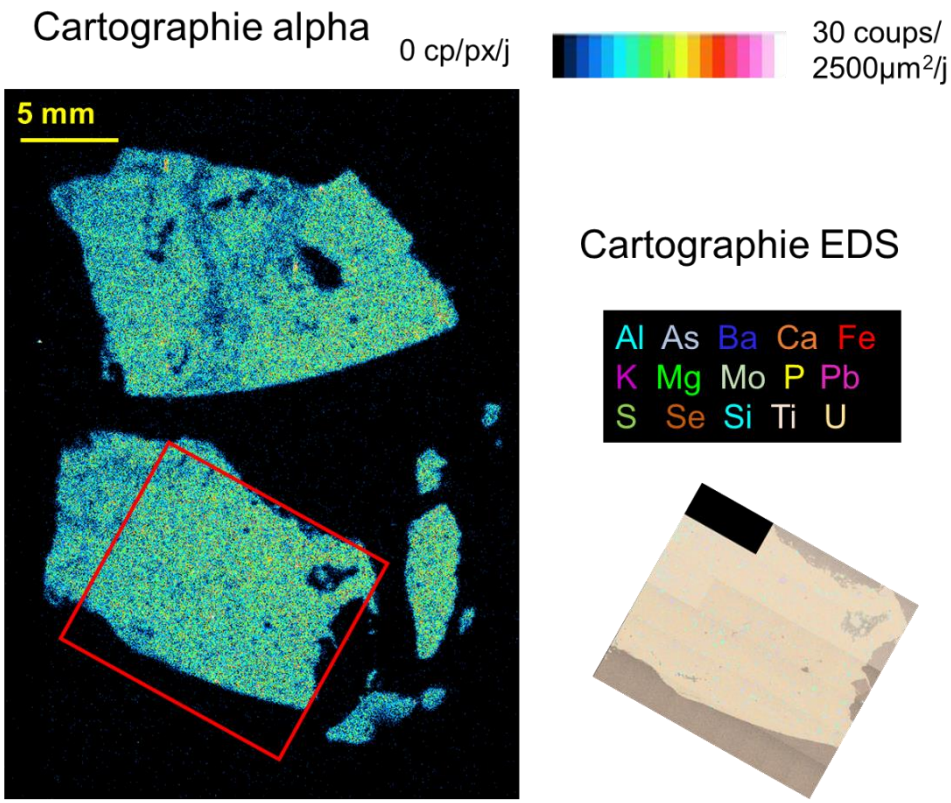


Figure 141 : Cartographie α et cartographies EDS d'une zone de la lame mince de l'échantillon de résidu de traitement TMF 1803 SA 02. Le contour rouge correspond au contour de la zone qui a été cartographiée par MEB/EDS.

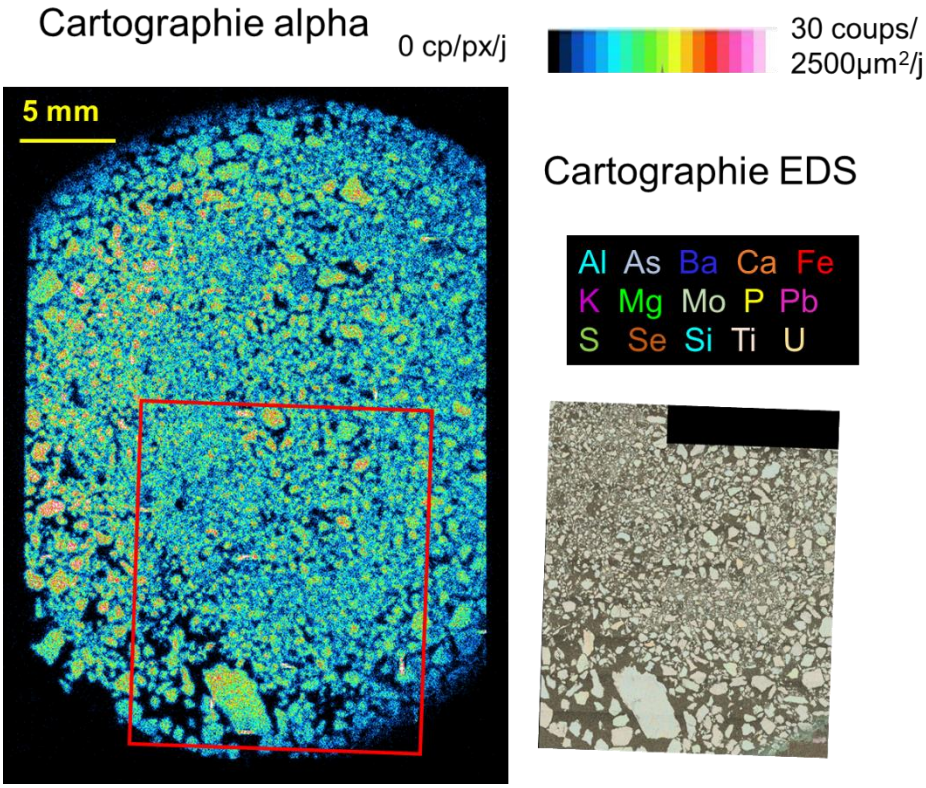


Figure 142 : Cartographie α et cartographies EDS d'une zone de la lame mince de l'échantillon de résidu de traitement TMF 1811 SA 03. Le contour rouge correspond au contour de la zone qui a été cartographiée par MEB/EDS.

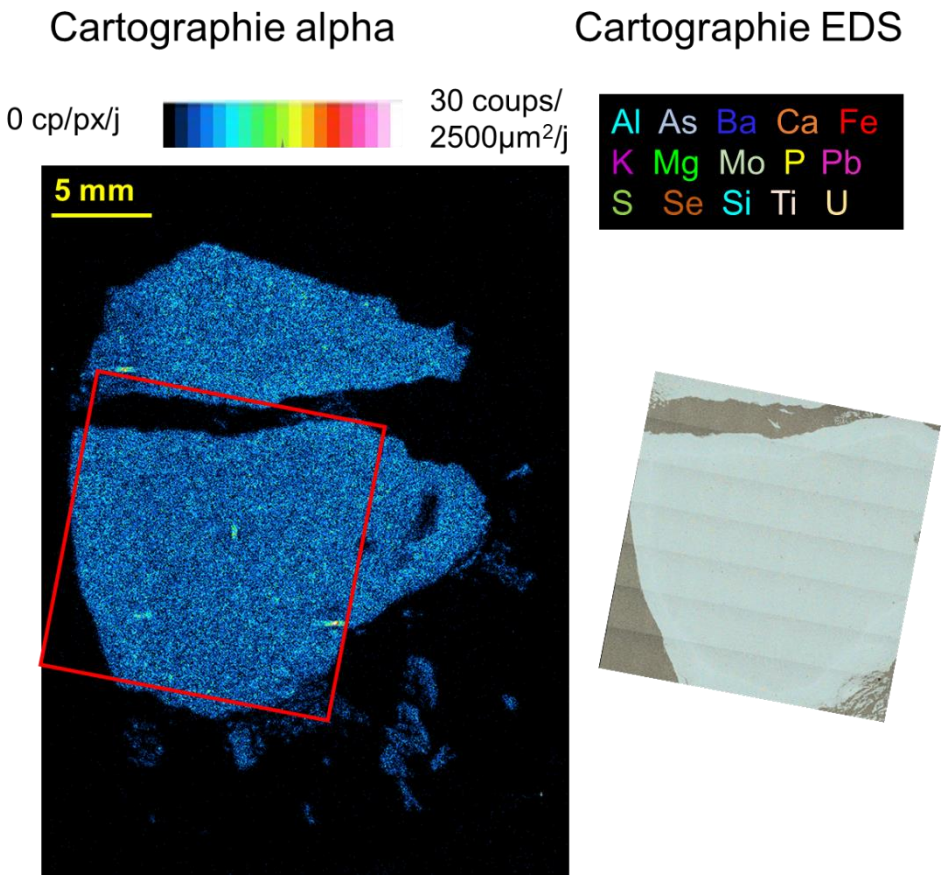


Figure 143 : Cartographie α et cartographies EDS d'une zone de la lame mince de l'échantillon de résidu de traitement TMF 1806 SA 16. Le contour rouge correspond au contour de la zone qui a été cartographiée par MEB/EDS.

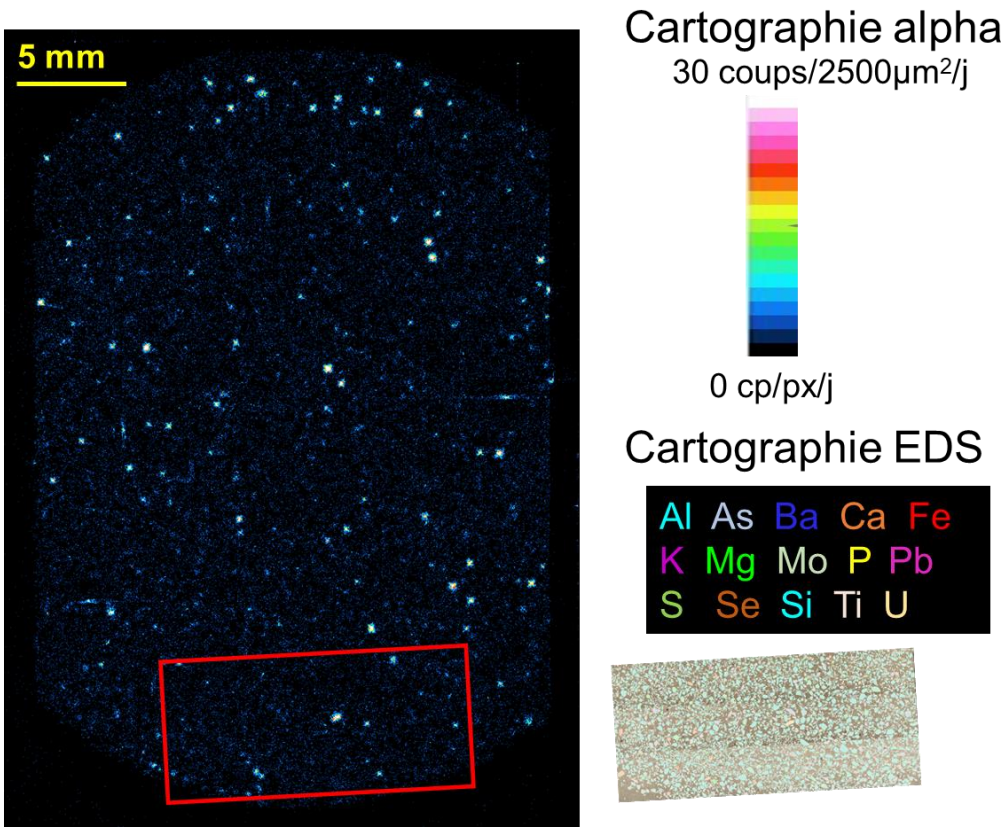


Figure 144 : Cartographie α et cartographies EDS d'une zone de la lame mince de l'échantillon de résidu de traitement TMF 1801 SA 24. Le contour rouge correspond au contour de la zone qui a été cartographiée par MEB/EDS.

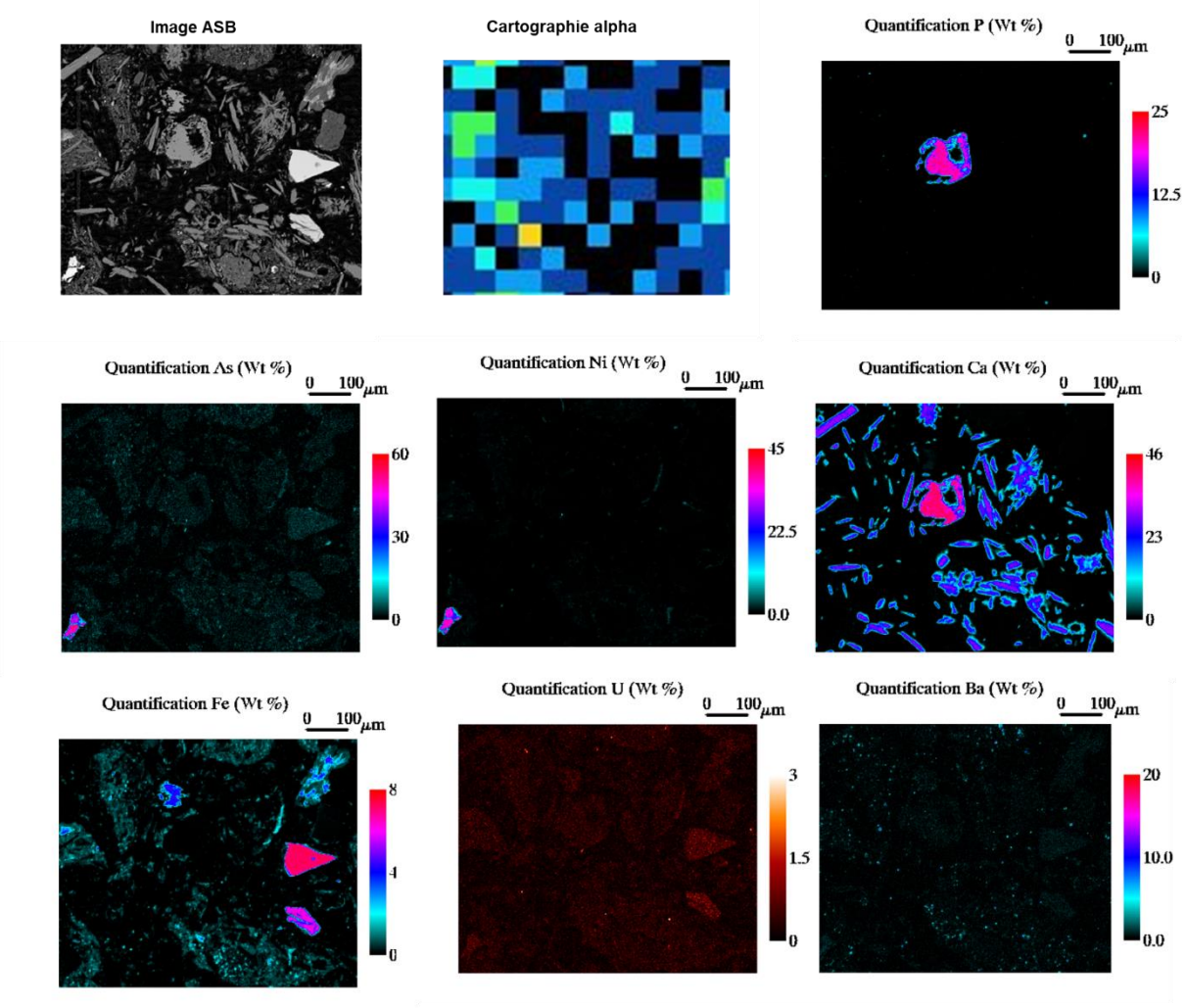


Figure 145 : Image ASB, cartographie alpha et cartographies élémentaires pour le P, l'As, le Ni, le Ca, le Fe, l'U et le Ba pour une zone de l'échantillon TRT 3.

Tableau 45 : Facteurs de correction appliqués pour la quantification des phases porteuses de ^{226}Ra dans les échantillons de résidus de traitement de McClean Lake d'après le chapitre 5.

	TRT 1	TRT 2	TRT 3	TMF 1801 SA 01	TMF 1803 SA 02	TMF 1811 SA 03	TMF 1806 SA 16	TMF 1801 SA 24
$corr_{quantif}$	3	3	6	7	7	1	6	6
$corr_{signal}$	0,89	0,91	0,9	0,91	0,68	0,96	0,27	1
$corr_{geometry}$	1/1,068	1/1,098	1/1,068	1/1,098	1/0,88	1/1,1	1/0,79	1/1,1
$corr_{filter}$	1,15							

VII-7 – Analyse par hot-spots des cartographies α des échantillons de résidus de traitement du site de McClean Lake

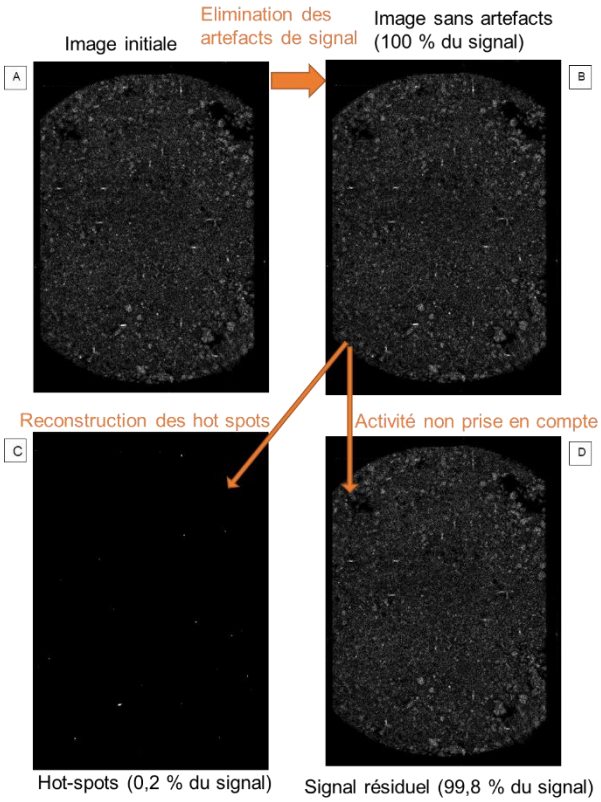


Figure 146 : Découpage de (A) la cartographie α initiale mesurée sur l'échantillon TRT 1 (en niveaux de gris) en ses composantes identifiées comme (B) des artefacts de signal, (C) des zones plus actives reconstruites en hot spots et (D) le signal qui ne sera pas pris en compte dans le cas d'une analyse des données par hot spots.

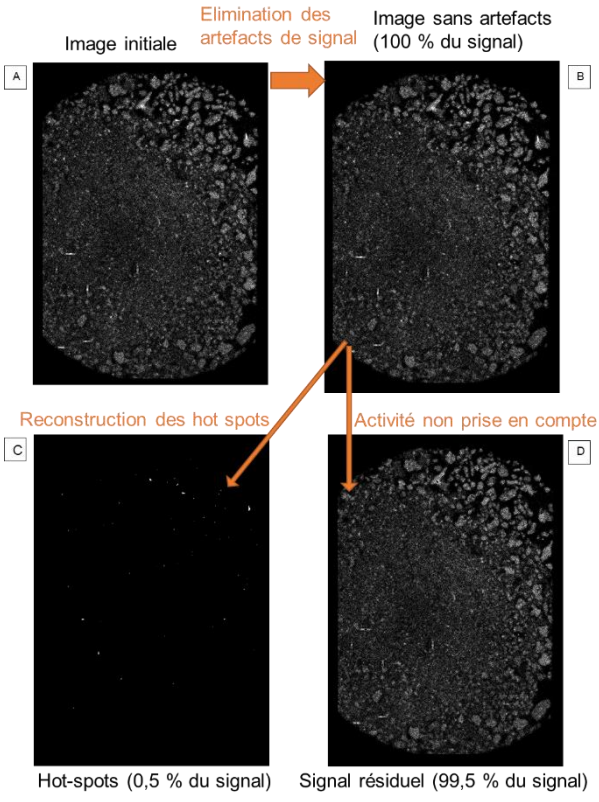


Figure 147 : Découpage de (A) la cartographie α initiale mesurée sur l'échantillon TRT 2 (en niveaux de gris) en ses composantes identifiées comme (B) des artefacts de signal, (C) des zones plus actives reconstruites en hot spots et (D) le signal qui ne sera pas pris en compte dans le cas d'une analyse des données par hot spots.

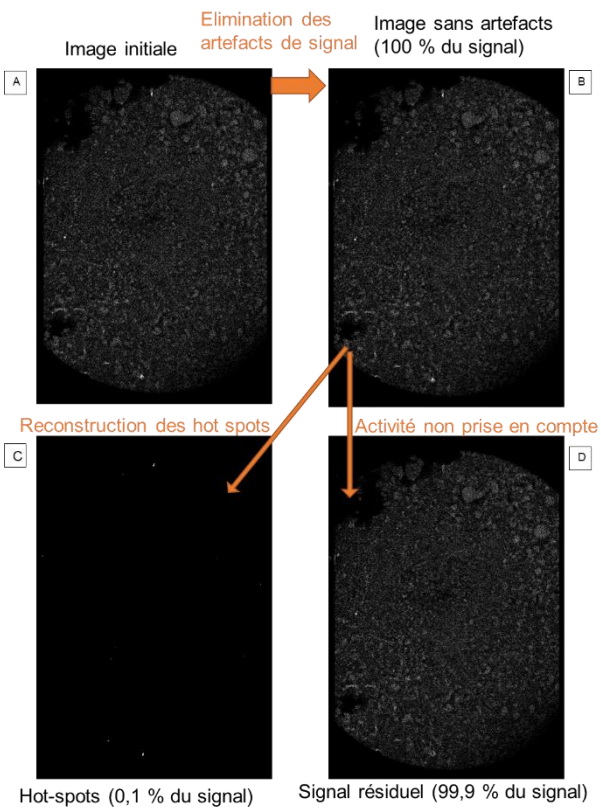


Figure 148 : Découpage de (A) la cartographie α initiale mesurée sur l'échantillon TRT 3 (en niveaux de gris) en ses composantes identifiées comme (B) des artefacts de signal, (C) des zones plus actives reconstruites en hot spots et (D) le signal qui ne sera pas pris en compte dans le cas d'une analyse des données par hot spots.

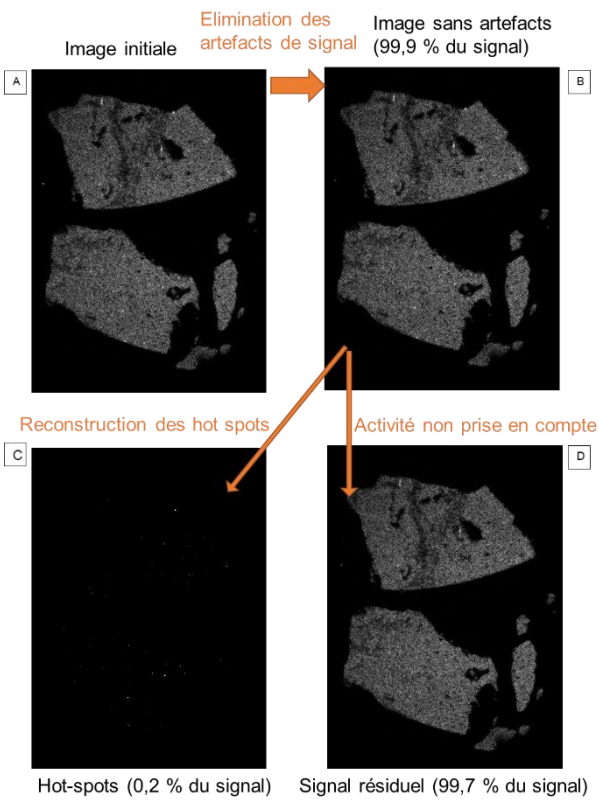


Figure 149 : Découpage de (A) la cartographie α initiale mesurée sur l'échantillon TMF 1803 SA 02 (en niveaux de gris) en ses composantes identifiées comme (B) des artefacts de signal, (C) des zones plus actives reconstruites en hot spots et (D) le signal qui ne sera pas pris en compte dans le cas d'une analyse des données par hot spots.

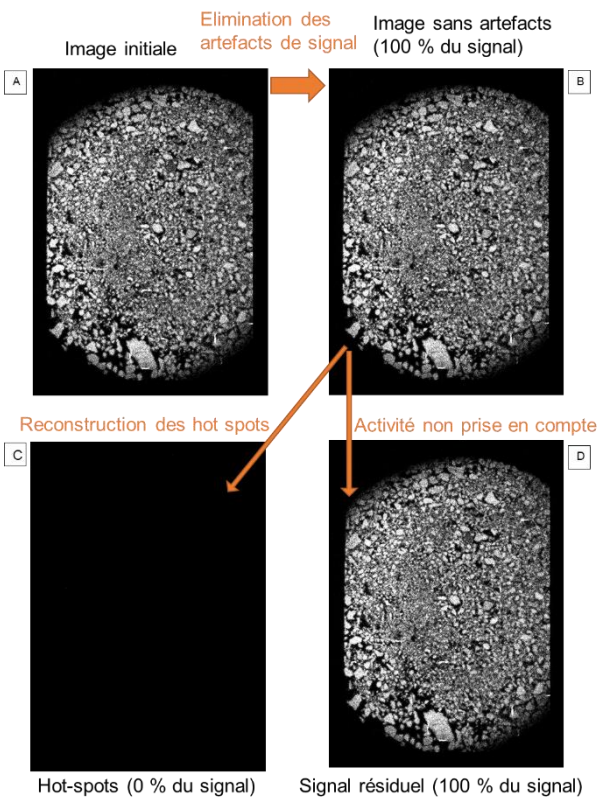


Figure 150 : Découpage de (A) la cartographie α initiale mesurée sur l'échantillon TMF 1811 SA 03 (en niveaux de gris) en ses composantes identifiées comme (B) des artefacts de signal, (C) des zones plus actives reconstruites en hot spots et (D) le signal qui ne sera pas pris en compte dans le cas d'une analyse des données par hot spots.

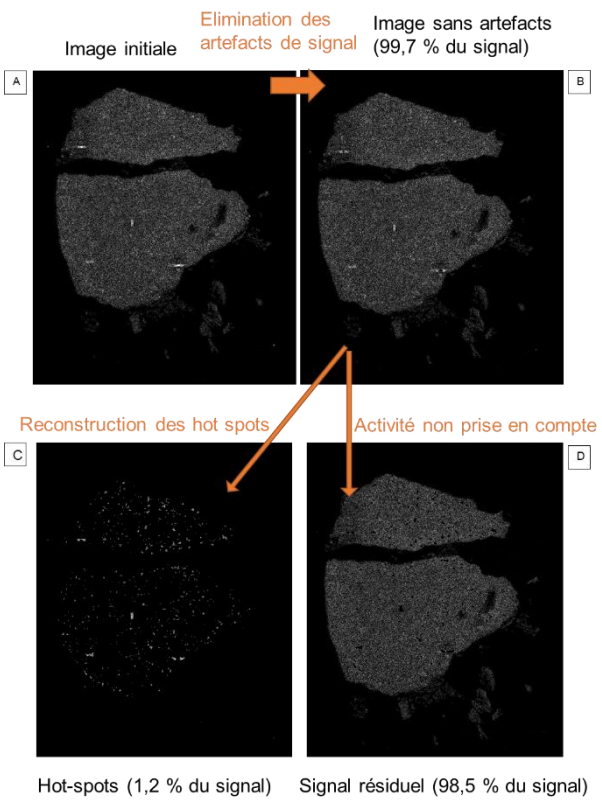


Figure 151 : Découpage de (A) la cartographie α initiale mesurée sur l'échantillon TMF 1806 SA 16 (en niveaux de gris) en ses composantes identifiées comme (B) des artefacts de signal, (C) des zones plus actives reconstruites en hot spots et (D) le signal qui ne sera pas pris en compte dans le cas d'une analyse des données par hot spots.