HAL
open science

Spéciation de l'uranium dans l'environnement : application aux opales de Nopal I (Mexique et aux résidus miniers de Gunnar (Canada)

Guillaume Othmane

To cite this version:

Guillaume Othmane. Spéciation de l'uranium dans l'environnement : application aux opales de Nopal I (Mexique et aux résidus miniers de Gunnar (Canada). Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PAO66532 . tel-00833415

HAL Id: tel-00833415

https://theses.hal.science/tel-00833415

Submitted on 12 Jun 2013

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.

Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés

UMR 7590 CNRS – UPMC

THESE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITE PARIS VI - PIERRE ET MARIE CURIE

Présentée par **Guillaume OTHMANE**

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI
Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux – ED 397

Spéciation de l'uranium dans l'environnement : *Application aux opales de Nopal I (Mexique) et aux résidus miniers de Gunnar (Canada)*

Soutenance prévue le 29 novembre 2012 devant le jury composé de :

Rizlan BERNIER-LATMANI	Professeur assistante à l'EPFL	Rapportrice
Andreas SCHEINOST	Directeur de recherche à l'HZDR et responsable de ligne à l'ESRF	Rapporteur
Christophe MOULIN	Directeur de recherche et professeur associé au CNAM	Examinateur
Georges CALAS	Professeur à l'UPMC	Examinateur
Thierry ALLARD	Chargé de recherche au CNRS	Directeur de thèse
Nicolas MENGUY	Professeur à l'UPMC	Co-directeur de thèse, invité

RESUME

La compréhension des processus de migration et de piégeage des radionucléides est importante pour prédire leur comportement à proximité des sites de résidus miniers ou pour estimer la sûreté de sites potentiels de stockage de déchets nucléaires à haute activité. La spéciation de l'uranium, influencée par de nombreux facteurs biotiques ou abiotiques, est un paramètre clé pour le contrôle de son transfert dans l'environnement.

Au cours de cette thèse, la spéciation de l'uranium a tout d'abord été étudiée dans les opales du gisement d'uranium de Nopal I (Mexique). Des observations par microscopie électronique en transmission ont révélé la présence de nanocristaux de vorlanite, un rare uranate de calcium cubique de formule $CaUO_4$. Pour la première fois, la vorlanite a été trouvée avec une morphologie cubique en accord avec sa structure. Son association avec des zones de l'opale enrichies en Ca et U suggère que la vorlanite s'est formée à basse température (< 50 °C) et en milieu oxydant durant un épisode de migration tardif de l'uranium (54 ka).

Ces opales ont été ensuite analysées par spectroscopie de luminescence résolue en temps. La comparaison des spectres des opales avec ceux de références synthétisées au laboratoire a indiqué la présence de complexes uranyles monomériques ou polymériques (associés ou non à du calcium ou des phosphates) adsorbés sur la surface interne de l'opale à pH 7-8.

Enfin, les pièges naturels de l'uranium ont été déterminés dans les résidus miniers de Gunnar (Canada). L'uranium est majoritairement présent sous forme de complexes uranyles de sphère interne adsorbés sur les octaèdres $Fe(O,OH)_6$ d'(oxyhydr)oxydes de fer ou de chlorite, dans un premier site de stockage. Dans le second, nos résultats suggèrent la présence de coprécipités d'U(VI) avec des (oxyhydr)oxydes de fer. La mobilité de l'uranium à Gunnar est donc contrôlée par des processus d'adsorption/désorption et de dissolution/(co)précipitation.

Mots-clés : uranium, spéciation, opale, vorlanite, SLRT, EXAFS

ABSTRACT

Understanding the processes of uranium migration and sequestration is an important issue for the prediction of radionuclide retardation in the vicinity of uranium mine tailings sites or for the safety assessment of potential high-level nuclear waste repositories. Uranium speciation, controlled by biotic and abiotic factors, represents a key parameter for the control of uranium transfer in the environment.

This study firstly deals with uranium speciation in opals from the Nopal I uranium deposit (Mexico). Microscopic observations of opals at the nano-scale revealed the occurrence of vorlanite, cubic $CaUO_4$. This was the first time this rare calcium uranate has been found displaying a cubic morphology, in agreement with its crystal structure. Association with opal zones enriched in Ca and U suggested that vorlanite formed at Nopal during late stage U-mobilization (54 ka) under oxidizing conditions and low (< 50 °C) temperature.

Nopal I opals have been further investigated through time-resolved laser fluorescence spectroscopy. The opals spectra and their comparison with those of experimentally produced standards indicate occurrence of mono- or polymeric uranyl complexes (associated or not with calcium or phosphate) sorbed onto internal surface of opal around pH 7-8.

Finally, the speciation of uranium was studied in mill tailings from Gunnar (Canada). In the first tailings site, uranium primarily occurs as monomeric, inner-sphere uranyl complexes sharing edges with $Fe(O,OH)_6$ octahedral sites of iron-oxyhydroxides and chlorite. Our results suggested that U(VI) coprecipitates with iron (oxyhydr)oxides predominate in the second tailings sites. Therefore uranium mobility in Gunnar is governed by sorption/desorption and dissolution/(co)precipitation processes.

Keywords : uranium, speciation, opal, vorlanite, TRLFS, EXAFS

TABLE DES MATIERES

I. INTRODUCTION GENERALE 9
II. METHODES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES 16
II.1. Analyses élémentaires 16
II.1.a. Spectrométrie de fluorescence X (XRF, *X-Ray Fluorescence*) 16
II.1.b. Spectrométries basées sur un plasma couplé par induction (ICP, *Inductively Coupled Plasma*) 17
II.2. Analyses minéralogiques 19
II.2.a. Diffraction des rayons X (DRX) 19
II.3. Analyses microscopiques 22
II.3.a. Microscope polarisant 22
II.3.b. Microscope électronique à balayage (MEB) 23
II.3.c. Microsonde électronique (EPMA, *Electron Probe Micro Analyser*) 27
II.3.d. Microscope électronique en transmission 27
II.4. Analyses spectroscopiques 31
II.4.a. Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy*) 31
II.4.b. Spectroscopie de luminescence résolue en temps (SLRT) 33
II.4.c. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, *X-ray absorption spectroscopy*) 38
II.5. Mesure de la surface spécifique par méthode B.E.T 47
II.5.b. Cartographie de l'uranium et d'autres radioéléments 49
II.5.c. Cartographie des radioéléments par autoradiographie 49
II.5.d. Cartographie de l'uranium par traces de fission induite 49
III. DECOUVERTE DE NANO-VORLANITE A NOPAL I (SIERRA PENA BLANCA, MEXIQUE) 51
III.1. La place des uranates parmi les minéraux d'uranium 52
III.2. Contexte géologique : les opales du gisement d'uranium de Nopal I (Sierra Peña Blanca, Mexique) 53
III.2.a. Le contexte géologique 53
III.2.b. Les opales à Nopal I : description et conditions de formation 56
III.3. Résultats : article accepté dans *American Mineralogist* 60

III.4. Conclusion 77
IV. FLUORESCENCE DES OPALES DE NOPAL I (SIERRA PENA BLANCA, MEXIQUE).. 78
IV.1. La SLRT appliquée à la spéciation de l'uranium 78
IV.1.a. La SLRT, une sonde ultra sensible pour l'environnement moléculaire de l'uranium.. 78
IV.1.b. La SLRT appliquée à la spéciation de l'uranium dans l'environnement 80
IV.2. Résultats : article en préparation pour *Environmental Science and Technology* 84
IV.3. Compléments sur l'article 108
IV.3.a. Modélisation du déclin de fluorescence 108
IV.3.b. Influence de Ca et P sur la fluorescence des espèces uranyles adsorbées sur de la silice amorphe 109
IV.3.c. Comparaison des données de SLRT sur des espèces uranyles adsorbées sur de la silice amorphe avec celles de la littérature 111
IV.4. Conclusion 112
V. SPECIATION DE L'URANIUM DANS LES RESIDUS MINIERS DE GUNNAR (CANADA) 113
V.1. Les résidus miniers d'uranium : origine, minéralogie, géochimie et enjeux environnementaux 114
V.1.a. Origine 114
V.1.b. Minéralogie et géochimie 116
V.1.c. Enjeux environnementaux 117
V.2. Le site de résidus miniers d'uranium de Gunnar (Canada) 118
V.2.a. Historique 118
V.2.b. Résidus miniers 121
V.3. La spectroscopie d'absorption des rayons X appliquée à l'étude de la spéciation de l'uranium 123
V.3.a. XANES au seuil de l'uranium 123
V.4. Résultats : article en préparation pour *Environmental Science and Technology* 129
V.5. Compléments sur l'article 172
V.5.a. Composition chimique des échantillons 172
V.5.b. Minéralogie des échantillons 173

V.5.c. Cartographies par autoradiographie et par traces de fission induite.....177
V.5.d. XANES au seuil K du fer.....178
V.5.a. Fits par combinaison linéaire des spectres EXAFS au seuil K du fer, justification du choix de la ferrihydrite 2-line.....179
V.5.b. Fits par combinaison linéaire des spectres XANES au seuil L_{III} de l'uranium.....181
V.6. Conclusion.....182
VI. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....184
VII. BIBLIOGRAPHIE.....187
ANNEXES.....i
Annexe 1 : Concentrations élémentaires (majeurs et traces) et teneurs en carbone organique des résidus miniers de Gunnar..... ii
Annexe 2 : Concentrations élémentaires (majeurs et traces) des eaux de Gunnar..... vii
Annexe 3 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des résidus miniers de Gunnar..... viii
Annexe 4 : Formule structurale des chlorites de différents résidus miniers et du clinochlore utilisé pour la préparation de la référence d'uranium adsorbé sur chlorite (sur la base de 28 atomes oxygène par maille)..... xlii
Annexe 5 : Cartographies par traces de fission induite et autoradiographie..... xliii

I. INTRODUCTION GENERALE

L'uranium est naturellement présent à l'état de traces dans les roches, sols, rivières et océans. La concentration moyenne de cet élément est d'environ 3 ppb dans l'eau de mer et de l'ordre de 0,1 ppb dans les eaux de rivières (Hazen et al., 2009). La teneur moyenne de l'uranium dans la croûte varie entre 1 et 2,7 ppm et est environ cent fois plus importante que celle du manteau supérieur (Hazen et al., 2009). La concentration en uranium dans les roches dépend de leur type, formation et éventuelle altération. Les roches mafiques ont ainsi des teneurs moyennes d'environ 0,8 ppm (comprises entre 0,1 et 3,5 ppm) tandis que les roches felsiques telles que les granites ont des teneurs moyennes de 4 ppm (comprises entre 1 et 22 ppm) (Plant et al., 1999). L'uranium a en outre pu être concentré dans des gisements de divers types et origines. Les gisements polymétalliques « oxyde de fer-cuivre-or », tels qu'Olympic Dam (Australie), les gisements associés à des discordances, comme ceux du bassin d'Athabasca (Canada), et les gisements sédimentaires contiennent plus de trois-quarts des ressources mondiales en uranium (Cuney et al. 2009). La teneur des gisements en uranium est extrêmement variée, de l'ordre de la centaine de ppm pour les gisements non conventionnels (roches phosphatées et schistes noirs) jusqu'à un peu moins de 20% dans les gisements de Mc Arthur River et Cigar Lake (Saskatchewan, Canada). En 2011, les plus grands producteurs d'uranium dans le monde étaient le Kazakhstan (36% de la production mondiale), le Canada (17%) et l'Australie (11%) (World Nuclear Association, 2012).

L'uranium peut pénétrer dans le corps humain par ingestion de nourriture et d'eau et par inhalation de poussières ou d'aérosols. L'uranium présente d'abord une toxicité chimique, notamment au niveau des reins, et, dans une moindre mesure, sur le système cardiovasculaire, le foie et le système nerveux (Taylor et Taylor, 1997). Une toxicité radiologique est aussi associée à l'uranium. Comme tous les isotopes radioactifs de l'uranium émettent principalement des particules alpha peu pénétrantes, les risques majeurs radiologiques sont associés à une ingestion ou inhalation de l'uranium. La valeur guide de la teneur maximale d'uranium dans l'eau potable est de 30 ppb en prenant compte sa toxicité chimique tandis qu'elle est de 10 Bq/L, soit 120 ppb, lorsque l'on considère uniquement sa toxicité radiologique (OMS, 2011). Les fils de la chaîne de désintégration radioactive de l'uranium sont aussi potentiellement dangereux. L'inhalation de radon et de ses descendants est en particulier un facteur de risque pour le cancer du poumon. En

outre, les radionucléides présents dans les minerais ou les résidus miniers d'uranium peuvent présenter des risques d'exposition externe aux rayons gamma (notamment le radium 226).

L'uranium, comme la plupart des autres métaux lourds ou radionucléides, peut contaminer ou polluer les sols, sédiments ou eaux par des processus naturels, tels que l'altération chimique, ou au travers d'activité anthropiques, telles que l'exploitation minière, la production d'énergie, les activités industrielles et agricoles ou encore le stockage de déchets. La combustion de charbon, conduit ainsi à l'émission d'uranium dans l'atmosphère et l'utilisation d'engrais phosphatés, souvent issus de phosphates naturels contenant de l'uranium, peut redistribuer l'uranium dans la biosphère. Néanmoins, les différentes activités associées au nucléaire civil et militaire, depuis l'exploitation des gisements uranifères jusqu'au stockage des déchets, constituent la plus grande source potentielle de pollution de la biosphère par des radionucléides. L'utilisation d'armes ou munitions fabriquées à partir d'uranium appauvri (uranium naturel dont la teneur en uranium 235 a été réduite de 0,7% à 0,2%) peut ainsi être une source de contamination d'uranium dans l'environnement. Parmi les sites historiquement contaminés, le site d'Hanford aux Etats-Unis, où des citernes de déchets nucléaires ont fuit et contaminé les sédiments et eaux souterraines voisins, a fait l'objet de nombreuses études (Catalano et al., 2004, 2006; Wang et al., 2004, 2005a, 2005b; Arai et al., 2007; Um et al., 2007, 2009; Singer et al., 2009c).

L'étude de la migration et de la séquestration de l'uranium dans l'environnement est essentielle pour prédire le comportement de ce radionucléide au voisinage de sites contaminés ou pour estimer la sûreté de sites potentiels de stockage de déchets nucléaires. Le transport et piégeage des métaux lourds et radionucléides, tels que l'uranium, dans l'environnement dépend fortement de processus aux interfaces « minéral-solution » (Brown et al., 1999; Brown et Calas, 2011). Un schéma illustrant ces processus à l'échelle moléculaire est donné en Figure I-1. L'adsorption de contaminants à la surface de minéraux ou leur précipitation sous forme de phases peu solubles peuvent les immobiliser et donc réduire leur biodisponibilité. La dissolution de minéraux porteurs de contaminants ou les phénomènes de désorption peuvent au contraire mobiliser ces éléments en solution. Les processus d'oxydo-réduction sont aussi primordiaux car ils contrôlent la solubilité de nombreux métaux. Ces réactions d'oxydo-réduction peuvent être fortement influencées par la présence de microorganismes. Le transport des contaminants dans l'environnement est donc complexe et dépend de nombreux mécanismes abiotiques et biotiques.

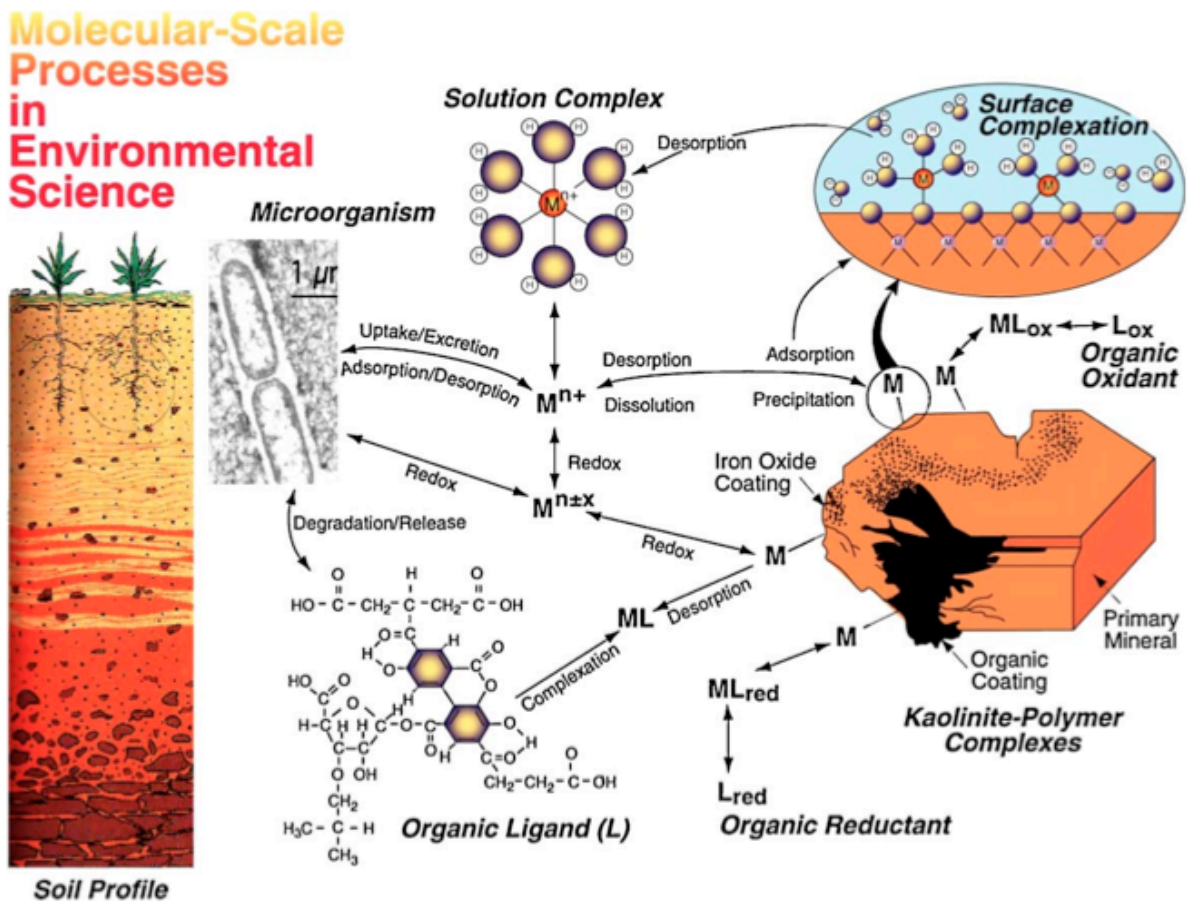


Figure I-1 : Schéma montrant les principaux processus à l'échelle moléculaire ayant une influence sur le comportement des contaminants dans l'environnement (Brown et al., 1999).

La dangerosité des contaminants dépend de leur concentration, toxicité et biodisponibilité, à savoir leur capacité à être absorbé par l'Homme et les autres organismes vivants. La toxicité et biodisponibilité des métaux lourds et radionucléides sont en partie fonction de leur réactivité et solubilité, déterminée par la spéciation de l'élément considéré. La spéciation d'un élément renvoie à son état d'oxydation, son état physique (phase gazeuse, liquide ou solide; taille des particules; nature du substrat pour un complexe adsorbé…), sa formule chimique et sa structure moléculaire (Brown et al., 1999).

La spéciation de l'uranium en solution dépend du potentiel d'oxydo-réduction, du pH, de la concentration et disponibilité d'ions complexants ainsi que de la température (Langmuir, 1978; Gascoyne, 1992). L'uranium peut exister aux états d'oxydation +III, +IV, +V et +VI. Les états +IV et +VI sont les plus stables dans l'environnement.

Un diagramme de Pourbaix montrant les domaines de stabilité de différentes espèces solides et dissoutes d'uranium, en présence de carbonates dissous, un ligand communément présent en milieu naturel, est donné en Figure I-2.

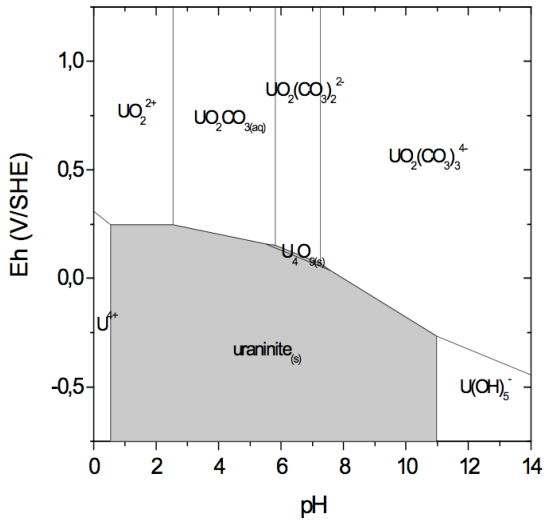


Figure I-2 : Diagramme de Pourbaix de U ($[U]_{total\ dissous.}$: 10^{-7} mol.L^{-1}) avec $[HCO_3^-]_{tot}$ à 7.10^{-3} mol.L^{-1} (Phrommavanh, 2008).

En conditions réductrices, l'uranium (U(IV)) précipite le plus souvent sous forme d'uraninite, phase très peu soluble. L'uranium est beaucoup plus soluble en conditions oxydantes, l'U(VI) étant alors le plus souvent sous forme uranyle UO_2^{2+}. A pH neutre ou basique, la formation de complexes de carbonate d'uranyle peut augmenter la solubilité de l'uranium de manière significative. Bien que la spéciation de l'uranium en solution dans l'environnement soit dominée par des complexes hydroxydes et carbonates, des complexes associés à des ligands silicate, phosphate, sulfate, fluorure et organiques peuvent aussi être présents (Murphy et Shock, 1999).

Différents processus, tels que la précipitation et l'adsorption sur phases amorphes, minérales ou organiques peuvent retarder ou empêcher la migration de l'uranium en conditions oxydantes (Duff et al., 2002). Les phénomènes d'adsorption/désorption jouent en particulier un grand rôle dans le transport de l'uranium. Les (oxyhydr)oxydes de fer et d'aluminium possèdent des capacités d'adsorption vis-à-vis de l'uranium particulièrement importantes en raison notamment de leur petite taille et donc de leur surface spécifique élevée (Cornell et Schwertmann, 2003; Brown et Calas, 2011). L'uranium peut en outre être adsorbé sur d'autres solides tels que les oxyhydroxydes de titane, les argiles, la silice amorphe et la matière organique

(Hsi et Langmuir, 1985). La spéciation à l'échelle moléculaire de nombreuses espèces uranyles adsorbées a fréquemment été étudiée par spectroscopie d'absorption des rayons X. La nature des espèces adsorbées (complexe de sphère interne ou externe, mononucléaire ou polynucléaire, monodentate ou bidentate, type et nombre de ligands associés…) dépend principalement de la teneur en uranium, du pH et de la concentration de ligands susceptible de se lier à l'uranium (voir la revue exhaustive de Kelly, 2010). L'uranium peut par ailleurs former de nombreux minéraux (Burns, 1999) ainsi que des coprécipités avec de la calcite (Reeder et al., 2001), de l'apatite (rakovan et al., 2002) et des oxydes de fer tels que l'hématite (Duff et al., 2002).

Les microbes constituent un réservoir pour l'uranium, par biosorption, accumulation intracellulaire, et précipitation à l'intérieur ou autour des cellules ou d'autres structures (Suzuki et Banfield, 1999; Gadd, 2010). Les bactéries sulfato-réductrices et ferri-réductrices sont ainsi capables de réduire directement ou indirectement l'uranium (Lovley et al., 1991; Lovley et Phillips, 1992). Les produits de bioréduction de l'uranium peuvent être des nano-uraninites (Bargar et al., 2008; Sharp et al., 2009), des complexes mononucléaires d'U(IV) associés à de la pyrite (Qafoku et al., 2009) ou de l'U(IV) lié à des groupes phosphates de la biomasse (Bernier-Latmani et al., 2010; Sharp et al., 2011). La bioréduction de l'uranium permettant de faire diminuer la solubilité de cet élément, des applications pour la remédiation in-situ de sols ou eaux pollués ont été envisagées (Abdelouas et al., 1999, Bargar et al., 2008). Les microbes peuvent cependant aussi favoriser la migration de l'uranium. Les microorganismes peuvent en effet être considérés comme des colloïdes et transporter donc facilement l'uranium s'ils ne sont pas fixés sur des particules de taille plus importante (Suzuki et Banfield, 1999).

Les particules colloïdales peuvent rester en suspension et être transporter sur de longues distances par les eaux superficielles ou souterraines (Ragnarsdottir et Charlet, 2000). La mobilité de l'uranium peut ainsi être accrue lorsque de dernier est adsorbé à la surface de particules de tailles colloïdales. Outre les bactéries, les (oxy)hydroxydes de fer, les acides humiques et fulviques, les argiles, la silice et le carbonate de calcium sont des composés susceptibles d'exister sous forme de colloïdes dans l'environnement. L'uranium s'adsorbe en général facilement sur ces colloïdes, dont les surfaces spécifiques et densités de sites de surface sont très élevées.

La spéciation de l'uranium dépend donc de nombreux facteurs et est un paramètre déterminant pour sa mobilité dans l'environnement.

De nombreux travaux se sont intéressés à la spéciation de l'uranium dans des systèmes de laboratoire par rapport à ceux sur la spéciation dans des sites contaminés ou analogues de sites potentiellement contaminés. Or, les conditions dans la nature sont toujours plus complexes que celles reproduites en laboratoire et il est donc intéressant d'étudier des systèmes naturels.

L'objectif de cette thèse est de **déterminer la spéciation de l'uranium** dans deux environnements de basse température :

- **les opales de Nopal I (Mexique)**
- **les résidus miniers de Gunnar (Canada)**

Les implications de cette étude concernent la migration et séquestration passées ou futures de l'uranium dans les milieux à basse température.

La spéciation de l'uranium dans les échantillons naturels étant souvent multiple et complexe, de nombreuses techniques analytiques ont été utilisées au cours de cette thèse. Elles ont permis d'étudier la spéciation à différentes échelles. Ces méthodes sont présentées dans le second chapitre. Les chapitres suivants, présentant les résultats de la thèse, sont articulés autour d'un article accepté et de deux articles en préparation.

Les opales du gisement volcanique d'uranium de Nopal I (Sierra Peña Blanca, Mexique) se sont formées durant un épisode tardif de remobilisation de l'uranium en conditions oxydantes et à basse température (environ 30°C). Dans ces opales, Schindler et al. (2010) ont observé des zones enrichies en Ca and U avec un rapport Ca/U environ égal à 1. La nature exacte de ces espèces Ca-U n'a cependant pas été déterminée et les conditions de piégeage de l'uranium par l'opale restent donc méconnues. Notre étude a eu pour but d'étudier la spéciation de l'uranium dans les opales à plus fine échelle. Les implications sur les conditions de migration de l'uranium dans des solutions saturées en silice ainsi que sur les conditions d'incorporation ou adsorption de l'uranium par l'opale seront discutées. Les observations au microscope électronique en transmission, présentés dans le troisième chapitre, ont révélé la présence de nanocristaux de vorlanite, un rare uranate de calcium cubique de formule $CaUO_4$. La morphologie de cet uranate et son association avec de possibles précurseurs fournissent de nouvelles informations sur ses conditions de formation.

La spéciation de l'uranium dans les opales a également été étudiée en utilisant les propriétés de luminescence des opales riches en uranium. Les analyses de spectroscopie de luminescence résolue en temps ont permis de proposer que la fluorescence des opales est principalement due à des complexes uranyles (avec et/ou sans ligands phosphates) adsorbés sur la surface interne de l'opale à pH 7-8.

L'exploitation de la mine de Gunnar (Saskatchewan, Canada) de 1955 à 1963 a conduit à la production de cinq millions de tonnes de résidus miniers, stockés à l'heure actuelle sur trois sites différents. L'étude sur la spéciation et la distribution (selon les sites et selon la profondeur) de l'uranium dans les résidus miniers est présentée dans le cinquième chapitre. La spéciation de l'uranium est dominée par des complexes uranyles de sphère interne adsorbés sur des (oxyhydr)oxydesde fer, dont la ferrihydrite, ainsi que de la chlorite, avec des phases mineures héritées du minerai. La mobilité de l'uranium dans les résidus de Gunnar est donc principalement gouvernée par les processus d'adsorption/désorption.

II. METHODES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES

II.1. Analyses élémentaires

Les compositions chimiques des échantillons de Gunnar et de diverses synthèses et extractions sélectives ont été déterminées par spectrométrie de fluorescence X (XRF, *X-Ray Fluorescence*) ou par des spectrométries basées sur un plasma couplé par induction (ICP-AES, *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry et* ICP-MS, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*).

II.1.a. Spectrométrie de fluorescence X (XRF, *X-Ray Fluorescence*)

II.1.a.i Principe

Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement de photons X ou γ , d'électrons, ions ou protons, ses atomes constitutifs peuvent être ionisés avec l'éjection d'un électron d'une couche interne d'énergie E_0 (Figure II-1.a). L'électron éjecté peut alors être remplacé immédiatement (10^{-16} s) par un électron d'une couche supérieure d'énergie E_1, avec émission d'un photon X d'énergie $E_1 - E_0$ (Figure II-1.b). C'est le phénomène de fluorescence X, aussi appelé fluorescence atomique. Les énergies des niveaux électroniques étant caractéristiques de chaque atome, l'énergie du photon X émis le sera aussi. Dans un spectromètre de fluorescence X, un échantillon est soumis à un rayonnement de photons X et le signal émis est détecté par spectrométrie dispersive en énergie (XEDS, *X-Ray Energy Dispersive Spectrometry*) ou spectrométrie dispersive en longueur d'onde (XWDS, *X-Ray Wavelength Dispersive Spectrometry*). En analysant le spectre d'émission, il est alors possible d'identifier les éléments constitutifs de cet échantillon et de déterminer leurs concentrations après certaines corrections et étalonnage pour tenir compte des effets de matrice.

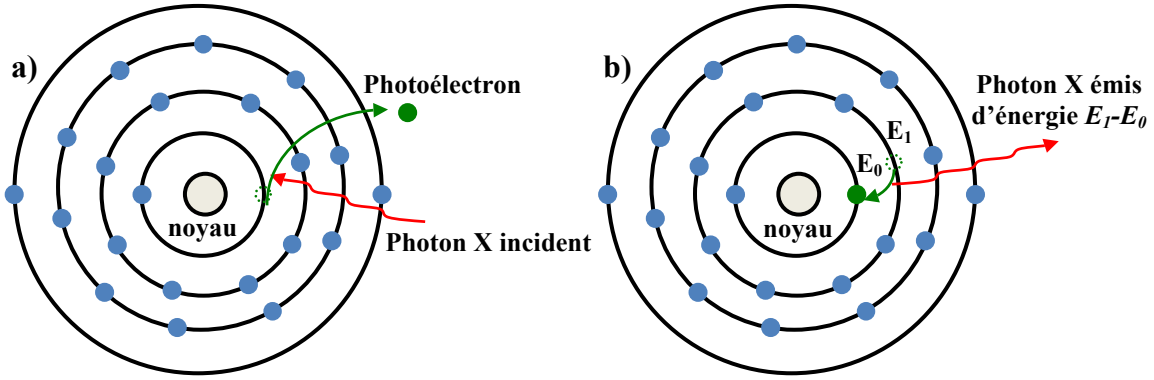


Figure II-1 : Principe de la fluorescence X. a) Ejection d'un électron de cœur suite à l'ionisation de l'atome par un rayonnement de photons X. b) Emission d'un photon X lorsqu'un électron d'une couche supérieure vient compléter la place libérée.

II.1.a.ii Conditions expérimentales

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés en collaboration avec Jessica Brest à l'IMPMC sur un spectromètre Spectro xSORT équipé d'un détecteur à semi-conducteur dispersif en énergie (XEDS). Les échantillons ont été broyés finement en poudre puis bien homogénéisés avant acquisition des spectres (six spectres pour chaque échantillon). La quantification a été effectuée avec le logiciel XRF Analyser CE. Les concentrations élémentaires (de Si à U) ont ensuite été obtenues en faisant la moyenne des résultats des six acquisitions. Des références de composition connue ont aussi été analysées afin de vérifier la précision de la méthode de quantification.

II.1.b. Spectrométries basées sur un plasma couplé par induction (ICP, *Inductively Coupled Plasma*)

II.1.b.i Principe

Un plasma couplé par induction (ICP) est un milieu quasiment complètement ionisé et formé par les chocs, avec des électrons déjà arrachés, des atomes d'un gaz (en général de l'argon) soumis à un rayonnement électromagnétique intense et de haute fréquence. Le plasma ainsi produit, dont la température se situe entre 5 000 et 10 000 K, permet d'ioniser la quasi-totalité des éléments du tableau périodique (80 environ).

Les spectrométries basées sur un plasma couplé par induction reposent sur l'analyse des atomes d'un échantillon ionisés positivement par ce plasma. L'échantillon est tout d'abord introduit sous forme de solution dans un nébuliseur (en général) afin d'être transformé en un aérosol. Cet aérosol est ensuite injecté au cœur du plasma d'une torche ICP (dispositif permettant de maintenir en son sommet un plasma d'argon stable) et est alors dissocié en atomes dont certains seront ionisés.

Dans le cas de la spectrométrie optique d'émission atomique (ICP-AES, *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*), l'analyse repose sur le fait que les atomes ionisés (donc excités) émettent un rayonnement de longueur d'onde caractéristique de l'élément lorsqu'ils reviennent à leur état fondamental. Dans le cas de la spectrométrie de masse (ICP-MS, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*), ce sont les ions eux-mêmes qui sont séparés en fonctions de leur rapport masse/charge (m/z) et détectés. Bien que les deux techniques permettent l'analyse multi-élémentaire d'un échantillon, la sensibilité de la spectrométrie d'émission atomique est en général inférieure à celle de la spectrométrie de masse. Le dosage des majeurs est donc généralement effectué par ICP-AES tandis que l'ICP-MS est réservée au dosage des traces. L'ICP-MS permet par ailleurs de doser différents isotopes d'un élément, l'analyse reposant sur la séparation d'ions en fonction de leur masse.

II.1.b.ii Conditions expérimentales

Les résidus miniers du site de Gunnar ont été analysés au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy. Les concentrations en éléments majeurs et traces ont été mesurées respectivement par ICP-AES et ICP-MS, après fusion de l'échantillon par $LiBO_2$ et dissolution par HNO_3. La teneur en carbone organique (C org) a par ailleurs aussi été mesurée.

Les eaux prélevées sur le site de Gunnar ont été analysées en collaboration avec Agnès Michel (Géologie des systèmes volcaniques, IPGP) sur un ICP-MS Thermo Fisher X series II de la plateforme technologique géochimie inorganique (UPMC-CNRS UMR 7193 IsTeP). Les concentrations en éléments majeurs, uranium et thorium ont été mesurées.

Les concentrations en éléments majeurs des lixiviats des extractions sélectives effectuées sur des résidus de Gunnar ont été mesurées en collaboration avec Emmanuel Aubry (BIOEMCO,

UPMC-CNRS UMR 7618) par ICP-AES sur un spectromètre Jobin Yvon JY 2000. Les teneurs en plomb, uranium et thorium ont été mesurées en collaboration avec Benoît Caron (UPMC-CNRS UMR 7193 IsTeP) sur un spectromètre ICP-MS Thermo Fisher X series II de la plateforme technologique géochimie inorganique (UPMC-CNRS UMR 7193 IsTeP).

II.2. Analyses minéralogiques

La diffraction des rayons X a permis de déterminer la composition minéralogique des échantillons naturels ainsi que de contrôler la pureté des échantillons de synthèse. La fraction inférieure à 10 µm a en particulier été étudiée pour les résidus miniers de Gunnar, à partir de préparations orientées adaptées à l'étude des argiles et de divers traitements thermiques ou physico-chimiques.

II.2.a. Diffraction des rayons X (DRX)

II.2.a.i Principe de la diffraction de poudre en géométrie de Bragg-Brentano

Un cristal peut être considéré comme un réseau 3D de centres diffuseurs capables de diffracter des rayons X. La diffraction de poudre en géométrie Bragg-Brentano consiste à irradier l'échantillon et à enregistrer l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau incident (Figure II-2).

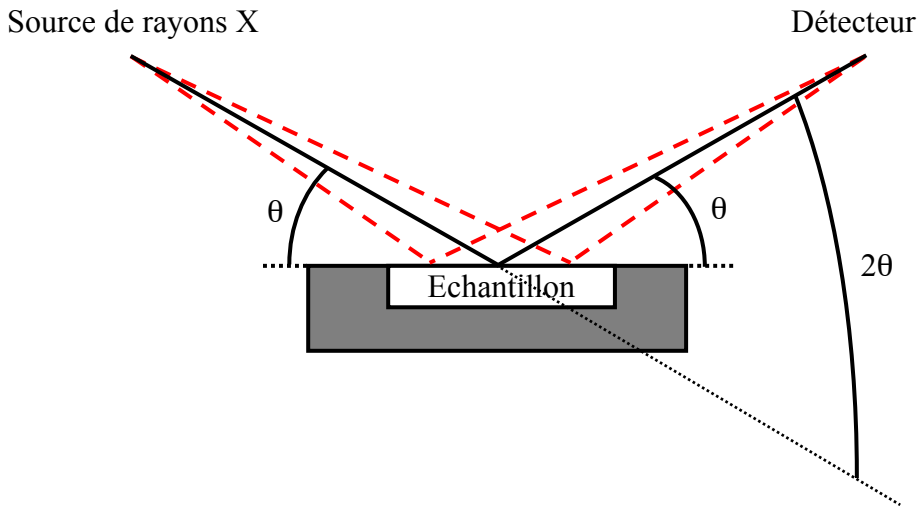


Figure II-2 : Dispositif de la diffraction en géométrie Bragg-Brentano.

Les rayons X diffractés par un cristal possèdent des maxima d'intensité dans certaines directions, ce qui peut être traduit par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}sin\theta = n\lambda$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h, k et l, θ l'angle d'incidence des rayons X avec ces plans, n l'ordre de diffraction (nombre entier positif) et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

II.2.a.ii Préparation des échantillons

II.2.a.ii.1 Préparations désorientées

Les échantillons, après avoir été finement broyés en poudre, ont tout d'abord été versés dans des porte-échantillons creux rotatifs. La surface de la poudre est ensuite aplanie avec une lame de verre.

II.2.a.ii.2 Préparation orientées

L'étude de la fraction fine (inférieure à 10 µm) des résidus miniers de Gunnar, contenant notamment des argiles, a nécessité la préparation d'échantillons orientés. La fraction fine a été extraite suivant le protocole suivant. Entre 0,1 et 2g d'échantillon brut est dispersé dans 40 mL d'eau milliQ (R=18 MΩ) par agitation vigoureuse puis passage dans une cuve à ultrasons durant 10 minutes. La suspension est ensuite décantée durant 5 min et les 3 cm supérieurs, contenant la fraction inférieure à 10 µm selon la loi de Stokes, sont prélevés à l'aide d'une pipette Pasteur. La procédure est répétée trois fois de plus, les fractions inférieures à 10 µm sont rassemblées puis centrifugées à 25 000 rpm durant 15 min à 20°C. Le culot est dispersé dans un peu d'eau milliQ et la suspension obtenue est déposée sur une pastille en silicium amorphe puis séchée à l'air ambiant avant d'être analysée par diffraction des rayons X. Il est par ailleurs souvent nécessaire de faire subir aux argiles des traitements thermiques ou physico-chimiques pour pouvoir les distinguer (Carroll, 1970; Brindley et Brown, 1980; Tucker, 1991; Moore et Reynolds, 1997). Ces traitements, selon les argiles présentes, peuvent modifier la position et l'intensité des raies ou les font disparaître (Tableau 1). Des préparations orientées ont ainsi été réalisées pour certains échantillons représentatifs sur des pastilles en pyrex, qui ont ensuite été soumises à trois traitements différents. Le premier a consisté à placer la pastille dans un dessiccateur contenant de

l'éthylène-glycol liquide durant 12h dans une étuve à 60°C. Les second et troisième traitements ont consisté à chauffer la pastille durant environ 1h à respectivement 350 °C et 550 °C.

Mineral	Basal *d* spacings (00*l*)	Glycolation effect; 1 hr, 60°C	Heating effect, 1 hr
Kaolinite	7.15 Å (001); 3.75 Å (002)	No change	Becomes amorphous at 550–600°C
Kaolinite, disordered	7.15 Å (001) broad; 3.75 Å broad	No change	Becomes amorphous at lower temperatures than kaolinite
Halloysite, $4H_2O$	10 Å (001) broad	No change	Dehydrates to $2H_2O$ at 110°C
Halloysite, $2H_2O$	7.2 Å (001) broad	No change	Dehydrates at 125–150°C; becomes amorphous at 560–590°C
Mica, 2M	10 Å (002); 5 Å (004) generally referred to as (001) and (002)	No change	(001) becomes more intense on heating but structure is maintained to 700°C
Illite, 1Md	10 Å (002), broad, other basal spacings present but small	No change	(001) noticeably more intense on heating as water layers are removed; at higher temperatures like mica
Montmorillonite Group	15 Å (001) and integral series of basal spacings	(001) expands to 17 Å with rational sequence of higher orders	At 300°C (001) becomes 9 Å
Vermiculite	14 Å (001) and integral series of basal spacings	No change	Dehydrates in steps
Chlorite, Mg-form	14 Å (001) and integral series of basal spacings	No change	(001) increases in intensity; <800°C shows weight loss but no structural change
Chlorite, Fe-form	14 Å (001) less intense than in Mg-form; integral series of basal spacings	No change	(001) scarcely increases; structure collapses below 800°C
Mixed-layer minerals	*Regular*, one (001) and integral series of basal spacings	No change unless an expandable component is present	Various, see descriptions of individual minerals
	Random, (001) is addition of individual minerals and depends on amount of those present	Expands if montmorillonite is a constituent	Depends on minerals present in inter-layered mineral
Attapulgite (palygorskite)	High intensity *d* reflections at 10.5, 4.5, 3.28, 2.62 Å	No change	Dehydrates stepwise
Sepiolite	High intensity reflections at 12.6, 4.31, 2.61 Å	No change	
Amorphous clay, allophane	No *d* reflections	No change	Dehydrates and loses weight

Tableau II-1 : Effet des traitements physico-chimiques sur la position des réflexions des principaux minéraux argileux (Tucker, 1991)

II.2.a.iii Conditions expérimentales

Les diffractogrammes de rayons X ont été acquis à l'IMPMC sur un diffractomètre X'pert Pro MPD (PANalytical) équipé d'un détecteur X'Celerator, avec les rayonnements monochromatiques K_α du cuivre ($\lambda_{K\alpha Cu}$ = 1,5419 Å) ou K_α du cobalt ($\lambda_{K\alpha Co}$ = 1,7903 Å). Des filtres de nickel (pour l'anticathode de cuivre) ou de fer (pour l'anticathode de cobalt) ont été utilisés afin d'éliminer les raies K_β. Les diffractogrammmes ont été acquis avec une fente programmable de divergence de 0,25°, une fente anti-diffusion de 0,5° et un masque de 15 mm pour le faisceau avant échantillon et une fente anti-diffusion de 0,25° pour le faisceau après échantillon. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 3 et 80° en 2θ pendant 4h pour les préparations en poudre non orientées et entre 3 et 35° en 2θ pendant 1h30 pour les préparations orientées, avec un pas de 0,0167 °. L'analyse des données de diffraction a été réalisée à l'aide du logiciel PANalytical X'pert HighScore Plus, par comparaison avec des diffractogrammes de la base de données PDF-2 de l'ICDD (*International Centre For Diffraction Data*).

II.3. Analyses microscopiques

La distribution des phases porteuses d'uranium dans les échantillons naturels étudiés au cours de cette thèse a été observée à différentes échelles : de l'échelle du mm donnée par le microscope polarisant au niveau atomique accessible avec le microscope électronique en transmission (MET), en passant par l'échelle du µm fournie par le microscope électronique à balayage (MEB) et la microsonde électronique.

II.3.a. Microscope polarisant

II.3.a.i Principe

Un microscope polarisant est un microscope optique muni de deux dispositifs de polarisation appelés polariseur et analyseur. Deux modes d'observation sont possibles : l'observation en lumière polarisée non analysée où l'analyseur n'est pas utilisé et l'observation en lumière polarisée et analysée où il est utilisé. La lame mince est située sur une platine tournante entre le polariseur et l'analyseur. Lorsque les plans du polariseur et de l'analyseur sont perpendiculaires (ou croisés) et en l'absence de lame mince, la lumière non déviée est arrêtée par l'analyseur : il y a extinction. Lorsque la lumière polarisée venant du polariseur traverse un

cristal, sa direction de polarisation peut être déviée et l'analyseur laissera donc passer une partie de la lumière. L'identification d'un minéral est effectuée grâce à l'observation en lumière polarisée non analysée et à celle en lumière polarisée et analysée, à l'aide notamment de teintes de polarisations caractéristiques dont l'intensité varie lorsque l'on fait tourner la platine (Roubault, 1982).

II.3.a.ii Préparation des échantillons

Des imprégnations en résine ont été réalisées sur des résidus miniers de Gunnar prélevés sur le terrain en préservant leur structure. Plusieurs lames minces de quelques dizaines de microns d'épaisseur ont ensuite été découpées dans ces imprégnations en résine, par Marc Quintin (Institut de Physique du Globe de Paris).

II.3.a.iii Conditions expérimentales

Les observations au microscope polarisant ont été réalisées à l'IMPMC sur un microscope Olympus BH2 muni d'un système d'imagerie Olympus ColorView Soft Imaging System.

II.3.b. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet de réaliser des images à fort grandissement, mettant en évidence un contraste de topographie et/ou de composition, et de coupler la microanalyse chimique avec l'imagerie.

II.3.b.i Principe

Dans un microscope électronique à balayage, un faisceau d'électrons très fin balaie la surface de l'échantillon à observer et un ou plusieurs signaux résultant de l'interaction électron-matière est transmis via un détecteur à un écran dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau incident. Les différentes interactions électron-matière et les modes d'observations correspondants sont résumés en Figure II-3.

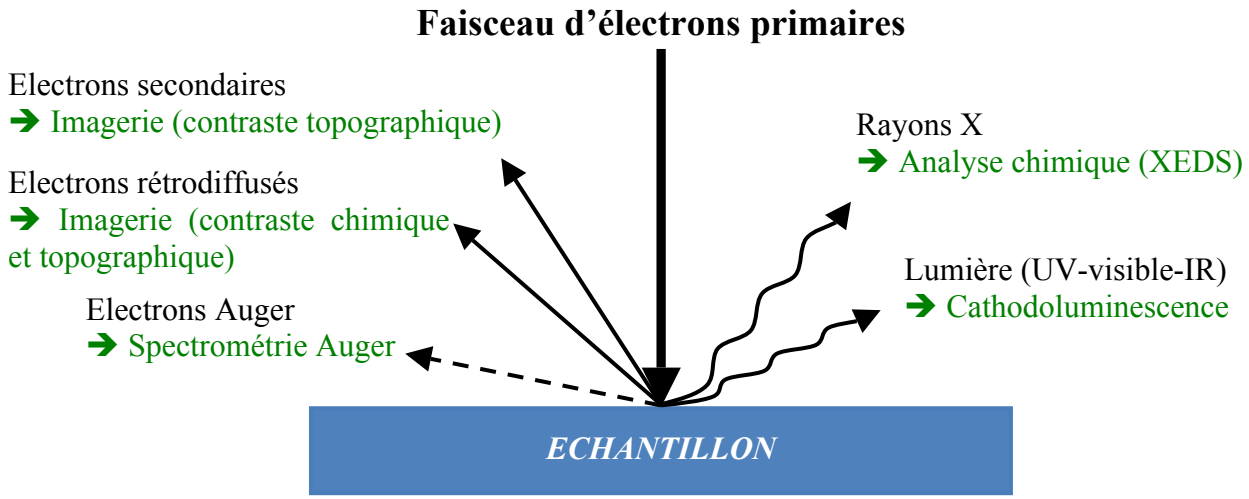


Figure II-3 : Interactions électron-matière et modes d'observation associés au MEB.

Lorsqu'il pénètre dans l'échantillon, le faisceau d'électron interagit dans un certain volume de l'échantillon appelé poire d'interaction et dépendant notamment de la tension d'accélération des électrons incidents et du numéro atomique des atomes de l'échantillon. Les électrons ou rayonnements produits dans ce volume doivent atteindre la surface de l'échantillon pour être détectés. En raison de leurs libres parcours moyens différents, toutes les émissions détectées ne proviennent pas de la même région et la résolution spatiale dépend donc du type du signal détecté, comme le montre la Figure II-4.

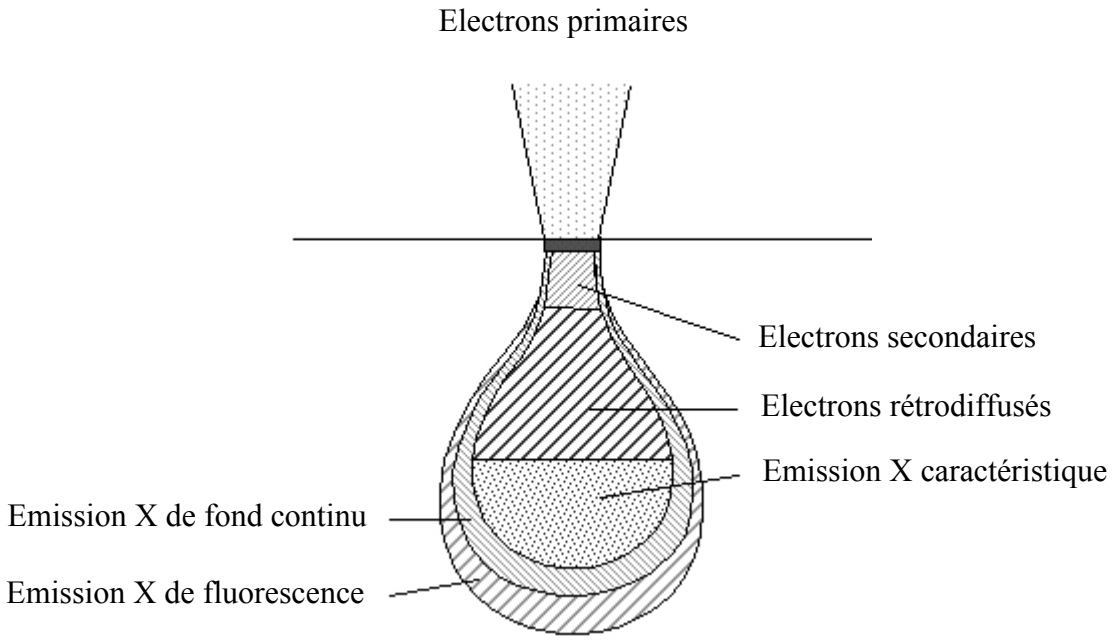


Figure II-4 : Etendues spatiales d'émission des différentes interactions – la poire représente un volume d'environ 1 µm.

Les électrons secondaires correspondent aux électrons peu liés à un atome, éjectés suite à la transmission d'énergie de la part d'un électron incident. En raison de leur faible énergie (<50 eV), seuls les électrons secondaires proches de la surface sont détectés. Le contraste de l'image obtenu est alors principalement donné par la topographie de l'échantillon mais des contrastes de composition chimique sont aussi observables pour des grandes différences de numéros atomiques.

Les électrons rétrodiffusés (BSE, *Back-Scaterred Electrons*) correspondent aux électrons primaires qui reviennent à la surface de l'échantillon après un nombre plus ou moins important de collisions dans la matière modifiant leur trajectoire. En raison de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante que les électrons secondaires et ont donc une sensibilité topographique nettement inférieure. Le contraste de l'image obtenu est surtout d'ordre chimique, le nombre d'électrons rétrodiffusés augmentant avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

Un électron d'une couche interne peut aussi être éjecté sous l'impact du faisceau d'électrons et le retour de l'atome à son état fondamental peut se faire par une transition radiative ou non radiative (Auger), caractéristique de l'élément. Dans le cas de la transition radiative, un photon X caractéristique de l'élément est émis lorsque l'atome retourne à son état fondamental. Les photons X émis peuvent alors être détectés par spectrométrie de rayons X dispersive en énergie (XEDS, *X-Ray Energy Dispersive Spectrometry*), ce qui permet de faire une analyse semi-quantitative de la zone analysée.

Le faisceau d'électrons incidents peut aussi conduire à l'émission d'une radiation électromagnétique dans le domaine infrarouge, visible ou ultraviolet. Ce phénomène est appelé cathodoluminescence et peut être expliqué par la théorie des bandes à l'état solide. Un matériau isolant ou semi-conducteur est caractérisé par une bande de valence et une bande de conduction séparées une bande interdite (appelée aussi gap), grande dans le cas d'un matériau isolant et plus petite dans le cas d'un semi-conducteur. Un tel matériau bombardé par des électrons suffisamment énergétiques peut voir ses électrons situés dans la bande valence aller dans la bande de conduction. Les électrons peuvent alors être temporairement capturés par des pièges intrinsèques (défauts structuraux) ou extrinsèques (impuretés) avant de retourner dans la bande valence. Lorsque l'énergie émise par les électrons retournant à l'état fondamental correspond au

domaine d'énergie (donc de longueur d'onde) du visible, infrarouge ou ultraviolet, il y a luminescence.

II.3.b.ii Préparation des échantillons

Plusieurs modes de préparation ont été utilisés pour les observations MEB. Les lames minces ont pu être directement observées après métallisation au carbone. Les échantillons en poudre ont soit été enrobés dans une résine puis polis, soit simplement déposés sur un support adhésif conducteur carbone, avant d'être métallisés au carbone.

II.3.b.iii Conditions expérimentales

Les observations MEB ont été principalement effectuées à l'IMPMC sur un MEB Zeiss Ultra55 SEM-FEG UHR. La résolution latérale du microscope est de 1 nm à 15 kV et 1,7 nm à 1 kV. Les analyses élémentaires semi-quantitatives ont été réalisées par spectrométrie de rayons X dispersive en énergie (XEDS, *X-Ray Energy Dispersive Spectrometry*) avec un système QUANTAX EDS équipé d'un détecteur au silicium à diffusion (SDD, *Silicon Drift Detector*) XFlash 4010 (Brucker), ayant une résolution en énergie de 125 eV pour la raie K_α du Mn à 100 000 coups par seconde.

Des observations sur une section polie d'opale de Nopal I ont aussi été réalisées en collaboration avec Omar Boudouma (Service de microanalyse Camparis de l'UPMC) sur un MEB Zeiss Supra 55VP équipé d'un dispositif permettant de mesurer la cathodoluminescence. Les spectres de rayons X ont été mesurés par spectrométrie de rayons X dispersive en énergie (XEDS, *X-Ray Energy Dispersive Spectrometry*) à l'aide d'un détecteur au silicium à diffusion (SDD, *Silicon Drift Detector*) Sahara (PGT). Le signal de cathodoluminescence a été collecté à l'aide d'un miroir paraboloïdal en Al (système Blanc-Perray OPEA TM) et redirigé par une fibre optique vers un spectromètre Jobin Yvon Triax 180 équipé d'une caméra CCD 2D (Jobin Yvon Spectrum One). Les spectres ont été acquis entre 200 et 900 nm et un grenat Y-Al a été utilisé pour la calibration. Les spectres ont été lissés avec un algorithme de Savitzky-Golay du 5e ordre avec le logiciel Origin 8.

II.3.c. Microsonde électronique (EPMA, *Electron Probe Micro Analyser*)

II.3.c.i Principe

Une microsonde électronique (EPMA, *Electron Probe Micro Analyser*) a un principe de fonctionnement semblable à un microscope électronique à balayage mais est optimisé pour la microanalyse X quantitative des éléments traces et majeurs d'un échantillon. La détection des rayons X dans une microsonde est réalisée par un ou plusieurs spectromètres dispersifs en longueur d'onde (XWDS, *X-ray Wavelength Dispersive Spectrometer*) constitués d'un cristal monochromateur et d'un dispositif de comptage. Le recours à un spectromètre dispersif en longueur d'onde permet une meilleure sensibilité et une meilleure précision, par rapport à un spectromètre dispersif en énergie (dispositif plus rapide habituellement utilisé dans un MEB pour détecter les rayons X). Une microsonde peut être aussi être munie d'un microscope optique permettant d'obtenir une image en lumière transmise ou réfléchie, en même temps que l'image en électrons secondaires ou rétrodiffusés.

II.3.c.ii Conditions expérimentales

Les analyses de microsonde électronique ont été réalisées en collaboration avec Frédéric Couffignal au centre de microanalyse Camparis de l'UPMC sur un appareil Cameca SX-100, équipé d'un spectromètre dispersif en longueur d'onde. Les données ont été acquises avec une tension d'accélération de 15 kV et un courant de 20 nA. Les standards utilisés pour la quantification sont les suivants : diopside (Ca, Mg, Si), albite (Na), fluorine (F), orthoclase (Al), scapolite (Cl), apatite (P), pyrite (S), pyrophanite (Mn, Ti), dioxyde d'uranium (U), grenat (Fe) et galène (Pb).

II.3.d. Microscope électronique en transmission

II.3.d.i Principe

Un microscope électronique en transmission possède un principe de fonctionnement assez semblable à celui d'un microscope optique. Un canon à électrons sert à produire des électrons accélérés à 200 kV dans le microscope utilisé pour cette étude. La longueur d'onde des électrons ainsi émis, de l'ordre du centième d'Ångströms, permet d'accéder à une résolution à l'échelle atomique. Un système de lentilles électromagnétiques sert ensuite à guider les électrons jusqu'à

l'échantillon et à éclairer ce dernier de manière plus ou moins intense. Les électrons, étant chargés électriquement, interagissent fortement avec la matière. L'utilisation d'une source d'électrons permet ainsi de faire différentes analyses chimiques et structurales en analysant les rayonnements issus des différentes interactions électron-matière résumées en Figure II-5.

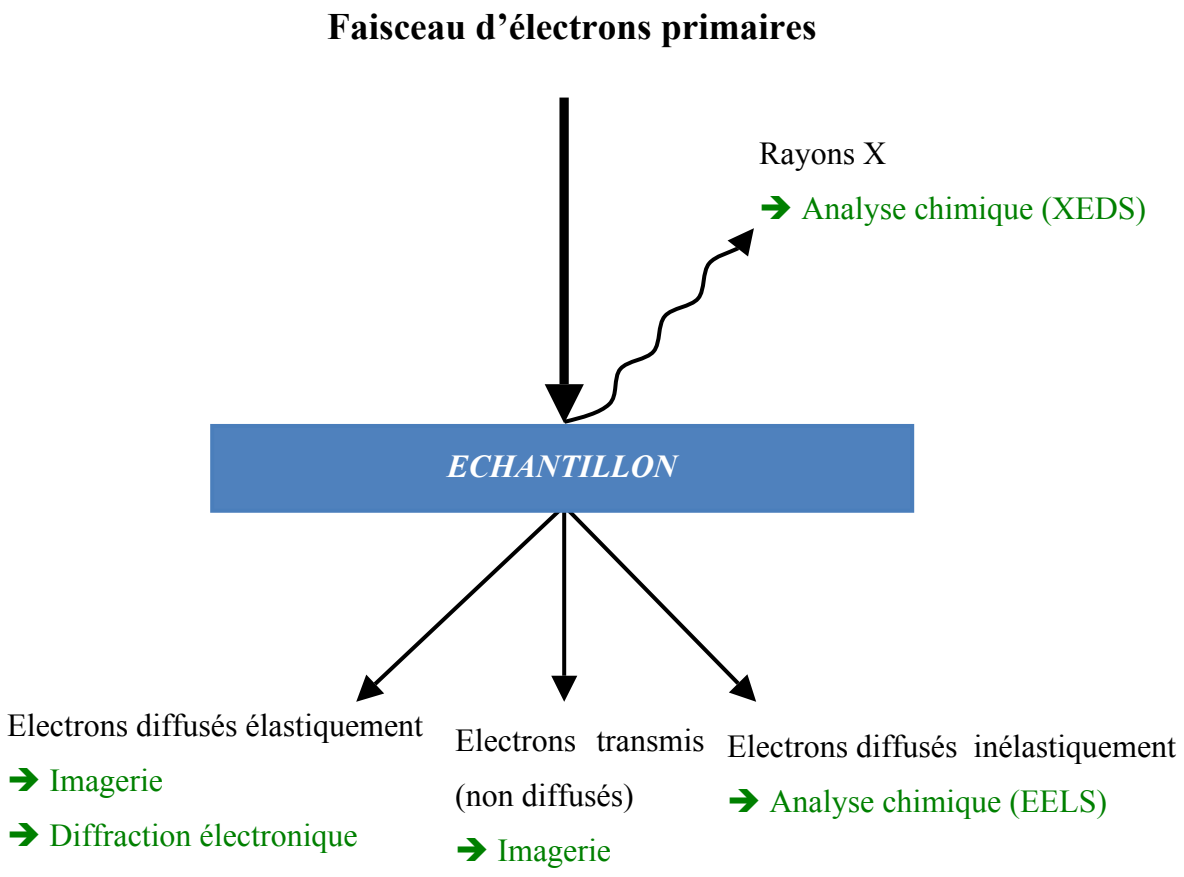


Figure II-5 : Interactions électron-matière et modes d'observation associés au MET.

Le faisceau d'électrons peut être transmis (pas d'interaction avec l'échantillon) ou diffusé (interaction avec l'échantillon et déviation de la direction de propagation). On parle de diffraction si l'intensité du faisceau diffusé varie de manière discrète dans l'espace ou de diffusion diffuse si cette intensité varie de façon continue. Les électrons peuvent être diffusés de manière élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie, lorsqu'ils subissent une interaction avec le noyau des atomes constitutifs de l'échantillon et sont alors déviés de façon significative. Les électrons peuvent par ailleurs être diffusés inélastiquement, c'est-à-dire avec perte d'énergie, permettant l'analyse des matériaux par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS, *Electron Energy Loss*

Spectroscopy). Le faisceau d'électrons incidents peut aussi conduire à l'émission de rayons X permettant de faire une analyse de la composition chimique élémentaire de l'échantillon.

En sélectionnant et analysant l'un ou une combinaison de ces faisceaux, on peut alors avoir accès à des informations structurales, morphologiques et chimiques. Un des principaux modes d'imagerie MET, le champ clair, permet un contraste de diffraction et de composition chimique. En mode en haute résolution, l'image, formée par l'interférence du faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés, est sensible au potentiel électrostatique de l'échantillon et permet d'avoir une résolution à l'échelle atomique. La diffraction électronique en sélection d'aire (SAED, *Selected Area Electron Diffraction*) permet par ailleurs d'obtenir des informations structurales sur une zone précise de l'échantillon. Le microscope peut aussi être aussi utilisé en mode balayage (STEM, *Scanning Transmission Electron Microscopy*) où une sonde électronique très fine est pointée sur l'échantillon en focalisant le faisceau d'électrons. En mode STEM, un autre mode d'imagerie, le mode champ sombre annulaire à grand angle (HAADF, *High Angle Annular Dark Field*), est alors possible en sélectionnant les électrons diffusés à grand angle. L'intensité de l'image en mode STEM-HHADF est proportionnelle à $\rho.t.Z^{\alpha}$ avec ρ, densité de l'échantillon, t épaisseur de l'échantillon, Z numéro atomique et α nombre compris entre 1,5 et 1,8 et donne donc accès à un contraste d'ordre chimique. La diffraction électronique en sélection d'aire (SAED, *Selected Area Electron Diffraction*) permet par ailleurs d'obtenir des informations structurales sur une zone précise de l'échantillon.

II.3.d.ii Préparation des échantillons

Pour être observable par microscopie électronique à transmission, un échantillon doit être transparent aux électrons et donc être suffisamment fin (épaisseur inférieure à 100 nm). Deux techniques de préparation d'échantillons MET ont été utilisées durant cette thèse : le dépôt d'une suspension sur grille de cuivre et l'extraction de lames *in situ* par faisceau d'ions focalisés (FIB, *Focused Ion Beam*).

II.3.d.ii.1 Préparation d'échantillons par dépôt sur grille de cuivre

La préparation par dépôt d'une suspension sur grille de cuivre est une technique simple et rapide permettant de préparer un échantillon MET à partir d'une poudre. La première étape consiste à broyer très finement un échantillon (1 à 2 mm^3) dans un mortier avec de l'éthanol

jusqu'à obtenir une suspension de fines particules. Une goutte de cette suspension est ensuite déposée à l'aide d'une micropipette sur une grille de cuivre, cette dernière étant enfin laissée à l'air quelques minutes afin de sécher.

II.3.d.ii.2 Préparation d'échantillons par faisceau d'ions focalisés (FIB, Focused Ion Beam)

La technique d'extraction *in situ* par faisceau d'ions focalisés (FIB, *Focused Ion Beam*) consiste à découper et prélever une lame dans un échantillon (inclusion en résine dans le cadre de cette thèse). Le FIB étant couplé à un microscope électronique à balayage (MEB), cette technique présente l'intérêt de pouvoir prélever une lame dans une zone précise de l'échantillon. Les lames FIB ont été préparées à l'IMPMC avec une station Zeiss CrossBeam Neon40 EsB en collaboration avec Imène Estève.

L'échantillon inclus en résine est tout d'abord observé par microscopie électronique à balayage afin de déterminer la zone d'intérêt. Une fine couche de platine est ensuite déposée sur cette zone afin de protéger cette dernière durant la découpe. Des tranchées sont alors creusées de part et d'autre de la couche de platine et les bords ainsi que le fond de la lame sont découpés à l'aide d'un faisceau d'ions Ga^+ à 30 kV et 1 nA. La lame (épaisse d'environ 1 μm à cette étape) est ensuite prélevée à l'aide d'un micromanipulateur et soudée avec du platine sur une grille de cuivre. La lame est enfin amincie à 80 nm avec le faisceau d'ions Ga^+ à un faible courant afin de minimiser la dose reçue par l'échantillon et donc son endommagement.

II.3.d.iii Conditions expérimentales

Le microscope électronique à transmission utilisé dans cette étude est un microscope JEOL 2100F installé à l'IMPMC, équipé d'un canon à effet de champ (FEG, *Field Emission Gun*) assisté thermiquement (effet de Schottky) produisant une source d'électrons accélérés à 200 kV, une pièce polaire haute résolution et un filtre en énergie Gatan GIF 2001. Les analyses élémentaires qualitatives ont été réalisées avec un spectromètre de rayons X dispersif en énergie JEOL avec une fenêtre ultra fine permettant l'analyse des éléments légers (à partir du carbone). Les clichés de diffraction ont quant à eux été obtenus avec une caméra CCD Gatan US 4000.

II.4. Analyses spectroscopiques

La spéciation de l'uranium à l'échelle moléculaire a été étudiée à l'aide de différentes techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie de luminescence résolue en temps (SLRT) et la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, *X-ray absorption spectroscopy*). Une autre méthode d'analyse spectroscopique, la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy*), a été utilisée afin d'apporter des informations sur la nature des espèces argileuses présentes dans la fraction fine (inférieure à 10 µm) des résidus miniers de Gunnar.

II.4.a. Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy*)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, apportant des informations complémentaires à celles obtenues par diffraction des rayons X, a été utilisée afin d'étudier la fraction fine (inférieure à 10 µm) des résidus miniers de Gunnar.

II.4.a.i Principe

La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy*) consiste en la mesure de l'intensité d'un rayonnement infrarouge, en fonction de sa fréquence, après interaction avec un composé minéral ou organique. Lorsque l'énergie du rayonnement incident correspond à l'énergie de transition entre deux états vibrationnels d'un groupement moléculaire, le rayonnement peut être partiellement ou totalement absorbé si le mode de vibration est actif en infrarouge. Le spectre infrarouge d'une substance présente ainsi différentes bandes d'absorption caractéristiques dont la fréquence dépend du type d'atomes impliqués dans les liaisons, de la longueur des liaisons ainsi que des angles entre les liaisons. L'intensité d'une bande d'absorption dépend quant à elle de la concentration de l'espèce absorbante, le phénomène d'absorption étant régi par la loi de Beer-Lambert.

II.4.a.ii Préparation des échantillons

Les échantillons analysés en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sont les fractions inférieures à 10 µm de certains résidus miniers de Gunnar. Les échantillons en poudre

ont été mélangés avec du bromure de potassium (KBr) sec dans un mortier en agate (1 mg d'échantillon dans 300 mg de KBr) L'ensemble a ensuite été pressé à 8 tonnes par cm^2 sous forme de pastilles qui ont ensuite été mises à l'étuve à 200°C durant une nuit afin d'éliminer une partie de l'eau du système. Chaque pastille a par ailleurs été repressée à 8 tonnes par cm^2 avant acquisition du spectre infrarouge.

II.4.a.iii Conditions expérimentales

Les spectres infrarouges ont été acquis en transmission et à température ambiante sur un spectromètre Nicolet Magna 560 FT-IR au sein de l'IMPMC. Chaque spectre a été enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} et avec une résolution de 1 cm^{-1}, par l'accumulation de 200 scans durant environ 7 minutes. Les spectres du fond et des échantillons ont par ailleurs été acquis après injection d'air sec dans la chambre durant 10 minutes. La soustraction de la ligne de base ainsi que l'analyse des spectres a été réalisée avec le logiciel Omnic 7.3. Les bandes infrarouges ont été attribuées à partir de divers ouvrages de référence (Van der Marel et Beutelspacher, 1976; Russel et Fraser, 1994).

II.4.b. Spectroscopie de luminescence résolue en temps (SLRT)

La spectroscopie de luminescence résolue en temps (SLRT) est une technique sélective et très sensible donnant des informations sur l'environnement moléculaire d'éléments fluorescents tels que l'uranium. Cette méthode ne permet cependant pas d'exclure la présence d'espèces non fluorescentes et peut donc donner une image incomplète de la spéciation d'un métal dans un échantillon.

II.4.b.i Principe de la luminescence

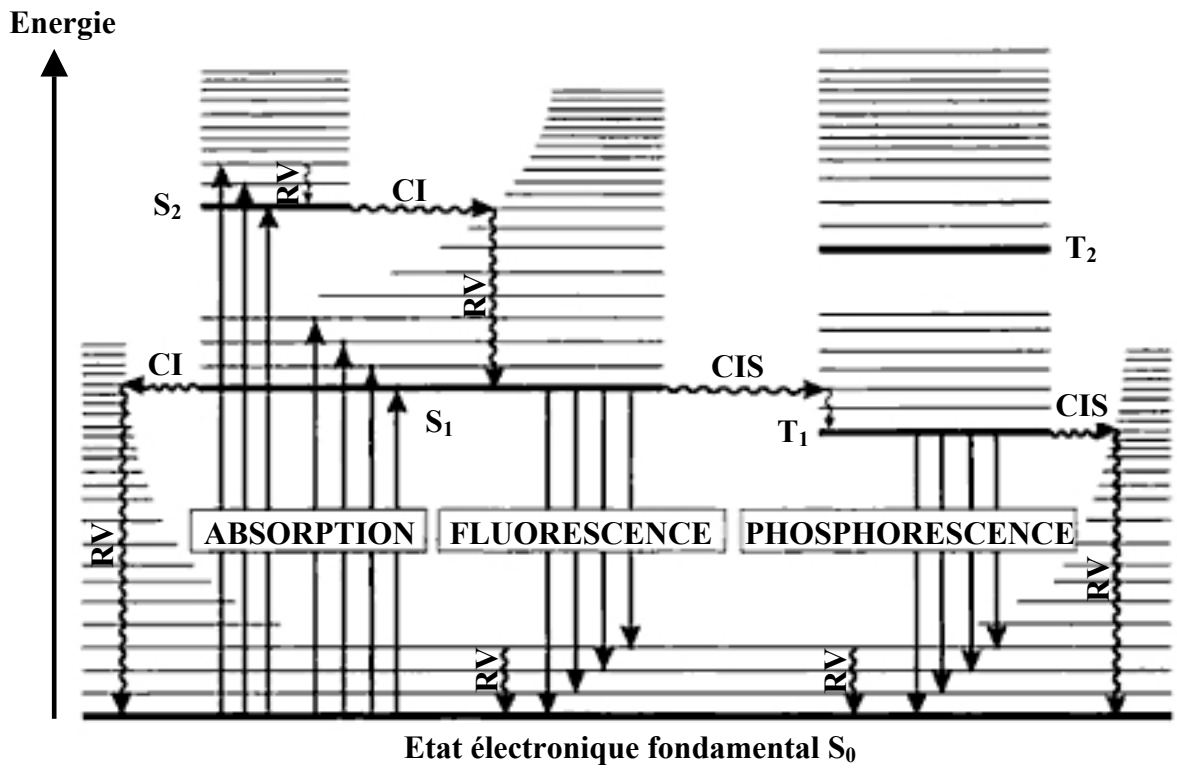
La luminescence est l'émission d'une radiation par un composé suite à l'absorption d'énergie induite par une excitation.

Les processus mis en jeu lors de la luminescence d'une molécule peuvent être visualisés sur un diagramme de Perrin-Jablonski (Figure II-6). Les états électroniques singulets et triplets sont notés respectivement S_i (avec S_0 état fondamental) et T_i. A chaque état électronique sont associés des états vibrationnels.

L'excitation d'un atome ou d'une molécule par une radiation de longueur d'onde appropriée se traduit par le passage d'un électron de l'état électronique fondamental S_0 à l'un des états vibrationnel d'un état électronique excité S_i : c'est le processus d'absorption (de temps caractéristique 10^{-15} s).

L'électron peut alors aller vers l'état vibrationnel de plus basse énergie du premier état électronique excité S_1 par des processus non radiatifs de conversion interne (CI) et/ou de relaxation vibrationnelle (RV). Il y a fluorescence si l'électron retourne à un des états vibrationnels de l'état électronique fondamental en émettant une radiation électromagnétique. La fluorescence est un processus rapide (10^{-10} à 10^{-7} s).

L'électron peut aussi aller dans l'état vibrationnel de plus basse énergie d'un état triplet de spin différent T_1 par des processus non radiatifs de croisement intersystème (CIS) et de relaxation vibrationnelle (RV). L'électron peut alors aller vers un des états vibrationnels de l'état électronique fondamental en émettant une radiation électromagnétique : il y a phosphorescence. La phosphorescence, impliquant un changement de spin lors de la transition électronique, est un processus plus lent que la fluorescence (10^{-6} s à quelques secondes).



S_i : état singulet
T_i : état triplet
RV : relaxation vibrationnelle
CI : conversion interne (transition non radiative $S_i \rightarrow S_j$)
CIS : croisement intersystème (transition non radiative $S_i \rightarrow T_j$)

Temps caractéristiques

Absorption : 10^{-15} s
Conversion interne (CI) : 10^{-11}-10^{-9} s
Relaxation vibrationnelle (RV) : 10^{-12}-10^{-10} s
Durée de vie de l'état excité S1 : 10^{-10}-10^{-7} s → fluorescence
Croisement intersystème (CIS) : 10^{-10}-10^{-8} s
Durée de vie de l'état excité T1 : 10^{-6}-1 s → phosphorescence

Figure II-6 : Représentation des phénomènes de fluorescence et phosphorescence à l'aide d'un diagramme de Perrin-Jablonski (modifié d'après Valeur, 2004).

II.4.b.i Fluorescence de l'uranium

Dans le cas de l'uranium, l'émission est accompagnée d'un changement de spin. Néanmoins, les temps de déclin de luminescence dans le cas de l'uranium sont inférieurs aux temps caractéristiques de la phosphorescence. L'émission radiative de l'uranium ayant été décrite historiquement comme de la fluorescence, nous emploierons ce terme dans ce manuscrit. Il faut par ailleurs noter que la fluorescence d'une espèce peut être inhibée partiellement ou totalement par interaction avec une autre espèce (phénomène de « quenching », se produisant notamment à travers des mouvements vibrationnels).

L'uranium peut présenter des propriétés de fluorescence pour ses différents états d'oxydation possibles à l'état naturel U(IV), U(V) et U(VI) (Billard et Geipel, 2008). Dans l'environnement, l'U(VI) est majoritairement présent sous la forme de l'ion uranyle UO_2^{2+}. Cet ion possède une géométrie linéaire et peut former des complexes par l'ajout de ligands dans le plan équatorial. Il est généralement admis que l'excitation électronique de l'ion uranyle implique un transfert de charge ligand-métal d'une orbitale liante de l'oxygène (σ_u, σ_g, π_u and π_g) vers une orbitale non-liante de l'uranium $5f_\sigma/5f_\varphi$. (Wang et al., 2008; Natrajan , 2012) La fluorescence de l'ion uranyle est principalement due aux transitions électroniques de deux états excités à 21 270 et 20 502 cm^{-1} vers cinq états vibrationnels de l'état fondamental (Bell et Biggers, 1968). Les transitions électroniques et le spectre de fluorescence de l'ion uranyle libre correspondant sont représentés Figure II-7.

Les cinq états vibrationnels de plus basse énergie de l'état fondamental (responsables des bandes de fluorescence) sont caractérisés par un écart de 855 cm^{-1} dans le cas de l'ion uranyle libre. Cette dégénérescence de l'état électronique fondamental est principalement due à l'élongation symétrique (mode ν_1) du groupe O=U=O (les modes d'élongation antisymétrique et de déformation ayant une contribution minoritaire). La présence de ligands autour de l'uranyle peut modifier les niveaux vibrationnels de ce dernier par rapport à sa configuration libre. Des paramètres tels que la position, l'espacement, la largeur et les intensités relatives des bandes sont donc dépendants de l'environnement local de l'uranyle. (Moulin et al., 1998; Liu et al., 2002; Wang et al., 2008; Tan et al., 2010; Natrajan, 2012). Le temps de vie de fluorescence est lui aussi influencé par la nature et l'arrangement des ligands autour de l'ion uranyle, certains agissant notamment comme inhibiteurs de la fluorescence.

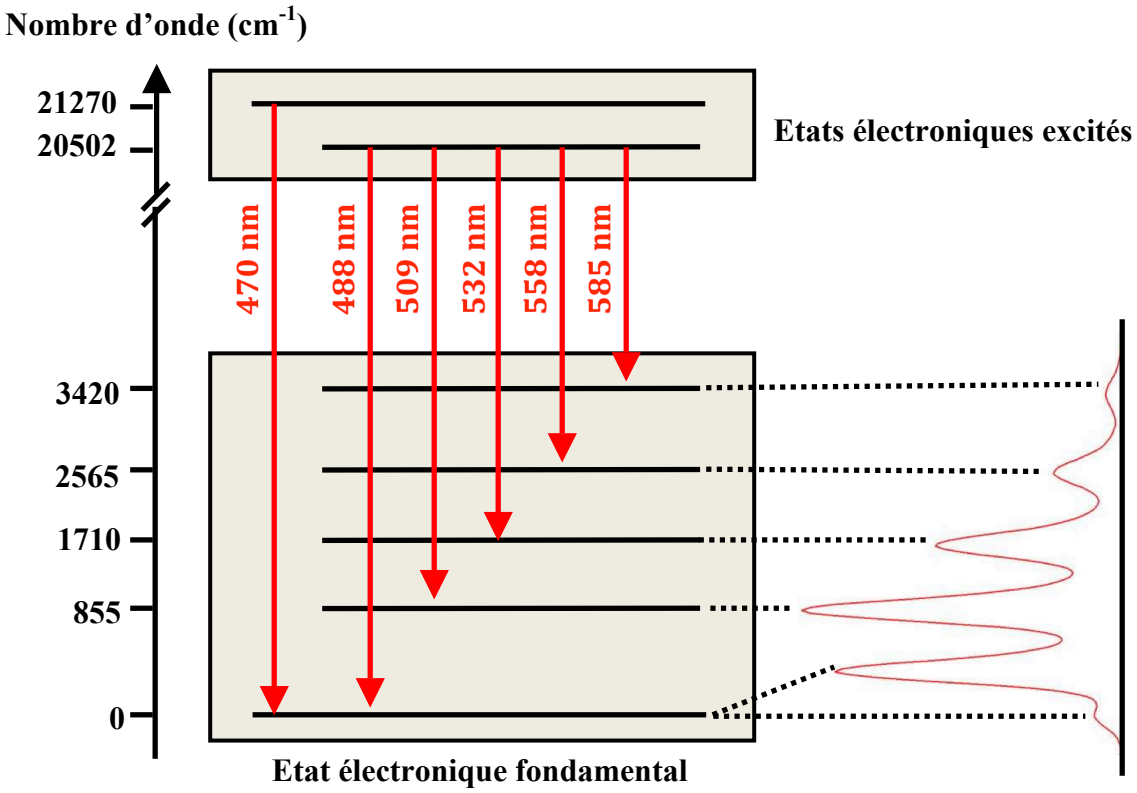


Figure II-7 : Transitions énergétiques impliquées dans la fluorescence de l'uranyle.

II.4.b.ii Principe de la SLRT

La SLRT consiste à analyser la fluorescence d'un composé suite à son excitation par une impulsion laser. La résolution temporelle du signal de fluorescence est obtenue en mesurant le signal une certaine période (appelée délai, D) après la fin de l'impulsion laser t_0, pendant une certaine durée (appelée largeur de la porte de mesure, L). Un schéma expliquant le principe de la résolution temporelle est représenté Figure II-8.

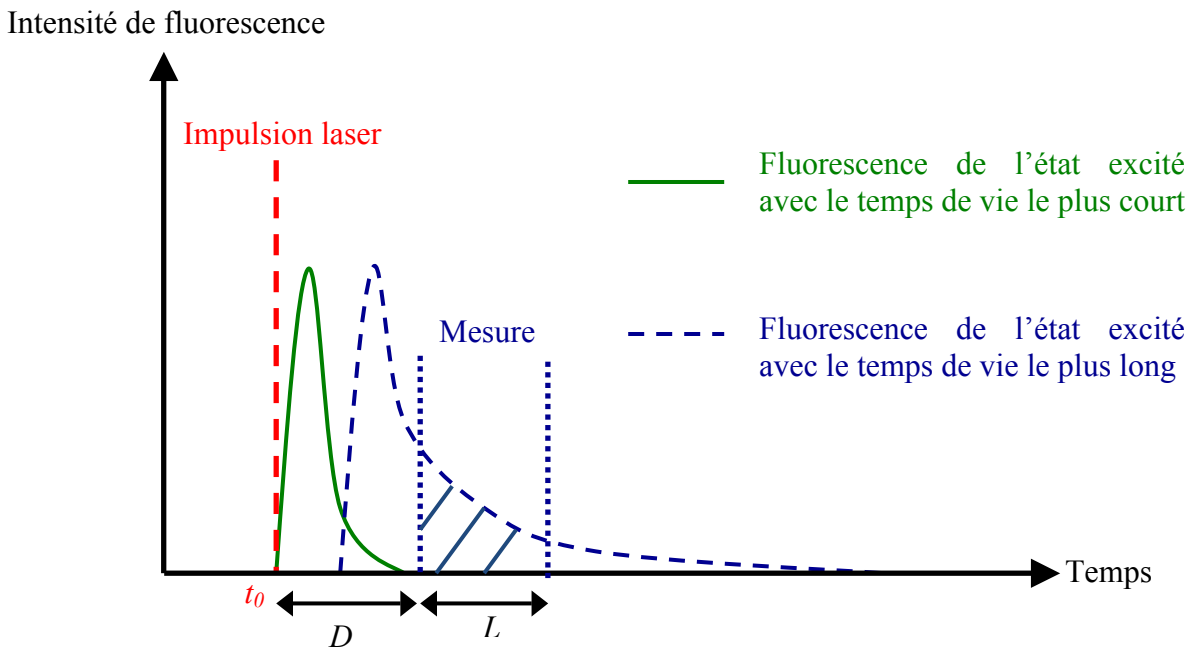


Figure II-8 : Principe de la résolution temporelle.

Lorsque plusieurs états excités, pouvant indiquer plusieurs espèces, avec des temps de vie de fluorescence suffisamment différents sont présents, l'ajustement des paramètres *D* et *L* permet de sélectionner le signal de l'état excité souhaité. L'enregistrement de plusieurs spectres en faisant varier le délai *D* permet par ailleurs de déterminer le temps de vie de fluorescence de chaque état excité, l'intensité de la fluorescence pour une longueur d'onde λ étant égale à la somme des intensités de fluorescence :

$$F_\lambda(t) = \sum_i F_{0\lambda_i} \exp(-\frac{t}{\tau_i})$$

où $F_\lambda(t)$ est l'intensité de fluorescence en fonction du temps pour une longueur d'onde λ, $F_{0\lambda i}$ l'intensité de fluorescence à l'origine de l'état excité *i* pour une longueur d'onde λ et τ_i le temps de vie de fluorescence de l'état excité

II.4.b.iii Conditions expérimentales

Les spectres de fluorescence ont été acquis à température ambiante en collaboration avec Thomas Vercouter au Laboratoire d'Analyses Nucléaires Isotopiques et Elémentaires (LANIE) du Service des Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS) du CEA-Saclay. La longueur d'onde d'excitation à 266 nm a été obtenue avec un faisceau laser Nd : YAG pulsé, opérant à une fréquence de 10 Hz (Minilite, Continuum). Le signal de fluorescence a été collecté par une fibre optique reliée à un spectromètre Shamrock, SR-303i, Andor, permettant de sélectionner la gamme de longueurs d'onde à observer. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'une caméra iCCD iStar, DH740-18F-03, Andor, déclenchée par le laser pulsé. Le déclin de fluorescence a été mesuré en faisant varier le délai et modélisé avec des fonctions exponentielles afin de déterminer les différents temps de vie de fluorescence. Les spectres ont été lissés avec un algorithme de Savitzky-Golay du 5e ordre avec le logiciel Origin 8.

II.4.c. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, *X-ray absorption spectroscopy*)

Lorsque des particules chargées de haute énergie, tels que des électrons ou positrons, circulent avec une trajectoire circulaire à des vitesses proches de celle de la lumière, elles émettent un rayonnement électromagnétique tangentiellement à leur orbite (Sham et Rivers, 2002). Ce rayonnement, appelé rayonnement synchrotron, est produit dans des accélérateurs d'électrons connus sous le nom de sources de lumière synchrotron. La haute brillance du rayonnement synchrotron a permis le développement de techniques telles que la spectroscopie d'absorption des rayons X, utilisée pour des études de géochimie à basse température et de sciences de l'environnement dès le début des années 70 (Brown et Sturchio, 2002).

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, *X-ray absorption spectroscopy*) est une technique exploitant le rayonnement synchrotron et pouvant donner des informations sur l'état d'oxydation ainsi que la structure locale (nature et nombre de voisins, distances interatomiques) d'un élément spécifique.

II.4.c.i Principe

La spectroscopie d'absorption des rayons X consiste à suivre l'évolution du coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie du faisceau de rayons X incident. Le

phénomène prépondérant à l'origine de l'absorption d'un photon X de haute énergie (100 à 50 000 eV) est l'ionisation, c'est-à-dire l'éjection d'un électron de cœur en dehors de l'atome absorbant (effet photoélectrique). Les énergies de liaisons étant caractéristiques de chaque type d'atome, la spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique chimiquement sélective.

Dans une expérience d'absorption des rayons X, l'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X dont l'énergie varie au voisinage d'un seuil d'absorption de l'atome que l'on souhaite étudier. La Figure II-9 représente un spectre d'absorption au seuil K du fer (éjection d'un électron de la couche 1s) d'un échantillon d'hématite (Fe_2O_3). Un tel spectre peut être divisé en deux parties donnant accès à des informations différentes et dont l'interprétation fait appel à deux théories distinctes: la région XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure), s'étendant de quelques eV en-dessous du seuil jusqu'à environ 50 eV au-dessus, et la zone EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), pouvant s'étendre de 50 eV jusqu'à plus de 1000 eV au-delà du seuil. La zone XANES est composée du pré-seuil, du seuil et du post-seuil.

Dans la région du pré-seuil, où l'énergie des photons est inférieure à celle du seuil étudié (E_0), des électrons de cœur peuvent être excités vers les premiers états électroniques vides ou partiellement remplis.

Le seuil est caractérisé par la brusque augmentation du coefficient d'absorption lorsque l'énergie des photons atteint l'énergie d'ionisation, avec éjection d'un électron de cœur en dehors de l'atome. L'électron éjecté, appelé photoélectron, possède une énergie cinétique $E_c = E - E_0$ (pour un photon incident d'énergie E et une énergie de seuil E_0) qui reste faible dans la région du post-seuil, et est principalement soumis à de la diffusion multiple par les atomes voisins. En raison des phénomènes physiques qui lui sont associés, la région XANES est sensible à l'état d'oxydation de l'atome excité ainsi qu'à la nature et la géométrie du site autour de cet atome (site tétraédrique ou octaédrique par exemple).

Dans la zone EXAFS du spectre, le photoélectron est doté d'une énergie cinétique plus importante que dans la région du seuil. Ce photoélectron peut être associé à une onde électronique sphérique de vecteur d'onde k et qui se propage à partir de l'atome absorbeur. En l'absence de voisins (atome isolé), le coefficient d'absorption décroît de manière monotone après le seuil. Dans un solide en revanche, l'onde associée au photoélectron peut être rétrodiffusée par les atomes voisins et les interférences entre l'onde émise et les ondes rétrodiffusées sont à

l'origine des oscillations de la région EXAFS. La zone EXAFS sert à déterminer les distances interatomiques ainsi que la nature et le nombre des atomes voisins de l'atome absorbeur.

Le signal EXAFS peut être défini comme la fonction $\chi(E)$ telle que :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \approx \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$$

où $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption mesuré, $\mu_0(E)$ est une fonction calculée représentant l'absorption d'un atome isolé, et $\Delta\mu_0(E)$ est le saut d'absorption mesuré (généralement, une approximation est faite en prenant cette valeur pour le seuil d'énergie E_0 quelque soit l'énergie E).

Il est par ailleurs courant de convertir l'énergie des rayons X en k, vecteur d'onde du photoélectron :

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

où E_0 est l'énergie du seuil d'absorption et m la masse d'un électron.

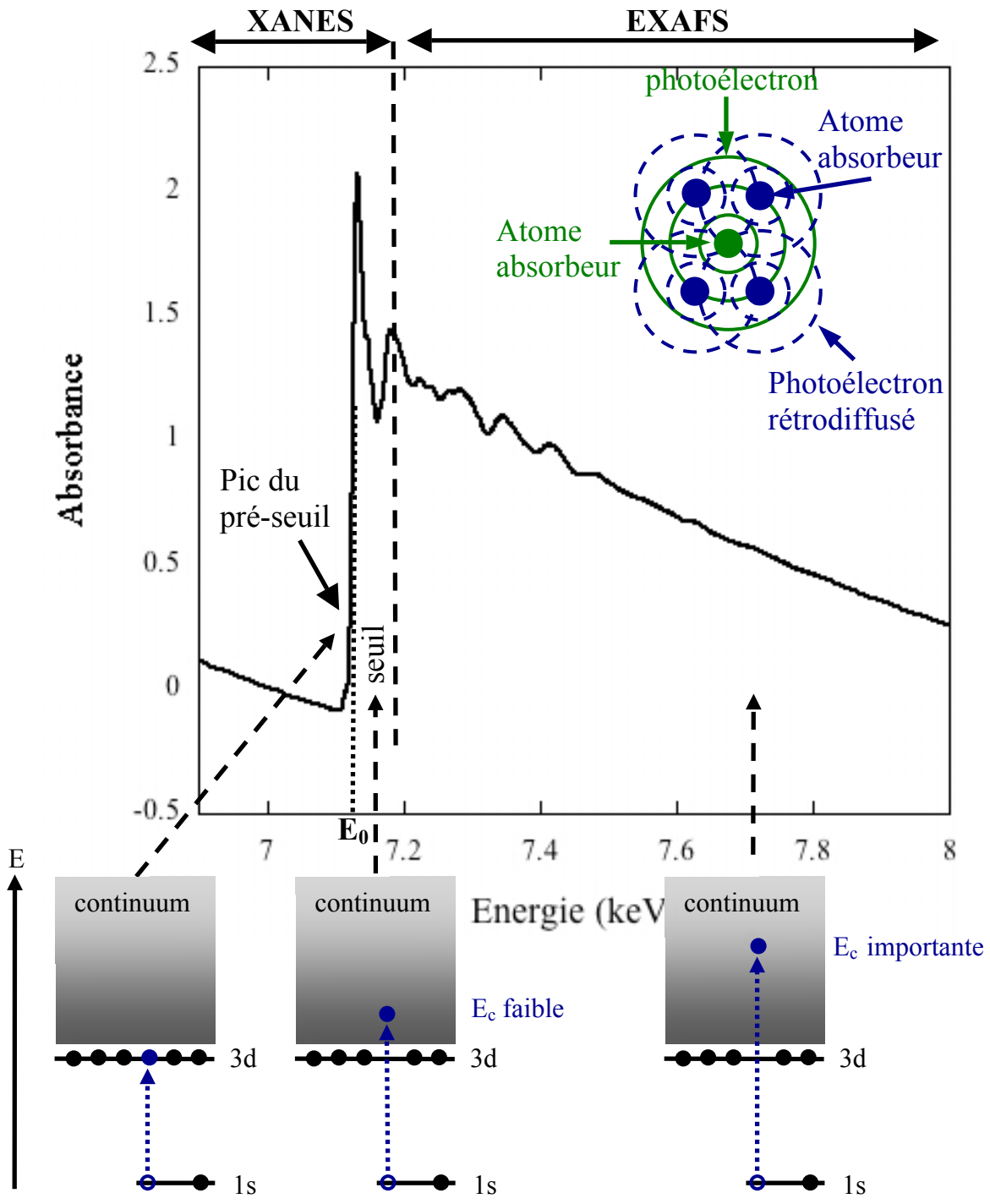


Figure II-9 : Spectre d'absorption des rayons X au seuil K du fer d'un échantillon d'hématite.

Une des façons de modéliser le signal EXAFS total est de le décomposer en une somme de signaux EXAFS partiels représentant chacun la contribution d'une couche (ensemble d'atomes *j* de même nature et à la même distance de l'atome absorbeur *i*). Cela peut être traduit par la formule de l'EXAFS :

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_i(k) f_j(k) e^{-2R_j/\lambda_j(k)} e^{-2k^2\sigma_j^2}}{kR_j^2} \sin(2kR_j + \delta_{ij}(k))$$

Les différents termes de la formule de l'EXAFS peuvent être regroupés en :

- *Paramètres structuraux*

  - R_j représente la distance entre l'atome absorbeur *i* et l'atome voisin *j*
  - N_j est le nombre d'atomes j situés à une distance R_j de l'atome central
  - σ_j^2, paramètre de Debye-Waller, permet de rendre compte d'un désordre d'ordre thermique et/ou structural

- *Paramètres liés à la nature des atomes mis en jeu*

  - $f_j(k)$ est l'amplitude de rétrodiffusion d'un atome *j*
  - $\delta_{ij}(k)$ est le déphasage total produit par la rétrodiffusion du photoélectron par un atome *j*

- *Paramètres rendant compte de l'atténuation du signal EXAFS suite à diverses interactions de nature physique*

  - $e^{-2R_j/\lambda_j(k)}$ décrit l'amortissement de l'onde due à la diffusion inélastique du photoélectron. $\lambda_j(k)$ représente le libre parcours moyen inélastique du photoélectron.
  - $S_i(k)$ rendant compte de l'absorption des photons incidents par des processus multiélectroniques. Ils contribuent au saut d'absorption mais non au signal EXAFS, et diminuent l'amplitude des oscillations en raison de la normalisation de χ par le saut de μ_0. Cette valeur est habituellement considérée comme constante.

Une transformée de Fourier du signal EXAFS total permet de faire apparaître les distances interatomiques contribuant au signal (avec un décalage induit par le terme de déphasage $\delta_{ij}(k)$). La nature de l'atome rétrodiffuseur est principalement donnée par le paramètre d'amplitude de rétrodiffusion de l'atome *j*, $f_j(k)$. Ce facteur d'intensité varie avec *k* de manière différente selon la nature de l'atome (il décroît ainsi en général rapidement avec *k* pour les atomes légers tels que l'oxygène). Une transformée de Fourier inverse d'un pic de la transformée de Fourier permet alors d'avoir une idée sur la nature du ou des atomes responsables du pic.

II.4.c.ii Préparation des échantillons

Les échantillons des résidus miniers de Gunnar et les références ont été finement broyés en poudre et mélangés à de la cellulose si nécessaire pour avoir un saut de seuil $\Delta\mu_0(E_0)$ le plus proche de 1, tout en ayant une absorption $\mu(E)$ après le seuil inférieur à 2,5. La valeur désirée pour le saut de seuil vient de la nécessité d'un bon rapport signal sur bruit pour les hautes valeurs de k. La valeur le de limite de l'absorption après seuil a elle pour but d'éviter de se trouver dans le domaine non-linéaire du détecteur, ce qui peut avoir une influence sur la forme du XANES et fausser le nombre de voisins en EXAFS (Manceau et al., 2002).

Les échantillons dilués avec de la cellulose ont été pressés sous la forme de pastille tandis que les échantillons purs ont été versés directement dans un porte-échantillon.

II.4.c.iii Acquisition des spectres

Les spectres ont été acquis en transmission ou en fluorescence. Dans le cas d'une mesure en transmission, le coefficient d'absorption $\mu(E)$ peut être déduit de l'intensité incidente I_0 et l'intensité transmise I par un échantillon d'épaisseur x selon la loi de Beer-Lambert : $I = I_0 e^{-\mu(E)x}$. Dans le cas d'une mesure en fluorescence, le coefficient d'absorption $\mu(E)$ est proportionnel au rapport de l'intensité de fluorescence I_f par l'intensité incidente I_0 : $\mu(E) \alpha \frac{I_f}{I_0}$.

Les spectres au seuil K du fer (7 112 eV) ont été enregistrés en transmission à 10 K (à l'aide d'un cryostat à l'He liquide) sur la ligne SAMBA (Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette) avec un monochromateur Si (220).

Les spectres au seuil L_{III} de l'uranium (17 166 eV) ont été enregistrés en transmission ou en fluorescence:

- Sur la ligne MARS (synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette) à température ambiante, avec un monochromateur Si (220) et un détecteur Ge 13 éléments
- Sur la ligne HXMA (Canadian Light Source, CLS, Saskatoon, Canada) à 77 K (à l'aide d'un cryostat à l'He liquide), avec un monochromateur Si (220) et un détecteur Ge 32 éléments

- Sur la ligne 11-2 (Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, SSRL, Menlo Park, Etas-Unis) à 77 K (à l'aide d'un cryostat à l'azote liquide), avec un monochromateur Si (220) et un détecteur Ge 30 éléments

II.4.c.iv Traitement des spectres

Les spectres ont tout d'abord été calibrés à l'aide de différentes feuilles métalliques (fer dans le cas du seuil K du fer, yttrium ou zirconium dans le cas du seuil L_{III} de l'uranium). Pour la calibration, les seuils K du fer, de l'yttrium et du zirconium ont été respectivement été fixés à 7 112 eV, 17 038 eV et 17 198 eV. Pour avoir un bon rapport signal sur bruit, il a été nécessaire de faire plusieurs acquisitions (scans) pour un même spectre. Les différents scans ont été sommés à l'aide du logiciel Athena (Ravel et Newville, 2005), après que les intensités mesurées (de transmission ou de fluorescence) ont été converties en coefficient d'absorption $\mu(E)$. Ce logiciel a ensuite été utilisé pour retirer toute contribution au signal due à l'instrumentation et à l'absorption d'autres seuils : pour cela, une ligne de base utilisant une fonction polynômiale d'ordre 3 a été soustraite (Figure II-10). Le saut de seuil a ensuite été normalisé à 1 afin de pouvoir comparer des spectres obtenus dans des conditions variables (préparation des échantillons, épaisseur de l'échantillon, concentration de l'absorbeur, conditions de détection et d'amplification…) (Figure II-10).

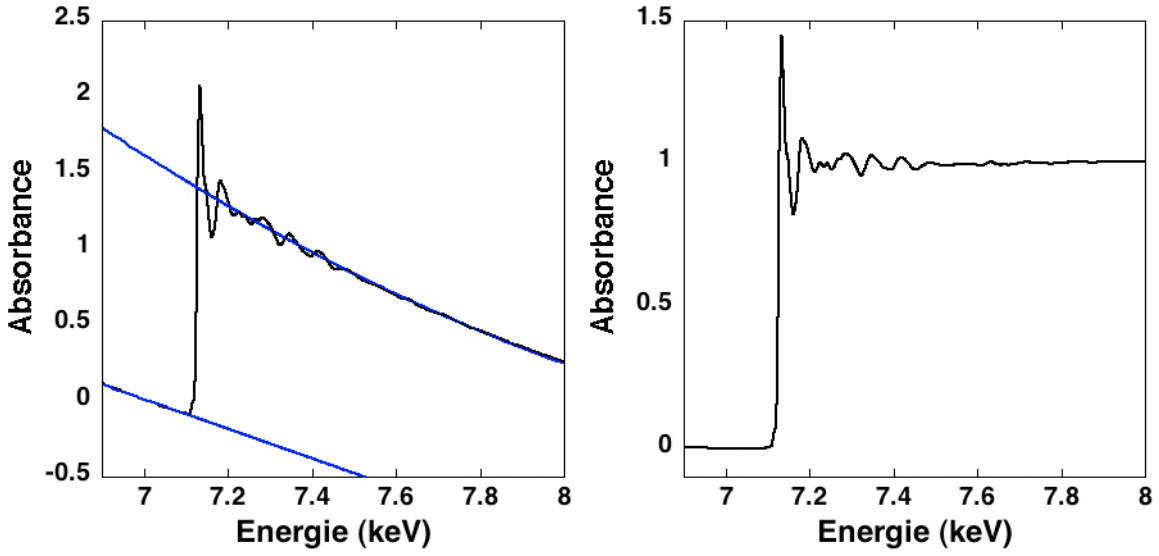


Figure II-10 : Utilisation du programme Athena pour la soustraction d'une ligne de base utilisant un polynôme d'ordre 3 et la normalisation (Ravel et Newville, 2005) – sur le graphique de gauche, les fonctions utilisées pour retirer la contribution de la diffusion des rayons X et pour normaliser le spectre; sur le graphique de droite, le spectre normalisé.

L'extraction du signal EXAFS a été réalisée à l'aide du programme Athena (Ravel et Newville, 2005) pour l'uranium et XafsX (Winterer, 1997) pour le fer.

II.4.c.iv.1 Extraction des signaux EXAFS de l'uranium à l'aide du logiciel Athena

La position du seuil E_0 a été arbitrairement fixée à 17 185 eV pour l'uranium. Cela permet au programme de convertir l'énergie E en vecteur d'onde k. Il faut ensuite soustraire une ligne de base modélisant l'absorption d'un atome isolé $\mu_0(E)$. Le logiciel Athena (Ravel et Newville, 2005) utilise l'algorithme Autobk pour calculer cette ligne de base. Une description détaillée de cet algorithme est donnée par Newville et al., 1993. La ligne de base, une fonction spline, est calculée en minimisant les composantes basse fréquence de la transformée de Fourier du signal EXAFS. Le paramètre R_{bkg} correspond à la fréquence de coupure en-dessous de laquelle la minimisation est effectuée. Pour l'extraction des données au seuil L_{III} de l'uranium, le paramètre R_{bkg} a été fixé à 0.75.

II.4.c.iv.2 Extraction des signaux EXAFS du fer à l'aide du logiciel XafsX

La position du seuil E_0 a été arbitrairement fixée à 7 122 eV pour le fer. Cela permet au programme de convertir l'énergie E en vecteur d'onde k. Il faut ensuite soustraire une ligne de base modélisant l'absorption d'un atome isolé $\mu_0(E)$. Cela est effectué à l'aide d'une fonction spline définie par plusieurs nœuds dont les positions ainsi que les dérivées aux premier et dernier nœuds sont des variables ajustées par le programme. Le nombre de nœuds a été laissé à la valeur donnée par le programme (fonction de l'étendue du domaine en k). La position des deux premiers nœuds ainsi que la dérivée au premier nœud ont toutes été fixées à 0. Le signal EXAFS extrait a par ailleurs été multiplié par un facteur k^3, afin que l'intensité des oscillations à hautes valeurs de k soit plus importante. Un exemple de calcul de la ligne de base est donné Figure II-11.a. Les signaux EXAFS extraits ont finalement été lissés par linéarisation afin d'avoir un pas en k constant (Figure II-11.b).

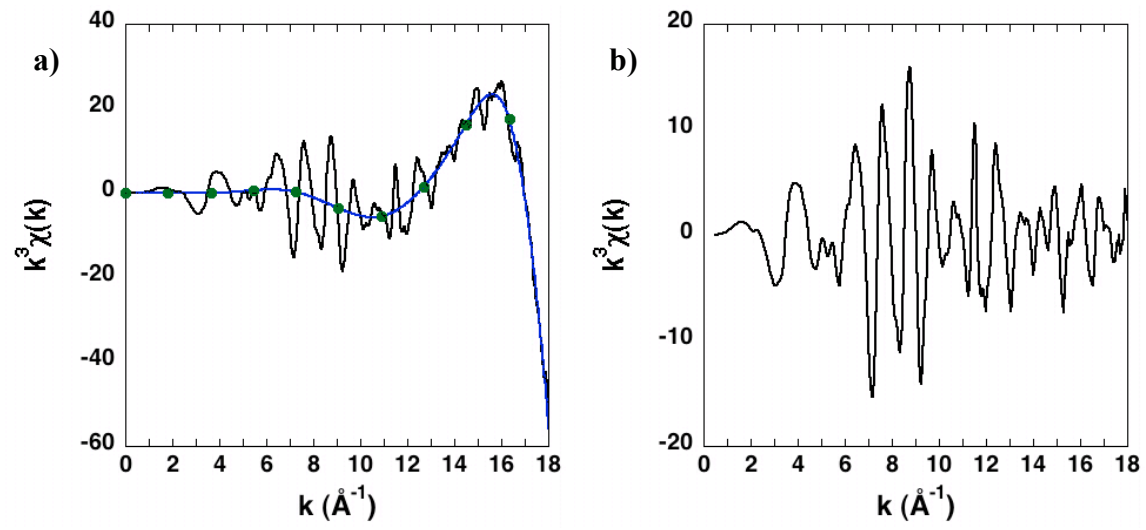


Figure II-11 : Extraction de la ligne de base modélisant l'absorption d'un atome isolé $\mu_0(E)$. a) Ligne de base de type spline, pondérée par k^3. b) Signal EXAFS final.

II.4.c.i Modélisation des spectres

II.4.c.i.1 Fit par combinaison linéaires de spectres de références

Les spectres EXAFS des échantillons naturels, après extraction, ont été simulés par combinaison linéaire de plusieurs références à l'aide du programme Linfit. La procédure de fit de ce programme est basé sur la méthode des moindre carrés et utilise un algorithme de minimisation de Levenberg−Marquardt. La qualité du fit a été estimée à l'aide du facteur $R = \sum(k^3\chi(k)_{exp} - k^3\chi(k)_{calc})^2/\sum(k^3\chi(k)_{exp})^2$, qui a aussi été utilisé pour savoir si l'ajout de référence(s) améliorait ou non la qualité de la modélisation.

II.4.c.i.2 Fit couche par couche

La méthode du fit couche par couche a été utilisée pour analyser certains spectres au seuil L_{III} de l'uranium. Le signal EXAFS a été préalablement multiplié par k^3 afin d'augmenter l'intensité des oscillations ayant lieu à de grandes valeurs de k. Les fits ont été effectués dans l'espace des k avec un formalisme d'onde plane pour décrire la partie rétrodiffusée de la fonction d'onde du photoélectron émis (Teo, 1986), à l'aide d'un algorithme de minimisation de Levenberg–Marquardt. Les fonctions de phase et d'amplitude de rétrodiffusion du photoélectron ont été calculées *ab-initio*, à l'aide d'un formalisme d'ondes courbes avec le programme FEFF 8

(Ankudinov et al., 1998). La qualité du fit a été estimée à l'aide d'un facteur χ^2 réduit pour les transformées de Fourier, pondéré par le terme :

$$\frac{N_{ind}}{(N_{ind} - p) \times n}$$

où $N_{ind} = (2\Delta k\Delta R)/\pi)$ (nombre de paramètres indépendants), p le nombre de paramètres fittés, n le nombre de points du spectre.

Une description détaillée de la stratégie de fit est donnée dans les Supporting Information de l'article « Uranium association to iron-bearing species in mill tailings from Gunnar, Canada » (partie V.4.).

II.5. Mesure de la surface spécifique par méthode B.E.T

II.5.a.i Principe

Un bon indicateur de la capacité d'un solide à fixer sur sa surface des molécules d'un fluide (processus d'adsorption) est sa surface spécifique (surface par unité de masse). Cette dernière est couramment mesurée par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller), qui permet de décrire des isothermes d'adsorption multicouches (Brunauer et al., 1938). Cette méthode consiste à mesurer, à température constante (en général 77 K), la quantité d'un gaz (en général l'azote) adsorbée à la surface d'un solide, V, en fonction de la pression relative du gaz en équilibre avec les molécules adsorbées, P/P_0, avec P_0 pression de vapeur saturante du gaz adsorbé.

L'équation BET permettant de modéliser l'adsorption du gaz à la surface du solide est la suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c}\frac{P}{P_0}$$

où P et P_0 sont les pressions , respectivement à l'équilibre et de vapeur saturante, du gaz adsorbé, V est la quantité de gaz adsorbé, c une constante caractéristique du système étudié et V_m la quantité de gaz nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une monocouche.

L'équation BET permet de déterminer V_m, volume de la monocouche du gaz adsorbé sur la surface du solide étudié. La surface spécifique du solide, a_s, est alors calculée à partir de ce volume :

$$a_s = \frac{V_m}{mV_M} N\sigma$$

où V_m est le volume de la monocouche, V_M est le volume molaire d'un gaz parfaits dans les conditions normales de température et de pression (22 414 cm^3 mol^{-1}), m est la masse de solide, N est le nombre d'Avogadro (6,02 10^{23} mol^{-1}) et σ est la section efficace de la molécule adsorbée (surface moyenne qu'une molécule adsorbée occupe à la surface du solide).

Dans le cas de l'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide (77 K) : $\sigma = 0,162\ nm^2$.

II.5.a.ii Conditions expérimentales

Les mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées à l'IMPMC sur un appareil BELSORP-miniII. L'échantillon (1 g introduit dans une ampoule en pyrex) a d'abord été dégazé (pré-traitement) durant environ 15 h à température ambiante. L'ampoule a ensuite été placée dans un thermostat rempli d'azote liquide (77 K). Le volume mort (volume de l'ampoule de mesure non occupé par l'échantillon) a été mesuré à l'aide d'hélium, gaz ne s'adsorbant pas à la surface de l'échantillon à 77 K. L'isotherme d'adsorption a été établie en introduisant successivement des quantités connues d'azote Alphagaz 1 (pureté ≥ 99,999%) dans l'ampoule. Après chaque ajout, une certaine quantité d'azote s'adsorbe jusqu'à l'atteinte d'un équilibre entre le gaz et la phase adsorbée. La quantité d'azote adsorbée est alors calculée par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restante en phase gazeuse. Les mesures sont effectuées jusqu'à une pression partielle P/P_0 égale à 0,99. L'adsorption est enfin suivie de la désorption en enlevant par étapes du gaz au système analysé jusqu'à une pression partielle P/P_0 égale à 0,1.

II.5.b. Cartographie de l'uranium et d'autres radioéléments

Les propriétés radioactives de l'uranium et d'autres radioéléments ont été exploitées afin de localiser ces éléments dans plusieurs lames minces des résidus miniers de Gunnar.

II.5.c. Cartographie des radioéléments par autoradiographie

II.5.c.i Principe

L'autoradiographie est une méthode permettant de localiser des espèces radioactives en plaçant la surface de l'échantillon en contact avec un film sensible aux rayonnements émis par les radioéléments (α, β et γ). Le film utilisé au cours de cette thèse est un film dentaire sensible aux radiations ionisantes et placé dans une enveloppe plastique de quelques dizaines de mm d'épaisseur. Les radiations ionisantes provenant de l'échantillon traversant cette fine enveloppe plastique vont interagir avec la pellicule radiographique et des zones sombres apparaissent aux endroits d'interaction après développement du film. Le degré d'assombrissement dépend principalement de la concentration locale en substances radioactives mais aussi de l'énergie et du type de radiation (Kerkápoly et al., 2005). En raison de la fine enveloppe plastique autour de la pellicule, les particules alpha sont arrêtées avant d'atteindre le film et seuls les radiations β et γ sont détectées.

II.5.c.ii Conditions expérimentales

Les expériences d'autoradiographies ont été réalisées en mettant en contact des lames minces avec des films dentaires auto-développants SD-SpeedX (3x4 cm) durant trois mois (en raison de la faible concentration en radioéléments des résidus miniers). Les films ont ensuite été développés à l'aide de la solution fournie dans le système auto-développant.

II.5.d. Cartographie de l'uranium par traces de fission induite

II.5.d.i Principe

La cartographie de l'uranium par traces de fission induite permet d'étudier sélectivement la répartition de ce radioélément dans un échantillon. Le principe de la méthode repose sur le fait que l'isotope 235 de l'uranium, lorsqu'il est exposé à un flux de neutrons thermiques, fissionne

en émettant deux particules chargées, ce processus étant doté d'une très grande section efficace. Si l'on met en contact un matériau isolant (tel qu'un plastique) avec un échantillon contenant de l'uranium et bombardé par des neutrons thermiques, les particules chargées créées traversent le solide isolant en laissant le long de leur trajectoire des traces latentes de quelques angströms de diamètre. Ces traces peuvent ensuite être révélées par une attaque chimique appropriée, sous forme de traces de fission observables au microscope optique (Price and Walker, 1963; Kleeman and Lovering, 1967). Ce mode de cartographie est à la fois très sensible et précis, chaque trace de fission apparaissant au voisinage direct de la réaction de fission (de quelques angströms à quelques microns).

II.5.d.ii Conditions expérimentales

Les cartographies de l'uranium par traces de fission induite ont été réalisées en collaboration avec Madeleine Sélo (Laboratoire de Minéralogie et Cosmochimie du Museum, CNRS-Museum National d'Histoire Naturelle). Plusieurs lames minces d'échantillon de Gunnar montées sur des lames de silice pure (qualité suprasil) et recouvertes d'un détecteur plastique (kapton) ont été exposées à un flux de neutrons thermiques sur le réacteur Orphée, CEA-Saclay. L'intérêt d'utiliser le kapton réside dans sa faible concentration en uranium (10^{-12} ppb), sa bonne tenue à des flux de neutrons thermiques élevés et la stabilité thermique des traces latentes (Sélo, 1983). Les traces dans le kapton ont ensuite été révélées grâce à de l'hypochlorite de sodium, avant d'être observées au microscope optique.

III. DECOUVERTE DE NANO-VORLANITE A NOPAL I (SIERRA PENA BLANCA, MEXIQUE)

Peu d'études font état de la présence d'uranates dans l'environnement, faisant de ces derniers des acteurs généralement considérés comme mineurs dans le transport et le piégeage de l'uranium.

La vorlanite, un uranate de calcium $CaUO_4$, a récemment été découverte dans la caldeira Upper Chegem située dans le Caucase du nord, en Russie (Galuskin et al., 2011). Ces cristaux de vorlanite, bien que de structure cubique (Figure III-1), présentent une morphologique rhomboédrique dans la caldeira Upper Chegem.

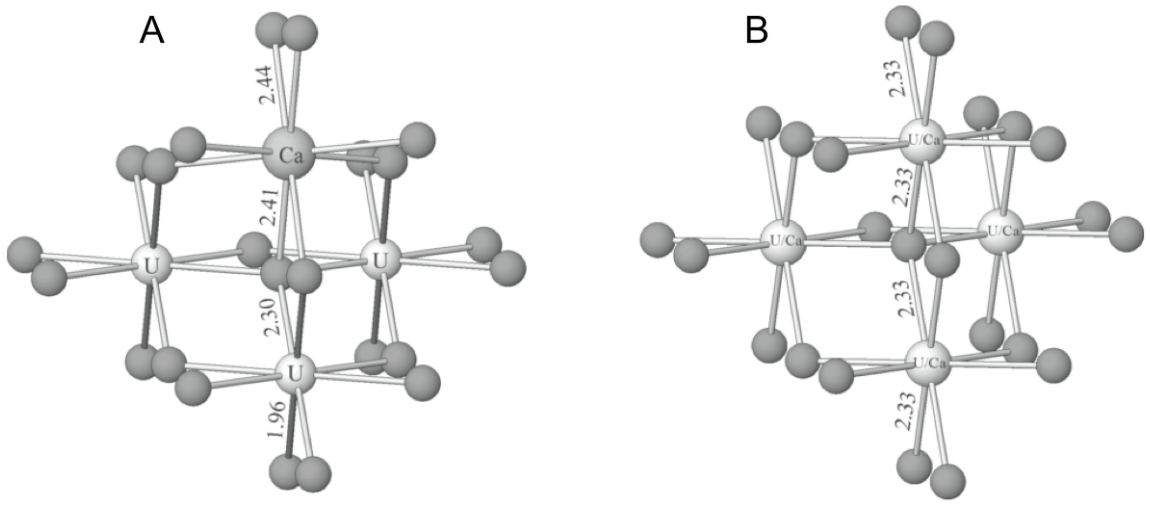


Figure III-1 : (A) Diagramme illustrant la coordination « cubique déformée » de U^{6+} dans l'uranate de calcium rhomboédrique synthétique $CaUO_4$. (B) Diagramme illustrant la coordination cubique de U^{6+} dans la vorlanite (uranate de calcium cubique $CaUO_4$). (Galuskin et al., 2011).

Afin d'expliquer un tel désaccord entre structure et morphologie, un polymorphe haute température rhomboédrique de $CaUO_4$, la « protovorlanite », a été proposé comme phase à

l'origine des cristaux de vorlanite (Galuskin et al., 2011, 2012). L'irradiation par des particules α issus des chaines de désintégration de l'uranium et du thorium aurait entraîné la transformation de la « protovorlanite » en son polymorphe cubique supposé métastable, la vorlanite (Galuskin et al., 2011, 2012).

Ce chapitre présente l'étude de nanoparticules de vorlanite découvertes dans des opales du gisement d'uranium de Nopal I (Sierra Peña Blanca, Mexique). Pour la première fois, la vorlanite a été observée sous la forme de nanoparticules de morphologie cubique en accord avec leur structure. Les implications sur les conditions de formation et le rôle des uranates dans la migration de l'uranium dans l'environnement seront aussi discutés dans cette partie.

III.1. La place des uranates parmi les minéraux d'uranium

Les minéraux d'uranium, environ 200 connus à ce jour, présentent une très grande diversité, tant au niveau de leur composition chimique que de leur structure (Burns, 1999 et 2005; http://rruff.info/ima/). En particulier, il existe une grande variété de silicates, qui se distinguent notamment par les degrés de polymérisation des polyèdres. Une telle diversité s'explique par les différentes conditions sous lesquelles ces minéraux se sont formés et les minéraux d'uranium constituent ainsi d'excellents indicateurs géochimiques sur l'évolution de leur milieu de formation (Finch et Murakami, 1999; Hazen et al., 2009). L'uranium dans ces minéraux est le plus souvent à l'état réduit U(IV) ou oxydé U(VI), la présence d'uranium sous forme de mélanges U(IV)-U(VI) ou à l'état d'oxydation intermédiaire U(V) étant beaucoup plus rare (Burns, 1999; Burns et Finch, 1999). La pechblende (UO_{2+x}), variété concrétionnée de l'uraninite, est, en terme d'abondance, le principal minéral d'uranium sur Terre. Parmi les autres minéraux d'U(IV), on peut citer la coffinite, $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$, et la brannerite, $(U,Ca,Y,Ce)(Ti,Fe)_2O_6$. Les minéraux d'U(VI) présentent quant à eux une diversité beaucoup plus importante que ceux d'U(IV).

Les minéraux d'U(VI) sont très majoritairement constitués des minéraux d'uranyle (UO_2^{2+}), peu de minéraux uranates (U^{6+}) ayant été trouvés dans la nature (Finch et Murakami, 1999). La clarkeite, $Na[(UO_2)O(OH)$, est ainsi le seul uranate naturel de haute température connu jusqu'à présent (Finch et Ewing, 1997). La rareté des uranates naturels contraste avec la grande variété des uranates obtenus par synthèse, que ce soit par réaction en sel fondu ou à l'état solide à haute température (T> 500°C) (Griffiths et Volkovich, 2009) ou par précipitation en milieu

aqueux, à basse (25°C) ou haute température (T>250°C) (Wamser et al., 1952; Cordfunke et Loopstra, 1971). Des études ont par ailleurs montré que l'uranium pouvait être incorporé sous forme d'uranate dans des minéraux tels que l'hématite, la calcite ou l'apatite (Duff et al., 2002; Rakovan et al., 2002; Kelly et al., 2009). La découverte de colloïdes d'uranate de césium dans des eaux souterraines près d'un ancien site d'essais nucléaires au Nevada (Utsonomiya et al., 2009) mettent en outre en évidence le possible rôle des uranates dans le transport de l'uranium.

III.2. Contexte géologique : les opales du gisement d'uranium de Nopal I (Sierra Peña Blanca, Mexique)

III.2.a. Le contexte géologique

Le gisement d'uranium de Nopal I, situé dans la Sierra Peña Blanca, au Mexique (Figure III-2), est un analogue naturel de sites de stockage de déchets radioactifs à haute activité dans du tuf volcanique, tels que le site récemment écarté de Yucca Mountain (Nevada, Etats-Unis) (Ildefonse et al., 1990; Pearcy et al., 1994; Calas et al., 2008; Ewing and von Hippel, 2009). Un analogue naturel est un site présentant des caractéristiques similaires aux niveaux géologique, climatologique, hydrologique et chimique, à un site potentiel de stockage (Calas et al., 2008; Goldstein et al., 2010). Le site de Nopal I est situé dans une région semi-aride, fait partie d'une région de tufs volcaniques couvrant des roches carbonatées, dans un environnement oxydant dans une zone non saturée et l'altération de l'uraninite primaire de Nopal I en minéraux secndaires uranyles peut être semblable au devenir à long terme du combustible nucléaire usé dans un site de stockage géologique aux propriétés similaires.

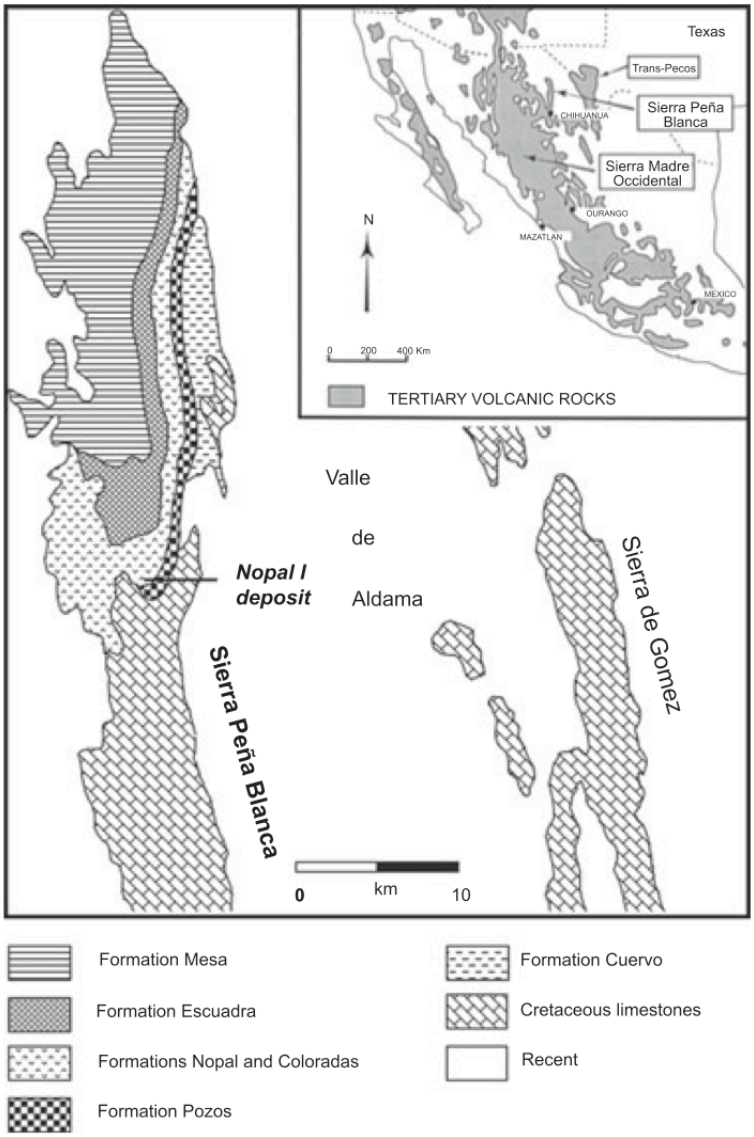


Figure III-2 Localisation et contexte géologique du gisement d'uranium de Nopal I (Sierra Peña Blanca, Mexique), (Calas et al., 2008).

Ce gisement a fait l'objet de nombreuses études depuis la fin des années 70 (Calas, 1977; Fayek et al., 2006; Calas et al., 2008; Angiboust et al., 2012). La Sierra Peña Blanca est composé de tufs rhyolithiques (35-44 Ma, Alba et Chavez, 1974) recouvrant les conglomérats de Pozos (53 Ma) et des calcaires du Crétacé (Calas, 1977; Goodell, 1981). Les formations hôtes de la minéralisation d'uranium sont les tufs supérieurs ignimbritiques formés de coulées de cendres (formation Nopal) et les tufs inférieurs lithiques faiblement soudé et formés de coulées de cendres (formation de Coloradas).

Le gisement d'uranium est strictement localisé dans une cheminée bréchique (Figure III-3), de 50 mx25 m de large et de 115 m de profondeur (Angiboust et al., 2012), qui s'est probablement formée par la circulation de fluides hydrothermaux à travers le système de fractures présent à Nopal I (Fayek, 2006).

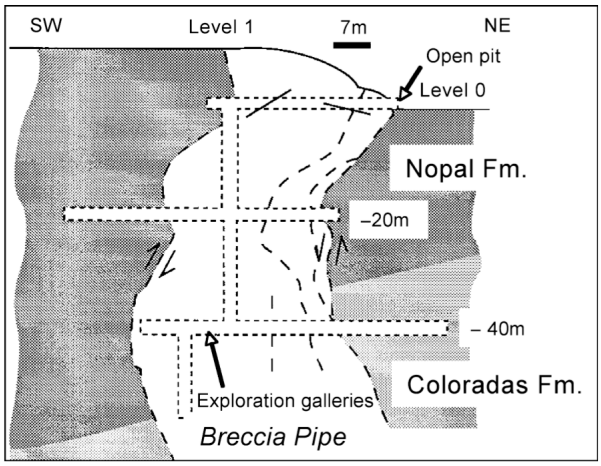


Figure III-3 : Coupe verticale de la cheminée béchique du gisement de Nopal I (Calas et al., 2008)

Le minéral primaire d'uranium est la pechblende, associée à de la pyrite et des minéraux secondaires d'uranyle (Calas, 1977; Aniel and Leroy, 1985). Cette minéralisation d'U(IV) consiste en des noyaux denses massifs et noirs entourés par des anneaux d'altération oxydante de soddyite, $[(UO_2)_2(SiO_4)(H_2O)_2]$, uranophane α, $Ca[(UO_2)(SiO_3OH)]_2(H_2O)_5$, ainsi que de quantités minoritaires d'oxydes d'uranyle hydratés de la famille de la becquerelite ($Ca[(UO_2)_3O_2(OH)_3]_2(H_2O)_8$). Les minéraux secondaires d'uranyle présents dans les fractures sont principalement des silicates d'uranyle postérieurs à la kaolinite. Les silicates d'uranyle sodiques tels que la weeksite, $(K_xNa_{1-x})_2[(UO_2)_2(Si_5O_{13})](H_2O)_3$, et la boldwoodite, (K, Na) $[(UO_2)(SiO_3OH)]_2(H_2O)_{1.5}$, et dans une moindre mesure la carnotite, $K_2[(UO_2)_2(V_2O_8)](H_2O)_3$, sont situés au centre de la cheminée, tandis que l'uranophane α, $Ca[(UO_2)(SiO_3OH)]_2(H_2O)_5$, est plutôt présent en périphérie. Tous ces minéraux secondaires d'uranyle peuvent être recouverts par de l'uranophane β plus tardif, pouvant à leur tour être recouverts par de l'opale (Ildefonse et al., 1990; Cesbron et al., 1993). Un récapitulatif de la séquence paragénétique des minéraux du gisement est fourni en Figure III-4 et une description plus détaillée de la location et paragénèse des minéraux de Nopal I est donnée par Pearcy et al. (1994), Fayek (2006), Calas et al. (2008) et Angiboust et al. (2012).

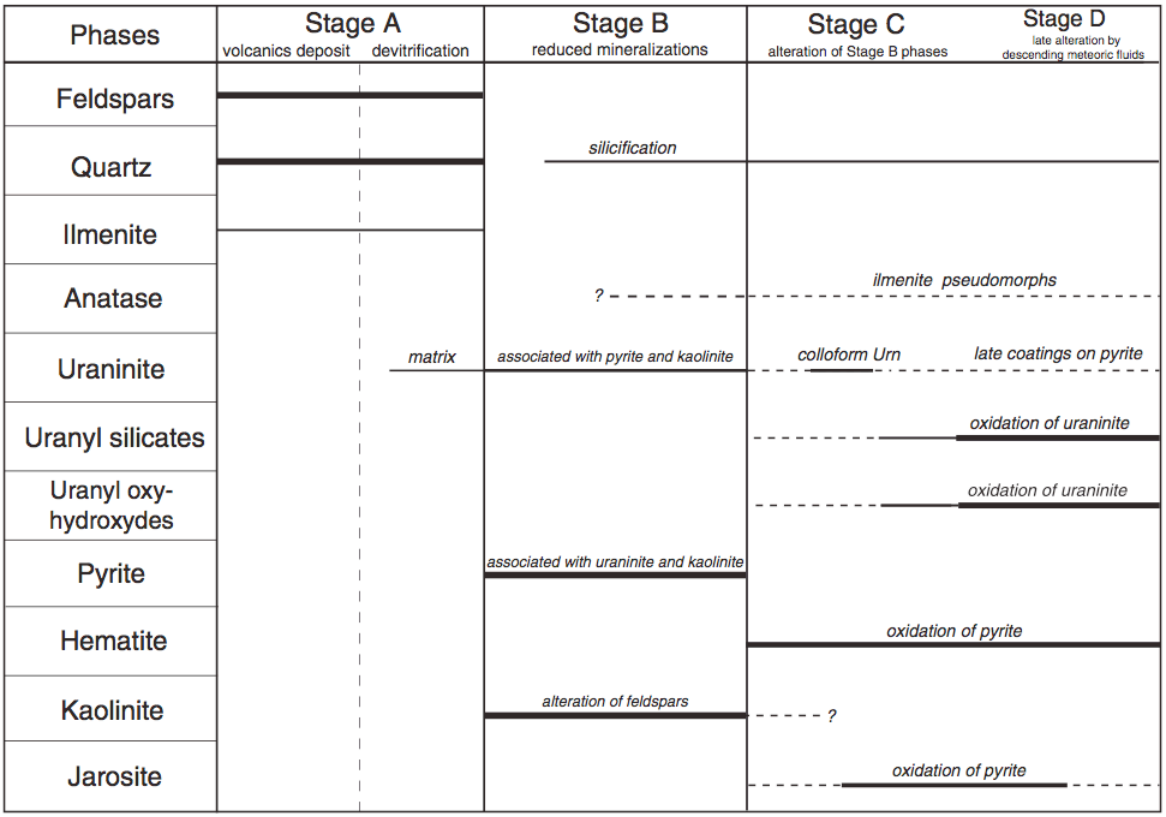


Figure III-4 : Séquence paragénétique des minéralisations de Nopal I (Angiboust et al., 2012) – l'épaisseur des barres rend compte de l'abondance relative des minéraux.

III.2.b. Les opales à Nopal I : description et conditions de formation

De nombreux épisodes de migrations de l'uranium ont eu lieu à Nopal I depuis environ 45 millions d'années, étudiées notamment par le « dosimètre des rayonnements naturels » qu'a constitué la kaolinite présente dans le système (Muller et al., 1990, 1992; Allard et Muller, 1998, Allard et al., 2012). Au cours d'un épisode tardif daté à 54 milliers d'années (Pearcy et al., 1994), l'uranium a été piégé par des opales remplissant des fractures, pores et cavités de subsurface (Cesbron et al., 1993; Calas et al., 2008; Schindler et al., 2010).

Comme la plupart des autres opales, elles se sont probablement formées par maturation d'un gel de silice, après précipitation de celui-ci dans des solutions saturées en silice, la précipitation de l'opale étant favorisée cinétiquement par rapport à celle du quartz (Iler, 1975; Ludwig et al., 1980; Zielinski, 1982).

Rondeau et al. (2004) ont récemment classé les opales en fonction de leur température de formation, évaluée à partir de mesures isotopiques en oxygène. Cette classification a permis de distinguer deux groupes :

- les opales de basse température correspondant aux opales de type A (amorphe) pouvant se trouver dans des contextes sédimentaires (Australie et Brésil) ou volcaniques (Honduras, Slovaquie). Ces opales ont un $\delta^{18}O$ de l'ordre de 31‰, indiquant une température maximum de formation de 45°C.
- les opales de haute température correspondant aux opales de types C (cristobalite) et CT (cristobalite-tridymite) se trouvant plutôt en milieu volcanique (Mexique, Ethiopie). Ces opales ont un $\delta^{18}O$ plus faible d'environ 13‰, indiquant une température maximum de formation égale à 190°C environ.

Les opales de Nopal I appartiennent au groupe des opales de basse température, d'après leur structure de type A (Schindler et al., 2010) et un $\delta^{18}O$ d'environ 26‰ correspondant à une température de formation de 29°C, en considérant un $\delta^{18}O$ de l'eau météoritique égal à -8‰ (Calas et al., 2008; Schindler et al., 2010). A Nopal I, les opales, de couleur verte ou jaune, peuvent recouvrir de la kaolinite, de l'hématite et des minéraux d'uranyle (Cesbron et al., 1993; Calas et al., 2008; Schindler et al., 2010). L'opale étudiée dans cette partie provient de la zone d'opales jaunes proches de la partie intérieure de la cheminée bréchique (Figure III-5). Des photos détaillées de l'opale étudiée recouvrant des silicates d'uranyles, eux-mêmes recouvrant du tuf rhyolithique, sont données Figure III-6.

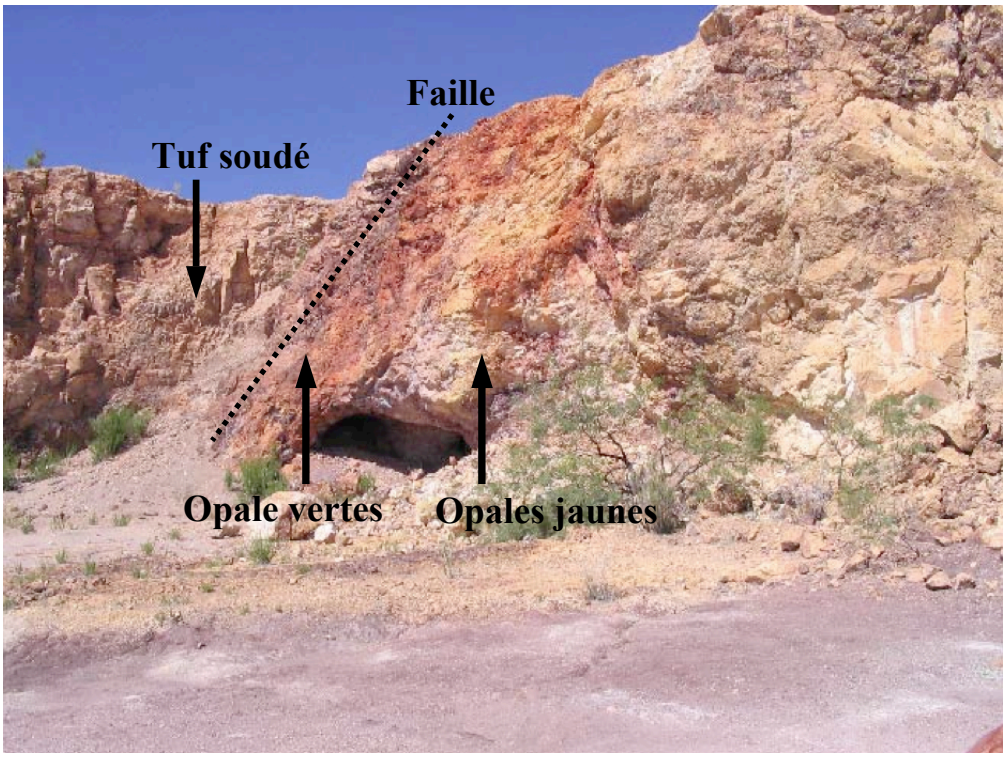


Figure III-5 : Photo de la cheminée bréchique du gisement de Nopal I indiquant les différentes zones d'où proviennent les opales étudiées (modifié d'après Schindler et al., 2010).

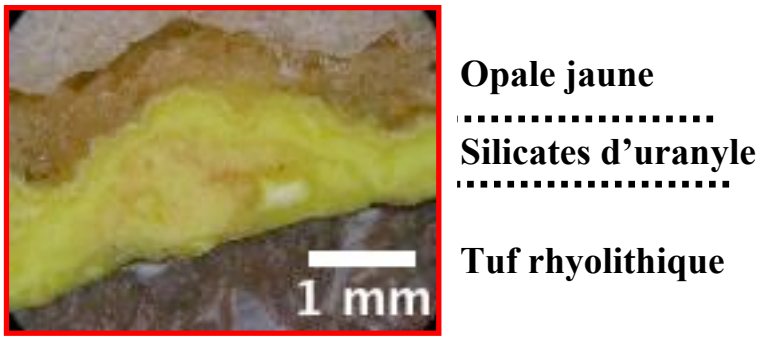


Figure III-6 : Photos de l'opale jaune étudiée dans cette partie.

Schindler et al. (2010) ont montré que certaines zones des opales étaient enrichies en Ca and U avec un rapport Ca/U environ égal à 1. Ces auteurs ont aussi observé des microparticules d'uraninite et de weeksite dans les opales, particules détritiques qui ont probablement été piégées par l'opale durant le durcissement du gel de silice.

A l'issue de ces premiers travaux, on ne connaît pas la forme de l'uranium associé aux opales. Cette étape est indispensable pour reconstituer le fonctionnement du système géochimique et aider à prédire la mobilité de l'uranium en contexte environnemental.

III.3. Résultats : article accepté dans *American Mineralogist*

Les résultats de cette partie sont présentés sous la forme d'un article accepté par *American Mineralogist*. L'étude à très fine échelle (MET) d'opales du gisement de Nopal I (Sierra Peña Blanca, Mexique) a permis de d'observer des nanoparticules de vorlanite, de morphologie pour la première fois en accord avec leur structure cubique. La présence de ces nanocristaux dans des zones de l'opale sursaturées en Ca et U avec un rapport Ca/U égal 1 indique une formation à basse température de la vorlanite durant la maturation de l'opale. Ces conditions de formation, différentes de celles proposées pour la vorlanite de forme rhomboédrique par Galuskin et al. 2011, 2012, pourraient alors expliquer les différences de morphologies observées entre les deux études. Elles font aussi de la vorlanite un candidat de plus pouvant contrôler la mobilité de l'uranium dans l'environnement.

Manuscript accepted in the Special Section: "Mineralogy and the Nuclear Industry: Actinides in Geology, Energy, and the Environment" of *American Mineralogist* on September 27, 2012

Evidence for nanocrystals of vorlanite, a rare uranate mineral, in the Nopal I low-temperature uranium deposit (Sierra Peña Blanca, Mexico)

Guillaume Othmane,[1,*] Thierry Allard,[1] Nicolas Menguy,[1] Guillaume Morin,[1] Imène Esteve,[1] Mostafa Fayek,[2] and Georges Calas[1]

[1] Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590 CNRS-UPMC/Paris VI-IRD, Case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

[2] Dept. of Geological Sciences, University of Manitoba, Winnipeg, MB, Canada R3T 2N2

* E-mail: Guillaume.Othmane@impmc.upmc.fr

ABSTRACT

The occurence of vorlanite, cubic $CaUO_4$, is reported in the Nopal I uranium deposit (Sierra Peña Blanca, Mexico). This is the first time this rare calcium uranate has been found displaying a cubic morphology, in agreement with its crystal structure. Vorlanite occurs as nanoscale crystals embedded in U-bearing opal, with a Ca/U ratio of ~ 1. Association with opal suggests that vorlanite formed at Nopal during late stage U-mobilization under oxidizing conditions and low (< 50 °C) temperature. The presence of nanoscale uranate crystals in an environment largely dominated by uranyl silicates indicates that uranates may play a role in uranium scavenging at low temperature. In addition, the occurrence of vorlanite in the crystal shape consistent with its structure provides unique information on its conditions of formation.

Keywords: vorlanite, cubic $CaUO_4$, uranate, nanoscale crystal, opal, Nopal

INTRODUCTION

Uranium migration in geological formations has major geochemical, economical and environmental applications (Ragnarsdottir and Charlet 2000). Under oxidizing conditions, soluble hexavalent uranium occurs as uranyl groups complexed by various anions (Langmuir 1978). The fate of uranium in environmental systems is affected by several mechanisms, including precipitation, adsorption onto minerals, amorphous materials or organic matter, and absorption by organisms (e.g., Duff et al. 2002). Colloidal-facilitated transport of actinides may be an additional transport process (Novikov et al. 2006). In silica-saturated waters, uranium trapping mechanisms include adsorption on silica colloids, as shown by Allard et al. (1999) during the oxidative weathering of the Peny (Massif Central, France) uranium deposit, underlining the importance of silicate ligands.

Recently, Schindler et al. (2010) investigated uranium speciation in recent and low temperature opals from the Nopal I uranium deposit (Sierra Peña Blanca, Mexico) (Calas et al. 2008 and references therein; Angiboust et al. 2012). They found that opal was zoned with respect to Ca and U, retaining an almost constant atomic ratio of 1:1, and suggested a mechanism of trapping Ca-U-particles or aqueous species by colloidal silica.

We present new data on the Ca-U species occurring in the opals from Nopal I, in order to constrain the chemical conditions that prevailed during uranium transport and further trapping in opal. Analyses of one thick-section and Focused Ion Beam (FIB) ultrathin sections of one opal sample, using Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Selected Area Electron Diffraction (SAED), and Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDXS). These techniques provided evidence for the presence of vorlanite nanoscale crystals. They are found within U-rich, but amorphous, opal zones retaining a Ca:U ratio of 1:1, which could have played the role of precursor for vorlanite crystallization.

MATERIAL AND METHODS

Samples

Opals at Nopal I fill fractures, pores and cavities in the subsurface (Cesbron et al. 1993; Calas et al. 2008; Schindler et al. 2010). They belong to the A (amorphous)-type, as shown by X-

ray diffraction (XRD) analyses (Schindler et al. 2010). Opals at Nopal I can overlie kaolinite, hematite and uranyl minerals and display green or yellow colors. A detailed paragenesis of the uranium-bearing minerals at the Nopal I deposit has been described recently (Fayek et al. 2006; Calas et al. 2008; Angiboust et al. 2012). The sample used in this study consists of yellow opal and comes from an exposed surface of the Nopal I uranium deposit. One thick-section of this sample was prepared to examine the macro- and micro-layering in the sample. Two FIB ultrathin sections were prepared from this thick-section for TEM analysis.

Scanning electron microscopy (SEM) and electron probe micro-analysis (EPMA)

Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained using a Zeiss Ultra 55 SEM-FEG UHR (IMPMC, Paris). Semi-quantitative analyses were performed using a Brucker Quantax energy-dispersive X-ray spectrometer (EDXS). Quantitative analyses were collected using a Cameca SX-100 electron microprobe. Operating conditions were 15 kV accelerating voltage, 20 nA beam current, and data acquisition in wavelength-dispersive spectrometry (WDS) mode.

Focused ion beam (FIB) milling

A focused ion beam (FIB) was used to prepare electron transparent samples for transmission electron microscopy (TEM) analysis. FIB milling was performed with a Zeiss CrossBeam Neon40 EsB workstation (IMPMC, Paris). A description of the FIB preparation of TEM samples can be found in Heaney et al. (2001).

Transmission electron microscopy (TEM)

TEM analysis were carried out on a JEOL 2100F microscope (IMPMC, Paris) operating at 200 kV, equipped with a field emission gun, a high-resolution (UHR) pole piece and a Gatan energy filter GIF 2001. Scanning transmission electron microscopy (STEM) in high angle annular dark field (HAADF) allowed Z-contrast imaging. Qualitative elemental compositions were determined by EDXS performed using a JEOL detector with an ultrathin window allowing detection of light elements. Selected area electron diffraction (SAED) patterns were obtained with a Gatan US 4000 CCD camera. Taking into account the specific signature of carbonate at the C-K edge (Benzerara et al. 2006), qualitative measurements of the carbonate content were

carried out by electron energy-loss spectroscopy (EELS) using a Gatan GIF 2001 system. Since the observed crystalline phases readily amorphize under electron beam irradiation, we used low-intensity beam conditions to minimize the electron dose and subsequent beam damage.

RESULTS

The mineralogy of opal-filled fractures in the rhyolitic tuff was investigated at the microscopic scale using SEM and EPMA. The yellow opal sample from an exposed surface of the Nopal I uranium deposit shows two successive infillings of the fissure with uranyl silicates overlain by opal in accordance with Schindler et al. (2010). Uranium occurs under various forms within the opal. The SEM picture in Figure 1 shows the occurrence of micrometer-size particles of uranophane embedded in opal similar to the ß-uranophane crystals coated by late opal described by Cesbron et al. (1993). Electron microprobe and TEM-EDXS analyses also indicate the presence of ß-uranophane $Ca[(UO_2)(SiO_3OH)]_2(H_2O)_5$, apatite $Ca_5(PO_4)_3(HO, F)$ and kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ with minor amounts of iron oxides in the vicinity (Fig. 1 and supporting information: Fig. S1). Details on the morphology and chemical composition of these phases are given in the Supporting Information.

Opal exhibits concentric features with a zoning reflected in variations of uranium concentration (Fig. 1). In all patterns, the concentrations of Ca and U are positively correlated, retaining a Ca:U atomic ratio of 1:1. The average concentration measured by electron microprobe for Ca and U is 0.24 and 1.41 wt. %, respectively (Supporting information, Table S1). These results are consistent with recent studies (Schindler et al. 2010).

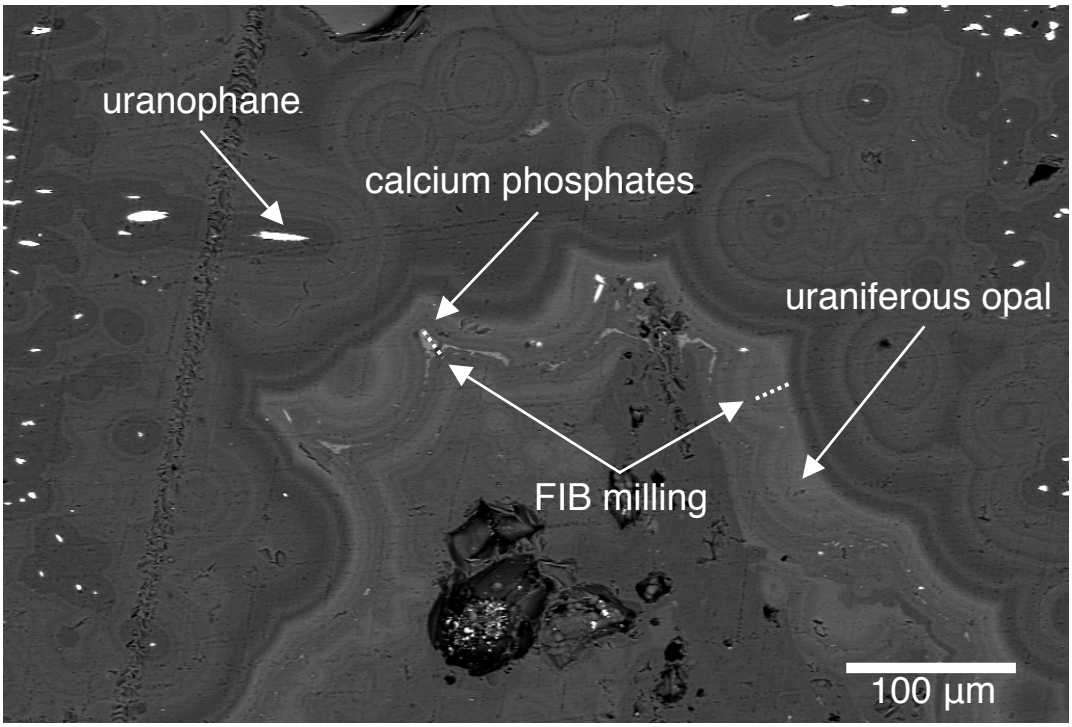


Figure 1. BSE SEM photo of the yellow opal sample from an exposed surface of the Nopal I uranium deposit. The uraniferous opal is characterized by an atomic Ca:U ratio = 1:1 and an uranium concentration from 0.1 to 4 wt%. In the opal, the clear patterns are U-rich regions. Dotted white lines show FIB milling areas used to prepare TEM samples.

The Ca-U zone is quite homogeneous (cf., supporting information: Fig. S2a) and no carbonates were detected by TEM-EELS. Nanophases were identified with TEM in the bright field mode (Fig. 2a). Their SAED patterns (Figs. 3a, 3b and 3c) indicate a *Fm*-3*m* structure and TEM-EDXS shows the presence of Ca and U (Fig. 2b). The particles show the following d_{hkl}-spacings: d_{111} = 3.13 Å; d_{200} = 2.70 Å; d_{133} = 1.24 Å; d_{024} = 1.21 Å and d_{242} = 1.11 Å. These values yield a refined unit-cell parameter a = 5.42(5) Å and a unit-cell volume V = 159.2(44) Å^3 using UnitCell (Holland and Redfern 1997). These d_{hkl} spacings match those of vorlanite $(CaU^{6+})O_4$ (*Fm*-3*m*, a = 5.3813(2) Å, V = 155.834(10) Å^3, Galuskin et al. 2011) determined from single-crystal XRD: d_{111} = 3.105 Å; d_{200} = 2.690 Å; d_{133} = 1.235 Å; d_{024} = 1.203 Å and d_{242} = 1.099 Å. Our d_{hkl} values are a little higher than those found by Galuskin et al. (2011). Such a discrepancy could be due to the error inherent in determining d-spacings from SAED patterns. The presence of vorlanite can also be shown by the matching between SAED patterns of the nanocrystals and SAED patterns simulated using the structure of vorlanite (Figs. 3a, 3b and 3c).

Figure 3d shows the cubic oxygen coordination of U^{6+} in this mineral. All vorlanite nanocrystals observed correspond to euhedral cubes, 20 to 150 nm large (Fig. 2a and inset in Fig. 3a). After a careful SAED analysis performed onto the whole ultrathin section using low-beam intensity conditions, we checked by high-resolution TEM (HRTEM) that in most parts of the sample examined only amorphous phases (opal A, i.e. amorphous silica) were present. These phases devoid of non-beam-sensitive nanocrystals were found to contain minor amounts of Ca and U using EDXS (supporting information: Fig. S2).

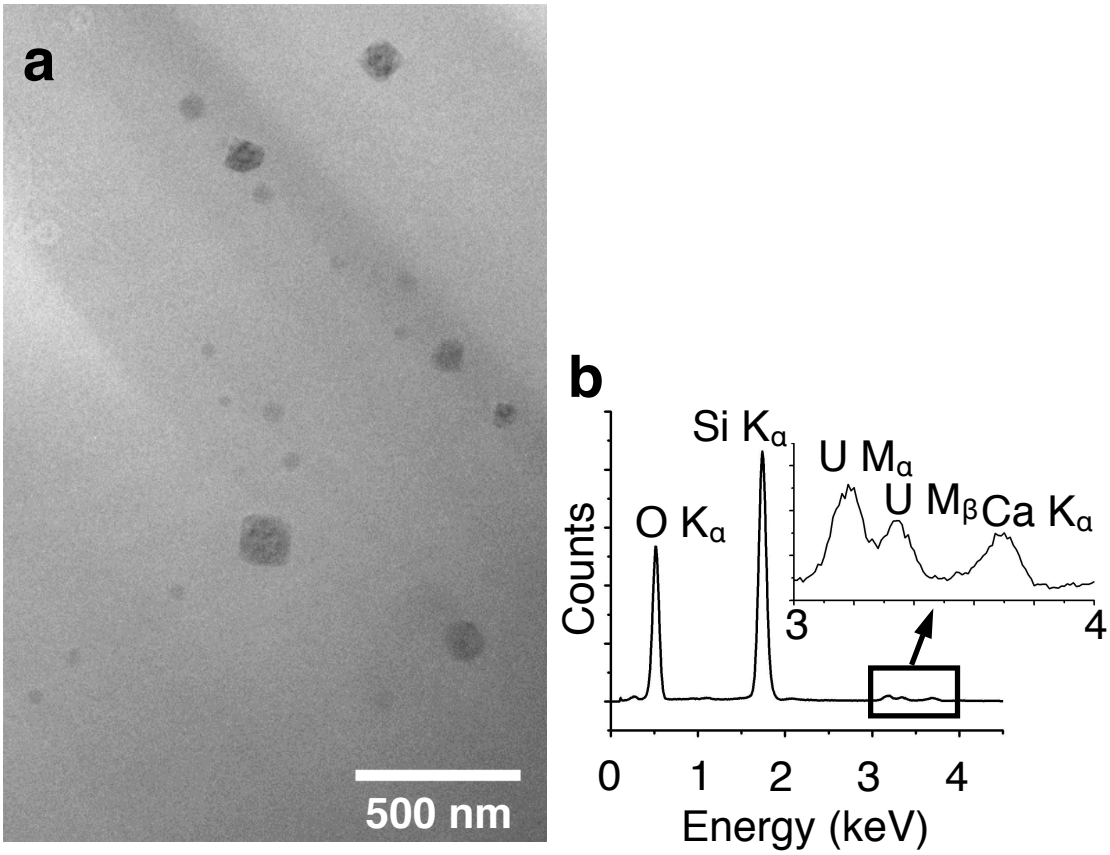


Figure 2. (a) TEM picture in the bright field mode of the Ca-U zone thin cross-section showing various-sized vorlanite nanoparticles and (b) EDXS spectrum in this zone (the intense Si and O contributions come from the surrounding opal).

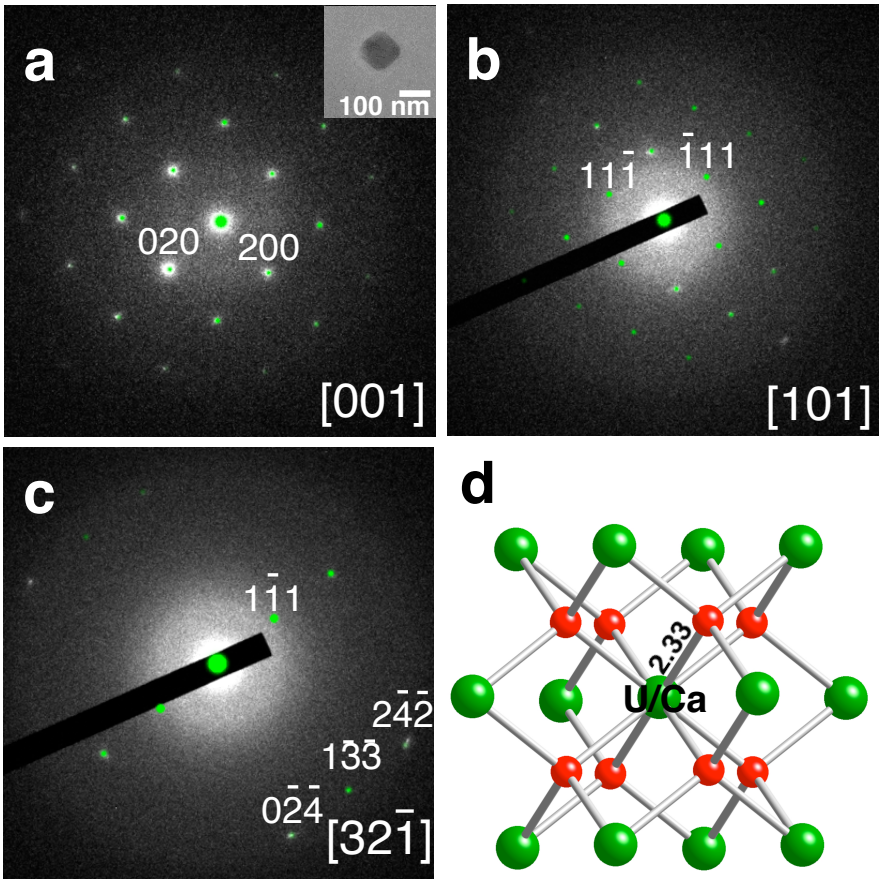


Figure 3. (a to c) SAED patterns of vorlanite particles with different zone axis (calculated vorlanite diffraction pattern is given in green). TEM picture in the bright field mode of one vorlanite particle corresponding to the (a) SAED pattern and showing its cubic morphology is given in (a) inset. (d) Model showing the cubic oxygen coordination of U^{6+} in vorlanite $CaUO_4$ (after Galuskin et al. 2011).

DISCUSSION

Among the oxidized uranium-bearing minerals, most U(VI) species occur as uranyl $(UO_2)^{2+}$ species, while few uranate minerals with U^{6+} are known (Finch and Murakami 1999). For instance, only one high temperature uranate mineral is known, clarkeite, $Na[(UO_2)O(OH)]$, suggested to form above 200°C (Finch and Ewing 1997). It is isostructural with the rhombohedral form of $CaUO_4$, which has not yet been found in nature. Besides, the cubic form of $CaUO_4$, vorlanite, has been recently described in Upper Chegem caldera, Northern Caucasus, Russia (Galuskin et al. 2011). Vorlanite has a fluorite-type structure, being isostructural with

uraninite. U^{6+} cations are 8-coordinated by equidistant O atoms (Fig. 3d), at variance with the geometry of linear UO_2^{2+} uranyl ions. The cubic morphology of the nanocrystals of vorlanite in the Nopal U-deposit is in agreement with its crystal structure. By contrast, there was a discrepancy between the rhombohedral shape of vorlanite crystals from the Upper Chegem caldera and its cubic structure: it has been suggested that these vorlanite crystals resulted from the further transformation of the high-temperature rhombohedral polymorph of $CaUO_4$ ("protovorlanite") to the cubic polymorph, vorlanite, under irradiation arising from U-decay (Galuskin et al. 2011, 2012). The formation conditions of vorlanite in its two known occurrences are then different and shed light on the genetic significance of vorlanite.

Our data show the same Ca/U = 1 ratio for vorlanite and U-rich opal, which indicates an early trapping of vorlanite components. Nopal I opals formed at around 30°C (Calas et al. 2008; Schindler et al. 2010). Thus, vorlanite may have formed at low temperature during opal maturation in zones locally supersaturated in Ca and U, which may have played the role of precursor by retaining a Ca/U ratio of 1. Other minerals form on SiO_2 surfaces, e.g., hydroxyapatite on porous sol-gel-derived SiO_2 substrates (e.g., Peltola et al. 1999). Although the U content of the solution was below the solubility of uranophane according to experimental data (Langmuir 1978; Zielinski 1980), the solubility of vorlanite under these conditions remains unknown.

The nano-size of vorlanite crystals in opals from Nopal I is novel. It may influence the formation and stability conditions of vorlanite, as it is known that phase stability may differ significantly with particle size decreasing down to the nm range (Banfield and Zhang 2001). To our knowledge, no cubic calcium uranate $CaUO_4$ has been synthesized and there are no thermodynamic constraints on its formation and stability conditions. However, a few experimental studies provide pH values consistent with the formation of uranates. Ritherdon et al. (2003) studied the U(VI)-Ca^{2+}-SiO_2-OH system and observed the occurrence of a rhombohedral calcium uranate above pH 8. Additional data are needed to constrain the conditions of formation of vorlanite. The difficulty of determining the presence of nanosized vorlanite, due to its instability under the electron beam, may result in missing this mineral in oxidized low temperature U-parageneses, despite the fact that uranates may play a more important role than expected in the U behaviour in low-temperature environments.

AKNOWLEDGEMENTS

We thank O. Boudouma and F. Couffignal from the Service MEB, Université Pierre et Marie Curie. We also thank L. Galoisy from the IMPMC for sampling the investigated opal sample during the Nopal field trip on December 2006. This research was partially funded by a NSERC discovery grant to Fayek and the CRC program.

REFERENCES

Allard, T., Ildefonse, P., Beaucaire, C. and Calas, G. (1999) Structural chemistry of uranium associated with Si, Al, Fe gels in a granitic uranium mine. Chemical Geology, 158, 81-103.

Angiboust, S., Fayek, M., Power, I., Camacho, A., Calas, G. and Southam, G. (2012) Structural and biological control of the Cenozoic epithermal uranium concentrations from the Sierra Peña Blanca, Mexico. Mineralium Deposita, in press. DOI: 10.1007/s00126-012-0408-5.

Banfield, J.F. and Zhang, H. (2001) Nanoparticles and the Environment. In J.F. Banfield, and A. Navrotsky, Eds., Nanoparticles in the environment, 44, p. 1-58. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, Washington, DC.

Benzerara, K., Menguy, N., López-García, P., Yoon, T.-H., Kazmierczak, J., Tyliszczak, T., Guyot, F. and Brown Jr., G.E. (2006) Nanoscale detection of organic signatures in carbonate microbialites. Proceedings of the National Academy of Sciences, 103, 9440-9445.

Calas, G., Agrinier, P., Allard, T. and Ildefonse, P. (2008) Alteration geochemistry of the Nopal I uranium deposit (Sierra Peña Blanca, Mexico), a natural analogue for a radioactive waste repository in volcanic tuffs. Terra Nova, 20, 206-212.

Cesbron, F., Ildefonse, P. and Sichere, M.C. (1993) New mineralogical data on uranophane and β-uranophane: synthesis of uranophane. Mineralogical Magazine, 57, 301-308.

Duff, M.C., Coughlin, J.U. and Hunter, D.B. (2002) Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66, 3533-3547.

Fayek, M., Ren, M., Goodell, P., Dobson, P., Saucedo, A.L., Kelts, A., Utsunomiya, S., Ewing, R.C., Riciputi, L.R. and Reyes, I. (2006) Paragenesis and geochronology of the Nopal I uranium deposit, Mexico. D.T. Goddard, Ed., Proceedings of the Eleventh International High-Level Radioactive Waste Management Conference, Las Vegas, NV, p. 55-62. American Nuclear Society, La Grange Park, IL.

Finch, R.J. and Ewing, R.C. (1997) Clarkeite; new chemical and structural data. American Mineralogist, 82, 607-619.

Finch, R.J. and Murakami, T. (1999) Systematics and paragenesis of uranium minerals. In P.C. Burns, and R. Finch, Eds., Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment, 38, p. 91-179. Reviews in Mineralogy, Mineralogical society of America, Washington, D.C.

Galuskin, E.V., Armbruster, T., Galuskina, I.O., Lazic, B., Winiarski, A., Gazeev, V.M., Dzierzanowski, P., Zadov, A.E., Pertsev, N.N., Wrzalik, R., Gurbanov, A.G. and Janeczek, J. (2011) Vorlanite (CaU6+)O4 - A new mineral from the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia. American Mineralogist, 96, 188-196.

Galuskin, E.V., Galuskina, I.O., Dubrovinsky, L.S. and Janeczek, J. (2012) Thermally induced transformation of vorlanite to "protovorlanite": Restoration of cation ordering in self-irradiated CaUO4. American Mineralogist, 97, 1002-1004.

Heaney, P.J., Vicenzi, E.P., Giannuzzi, L.A. and Livi, K.J.T. (2001) Focused ion beam milling: A method of site-specific sample extraction for microanalysis of Earth and planetary materials. American Mineralogist, 86, 1094-1099.

Holland, T.J.B. and Redfern, S.A.T. (1997) Unit cell refinement from powder diffraction data; the use of regression diagnostics. Mineralogical Magazine, 61, 65-77.

Langmuir, D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42, 547-569.

Novikov, A.P., Kalmykov, S.N., Utsunomiya, S., Ewing, R.C., Horreard, F., Merkulov, A., Clark, S.B., Tkachev, V.V. and Myasoedov, B.F. (2006) Colloid Transport of Plutonium in the Far-Field of the Mayak Production Association, Russia. Science, 314, 638-641.

Peltola, T., Jokinen, M., Rahiala, H., Levänen, E., Rosenholm, J.B., Kangasniemi, I. and Yli-Urpo, A. (1999) Calcium phosphate formation on porous sol-gel-derived SiO2 and CaO-P2O5-SiO2 substrates in vitro. Journal of Biomedical Materials Research, 44, 12-21.

Ragnarsdottir, K.V. and Charlet, L. (2000) Uranium behaviour in natural environment. In J.D. Cotter-Howells, L.S. Campbell, E. Valsami-Jones, and M. Batchelder, Eds., Environmental Mineralogy: Microbial Interactions, Anthropogenic Influences, Contaminated Lands And Waste Management, Mineralogical Society Series 9, p. 245-289Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, London.

Ritherdon, B., Phelps, C., Neff, H., Sowder, A.G. and Clark, S.B. (2003) Stability of U(VI) solid phases in the U(VI)-Ca^{2+}-SiO_2-OH system. Radiochimica Acta, 91, 93-96.

Schindler, M., Fayek, M. and Hawthorne, F.C. (2010) Uranium-rich opal from the Nopal I uranium deposit, Peña Blanca, Mexico: evidence for the uptake and retardation of radionuclides. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74, 187-202.

Zielinski, R.A. (1980) Uranium in secondary silica: a possible exploration guide. Economic

Geology, 75, 592-602.

Supporting information for the manuscript accepted in *American Mineralogist* on September 27 2012 and entitled,

"Evidence for nanocrystals of vorlanite, a rare uranate mineral, in the Nopal I low-temperature uranium deposit (Sierra Peña Blanca, Mexico)"

Guillaume Othmane,[1,*] Thierry Allard,[1] Nicolas Menguy,[1] Guillaume Morin,[1] Imène Esteve,[1] Mostafa Fayek,[2] and Georges Calas[1]

[1] Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590 CNRS-UPMC/Paris VI-IRD, Case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

[2] Dept. of Geological Sciences, University of Manitoba, Winnipeg, MB, Canada R3T 2N2

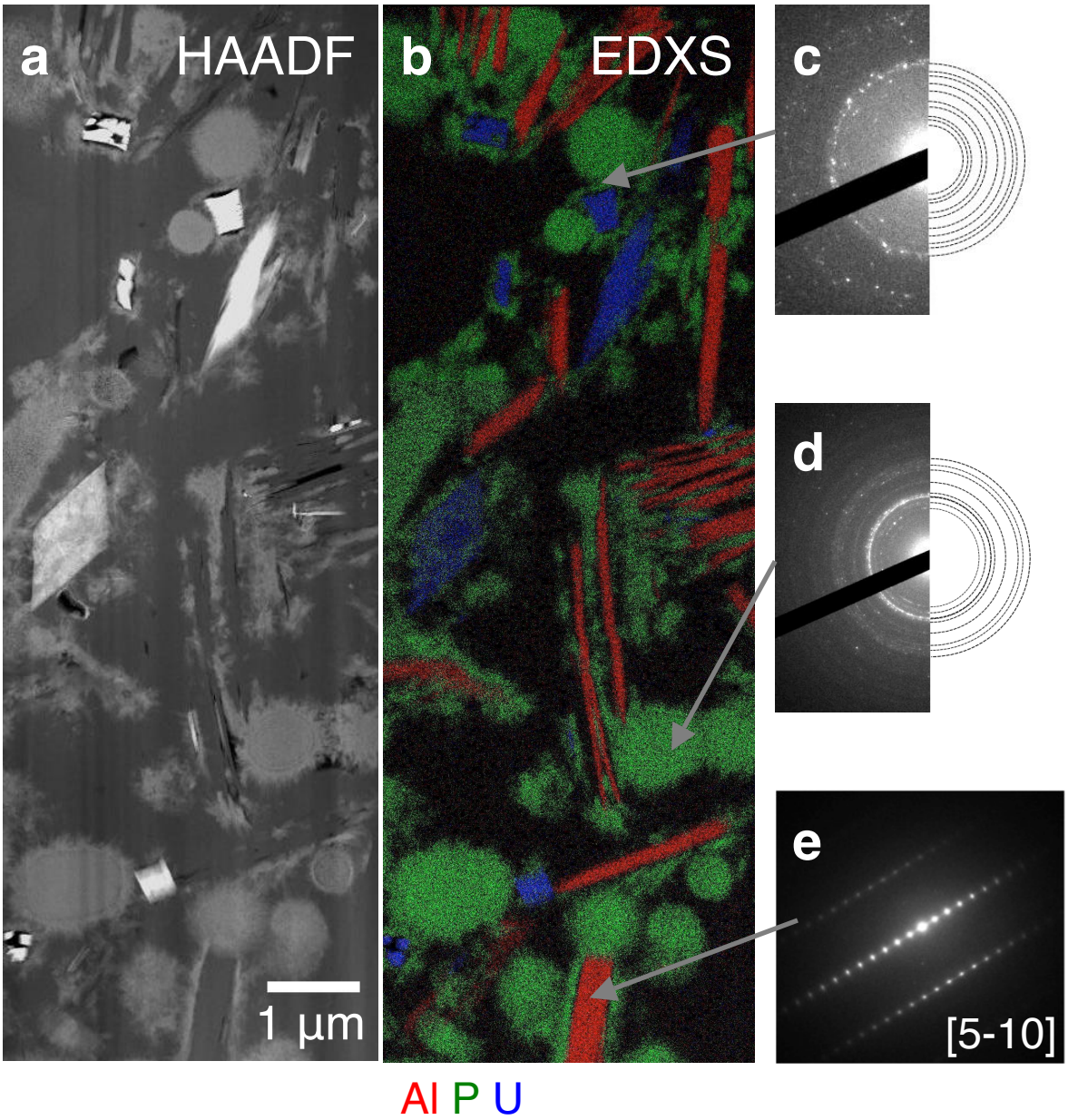


Figure S1. (a) STEM picture in HAADF mode of the thin cross-section in the uranyl silicate-calcium phosphate-aluminosilicate zone and (b) corresponding EDXS map (U in blue, P in green and Al in red). Selected area electron diffraction (SAED) patterns of (c) ß-uranophane, (d) apatite and (e) kaolinite.

Table S1. Chemical composition of minerals and of the opal Ca-U zone (average) measured by electron microprobe analysis.

	Apatite	Uranophane	Ca-U zone (average)
O wt. %	36.11	19.12	46.18
F wt. %	5.68	0.10	0.02
Na wt. %	0.11	< d. l.[a]	< d. l.
Mg wt. %	0.03	< d. l.	0.01
Al wt. %	0.02	0.06	0.03
Si wt. %	6.79[b]	7.62	40.23
P wt. %	11.82	0.68	< d. l.
S wt. %	0.17	0.01	0.01
Cl wt. %	0.02	0.05	0.01
Ca wt. %	31.22	4.98	0.24
Ti wt. %	< d. l.	< d. l.	0.01
Mn wt. %	0.01	0.01	0.01
Fe wt. %	0.04	0.04	0.01
Pb wt. %	0.04	< d. l.	0.04
U wt. %	2.67	55.68	1.41

[a] : < d. l. = below the detection limit.

[b] : Si content is due to opal surrounding apatite.

Details on the chemical composition and morphology of minerals occurring in the uranyl silicate-calcium phosphate-aluminosilicate zone.

F-rich/Cl-poor apatite crystals display an ill-defined morphology (Table S1 and Figure S1). Beta-uranophane crystals show a well-shaped morphology (Figure S1). Kaolinite layers are all oriented toward the same direction (Figure S1, perpendicular to the focused ion beam milling direction and then parallel to the direction of the opal-filled fissures.

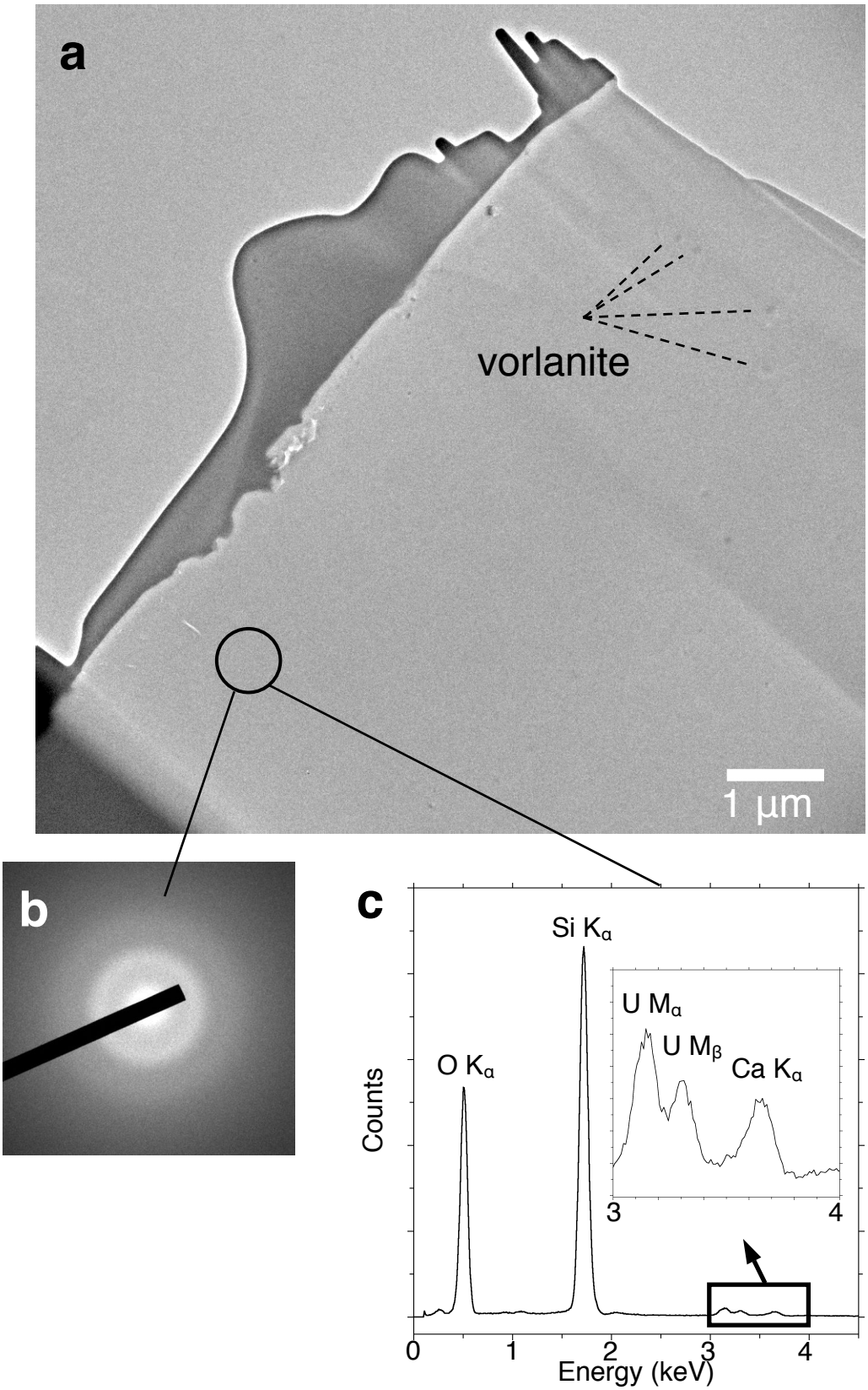


Figure S2. (a) TEM picture in the bright-field mode of the Ca-U zone thin cross-section. (b) Selected area electron diffraction (SAED) pattern and (c) EDXS spectrum in the predominating amorphous zone. The thin cross-section mainly consists of opal A with minor amounts of Ca and U.

III.4. Conclusion

Cette étude a permis de découvrir pour la première fois la présence de vorlanite sous la forme de nanoparticules de morphologie cubique en accord avec leur structure. Ces nanocristaux ont été observés dans des opales du gisement d'uranium de Nopal I, formées à basse température (environ 30°C) durant un épisode tardif de mobilisation de l'uranium. La vorlanite a été trouvée dans les zones de l'opale enrichies en uranium et calcium avec un rapport Ca/U environ égal à 1 (en accord avec la stœchiométrie de la vorlanite $CaUO_4$), ce qui suggère fortement une formation à basse température et dans des conditions oxydantes de la vorlanite durant la maturation de l'opale dans des zones sursaturées en calcium et en uranium. Des zones saturées en calcium et uranium avec une stœchiométrie Ca/U=1 identique à celle de la vorlanite auraient ainsi joué le rôle de précurseur pour la formation de celle-ci.

Ce chapitre a aussi mis en avant le rôle prépondérant des conditions de formations pour la morphologie d'un minéral. La « protovorlanite », phase rhomboédrique stable à haute température de l'uranate de calcium $CaUO_4$, peut en effet se transformer en vorlanite de morphologie rhomboédrique mais de structure cubique (Galuskin et al., 2011, 2012), tandis que la vorlanite observée dans notre étude, de morphologie cubique en accord avec sa structure, s'est très probablement formée à basse température.

Toutes les études sur la paragénèse des minéraux d'uranium ne vont pas jusqu'à l'échelle nanométrique, indispensable dans le cas de notre étude pour observer les particules de vorlanite. En outre, la vorlanite s'est révélée être très sensible sous le faisceau d'électrons du MET. Il est donc possible que les uranates jouent un rôle plus important que communément pensé dans la migration de l'uranium. Ritherdon et al., 2012 ont d'ailleurs observé la formation d'un uranate de calcium rhomboédrique dans le système U(VI)-Ca^{2+}-SiO_2-OH pour un pH supérieur à 8. Néanmoins, aucun uranate de calcium $CaUO_4$ cubique n'a été synthétisé à ce jour et il n'existe donc pas de données thermodynamiques sur cette phase. Des études supplémentaires seraient donc nécessaires pour mieux contraindre les conditions de formation et de solubilité de la vorlanite, afin éventuellement de l'inclure dans les modèles géochimiques de circulation et de piégeage de l'uranium en milieu oxydant et à basse température.

IV. FLUORESCENCE DES OPALES DE NOPAL I (SIERRA PENA BLANCA, MEXIQUE)

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence la présence de vorlanite, un rare uranate de calcium $CaUO_4$, dans les opales du gisement d'uranium de Nopal I. Néanmoins, la vorlanite n'est responsable que d'une partie de la spéciation complexe et multiple de l'uranium dans ces opales. L'uranium peut en effet être présent sous forme de microparticules de minéraux d'uranium (uranophane beta, uraninite et weeksite) ou incorporé dans de l'apatite, ces phases étant incluses dans l'opale (partie III.3, Schindler et al., 2010). Les observations par microscopie électronique ont en outre indiqué la présence d'espèces ou de particules Ca-U piégées par l'opale.

Une étude des opales par spectroscopie de fluorescence résolue en temps a donc été envisagée afin d'obtenir des informations sur la spéciation de l'uranium à l'échelle moléculaire. Ce chapitre présente les résultats de cette étude ainsi que les implications pour les conditions de piégeage de l'uranium par l'opale.

IV.1. La SLRT appliquée à la spéciation de l'uranium

IV.1.a. La SLRT, une sonde ultra sensible pour l'environnement moléculaire de l'uranium

La spectroscopie de luminescence résolue en temps (SLRT) est une technique d'analyse sélective et très sensible, permettant d'obtenir des informations sur la structure moléculaire de composés luminescents. La SLRT est particulièrement adaptée à l'étude de la spéciation des actinides en traces, notamment de l'uranium. Des limites de détection jusqu'à 10^{-12} mol.L^{-1} en solution aqueuse ont ainsi été atteintes pour l'uranyle avec l'ajout de complexants augmentant le rendement de fluorescence, et jusqu'à 10^{-9}-10^{-10} mol.L^{-1} dans le cadre d'études de spéciation, c'est-à-dire sans ajout de complexants (Moulin et al., 1995, 1998; Arnold et al., 2010).

Le spectre de fluorescence du cation uranyle libre en solution est donné en Figure IV-1.

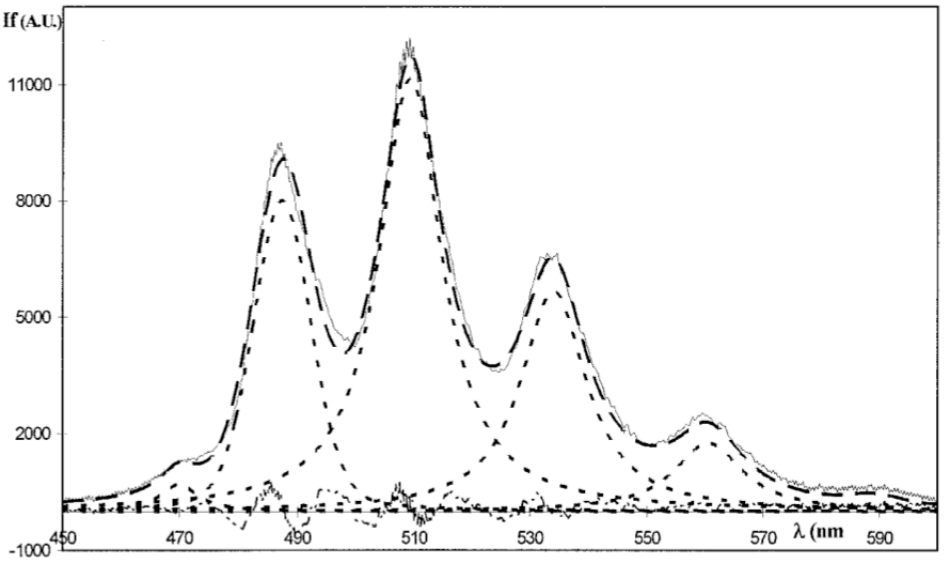


Figure IV-1 : Spectre de fluorescence de l'ion uranyle libre en solution (——), avec le spectre convolué (— —) à l'aide de gaussiennes-lorentziennes (- - - -) (Moulin et al., 1998)

La spéciation de l'uranium en solution, dépendant notamment du pH et de la nature et concentration des ligands présents, influence les caractéristiques de son spectre de fluorescence (Tableau IV-1). De plus, le temps de vie de fluorescence d'une espèce uranyle, bien que dépendant aussi de la température ou de la présence d'inhibiteurs, est caractéristique de l'environnement moléculaire de du cation uranyle. Dans le cas d'un mélange d'espèces aux temps de fluorescence suffisamment distincts, l'ajustement des paramètres d'acquisition permet de distinguer les contributions de différentes espèces (voir II.4.b.ii). La SLRT a ainsi été utilisée dans de nombreuses études pour déterminer la spéciation de l'uranium en solution aqueuse (Eliet et al., 1995; Moulin et al. 1995, 1998; Billard et al., 2003)

Espèce U(VI)	Temps de vie (µs)	Principales bandes (nm)	Largeur des bandes
UO_2^{2+}	0,9[a] –2[b]	488[b] 509 533 559	Etroite
$UO_2(OH)^+$	32,8–80[b]	497[b] 519 544 570	Etroite
$(UO_2)_2(OH)^{2+}$	2,9[a] –9,5[c]	497[b] 519 542 570	Etroite
$(UO_2)_3(OH)_5^+$	6,6[c] –23[b]	496[b] 514 535 556	Large
$UO_2OSi(OH)_3^+$	19 ± 4[d]	500[d] 521 544 570	Large

[a] Kato et al., 1994; [b] Moulin et al., 1998; [c] Eliet et al., 1995; [d] Moll et al., 1998.

Tableau IV-1 : Données de SLRT sur des espèces uranyles en solution aqueuse.

IV.1.b. La SLRT appliquée à la spéciation de l'uranium dans l'environnement

La haute sensibilité de la SLRT a tout d'abord été appliquée à l'étude de la spéciation de l'uranium dans des eaux à concentration élevée en ce radionucléide, à proximité de roches granitiques riches en uranium, de résidus miniers ou de sites contaminés (Bernhard et al., 1998; Wang et al., 2004; Prat et al., 2009). Des mesures SLRT à basse température permettent par ailleurs de détecter des espèces non fluorescentes à température ambiante et améliorent grandement la résolution des spectres. L'analyse par SLRT à température de l'hélium liquide a ainsi permis de montrer la prédominance de complexes $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ dans les eaux porales (pH=9) de sédiments du site contaminé d'Hanford aux Etats-Unis (Figure IV-2).

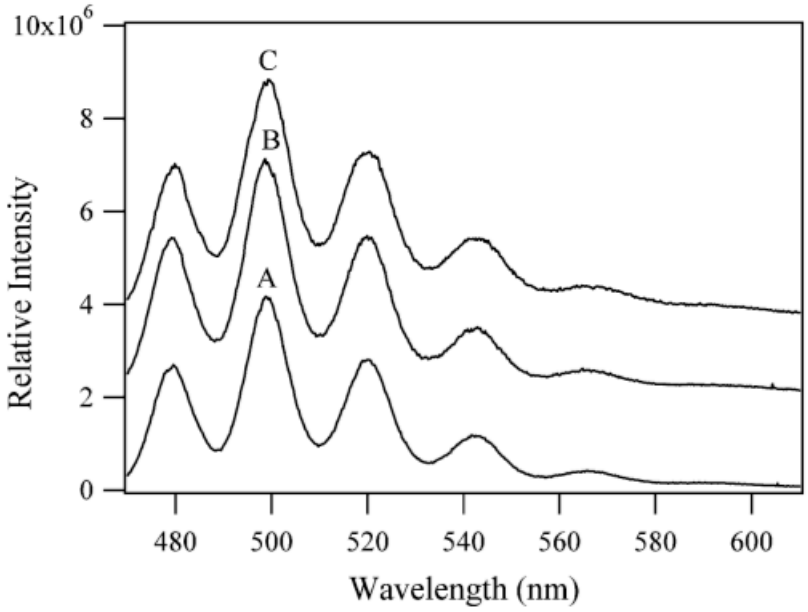


Figure IV-2 : Spectres de fluorescence à 6 K d'eaux porales des deux sédiments (A et B) du site de Hanford (Etats-Unis). Le spectre du complexe $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ est donné pour comparaison (C) (Wang et al., 2004).

De nombreux minéraux d'uranyle présentent des propriétés de fluorescence. A l'instar des espèces uranyles en solution, l'intensité et la résolution de leurs spectres de fluorescence est fortement améliorée en travaillant à basse température (Wang et al., 2005a, 2008). La détermination des phases porteuses d'uranium dans des sols ou sédiments contaminés par SLRT a fait l'objet de nombreuses études (Duff et al., 2000; Wang et al., 2005a, b).

Des silicates d'uranyles de type uranophane (uranophane, boltwoodite) ont ainsi été détectés par SLRT à 5 K dans des sédiments contaminés du site d'Hanford (Figure IV-3).

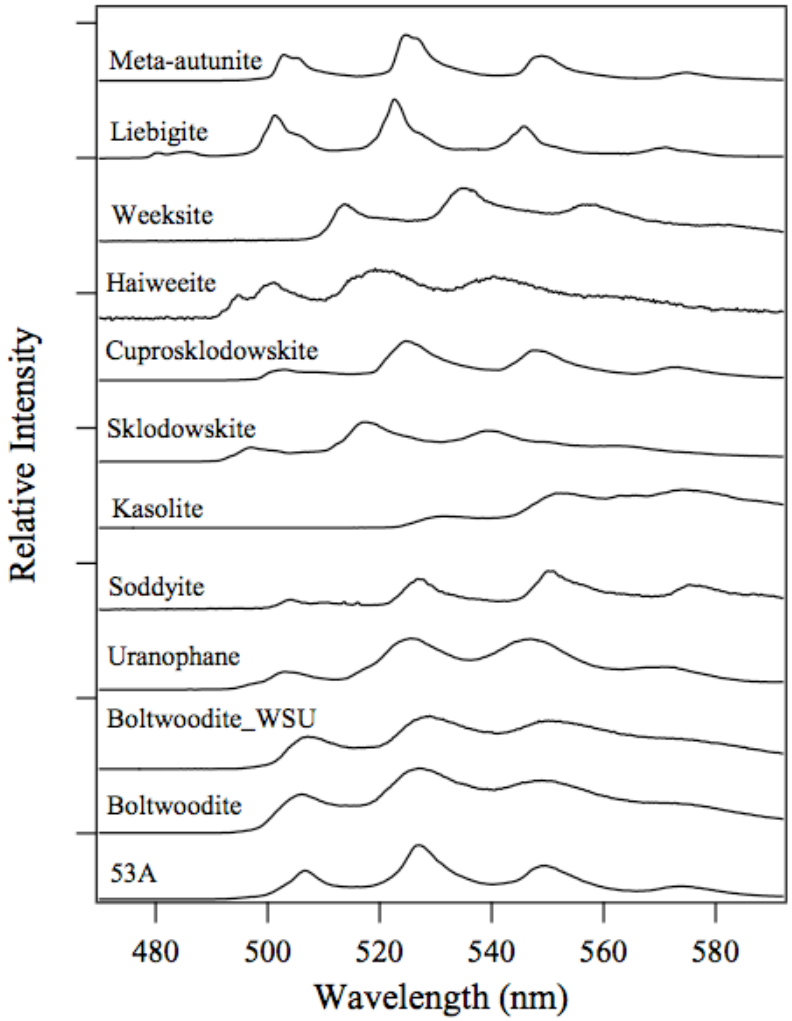


Figure IV-3 : Spectres de fluorescence à 5 K d'un sédiment contaminé du site d'Hanford (53A) et de différents minéraux uranyles.

La SLRT a aussi été utilisée dans de nombreuses études pour déterminer la spéciation de l'uranium dans des espèces adsorbées à la surface de minéraux tels que la montmorillonite (Chisholm-Brause et al., 2001; Kowal-Fouchard et al., 2004), la gibbsite (Baumann et al., 2005; Chang et al., 2006), l'albite (Walter et al., 2005), la muscovite (Arnold et al., 2006), la kaolinite (Krepelova et al., 2007) ou de phases amorphes (Gabriel et al., 2001; Kowal-Fouchard et al., 2004; Froideval et al., 2006; Ilton et al., 2012). Le Tableau IV-2 donne des données spectrales et temporelles sur la fluorescence d'espèces uranyles adsorbées sur divers minéraux.

Espèce U(VI)	Temps de vie (µs)	Principales bandes (nm)	Largeur des bandes
UO_2^{2+}	0.9[a] -2[b]	488[b] 509 533 559	Etroite
U(VI) adsorbé sur de la montmorillonite			
S1	170-270[c]	500[c] 521 545 570	Large
S2	2-12[c]	494[c] 513 533 555	Large
S3	15-25[c]	Non déterminé	Spectre peu structuré
S4	80-110[c]	504[c] 525 549 575	Etroite
U(VI) adsorbé sur de l'albite			
S1	0,49-1,5[d]	500[d] 521 543 573	Spectre peu structuré
S2	10,6-21[d]	500[d] 520 543 570	Large
U(VI) adsorbé sur de la gibbsite[e]			
S1	0,33[e]	497 519 542 564	Large
S2	5,6[e]	497 519 542 564	Large

[a] Kato et al., 1994; [b] Moulin et al., 1998; [c] Chisholm-Brause et al., 2001; [d] Walter et al., 2005; [e] Baumann et al., 2005.

Tableau IV-2 : Données de SLRT sur des espèces d'uranyle adsorbées sur des minéraux, avec celles de l'ion uranyle libre en solution à titre de comparaison.

Les études de SLRT sur les espèces adsorbées indiquent en général la présence de deux espèces ou plus, aux temps de vie différents et dont la proportion dépend du pH d'adsorption. L'espèce à court temps de vie prédomine en général à bas pH tandis que l'espèce à temps de vie plus long apparaît lorsque le pH augmente. Un complexe mononucléaire de sphère interne et un complexe polynucléaire de sphère interne sont généralement proposés pour l'espèce à temps de vie courte et celle à temps de vie longue, respectivement. Par ailleurs, en raison du désordre de surface, les bandes de fluorescence des spectres des espèces adsorbées sont souvent plus larges que celles des minéraux uranyles.

La SLRT est donc utile pour déterminer la spéciation de l'uranium en phase liquide ou solide dans l'environnement mais elle possède toutefois les limitations suivantes :

- certaines espèces ne fluorescent pas, en particulier à température ambiante, et, du fait de la haute sensibilité de la SLRT, la ou les espèce(s) observée(s) peuvent ne représenter qu'une petite fraction des espèces effectivement présentes
- certaines espèces ont des spectres et temps de vie de fluorescence similaires; cela rend l'interprétation des données de SLRT parfois difficile, en particulier lorsque les bandes sont larges (cas des espèces adsorbées à température ambiante par exemple)
- la détermination exacte de la nature de complexes uranyles adsorbés ne peut pas se faire sans l'apport de techniques complémentaires telles que l'EXAFS ou la simulation.

La SLRT a tout de même été utilisée pour déterminer la spéciation de l'uranium dans des eaux et sédiments contaminés (Wang et al., 2005a, 2005b; Prat et al., 2009).

IV.2. Résultats : article en préparation pour *Environmental Science and Technology*

Les résultats de cette partie sont présentés sous la forme d'un article en préparation pour *Environmental Science and Technology*. L'étude d'opales du gisement de Nopal I (voir III.2) par spectroscopie de luminescence résolue en temps a permis de mettre en évidence des complexes uranyles (avec ou sans calcium ou phosphates) adsorbés à pH 7-8 sur la surface interne de l'opale et responsables de la fluorescence de cette dernière.

Uranium speciation in opal from the Nopal I uranium deposit (Mexico)

Guillaume Othmane[*,1], Thierry Allard[1], Thomas Vercouter[2], Nicolas Menguy[1], Guillaume Morin[1], Mostafa Fayek[3] and Georges Calas[1]*

[1] Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590 CNRS-UPMC/Paris VI-IRD, Case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

[2] CEA Saclay, DEN, DPC, SEARS, LANIE, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

[3] Dept. of Geological Sciences, University of Manitoba, Winnipeg, MB, Canada R3T 2N2

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Phone : 33 1 44 27 42 27, e-mail: Guillaume.Othmane@impmc.upmc.fr

October 2012

to be submitted to *Environmental Science and Technology*

ABSTRACT

The widespread U-Si association at the Earth's surface is an important issue for the understanding of uranium sequestration in the environment. Opals from the Nopal I uranium deposit (Sierra Peña Blanca, Mexico) were studied to determine the luminescent U-bearing phases to constrain the chemical conditions that prevailed during uranium trapping. At Nopal I, uranium-rich opals formed at low temperature (29°C) and coated uranyl silicates. A previous study suggested the trapping of well-defined Ca, U-containing molecules in opal. In this study, it is shown that the corresponding concentric U-bearing zones are fluorescent and are characteristic of the uranyl complex. The time-resolved laser-induced fluorescence spectra and their comparison with those of experimentally produced sorbed species indicate strongly bonded uranyl complexes. These complexes might be also associated with calcium or phosphate. They had been adsorbed onto the internal surface of opal around pH 7-8.

INTRODUCTION

Understanding the processes of uranium migration and sequestration is an important issue for the prediction of radionuclide retardation in the vicinity of uranium mine tailings sites or for the safety assessment of future high-level nuclear waste repositories. As for other heavy metals, speciation represents a key parameter for the control of uranium transfer. The predominant species occurring in water depend on the Eh-pH conditions, the concentration and availability of complexing ions and the temperature.[1] In its oxidized form, U is present as uranyl UO_2^{2+} groups, which can form soluble complexes with various ligands including hydroxide, carbonate, phosphate, sulphate, fluoride and silicate ions as well as organic groups.[2] However, even under the oxidized form, uranium can be immobilized or retarded in natural systems by several mechanisms, including precipitation, adsorption onto minerals, amorphous materials or organic matter and absorption by organisms.[1, 3]

Uranyl ion has a strong affinity for SiOH groups in aqueous solution,[4] or at the surface of quartz,[5, 6] silica colloids and amorphous silica gels.[7-12] At the silica-water interface, Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) and numerical models show the presence of mononuclear, inner-sphere, bidentate uranyl complexes at values lower than 6, as trimeric $[(UO_2)_3(OH)_5^+]$ and additional polymeric species predominate above pH 6.[8, 10, 11] By contrast, studies of U-sequestration in natural short ordered phases are scarce. In natural systems, Allard et al. [13] determined the trapping mechanisms of uranium by Si-rich gels arising from solutions percolating in an acid-mine drainage context.

Recently, Schindler et al.[14] and Othmane et al.[15] investigated uranium mineralogy and geochemistry in opals formed during a late oxidizing and low-temperature episode of uranium mobilization at the Nopal I uranium deposit (Sierra Peña Blanca, Mexico*)*. They found that Ca and U mostly occurred in a constant atomic ratio of 1:1 and suggested the trapping of Ca-U-containing monomers or oligomers by colloidal silica. However, the exact nature of these species could not be determined, while they should be helpful for the understanding of uranium sequestration process in a siliceous environment. Opals from Nopal I were found to be fluorescent with spectra characteristic of uranyl species.[16] Time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS) was used to determine uranium-rich phases in contaminated water and sediments[17-19] and in synthetic amorphous silica[6, 20, 21] but never in opal to our knowledge. This tool is well suited to uranium speciation study in the environment, as it is

sensitive to the nature of the uranyl molecular environment and as multiple fluorescence components can be separated in respect with their fluorescence decay time.

The aim of this study is to determine the nature of the U-bearing phases responsible for fluorescence in these opals, in order to gain insight into i) the origin of the fluorescence in U-containing opals, which is not well understood, ii) the chemical conditions that prevailed during uranium trapping by opal. Our results show that Nopal opals fluorescence is mainly due to uranyl complexes (associated or not with calcium or phosphate) sorbed onto the internal surface of opal at pH 7-8.

MATERIALS AND METHODS

Samples. The volcanic-hosted uranium deposit of Nopal I (Sierra Peña Blanca, Chihuahua, Mexico) has been investigated since the late 70's. [22-24] Opals are among a series of secondary U phases comprising several silicates. They formed 54 kA ago[25] probably by aging of silica-saturated waters after for instance a drop of temperature.[26] Nopal I opals belong to the low-temperature group, according to their amorphous structure, a $\delta^{18}O$ of around 26‰ and a corresponding temperature of formation of 29°C, assuming a meteoric fluid composition of $\delta^{18}O$ equal to -8‰.[14, 27] Opals at Nopal I can overlie kaolinite, hematite and uranyl minerals and display green or yellow color.[14, 27, 28]

Three samples have been used in this study. Sample “yellow opal 1” consists of yellow opal and comes from a stock-pile of high-grade ore. A second sample (“yellow opal 2”) consists of yellow opal and come from an exposed surface of the Nopal I uranium deposit. The third sample (“green opal”) consists of green opal and also comes from an exposed surface of the Nopal I uranium deposit. Thick-sections of each sample were prepared to examine the macro- and micro-layering in each sample.

Sorption experiments. Uranyl species sorbed to amorphous silica were prepared for use as TRLFS references. Attention was paid to minimize adsorbed carbonate species. Accordingly, all of the solution preparations and experiments were carried out in a glove box filled with N_2 atmosphere. All the solids were exposed to a N_2-gas stream during 30 min before being placed into the glove box and water used in all parts of the experiments was Milli-Q deionized water (resistivity: 18 MΩ cm^{-1}) degassed by bubbling deoxygenated N_2. U(VI), Ca^{2+} and PO_4^{3-} stock solutions with concentrations of 4.10^{-4} M were prepared by dissolving $UO_2NO_3.6H_2O$,

$Ca(NO_3)_2.4H_2O$ and KH_2PO_4 in water, respectively. Six solutions were prepared by mixing 400 mL of water and appropriate amounts of $NaNO_3$ to fix ionic strength at 0.1 M in Nalgene bottles. A weight of 0.1g of Merck silica gel 60 (0.015-0.040 mm) was mixed with each solution and pH was adjusted at 6 and 8 by adding negligible volumes of HCl or NaOH solutions. The pH of solutions was readjusted until it was stable (24h). At this point, appropriate volumes of stock solutions were added to the solutions in order to have two U(VI), two U(VI)-Ca^{2+} and two U(VI)-Ca^{2+}-PO_4^{3-} solutions with concentrations of 2.10^{-6} M at pH 6 or 8. The pH value was immediately readjusted and the mixtures were shaken for 2 days. Then the final pH was measured. The solution and solid were separated by centrifugation (16 000 rpm for 15 min). The solids were then dried at room temperature in the glove box before being analysed by TRLFS. The uranyl complexes sorbed to amorphous silica are referred as “Si-6”, “Si-Ca-6”, “Si-Ca-P-6”, “Si-8”, “Si-Ca-8” and “Si-Ca-P-8”, in accordance with pH and nature of elements other than Si presents in solution.

Cathodoluminescence. One cross-section of the yellow opal from the inner part of the breccia pipe was examined using a Zeiss Supra 55VP SEM at an accelerating voltage of 25 kV. The X-ray signal was detected by an energy-dispersive silicon drift detector (model PGT Sahara). The cathodoluminescence signal was collected with an aluminium paraboloidal mirror (Blanc-Perray OPEA TM system) and redirected through an optical fiber towards a spectrometer Jobin Yvon Triax 180 equipped with a 2D CCD camera (Jobin Yvon Spectrum One) and a 300 g/mm grating. The spectral analyses were performed for a wavelength ranging from 900 to 200 nm. Calibration of the wavelengths was made by analysing the YAG standard, a Y-Al synthetic garnet. Spectra were smoothed using a fifth-order Savitzki-Golay algorithm.

TRLFS. The molecular environment of U(VI) in opals from Nopal I, sorption experiments samples and references (andersonite, $Na_2Ca(UO_2)(CO_3)_3$ $(H_2O)_6$ and autunite $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2(H_2O)_{10}$) was probed by TRLFS at room temperature (19±1°C). The rock sample was placed on a x-y motorized micrometric stage and illuminated with a pulsed Nd:YAG laser beam at 266 nm and operated at 10 Hz (Minilite, Continuum). The energy was limited to about 3 µJ. The laser beam was focused onto a point close to the surface of the sample to avoid ablation phenomena while keeping the analyzed area smaller than the size of the mineral inclusions. The fluorescence emission of U(VI) was collected by an optical fiber connected to the entrance slit of

a spectrograph (Shamrock, SR-303i, Andor) equipped with a 300-groove/mm diffraction grating (500-nm blaze). The fluorescence was recorded by a thermoelectrically cooled time-gated intensified charge-coupled device (iCCD) camera (iStar, DH740-18F-03, Andor). The iCCD was triggered by the laser Q-switch. The delay and width of the acquisition gate were adjusted for every compound in order to have the minimal noise without detector saturation. The fluorescence decay was measured by varying the delay, and fitted with exponential functions in order to determine the characteristic fluorescence decay times. Spectra were smoothed using a fifth-order Savitzki-Golay algorithm.

RESULTS

Cathodoluminescence. Cathodoluminescence and SEM images (Figure 1) show coalescent concentric rings with scarce embedded apatite grains consistent with a spherical pattern as described in Othmane et al.,[15]. The apatite crystals do not show any fluorescence whereas fluorescent zones correspond to Ca-U enriched opal layers revealed in BSE mode. Opal fluorescence spectra exhibit broad bands located near 507 and 525 with shoulders at ~546, ~577 and ~600 nm (Supporting Information, Figure S1). An additional luminescence broad band comprised between 620 and 750 nm was observed in some cases and could be due to intrinsic or extrinsic defects.[29] The transition energy values are consistent with the measurements by TRLFS (see Table 1).

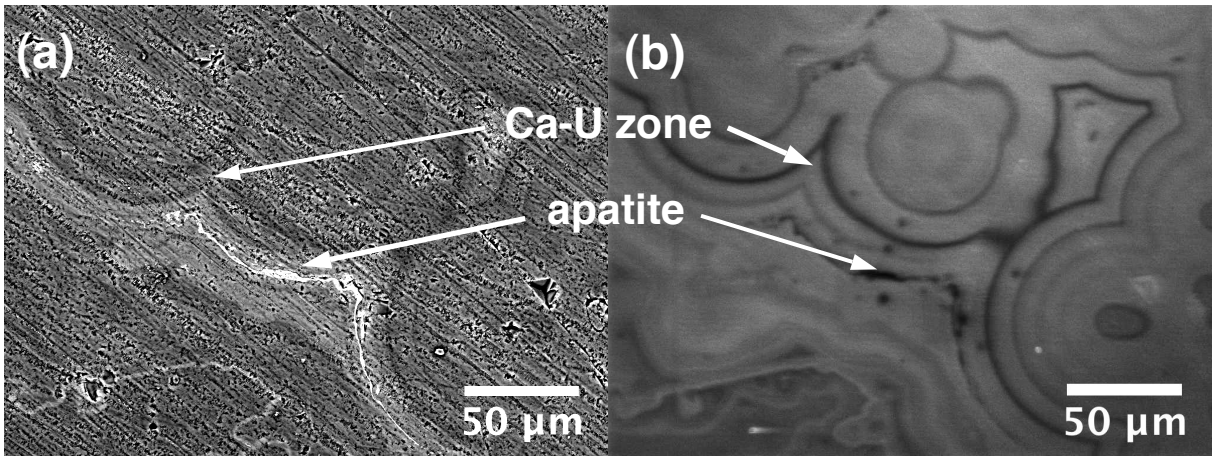


Figure 1. SEM photo taken in BSE mode (a) and in CL mode (b) of the sample "yellow opal 2" cross-section.

TRLFS. The three opal samples spectra were found to display broad bands with similar positions although with small variations of apparent relative amplitudes (Figure 2a to c; Table 1).

These slight differences can be due (i) to the fluorescence of distinct uranyl species, (ii) to the fluorescence contribution of a non-uranyl species (e.g., broad featureless spectrum of an uranate),[30] or (iii) to specific quenching effects. Spectral features and long decay time components of all opals from Nopal I are characteristic of uranyl fluorescence in opal.[31-33] They cannot be confused with those of U(IV) and its compounds that can be fluorescent but display very short fluorescent lifetime of few nanoseconds with spectra different from those of opals.[34, 35] Bi-exponential decay times fits achieved values of about 35-70 µs for the samples "green opal" and 370-430 µs for the sample "yellow opal 1". The occurrence of two uranyl species in opal is supported by the red-shift of TRLFS spectra at long delay times (Supporting Information, Figure S2). By contrast, the sample "yellow opal 2" was characterized by one long mono-exponential decay time component (330 µs) (Table 1).

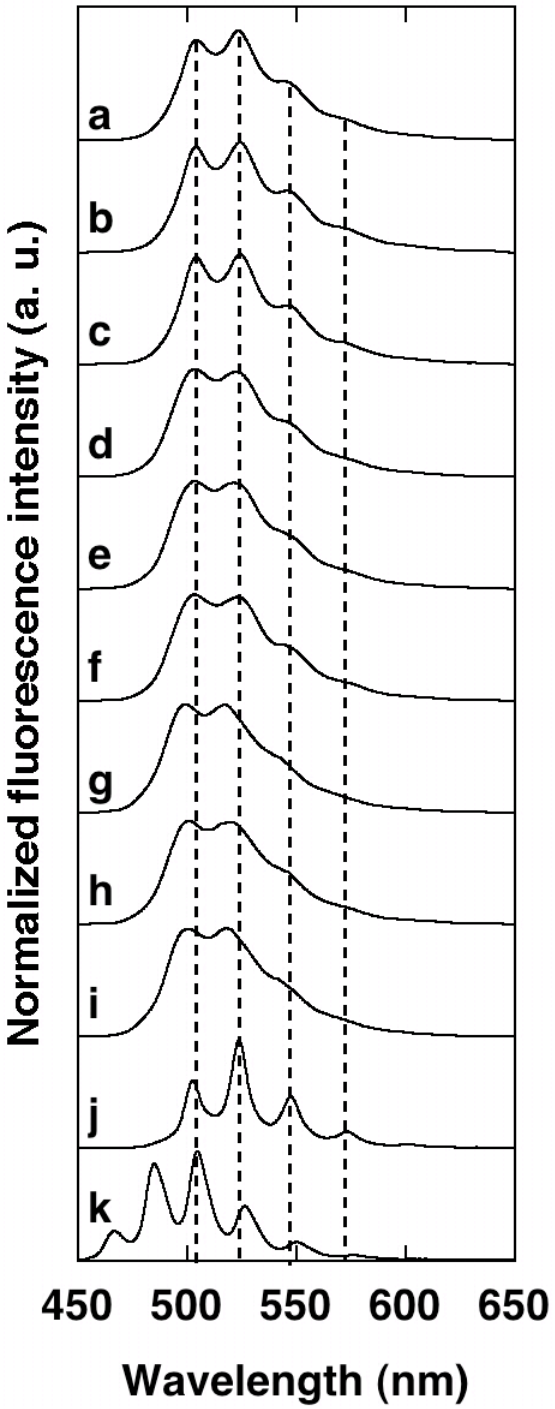


Figure 2. Fluorescence spectra of (a) sample "yellow opal 1", (b) sample "yellow opal 2", (c) sample "green opal", (d) "Si- 8", (e) "Si-Ca-8", (f) "Si-Ca-P-8", (g) "Si- 6", (h) "Si-Ca-6", (i) "Si-Ca-P-6", (j) autunite and (k) andersonite. Delay times were 50 μs for opal samples, andersonite and autunite; 10 μs for U(VI) sorbed species. Gate widths were adjusted for each compound in order to have the minimal noise without detector saturation.

The fluorescence spectral features of uranyl species sorbed to amorphous silica were found to be pH-dependent (Figure 2d to i). The spectra of uranyl complexes sorbed to amorphous silica at pH 6 are blue-shifted in comparison to those at pH 8, which are similar to the opal spectra. By contrast to the pH, no significant effect of the presence of calcium or calcium/phosphate with uranium was found on the fluorescence spectra of uranyl complexes sorbed to amorphous silica. Bi-exponential decays were found in each case, a fast decay at 23-32 µs and a slow decay at 192-258 µs, In addition, all TRLFS spectra of sorbed U(VI) species showed a red-shift at long delay times, indicating the occurrence of two distinct uranyl species.

Compound	Peaks maxima (nm)	Fluorescence decay times (µs)
Yellow opal 1	504.2 523.4 544.5 573	70 - 429
Yellow opal 2	504.1 524.3 546 569.5	330
Green opal	504.1 524.3 546.2 570	35 - 366
Si-8	503.5 522.6 543.3 569	29 - 227
Si-Ca-8	503.5 521.5 543.3 574	32 - 258
Si-Ca-P-8	503.3 523.2 544.7 570	24 - 192
Si-6	499.3 517.4 542.2 568	29 - 210
Si-Ca-6	500.8 519.5 541 570	27 - 195
Si-Ca-P-6	500.2 518.1 540.7 562	23 - 204
Autunite $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2.(H_2O)_{10}$	502.5 523.8 547.5 573.2	18 - 105
Andersonite $Na_2Ca(UO_2)(CO_3)_3.6(H_2O)$	466.7 485 504.6 526.5 550.3 576.1	36 - 500

Table 1. Fluorescence spectral characteristics of opals from Nopal I and reference compounds.

The reference uranyl minerals (Figure 2j, k) exhibit well-resolved bands, consistent with previous studies.[36, 37] The position of the fluorescence bands is similar in autunite and opal but different from andersonite (Table 1). Autunite and andersonite show bi-exponential decays, 18-105 µs, and 36-500 µs, respectively. However, the absence of influence of the delay times on spectral features suggests the presence of two uranyl forms with similar environment.

The spectra at long delay times of opals and uranyl sorbed compounds showed little variation, indicating that the spectra at these delay times are due to an unique, long-lived uranyl species (Supporting Information, Figure S2). By contrast, the spectra at a delay time of 10 µs concern both the short-lived and long-lived species. When the difference between these spectra and spectra at long delay times is calculated, the short-lived species is determined.[6, 19] Decomposition examples for the samples “yellow opal 1”, “green opal”, "Si-6" and "Si-8" are shown in Figure 3.

All spectra can then be defined by combination of various proportions of one short-lived and one long-lived components, designated A and B, respectively. Components A and B are shifted relative to each other by about 4 nm for uranyl sorbed to silica with calcium and about 1 nm for opal samples. This indicates an uranyl environment of components A and B more similar for opal samples, by comparison with those of uranyl species sorbed to silica. The blue-shifted component A highly predominates for the sample "Si-6" whereas it is less predominant the sample "Si-8". The red-shift component B slightly predominates for opal samples.

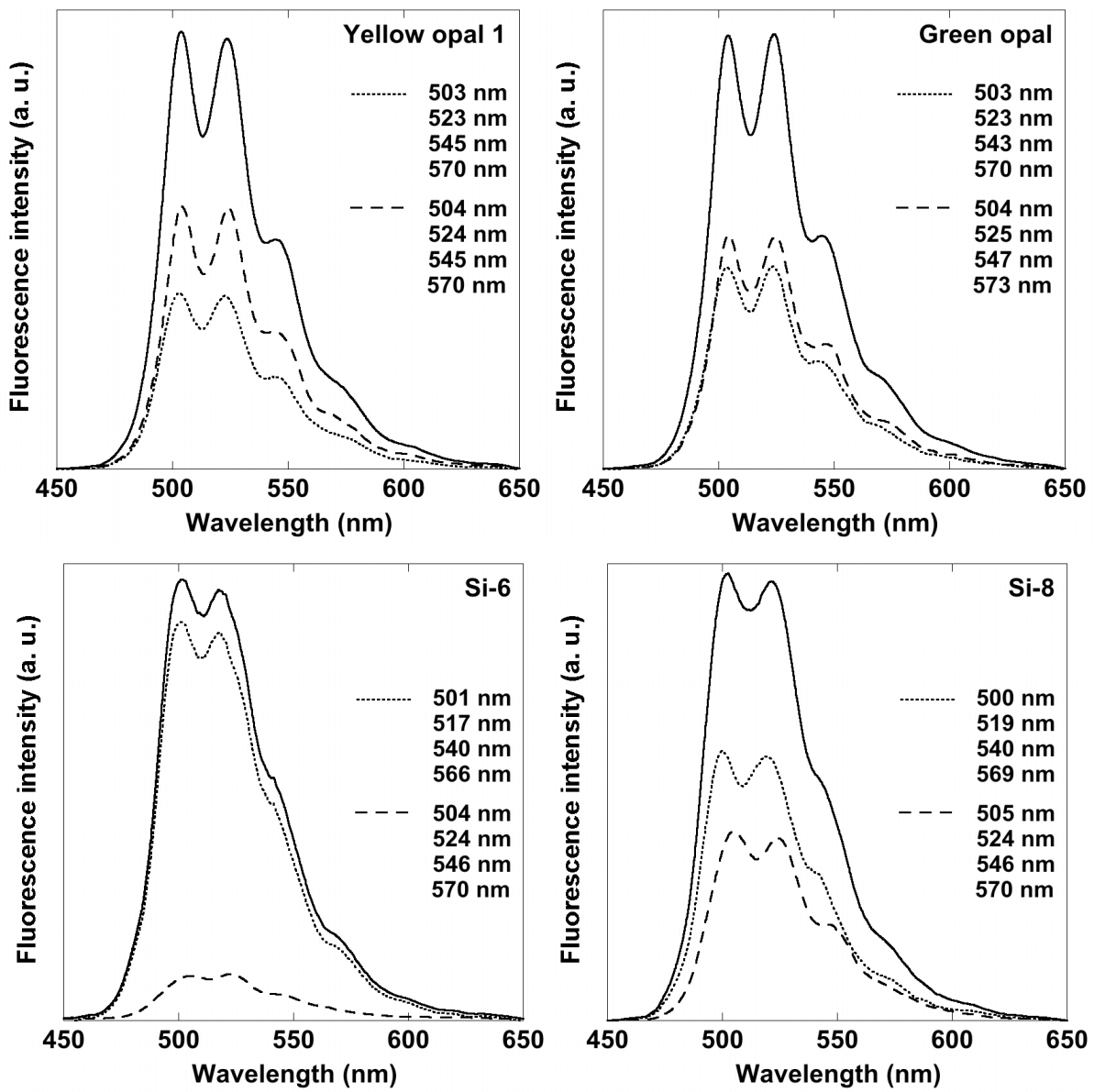


Figure 3. Deconvolution of the time-resolved fluorescence spectra of the sample "yellow opal 1", sample "green opal", "Si-6" and "Si-8" at a delay time of 10 μs (solid line). The spectra of the long-lived species and the short-lived species are given by the dashed and dotted curves, respectively. Corresponding peak positions are reported on the right. Details about the deconvolution method are given in text.

Previous studies demonstrated that uranyl silicates show rather short fluorescence decay times (less than 10 μs) at room temperature.[18, 38] Therefore the fluorescence signal is not likely due to uranophane microparticles embedded in opal, which is consistent with cathodoluminescence observations. As a matter of fact, broad bands observed in the fluorescence spectra of opals are

not characteristic of uranyl minerals, which exhibit narrow peaks.[31, 36, 37] In contrast, inhomogeneous line broadening due to surface disorder is often significant in amorphous structures.[39]

Opal fluorescence is different from that of Ca-U-carbonates as andersonite, $Na_2Ca(UO_2)(CO_3)_3.6(H_2O)$ (our study) and zellerite, $Ca(UO_2)(CO_3)_2(H_2O)_5$, for which the atomic Ca:U ratio is also 1:1.[36] In addition, autunite and meta-autunite, $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2(H_2O)_x$ have a different Ca:U ratio, exhibit similar positions but more resolved bands and much shorter fluorescent decay times than the opals ones. These results confirm that the Ca-U zone in opal does not consist in Ca-U-carbonate or Ca-U-phosphate nanominerals.

The luminescence of opal rings does not arise from the rare and discrete vorlanite nanocrystals that were revealed in a companion paper[15], as the uranyl species fluorescence spectra are quite distinct from those of uranate species.[40] Associated U-apatite crystals are non-luminescent by cathodoluminescence. The opal fluorescence more likely originates from uranyl species located in the zones with a Ca:U ratio of 1:1 observed by SEM.

DISCUSSION

Presence of uranyl complexes sorbed onto silica near pH 8. Previous studies have shown the pH dependence of fluorescence spectra of uranyl complexes sorbed to amorphous silica[20, 21] or quartz,[6] in accordance with our results. The Nopal I opals fluorescence spectral features and decay times are very similar to those of long-lived uranyl complexes sorbed to amorphous silica in the pH range 6-8 and described as sorbed $\equiv SiO_2UO_2OH^-$ or $\equiv SiO_2\ (UO_2)_3(OH)_5^-$ complexes.[20, 21] Short-lived uranyl species sorbed to amorphous silica that predominate at pH ≤ 6, postulated as $\equiv SiO_2UO_2$, have spectral maxima at lower wavelengths (about 4 nm shift, see Figure 3). Non-fluorescent at room temperature $\equiv SiO_2UO_2OHCO_3^{3-}$ complexes have been suggested to predominate above pH 8.6.[20] The Nopal I opal fluorescence signal is therefore likely be due to mono- or polymeric uranyl complexes adsorbed onto opal around pH 7-8.

Ilton et al.[6] investigated the pH and contact time dependence on the liquid He temperature TRLFS spectra of uranyl sorbed onto quartz. They resolved two components for all spectra, which were shifted relative to each other. The long-lived species, which shows similar vibronic bands positions to those of Nopal I opals, became more dominant for pH 8 after 41 days of

ageing. Ilton et al.[6] suggested that the long-lived species corresponded to multidentate U-silica surface complexes, according to their wet chemistry and spectroscopic results.

No definitive evidence of U polymers in opals can be established with the TRLFS data. However, the presence of multiple vibration modes in the interacting $(O=U=O)^{2+}$ structures in polynuclear uranyl complexes yields an increased number of vibronic lines and could explain the broad bands observed for opals. Polynuclear species have in addition slower decay times: the larger the polynuclear uranyl surface species, the slower the fluorescence decay time.[41] Sylwester et al.[11] reported the formation of polynuclear uranyl complexes on the surface of amorphous silica around pH 6.5 with EXAFS. However, the uranium loadings in Sylwester et al.[11] is about 5 times higher than in our study.

Possible occurrence of phosphate complexes. The yellow opals fluorescence band positions are similar to those of autunite (our study) and uranyl ions $(UO_2)^{2+}$ sorbed to natural apatite.[42] This has been interpreted by the presence of ternary uranyl-phosphate complexes sorbed on opal.[16] We can then not exclude that Nopal I opals contain traces of phosphate-uranyl complexes, which have been previously suggested in common opals [33]. Accordingly, the detection of such trace complexes would be due to both sensitivity of TRLFS and enhanced fluorescence by phosphates.[43]

Conditions of uranium trapping in opal. Our TRLFS results evidenced mono- or polymeric uranyl complexes adsorbed onto opal near pH 7-8. The occurrence of uranyl species first shows that conditions during uraniferous transport and/or silica-gel precipitation were sufficient to oxidize U. Uranyl species are evidenced but occurrence of U(IV) species cannot be ruled out in opal, as U(IV)-silica colloids may form at near neutral pH.[44] Uranyl (with concentration of 4.2 10^{-5} mol/L) uptake by silica gel is enhanced in the pH range 7-8 [12], where hydrolyzed species, such as $(UO_2)_3(OH)_5^+$, appear. A pH of 7-8 is also consistent with amorphous silica precipitation as silica solubility is pH-independent at pH < 9, but increases dramatically with increasing pH at pH > 9.[45]

The fluorescent uranyl complexes occurring in opal could be first associated to silicic acid in solution before opal formation. This can be illustrated by the uranyl fluorescence spectrum in colloidal silica solution,[43] which is very similar to TRLFS signal of opals at Nopal I. The uranium-bearing complexes could also have been trapped during or after amorphous silica

precipitation. In this case, the uranium uptake by opal probably takes place before drying, as drying of the silica gel ceases or greatly slows uranium adsorption through the irreversible gel compaction and the closure of interparticule pores. Besides, uranyl complexes strongly bonded to silanol groups of quartz predominate when increasing pH (up to pH 8) and time, with TRLFS spectra similar to Nopal I opals TRLFS spectra.[6] Thus, uranium speciation might have changed with opal maturation, a strongly bonded species becoming predominant at the end of the process.

Fluorescent opal species may firstly correspond to the Ca_m-$(UO_2)_m$-$(O/OH/H_2O)_n$ aqueous species sorbed onto silica, postulated by Schindler et al.[14] to explain the Ca/U atomic ratio of 1 in U enriched zones of opal. However, the Ca-U species may also mainly consist in precursors of the calcium uranate vorlanite,[15] and then not be responsible for the opal uranyl fluorescence signal. In this case, opal fluorescence would be due to minor uranyl complexes (with or without phosphate ligands), detected by TRLFS due to the high sensitivity of this technique.

Additional spectroscopic (e.g., extended X-ray absorption structure spectroscopy (EXAFS)) studies of uranium speciation at the molecular level should shed light on the exact nature of the major Ca-U species occurring in opals from Nopal I. Models of the aqueous speciation of uranium in the Ca-U-CO_2 system, with uranium concentration close to the theoretical uranium concentrations of the Ca-U-SiO_2-enriched solutions that have circulated during Nopal I opals formation, predicted the presence of $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$, a complex with a Ca:U ratio of 1:1, around pH 7-8.[5] However, to our knowledge, there has been no study of uranium aqueous speciation in the Ca-U-Si system, which should further provide insight into the conditions occurring during uranium transport and trapping in this siliceous rich environment.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Additional figures are included in the Supporting Information, including cathodoluminescence spectrum and selected time delayed TRLFS spectra.

ACKNOWLEDGMENT

We thank L. Galoisy from the IMPMC for sampling the investigated opal sample during the Nopal field trip on December 2006. We also thank J.C. Boulliard from the Collection de minéraux de l'Université Pierre et Marie Curie et de l'IMPMC and A. Djemai from the Collection de minéralogie de Mines Paristech for giving us mineral references. We thank O. Boudouma and F. Couffignal from the Service MEB, Université Pierre et Marie Curie. This research was partially funded by a NSERC discovery grant to Fayek and the CRC program.

REFERENCES

1. Langmuir, D., Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1978,** *42*, (6, Part 1), 547-569.

2. Murphy, W.; Shock, E. L., Environmental aqueous geochemistry of actinides. In *Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment*, Burns, P. C.; Finch, R., Eds. Mineralogical society of America: Washington, D.C., 1999; Vol. 38, pp 221-253.

3. Duff, M. C.; Coughlin, J. U.; Hunter, D. B., Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002,** *66*, (20), 3533-3547.

4. Moll, H.; Geipel, G.; Brendler, V.; Bernhard, G.; Nitsche, H., Interaction of uranium(VI) with silicic acid in aqueous solutions studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *J. Alloys Compd.* **1998,** *271-273*, 765-768.

5. Fox, P. M.; Davis, J. A.; Zachara, J. M., The effect of calcium on aqueous uranium(VI) speciation and adsorption to ferrihydrite and quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006,** *70*, (6), 1379–1987.

6. Ilton, E. S.; Wang, Z.; Boily, J.-F.; Qafoku, O.; Rosso, K. M.; Smith, S. C., The Effect of pH and Time on the Extractability and Speciation of Uranium(VI) Sorbed to SiO2. *Environ. Sci. Technol.* **2012,** *46*, (12), 6604-6611.

7. Zielinski, R. A., Uranium in secondary silica: a possible exploration guide. *Econ. Geol.* **1980,** *75*, (4), 592-602.

8. McKinley, J. P.; Zachara, J. M.; Smith, S. C.; Turner, G. D., The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U(VI) to montmorillonite. *Clays Clay Miner.* **1995,** *43*, (5), 586-598.

9. Michard, P.; Guibal, E.; Vincent, T.; Le Cloirec, P., Sorption and desorption of uranyl ions by silica gel: pH, particle size and porosity effects. *Microporous Mater.* **1996,** *5*, (5), 309-324.

10. Reich, T.; Moll, H.; Arnold, T.; Denecke, M. A.; Hennig, C.; Geipel, G.; Bernhard, G.; Nitsche, H.; Allen, P. G.; Bucher, J. J.; Edelstein, N. M.; Shuh, D. K., An EXAFS study of uranium(VI) sorption onto silica gel and ferrihydrite. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998,** *96*, (1-3), 237-243.

11. Sylwester, E. R.; Hudson, E. A.; Allen, P. G., The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000,** *64*, (14), 2431-2438.

12. Zhang, H. X.; Tao, Z. Y., Sorption of uranyl ions on silica: Effects of contact time, pH, ionic strength, concentration and phosphate. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2002,** *254*, 103-107.

13. Allard, T.; Ildefonse, P.; Beaucaire, C.; Calas, G., Structural chemistry of uranium associated with Si, Al, Fe gels in a granitic uranium mine. *Chem. Geol.* **1999,** *158*, 81-103.

14. Schindler, M.; Fayek, M.; Hawthorne, F. C., Uranium-rich opal from the Nopal I uranium deposit, Peña Blanca, Mexico: evidence for the uptake and retardation of radionuclides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010,** *74*, (1), 187-202.

15. Othmane, G.; Allard, T.; Menguy, N.; Morin, G.; Esteve, I.; Fayek, M.; Calas, G., Evidence for nanocrystals of vorlanite, a rare uranate mineral, in the Nopal I low-temperature uranium deposit (Sierra Peña Blanca, Mexico). *Am. Mineral.* **2012**, Accepted on September, 27.

16. Calas, G.; Galois, L.; Allard, T., Uranium trapping on opals from the Nopal natural analogue: Evidence for complexation on internal surface of opal. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009,** *73*, A185.

17. Prat, O.; Vercouter, T.; Ansoborlo, E.; Fichet, P.; Perret, P.; Kurttio, P.; Salonen, L., Uranium speciation in drinking water from drilled wells in southern Finland and its potential links to health effects. *Environ. Sci. Technol.* **2009,** *43*, 3941-3946.

18. Wang, Z.; Zachara, J. M.; Gassman, P. L.; Liu, C.; Qafoku, O.; Yantasee, W.; Catalano, J. G., Fluorescence spectroscopy of U(VI)-silicates and U(VI)-contaminated Hanford sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005,** *69*, (6), 1391-1403.

19. Wang, Z.; Zachara, J. M.; McKinley, J. P.; Smith, S. C., Cryogenic Laser Induced U(VI) Fluorescence Studies of a U(VI) Substituted Natural Calcite: Implications to U(VI) Speciation in Contaminated Hanford Sediments. *Environ. Sci. Technol.* **2005,** *39*, (8), 2651-2659.

20. Gabriel, U.; Charlet, L.; Schlapfer, C. W.; Vial, J. C.; Brachmann, A.; Geipel, G., Uranyl surface speciation on silica particles studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **2001,** *239*, (2), 358-368.

21. Kowal-Fouchard, A.; Drot, R.; Simoni, E.; Ehrhardt, J. J., Use of spectroscopic techniques for uranium(VI)/montmorillonite interaction modeling. *Environ. Sci. Technol.* **2004,** *38*, (5), 1399-1407.

22. Calas, G., Les phénomènes d'altération hydrothermale et leur relation avec les minéralisations uranifères en milieu volcanique: Le cas des ignimbrites tertiaires de la Sierra Peña Blanca, Chihuahua, Mexico. *Sci. Geol. Bull.* **1977,** *30*, 3-18.

23. Fayek, M.; Ren, M.; Goodell, P.; Dobson, P.; Saucedo, A. L.; Kelts, A.; Utsunomiya, S.; Ewing, R. C.; Riciputi, L. R.; Reyes, I. In *Paragenesis and geochronology of the Nopal I uranium deposit, Mexico*, Proceedings of the Eleventh International High-Level Radioactive Waste Management Conference, Las Vegas, NV, 2006; Goddard, D. T., Ed. American Nuclear Society, La Grange Park, IL: Las Vegas, NV, 2006; pp 55-62.

24. Angiboust, S.; Fayek, M.; Power, I.; Camacho, A.; Calas, G.; Southam, G., Structural and biological control of the Cenozoic epithermal uranium concentrations from the Sierra Peña Blanca, Mexico. *Miner. Deposita* **2012**, http://dx.doi.org/10.1007/s00126-012-0408-5.

25. Pearcy, E. C.; Prikryl, J. D.; Murphy, W. M.; Leslie, B. W., Alteration of uraninite from the Nopal I deposit, Pena Blanca district, Chihuahua, Mexico, compared to degradation of spent nuclear fuel in the proposed US high-level nuclear waste repository at Yucca Mountain, Nevada. *Appl. Geochem.* **1994,** *9*, 713-732.

26. Zielinski, R. A., Uraniferous opal, Virgin Valley, Nevada: conditions of formation and implications for uranium exploration. *J. Geochem. Explor.* **1982,** *16*, (3), 197-216.

27. Calas, G.; Agrinier, P.; Allard, T.; Ildefonse, P., Alteration geochemistry of the Nopal I uranium deposit (Sierra Peña Blanca, Mexico), a natural analogue for a radioactive waste repository in volcanic tuffs. *Terra Nova* **2008,** *20*, (3), 206-212.

28. Cesbron, F.; Ildefonse, P.; Sichere, M. C., New mineralogical data on uranophane and β-uranophane: synthesis of uranophane. *Mineral. Mag.* **1993,** *57*, (1), 301-308.

29. Stevens-Kalceff, M. A.; Phillips, M. R.; Moon, A. R.; Smallwood, A., Cathodoluminescence microanalysis of natural hydrated amorphous SiO_2; opal. *Phys. Chem. Miner.* **1997,** *24*, 131-138.

30. Tits, J.; Geipel, G.; Macé, N.; Eilzer, M.; Wieland, E., Determination of uranium(VI) sorbed species in calcium silicate hydrate phases: A laser-induced luminescence spectroscopy and batch sorption study. *J. Colloid Interface Sci.* **2011,** *359*, (1), 248-256.

31. De Neufville, J. P.; Kasdan, A.; Chimenti, R. J. L., Selective detection of uranium by laser-induced fluorescence: a potential remote-sensing technique. 1: Optical characteristics of uranyl geologic targets. *Appl. Opt.* **1981,** *20*, (8), 1279-1296.

32. Gorobets, B. S.; Engoyan, S. S.; Sidorenko, G. A., Investigation of uranium and uranium-containing minerals by their luminescence spectra. *At. Energ.* **1977,** *42*, (3), 196-202.

33. Fritsch, E.; Mihut, L.; Baibarac, M.; Baltog, I.; Ostrooumov, M.; Lefrant, S.; Wery, J., Luminescence of oxidized porous silicon: Surface-induced emissions from disordered silica micro- to nanotextures. *J. Appl. Phys.* **2001,** *90*, (9), 4777-4782.

34. Kirishima, A.; Kimura, T.; Tochiyama, O.; Yoshida, Z., Luminescence study of tetravalent uranium in aqueous solution. *Chem. Commun.* **2003**, (7), 910-911.

35. Lehmann, S.; Geipel, G.; Grambole, G.; Bernhard, G., A novel time-resolved laser fluorescence spectroscopy system for research on complexation of uranium(IV). *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2009,** *73*, (5), 902-908.

36. Wang, Z.; Zachara, J. M.; Liu, C.; Gassman, P. L.; Felmy, A. R.; Clark, S. B., A cryogenic fluorescence spectroscopic study of uranyl carbonate, phosphate and oxyhydroxide minerals. *Radiochim. Acta* **2008,** *96*, (9-11), 591-598.

37. Amayri, S.; Arnold, T.; Reich, T.; Foerstendorf, H.; Geipel, G.; Bernhard, G.; Massanek, A., Spectroscopic Characterization of the Uranium Carbonate Andersonite Na2Ca[UO2(CO3)3].6H2O. *Environ. Sci. Technol.* **2004,** *38*, (22), 6032-6036.

38. Lehmann, S.; Geipel, G.; Foerstendorf, H.; Bernhard, G., Syntheses and spectroscopic characterization of uranium(VI) silicate minerals. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2008,** *275*, (3), 633-642.

39. Liu, G. K.; Zhuang, H. Z.; Beitz, J. V.; Williams, C. W.; Vikhnin, V. S., Structure and charge transfer dynamics of uranyl ions in boron oxide and borosilicate glasses. *Phys. Solid State* **2002,** *44*, (8), 1433-1439.

40. Waychunas, G. A., Apatite Luminescence. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2002,** *48*, (1), 701-742.

41. Baumann, N.; Brendler, V.; Arnold, T.; Geipel, G.; Bernhard, G., Uranyl sorption onto gibbsite studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). *J. Colloid Interface Sci.* **2005,** *290*, (2), 318-324.

42. Gaft, M.; Shoval, S.; Panczer, G.; Nathan, Y.; Champagnon, B.; Garapon, C., Luminescence of uranium and rare-earth elements in apatite of fossil fish teeth. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **1996,** *126*, (1-2), 187-193.

43. Lopez, M.; Birch, D. J. S., Uranyl photophysics on colloidal silica: an alternative luminescence-enhancing medium for uranyl assay. *Analyst* **1996,** *121*, (7), 905-908.

44. Dreissig, I., Weiss, S., Henning, C., Bernhard, G., Zanker, H., Formation of uranium(IV)-silica colloids at near-neutral pH. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011,** *75*, 352–367.

45. Alexander, G. B.; Heston, W. M.; Iler, R. K., The Solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem.* **1954,** *58*, (6), 453-455.

SUPPORTING INFORMATION

Uranium speciation in opal from the Nopal I uranium deposit (Mexico)

Guillaume Othmane[*,1], Thierry Allard[1], Thomas Vercouter[2], Nicolas Menguy[1], Guillaume Morin[1], Mostafa Fayek[3] and Georges Calas[1]*

[1] Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590 CNRS-UPMC/Paris VI-IRD, Case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

[2] CEA Saclay, DEN, DPC, SEARS, LANIE, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

[3] Dpt. of Geological Sciences, University of Manitoba, Winnipeg, MB, Canada R3T2N2

Figure S1: Cathodoluminescence spectrum of sample “yellow opal 1” p. S1
Figure S2: TRLFS spectra of sample “green opal” at different delay times p. S2

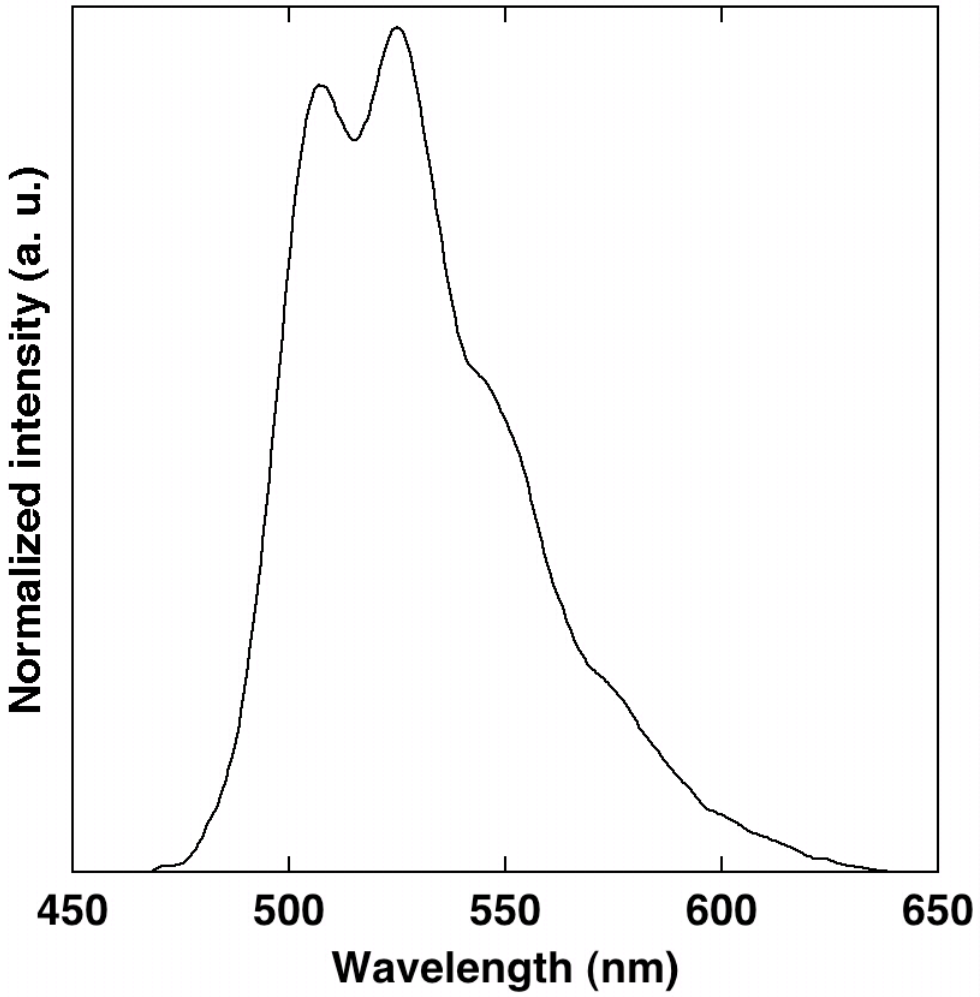


Figure S1. Cathodoluminescence spectrum of sample "yellow opal 1"

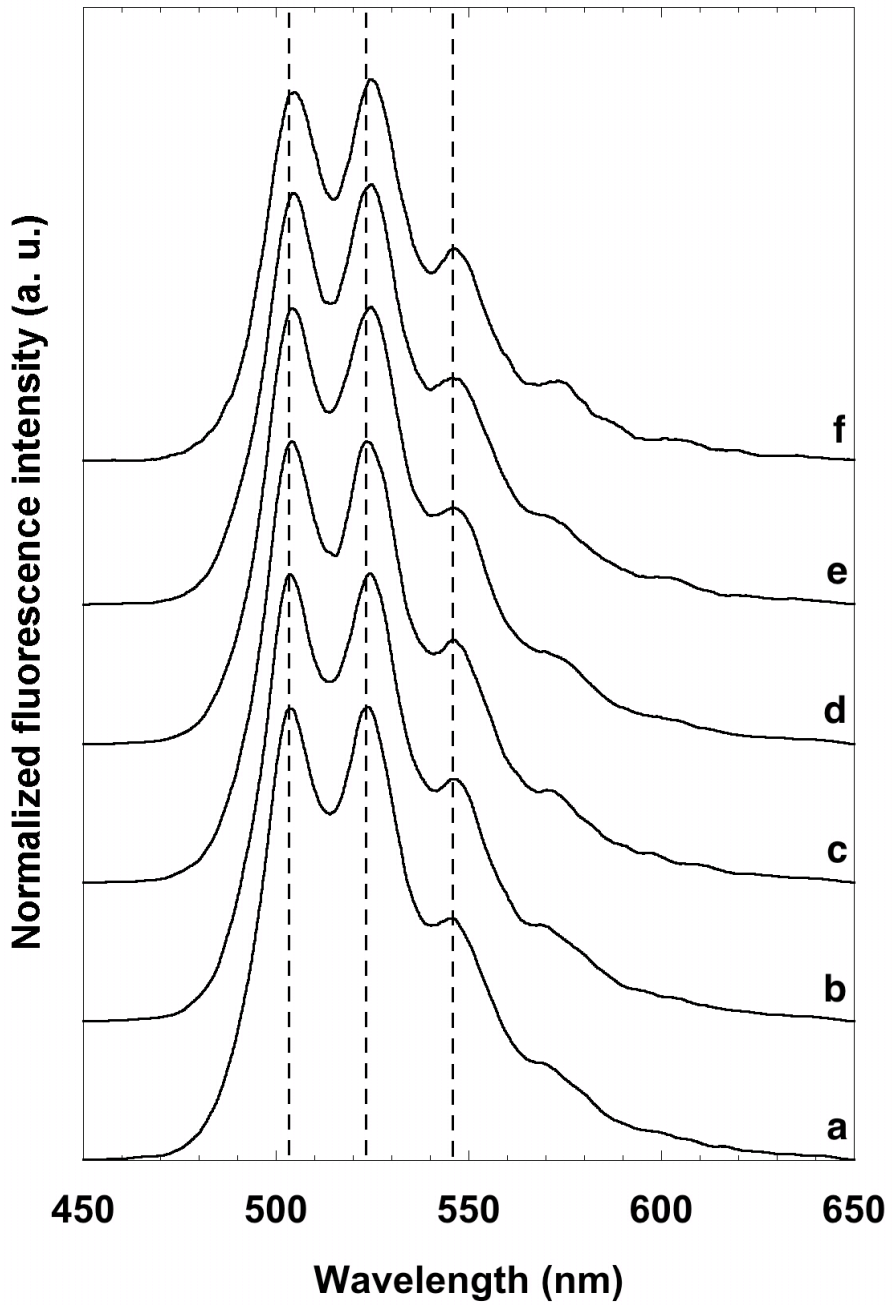


Figure S2. TRLFS spectra of the sample "green opal" at different delay times: a) 10 μs; b) 50 μs; c) 110 μs; d) 150 μs; e) 410 μs; f) 910 μs. The gate width is 5 μs. For clarity spectra were normalized and offset along the Y-axis. These spectra show a slight reversal of the first two peaks amplitudes.

IV.3. Compléments sur l'article

IV.3.a. Modélisation du déclin de fluorescence

La modélisation par une fonction mono-exponentielle du déclin de fluorescence pour l'opale verte, (correspondant à l'échantillon « green opal » de l'article de la partie IV.2), est donnée Figure IV-4.

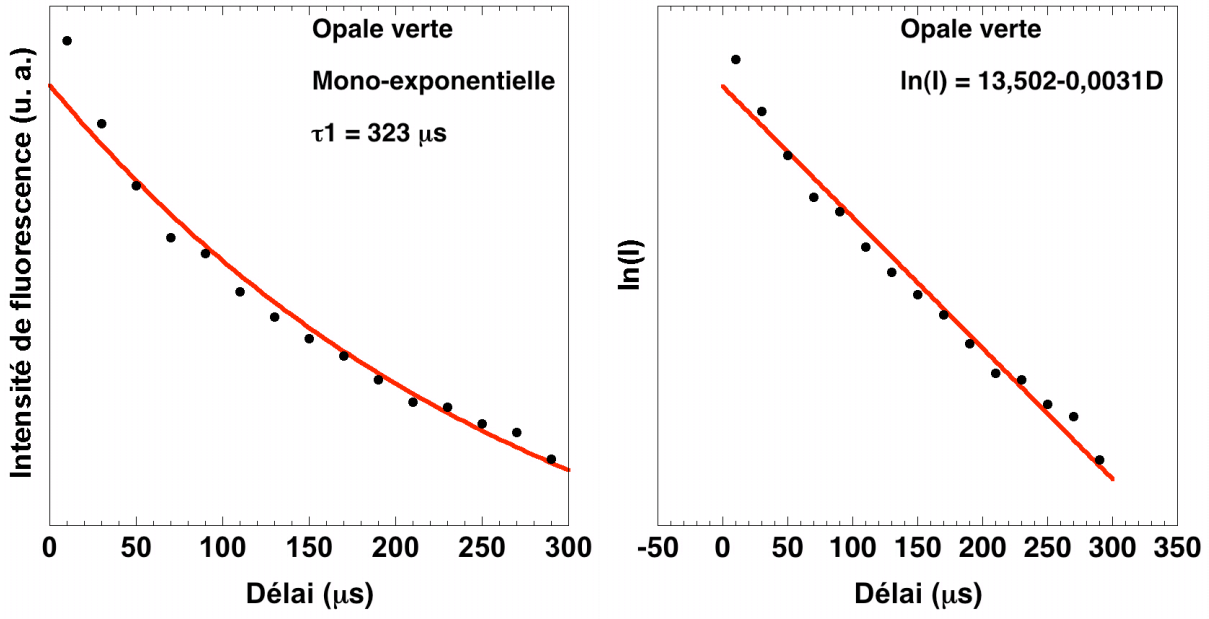


Figure IV-4 : A gauche : modélisation mono-exponentielle du déclin de fluorescence pour l'opale verte, une longueur d'onde λ = 523,1 nm et une largeur de porte L = 5 μs. A droite : régression linéaire permettant de déterminer le temps de fluorescence associé τ1.

Dans le cas d'une modélisation mono-exponentielle, I, intensité de fluorescence pour une longueur d'onde donnée (généralement celle correspondant à l'intensité maximale d'une des deux premières bandes), est modélisée par la fonction suivante : $I = Ae^{-\frac{D}{\tau 1}}$, où D est le délai et τ1 letemps de vie de fluorescence. Un modèle de régression linéaire de $\ln(I) = \ln A - \frac{D}{\tau 1}$ permet donc de déterminer τ1. Dans le cas de l'opale verte, une fonction mono-exponentielle ne permet pas de modéliser parfaitement le déclin de fluorescence.

Une fonction bi-exponentielle déterminée avec le logiciel Origin permet d'obtenir un meilleur modèle du déclin de fluorescence de l'opale verte (Figure IV-5).

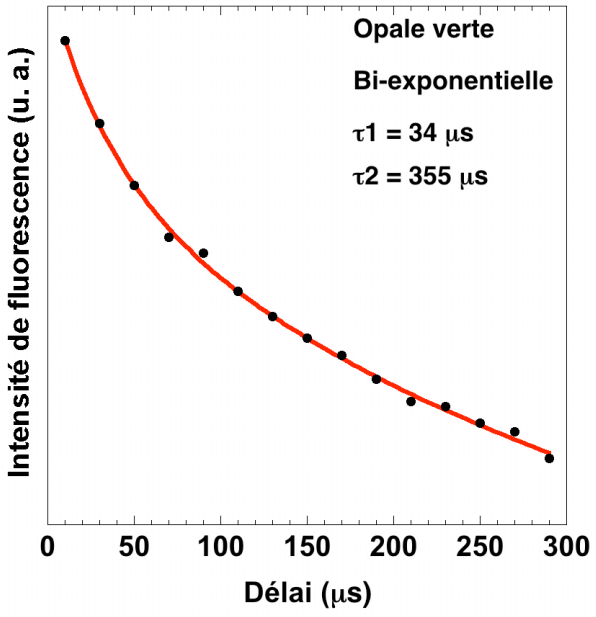


Figure IV-5 : Modélisation bi-exponentielle du déclin de fluorescence pour l'opale verte. Les valeurs des temps de vie de fluorescence τ1 et τ2 ont été ajustées lors du fit avec le logiciel Origin.

Les valeurs de τ1 et τ2 données dans le tableau 1 de l'article de la partie IV.2 correspondent à la moyenne des valeurs obtenues pour deux longueurs d'onde différentes.

Parmi les opales et références étudiées, seul l'échantillon « yellow opal 1 » n'est pas caractérisé par deux temps de vie fluorescence. Cela peut être dû à la largeur de porte L = 20 μs, supérieure à celle utilisée pour les autres opales (L = 5 μs), étant donné que l'étude détaillée et la déconvolution de son spectre après un délai de 10 μs montre la présence de deux espèces distinctes.

IV.3.b. Influence de Ca et P sur la fluorescence des espèces uranyles adsorbées sur de la silice amorphe

Les spectres de fluorescence pour les espèces uranyles adsorbées sur la silice amorphe en présence de Ca ou de Ca et P, déconvolués selon la méthode décrite dans l'article précédent sont donnés Figure IV-6.

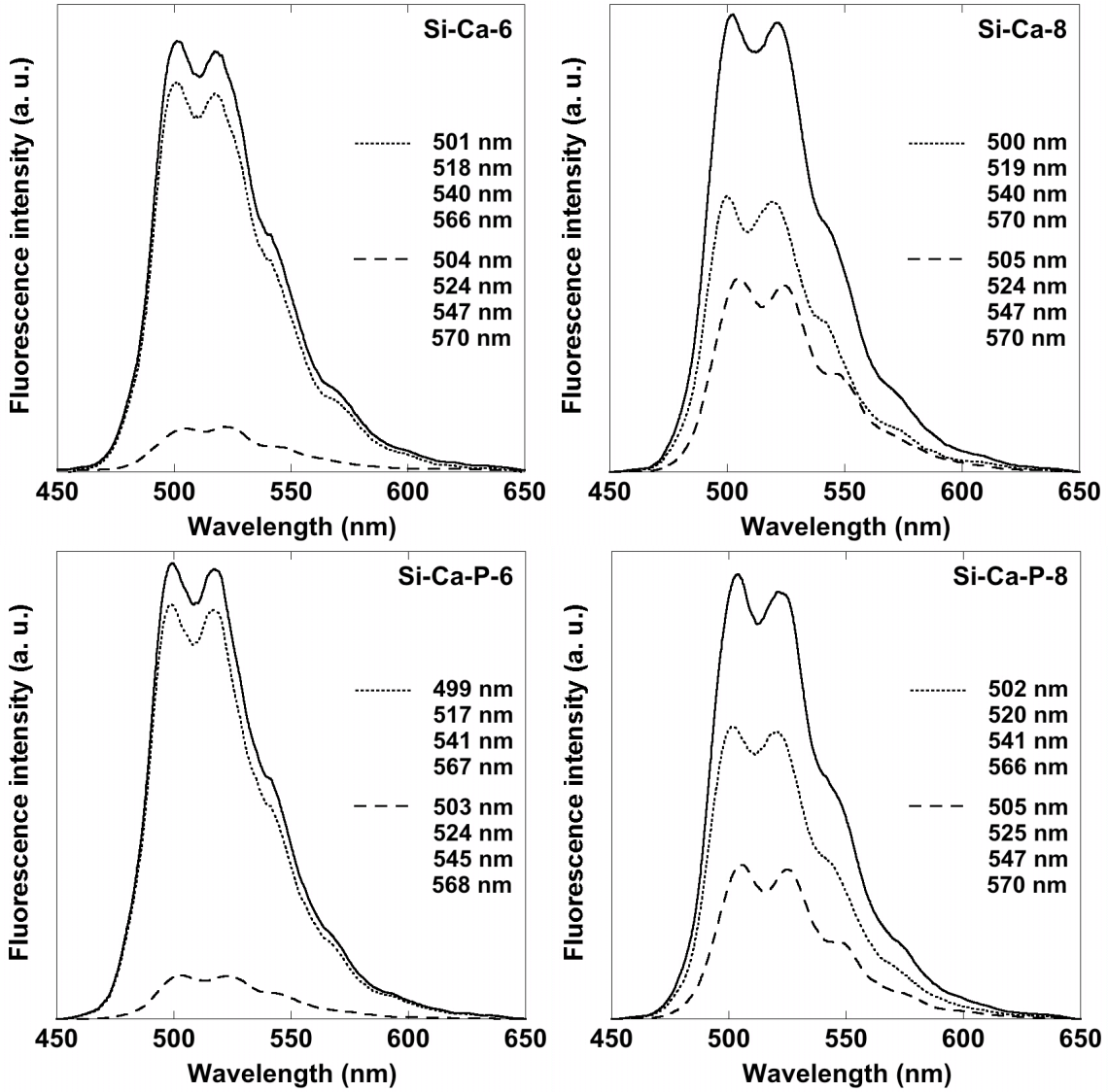


Figure IV-6 : Déconvolution des spectres d'espèces uranyles adsorbées sur de la silice amorphe à pH 6 ou 8, avec Ca ou Ca et P, en composantes à temps de vie de fluorescence court (···) et temps de vie de fluorescence long (– – –). (Voir IV.2 pour la méthode de déconvolution).

Pour chaque pH, les déconvolutions donnent des résultats très similaires à ceux obtenus en absence de Ca et P (voir IV.2, figure 3). Les spectres fluorescence des espèces uranyles adsorbées sur de la silice amorphe dépendent donc fortement du pH mais peu de la présence de Ca ou de Ca et P aux pH étudiés. Ces données ne permettent donc pas d'affirmer avec certitude que la fluorescence des opales est due à la présence des espèces Ca-U qui prédominent dans les opales de Nopal I.

IV.3.c. Comparaison des données de SLRT sur des espèces uranyles adsorbées sur de la silice amorphe avec celles de la littérature

Les données de SLRT sur le système « UO_2^{2+}-Si » de la littérature sont récapitulées dans le Tableau IV-3.

Espèce U(VI)	Temps de vie (µs)	Principales bandes (nm)	Prédominance
Amorphous silica			
A1 [a]	27± 3	500 518 540 567	pH=6
B1 [a]	214± 25	504 524 546 570	pH=8
$\equiv SiO_2UO_2$ [b]	170 ± 25	non données	pH≤5,5
$\equiv SiO_2UO_2OH^-$ [b]	360 ± 50	non données	pH~5,5-8
A2 [c]	65 ± 6 and 180±20	498 518 541	pH~4-5
B2 [c]	180 ± 20 µs and 400 ± 30	506 528 552	pH~6-8
Quartz			
A3 [d]	court temps de vie	495 515 538 563	pH~6-7
B3 [d]	long temps de vie	502 524 547 574	pH~8

[a] Notre étude; [b] Gabriel et al., 2001; [c] Kowal-Fouchard et al., 2004; [d] Ilton et al., 2012

Tableau IV-3 : Données de SLRT sur des espèces uranyles adsorbées sur de la silice amorphe ou du quartz

Les données de la littérature sont en accord avec nos résultats sur les espèces uranyles adsorbées sur de la silice amorphe (voir IV.2). Deux espèces sont ainsi nécessaires pour expliquer la fluorescence de complexes uranyles adsorbés sur de la silice amorphe entre pH 5 et 8:

- Une espèce à court temps de vie prédominante à pH 5-6
- Une espèce à long temps de vie prédominante à pH 7-8

IV.4. Conclusion

Cette étude a montré que la fluorescence des opales de Nopal I est due à des complexes uranyles adsorbés sur la surface interne de l'opale à pH 7-8. Des contraintes sur le pH des solutions ayant circulé lors de la formation de ces opales ont donc été apportées.

Les spectres de références uranyles adsorbées sur de la silice amorphe en présence de Ca ou de Ca et P se sont révélés être très similaires aux spectres obtenus sans ces éléments potentiellement associés à l'uranyle. De plus, la SLRT est une technique très sensible (de l'ordre du ppm dans les solides). La nature exacte des espèces fluorescentes présentes dans les opales de Nopal I est donc difficile à déterminer à partir des seuls résultats de cette étude. Ces complexes uranyles peuvent en effet correspondre :

- aux espèces Ca-U majoritairement présentes dans l'opale (Schindler et al., 2010)
- à des espèces contenant ou non du calcium ou des phosphates, présentes en traces dans l'opale; les espèces Ca-U majoritaires seraient alors des précurseurs de la vorlanite, uranate de calcium observé dans la partie III.3

Des études supplémentaires utilisant d'autres techniques spectroscopiques, telles que la spectrométrie d'absorption des rayons X, sont donc nécessaires pour connaître la nature exacte des espèces Ca-U qui dominent spatialement dans l'opale.

V. SPECIATION DE L'URANIUM DANS LES RESIDUS MINIERS DE GUNNAR (CANADA)

Les activités minières et industrielles associées au cycle du combustible nucléaire, les essais nucléaires ainsi que les accidents nucléaires sont autant de sources potentielles de contamination de l'environnement par des radionucléides tels que l'uranium et ses fils. Le contrôle ou tout du moins la prédiction de la mobilité de l'uranium dans l'environnement requiert une bonne compréhension des processus physiques, chimiques et biologiques déterminant son transport. La spéciation (forme physique et chimique) de l'uranium est un facteur prépondérant pour sa mobilité, sa réactivité et sa biodisponibilité, et, par conséquent, pour son risque potentiel pour l'homme et l'environnement (Denecke et al., 2006).

Les résidus miniers d'uranium sont les déchets du traitement du minerai par lixiviation de l'uranium. L'uranium restant dans les résidus (2 à 10% de la teneur initiale) présente un risque de contamination pour les eaux. Les résidus contiennent aussi tous les descendants radioactifs de la chaîne de décroissance de l'uranium, auxquels sont associés différent risques radiologiques (exhalation de radon et rayonnements gamma).

Ce chapitre porte sur l'étude de la spéciation de l'uranium dans les résidus miniers du site de Gunnar (Saskatchewan, Canada). Diverses techniques ont été utilisées permettant d'analyser la spéciation de l'uranium à différents niveaux, jusqu'à l'échelle moléculaire grâce à la spectroscopie d'absorption des rayons X et la démarche analytique de l'étude a été la suivante :

- Analyse de la composition chimique (ICP-AES ou -MS) et minéralogique (DRX) des échantillons
- Analyse de la distribution spatiale des phases porteuses d'uranium (cartographie par traces de fission induite et microscopies électroniques)
- Analyse de la spéciation à l'échelle moléculaire (spectroscopie d'absorption des rayons X)

Les implications sur la mobilité potentielle de l'uranium sur le site de Gunnar seront aussi discutées.

V.1. Les résidus miniers d'uranium : origine, minéralogie, géochimie et enjeux environnementaux

V.1.a. Origine

Le cycle du combustible nucléaire comprend de nombreuses étapes, durant lesquelles des déchets de différentes natures sont produits. Les stériles et résidus miniers représentent le plus gros volume des déchets produits durant le cycle nucléaire (Figure V-1).

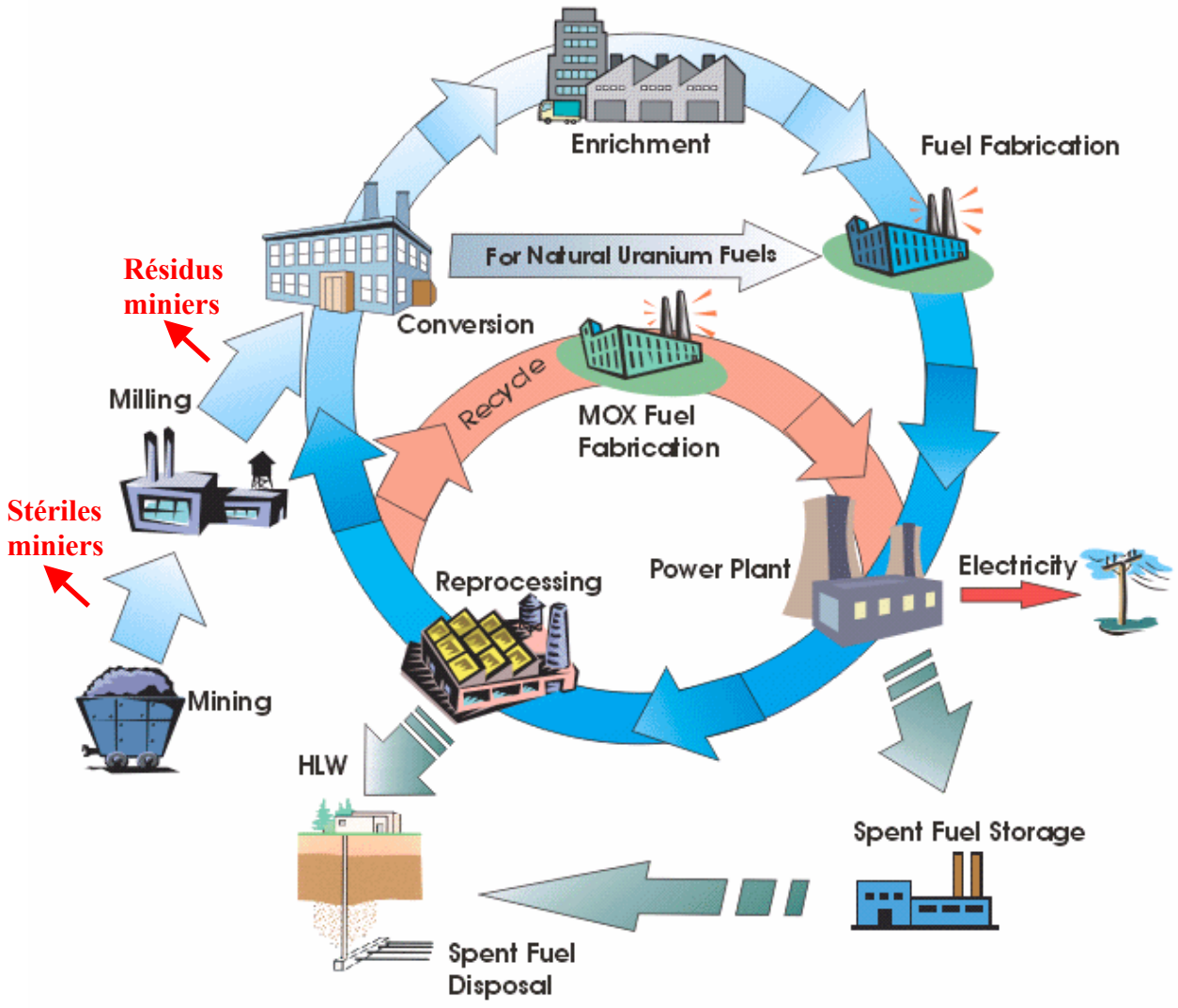


Figure V-1 : Représentation schématique du cycle nucléaire (IAEA Integrated Nuclear Fuel Cycle Information System (INFCIS), 2012).

En 2011, le Kazakhstan était le plus grand producteur d'uranium dans le monde (36% de la production mondiale), suivi par le Canada (17%) et l'Australie (11%). Quatre méthodes sont principalement utilisées pour extraire le minerai d'uranium : mine souterraine (30% de la production mondiale d'uranium en 2011), mine à ciel ouvert (17%), lixiviation in-situ (46%) et coproduction (7%) (World Nuclear Association, 2012). Le choix du type d'extraction dépend de la teneur du minerai, du contexte géologique ainsi que de considérations économiques. Environ un milliard de m^3 de résidus miniers ont été générés dans plus de 4 000 mines conventionnelles (souterraines et à ciel ouvert) à travers le monde depuis le début de l'extraction de l'uranium (IAEA, 2004).

Le processus d'extraction de l'uranium à partir du minerai comprend des étapes de concassage et broyage, suivies de l'extraction chimique de l'uranium. L'extraction chimique de l'uranium se fait le plus souvent par lixiviation avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) selon la réaction suivante :

$$UO_2 + 3H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 = UO_2(SO_4)_3^{4-} + H_2O + 4H^+$$

L'ajout d'un oxydant tel que du perchlorate (ClO_4^-) ou du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est parfois nécessaire pour catalyser l'oxydation de UO_2. Les effluents et résidus de lixiviation (futurs résidus miniers) sont généralement neutralisés par l'ajout de carbonate de sodium ($CaCO_3$) et/ou de chaux éteinte ($Ca(OH)_2$) avant d'être déchargés dans le site de stockage. La lixiviation acide peut attaquer les oxydes, hydroxydes et sulfures métalliques (principalement de fer) ainsi que des carbonates, le plus souvent de calcium (calcite), de magnésium (dolomie) et de fer (sidérite). La température de lixiviation en milieu acide est généralement comprise entre 30 et 65°C et varie selon le caractère réfractaire du minerai et le matériau des cuves d'extraction (Michel, 1997; Abdelouas, 2006).

Si le minerai est trop riche en carbonates, la consommation en acide requise pour extraire l'uranium est trop importante et un procédé de lixiviation basique avec du carbonate de sodium (Na_2CO_3) est alors utilisé. Dans ce cas, l'uranium est extrait selon les réactions suivantes :

$$UO_2 + \frac{1}{2}O_2 = UO_3$$

$$UO_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O = UO_2(CO_3)_3^{4-} + 4Na^+ + 2NaOH$$

En milieu basique, la température de lixiviation est généralement plus importante qu'en milieu acide et peut atteindre de 100 à 150°C (Michel, 1997; Abdelouas, 2006).

V.1.b. Minéralogie et géochimie

La minéralogie et composition chimique des résidus miniers dépendent principalement de la composition du minerai et du processus de lixiviation employé. Les résidus miniers sont constitués de minéraux primaires et secondaires. Les minéraux primaires sont les phases ayant résisté au traitement mais ayant pu être partiellement altérés tels que le quartz, feldspath, argiles et éventuellement une partie des sulfures. Les minéraux secondaires, tels que les oxyhydroxydes de fer et le gypse, sont les phases formées durant la lixiviation et la neutralisation à partir des espèces mises en solution et des réactifs utilisés. La fraction fine des résidus est principalement composée d'argiles, de sels tels que le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ou la barite ($BaSO_4$), et d'oxyhydroxydes de fer, d'aluminium, de manganèse et de silicium (Abdelouas, 2006). Les résidus miniers peuvent contenir des concentrations élevées en radionucléides (uranium non extrait et fils issus de la chaîne de désintégration de l'uranium) et en éléments potentiellement toxiques (As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, V, Zn) (Dreesen et al., 1982; Morrison et al., 1991; Somot et al., 1997; Donahue et al., 2000; Lottermoser et al., 2005; Abdelouas, 2006; Scheinost et al., 2006; Essilfie-Dughan et al., 2012).

Des conditions oxydantes prédominent généralement dans les sites de stockage de résidus miniers. Les phases porteuses d'uranium majoritaires sont donc des phases secondaires telles que telles que des oxyhydroxydes de fer (Somot et al., 1997; Lottermoser et al., 2005) ou des argiles (Scheinost et al., 2006). Une partie de l'uranium peut aussi se trouver dans des minéraux primaires ayant résisté au traitement (Scheinost et al., 2006).

Le confinement et l'activité microbienne peuvent conduire à des conditions localement réductrices dans les résidus. La mise en évidence d'uraninite avec un degré d'oxydation de l'uranium proche de 4 a ainsi indiqué des processus de réduction et de précipitation d'uraninite non héritées du minerai dans les résidus miniers de Freital, Allemagne (Scheinost et al., 2006). Des particules d'uraninite biogéniques ont aussi été observées dans des eaux souterraines du site de résidus miniers de Tuba City, Etats-Unis (Figure V-2)

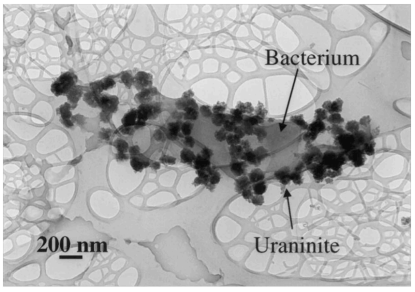


Figure V-2 : Particules d'uraninite précipitées sur une bactérie - eaux souterraines du site de résidus miniers de Tuba City, Etats-Unis (Abdelouas et al., 2000).

V.1.c. Enjeux environnementaux

Les résidus miniers présentent des dangers pour l'environnement en raison des radionucléides et éléments toxiques qu'ils contiennent. La dispersion des résidus par le vent ou l'eau, ou par lixiviation, peut transporter des métaux lourds et radionucléides, tels que l'uranium et donc contaminer les eaux de surfaces ou souterraines. L'uranium présente une double toxicité radiologique et chimique (reins, système cardiovasculaire, foie et système nerveux) et il est donc important de déterminer sa spéciation qui gouverne sa biodisponibilité.

Le traitement du minerai extrait de 90 à 98% de l'uranium mais laisse dans la pulpe tous les descendants radioactifs de la chaîne de décroissance de l'uranium. Les résidus miniers contiennent donc environ 80% de la radioactivité du minerai et il existe trois autres voies d'exposition à leurs dangers :

- Diffusion du radon 222 à l'intérieur de bâtiments où des résidus miniers ont été utilisés en tant que matériau de construction (l'inhalation de radon peut provoquer des cancers du poumon).

- Exhalation de radon 222 directement à partir des résidus miniers et transport éolien de particules pouvant ensuite être inhalées ou ingérées. Le radon, gaz rare cancérigène pulmonaire, provient du radium 226 et sort d'autant plus facilement des résidus que le minerai a été broyé finement.

- Radiations gamma produites par de nombreux radionucléides, notamment le radium 226, dans le voisinage immédiat des résidus

Durant les premières décennies de l'extraction de l'uranium, la plupart des résidus miniers ont été entreposés sans ouverture supérieure et inférieure (liner). Cela a conduit à une contamination des sols ainsi que des eaux de surface et souterraines. L'usage de telles couvertures est donc indispensable pour réduire efficacement les rejets d'éléments dangereux dans l'environnement.

Le drainage acide est aussi un problème majeur associé aux résidus miniers d'uranium. Les sulfures ayant résisté au processus d'extraction de l'uranium peuvent en effet être oxydés par des eaux météoritiques ou souterraines riches en oxygène, générant ainsi des eaux acides. L'oxydation des sulfures peut qui plus est être catalysée par des bactéries autotrophes. Les eaux acides ainsi produites peuvent alors dissoudre des phases porteuses de radionucléides et de métaux lourds (tels que des oxyhydroxydes de fer ou des carbonates) ou provoquer la désorption de ces éléments (Abdelouas et al., 2006).

V.2. Le site de résidus miniers d'uranium de Gunnar (Canada)

V.2.a. Historique

L'ancienne mine d'uranium de Gunnar est située sur la péninsule de Crackingstone (côte nord du lac Athabasca) près d'Uranium City au Saskatchewan, Canada (Figure V-3).

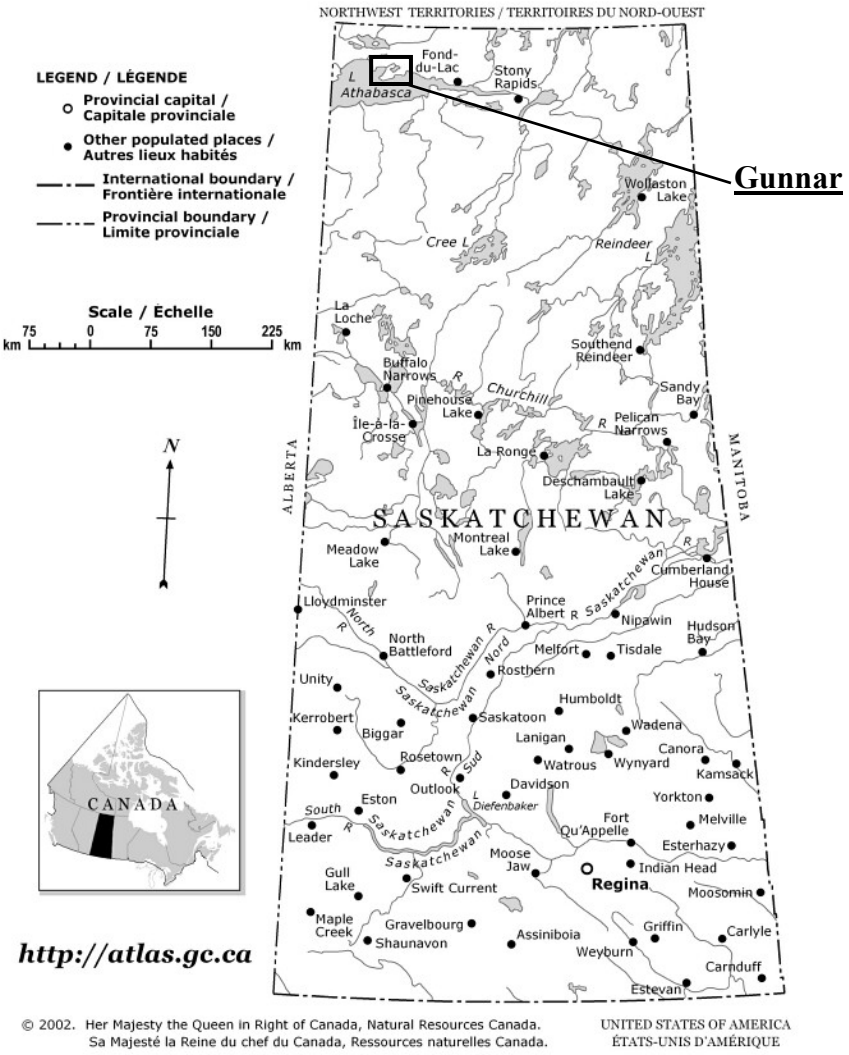


Figure V-3 : Localisation du site de Gunnar (Saskatchewan, Canada).

L'exploration intensive de l'uranium dans la zone de Beaverlodge (nord du Saskatchewan) a commencé au début des années 1940. Plus de 50 mines d'uranium ont ainsi été opérationnelles depuis cette période là à proximité d'Uranium City. La mine de Gunnar a été, avec celle d'Eldorado et Lorado, une des plus importantes de cette zone et chacune de ces mines possédait un centre de broyage et d'extraction du minerai. En raison de l'épuisement du minerai, ces mines ont progressivement fermé. Les opérations à Gunnar ont ainsi cessées en 1963.

Les minéraux d'uranium du gisement de Gunnar sont concentrés dans des veines de granite altéré, à proximité d'orthogneiss et de failles (Evoy, 1986; Ashton, 2010) (Figure V-4). Lors de l'altération du granite, une partie du quartz s'est dissoute (formation d'épisyénite). La pechblende est le minéral d'uranium le plus abondant du gisement et des minéraux secondaires

d'uranyle, tels que l'uranophane, sont aussi présents. Les minéraux constituant la gangue sont le quartz, l'albite, l'orthoclase, la chlorite, la kaolinite et des traces d'hématite, ilménite, chalcopyrite, pyrite et galène. La dissolution des carbonates présents dans la matrice ou dans des veines a en outre conduit à la formation d'une « roche-éponge ».

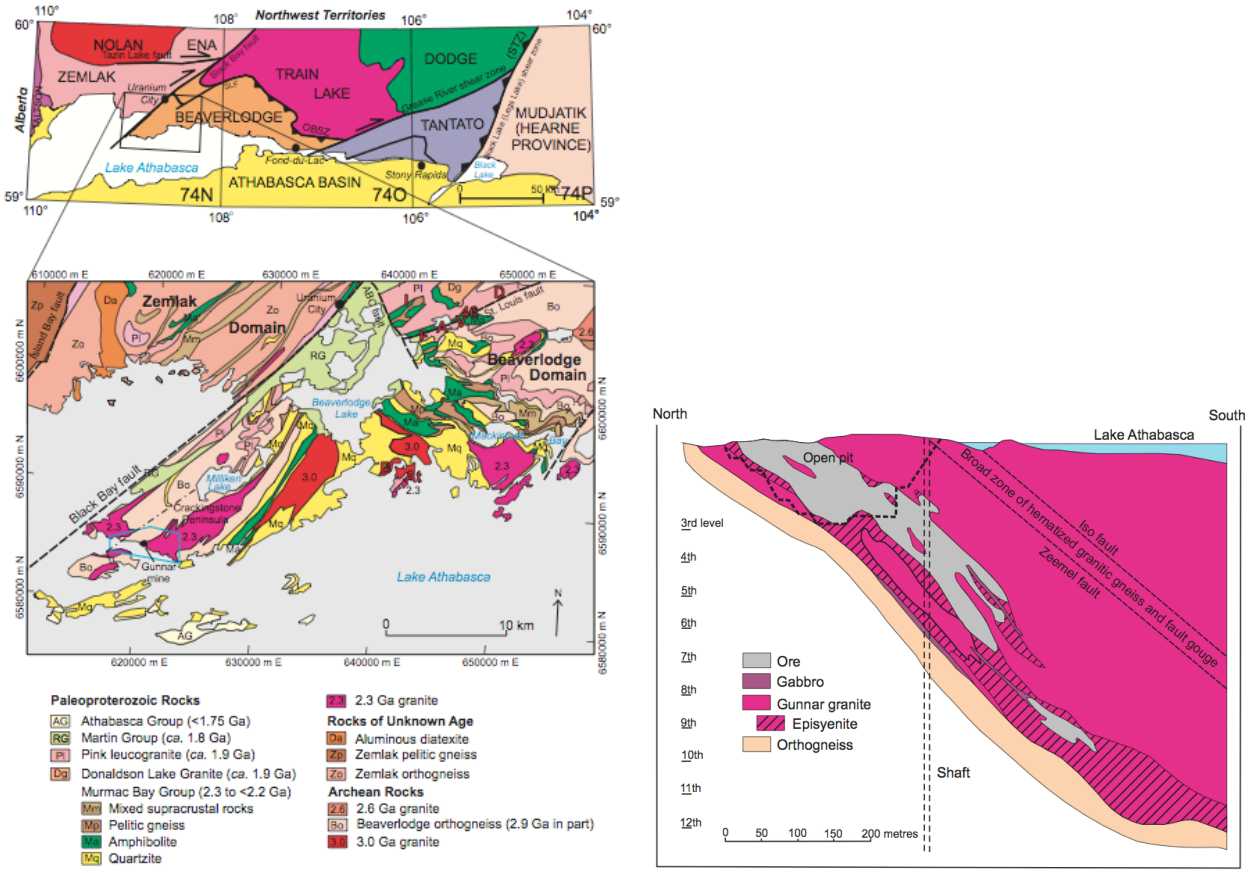


Figure V-4 : A gauche, contexte géologique du gisement d'uranium de Gunnar. A droite, profil du gisement (Ashton, 2010).

A Gunnar, l'uranium a été extrait dans une mine à ciel ouvert, de 1955 à 1961, et dans une mine souterraine, de 1959 à 1963. La teneur moyenne du gisement est de 0,148 % en uranium et 6 892 tonnes d'uranium ont été extraites entre 1955 et 1963. La mine a fermé officiellement en 1964 sans réel programme de réhabilitation du site et un canal a été creusé peu de temps après afin d'inonder la mine à ciel ouvert avec de l'eau du lac Athabasca. Ce canal a ensuite été comblé en 1966 avec des stériles miniers.

L'uranium a été extrait par lixiviation acide et oxydante durant 24 heures. Le pH du mélange extrait a été maintenu à 1,7 avec de l'acide sulfurique et une solution de chlorate de

sodium a joué le rôle d'oxydant. Après avoir été neutralisés à la chaux éteinte ($Ca(OH)_2$), environ 4,4 millions de résidus miniers, composés à environ 32% de solides, ont été déversés à travers un tuyau durant toute la période d'exploitation du site.

V.2.b. Résidus miniers

Les résidus ont été initialement déversés dans Mudford Lake, situé au nord-ouest du centre de broyage et appelé actuellement Gunnar Main. Une fois ce bassin entièrement rempli, un canal a été creusé afin que les résidus coulent jusqu'à une petite dépression nommée Gunnar Central. Ce bassin a fini par être lui-même totalement rempli et les résidus ont alors circulé en aval jusqu'à atteindre Langley Bay, séparant cette baie en deux parties (Figure V-5).

En 1984 et 1985, les premiers relevés sur les sites de résidus miniers ont indiqué des profondeurs d'environ 14 m, 3-4 m et 2-4 m pour Gunnar Main, Gunnar Central et Langley Bay, respectivement (Saskatchewan Research Council, 2007). Dans chaque site, les résidus reposent sur une couche d'argiles d'environ 0,5-9,4 m sous Gunnar Main, 3-6 m sous Gunnar Central et 8-16 m sous Langley Bay. Cette couche d'argile constitue une barrière relativement peu perméable (perméabilité *in situ* d'environ 10^{-7} cm/s) et seuls les eaux de surface ou les eaux souterraines très peu profondes peuvent donc percoler dans les résidus. En 1986, des extractions séquentielles sélectives ont été réalisées sur des résidus de Gunnar à différente profondeur afin de déterminer la fraction des radionucléides et métaux toxiques soluble dans l'eau, la fraction soluble en milieu acide et la fraction résiduelle. Les résultats montrèrent que les concentrations totales en uranium et les pourcentages des différentes fractions extraites variaient beaucoup selon le site et la profondeur des résidus analysés (Saskatchewan Research Council, 2005).

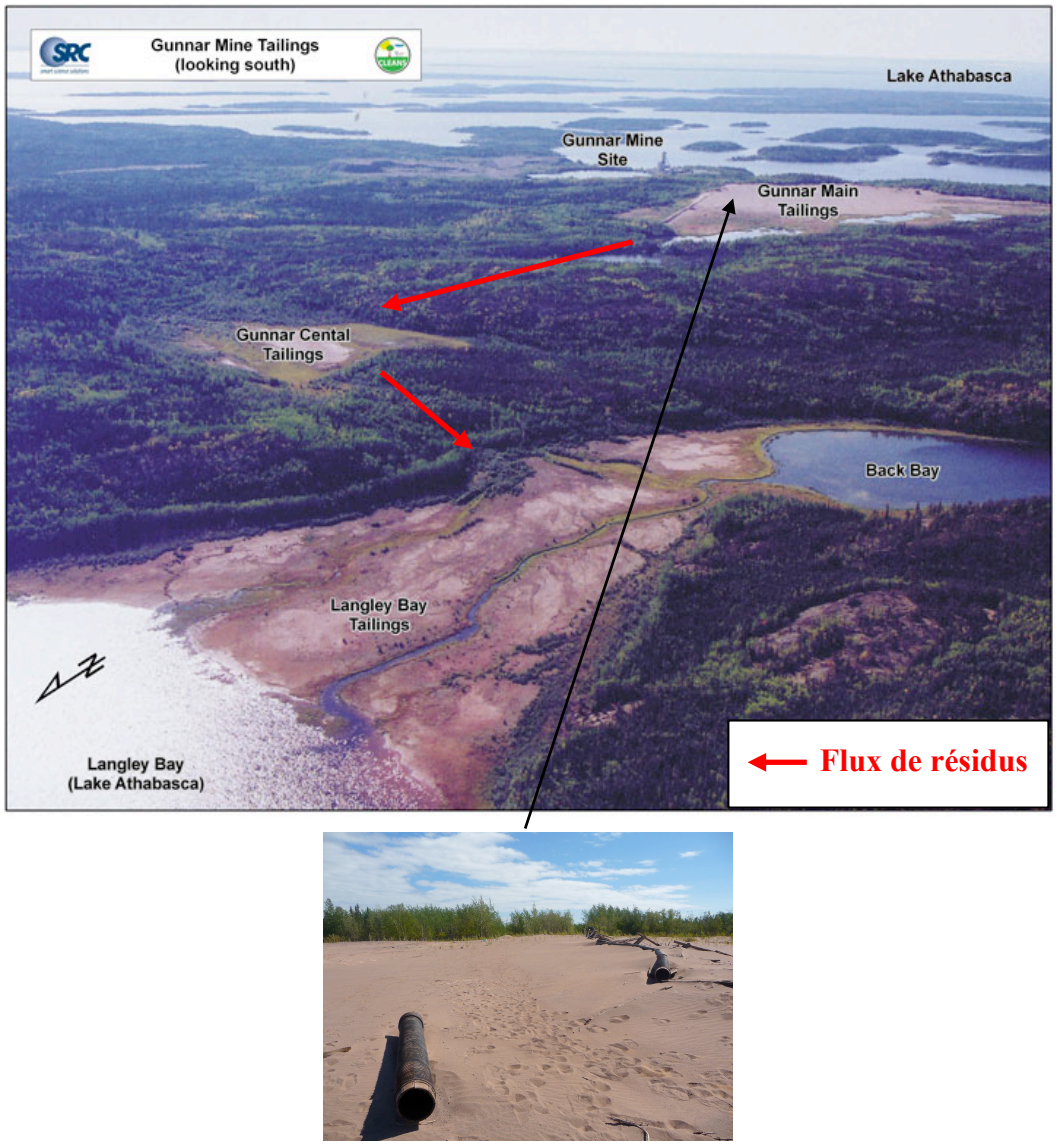


Figure V-5 : En haut, vue aérienne du site de Gunnar (Saskatchewan Research Council, 2009). En bas, tuyau d'arrivée des résidus à Gunnar Main en 2009.

Comme dans la plupart des autres sites de résidus miniers, les principaux dangers présents à Gunnar sont l'exhalation de radon, les radiations gamma et la contamination des sols, eaux, flore et faune par des radionucléides et métaux toxiques.

Aucun dispositif de protection des résidus miniers n'étant mis en place à Gunnar à ce jour, de l'eau est susceptible de s'infiltrer dans les résidus et l'étude de la spéciation de l'uranium, conditionnant sa mobilité, est donc de première importance.

V.3. La spectroscopie d'absorption des rayons X appliquée à l'étude de la spéciation de l'uranium

Au cours des deux dernières décennies, un nombre croissant d'études de la spéciation de métaux lourds et d'actinides tels que l'uranium, dans des échantillons naturels ou modèles, ont été réalisées par spectroscopie d'absorption des rayons X (Manceau et al., 1992, 2002; Brown et al., 1999; Brown et Sturchio, 2002; Denecke et al., 2006). Cela s'explique tout d'abord par le besoin d'informations sur la spéciation à l'échelle moléculaire de contaminants et polluants, nécessaires pour comprendre des processus tels que leur mobilisation ou au contraire leur séquestration au niveau macroscopique. En outre, des progrès techniques ont été et continuent d'être réalisés sur la brillance du faisceau synchrotron avec l'avènement des synchrotrons de 3e génération, les capacités de micro-focalisation du faisceau, ainsi que sur la sensibilité et la résolution des systèmes de détection. Contrairement à la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption X ne repose pas sur l'ordre à longue distance et les systèmes de détection en mode fluorescence permettent d'analyser des échantillons où l'élément présent est en faible concentration (de l'ordre de la centaine de ppm). La spectroscopie d'absorption des rayons X est particulièrement adaptée lorsque la concentration des minéraux portant l'élément étudié est inférieure à la limite de détection de la diffraction des rayons X ou lorsque que l'élément est présent sous forme de phases non cristallines ou adsorbées (Catalano et Brown, 2004).

Les spectres obtenus par spectroscopie d'absorption des rayons peuvent être divisé en deux zones : le XANES et l'EXAFS (voir II.4.c.i). Des exemples d'études XANES et EXAFS au seuil de l'uranium sur échantillons naturels ou synthétiques dans le cadre d'applications environnementales sont données dans les sous-parties qui suivent. L'enjeu est de déterminer les mécanismes (adsorption, complexation, (co)précipitation) élémentaires à l'échelle moléculaire.

V.3.a. XANES au seuil de l'uranium

La spectroscopie XANES est sensible à l'état d'oxydation et à l'arrangement des atomes autour de l'élément étudié.

L'énergie du seuil d'ionisation augmente avec l'état d'oxydation et la position du seuil indique donc l'état d'oxydation de l'élément étudié. Dans la région XANES, située proche du

seuil d'ionisation, le photoélectron éjecté possède une énergie cinétique peu élevée. Le libre parcours moyen de photoélectrons de faible énergie cinétique est grand et la fonction d'amplitude de rétrodiffusion des atomes voisins a des valeurs significatives dans toutes les directions de l'espace pour de telles énergies. Par conséquent, les processus de diffusion multiple sont prépondérants dans la zone XANES, qui contient donc des informations sur la géométrie du site et la nature des atomes voisins de l'atome absorbant, incluant les distances et angles interatomiques. Cependant, les caractéristiques d'un spectre XANES dépendent d'autres facteurs dont l'état d'oxydation de l'atome absorbant, l'occupation des orbitales, l'électronégativité des atomes voisins et l'orientation des échantillons anisotropiques. La détermination des distances et angles interatomiques est donc souvent difficile, en particulier dans le cas d'échantillons naturels où la spéciation est complexe et multiple. L'analyse de spectres XANES d'échantillons naturels est donc le plus souvent effectuée par la technique du « fingerprinting », consistant à comparer des échantillons avec des références connues, et par la combinaison linéaire de références dans le cas d'échantillons contenant plusieurs espèces (Brown et Sturchio, 2002; Denecke et al., 2006).

L'état d'oxydation de l'uranium contrôle sa solubilité et est donc un facteur clé de sa migration dans l'environnement. L'uranium est principalement présent sous forme d'U(IV) et d' U(VI) (majoritairement uranyle, $U^{VI}O_2^{2+}$) dans la géosphère. La forme et la position du seuil du spectre XANES au seuil L_{III} de l'uranium sont caractéristiques de l'état d'oxydation de l'uranium et de son environnement moléculaire (Figure V-6).

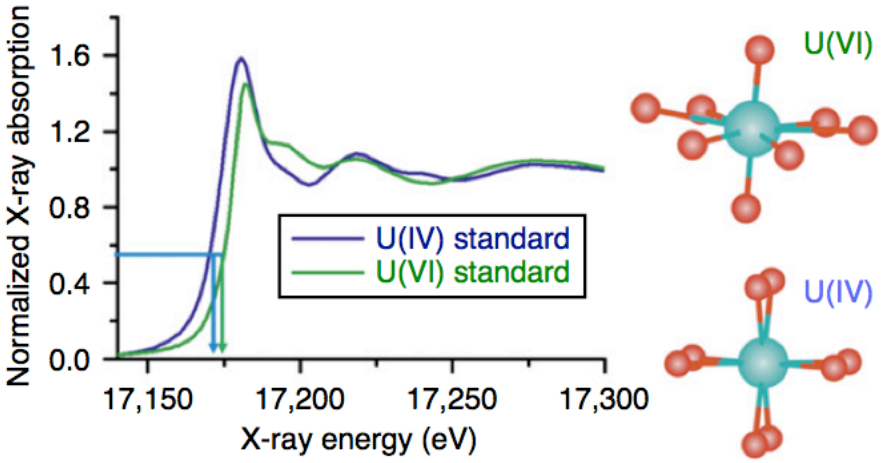


Figure V-6 : Spectres XANES au seuil L_{III} de l'uranium pour des standards d'U(IV) et d'U(VI) (plus précisément uranyle, $U^{VI}O_2^{2+}$). A droite, modèles moléculaires des composés d'U(IV) et

d'$U^{VI}O_2^{2+}$ correspondants avec en bleu les atomes d'uranium et en rouge les atomes d'oxygène (Kelly, 2010).

La position du seuil du composé d'U(IV) est située à une énergie inférieure à celle du seuil du composé d'U(VI). Les formes des deux spectres sont par ailleurs différentes; la structure de résonnance située juste après le seuil pour le composé d'U(VI) est due à la diffusion multiple des deux oxygènes axiaux de l'espèce uranyle UO_2^{2+} (Hudson et al., 1996; Den Auwer et al., 2004). Deux espèces de même état d'oxydation tels que les uranates les espèces uranyles ont par ailleurs des formes de spectres bien distincts (Van den Berghe, 2002). Des différences plus légères peuvent en outre être observées entre des composés de même famille (Kelly, 2010).

Les espèces uranyles, qu'il s'agisse de minéraux ou d'espèces adsorbées, ont cependant généralement des spectres XANES fortement similaires et il en est de même pour les espèces d'U(IV). La sensibilité du XANES à l'environnement moléculaire de l'uranium est donc limitée. Il faut faire appel à la spectroscopie EXAFS qui permet d'obtenir davantage d'informations sur la structure locale de cet élément.

EXAFS au seuil de l'uranium

V.3.a.i Composés modèles et minéraux

La spectroscopie EXAFS fournit des informations quantitatives sur les atomes voisins de l'atome absorbant (nature, nombre, distance par rapport à l'atome central et désordre structural et thermique). La transformée de Fourier du signal EXAFS permet de faire apparaître les distances interatomiques (avec un déphasage) des couches d'atomes contribuant au signal. La méthode du fit couche par couche est généralement utilisée lorsque le signal ne provient que d'une seule espèce, à partir de fonctions d'amplitudes et de phases de rétrodiffusion pour différentes paires atomiques calculées théoriquement (voir II.4.c.i.2).

La Figure V-7 illustre les modèles obtenus par le fit couche par couche pour des spectres EXAFS d'uraninite non biogénique et d'uraninite biogénique. Les paramètres ajustés lors du fit sont la distance du chemin (R), le nombre de voisins (CN), la paramètre de Debye-Waller le décalage en énergie ΔE_0. Le facteur d'amplitude de réduction S_0^2 est généralement estimé à l'aide de références connues (généralement compris entre 0,8 et 1 pour l'uranium). Le Tableau V-1 donne les résultats obtenus pour les fit de l'uraninite non biogénique et de l'uranite biogénique.

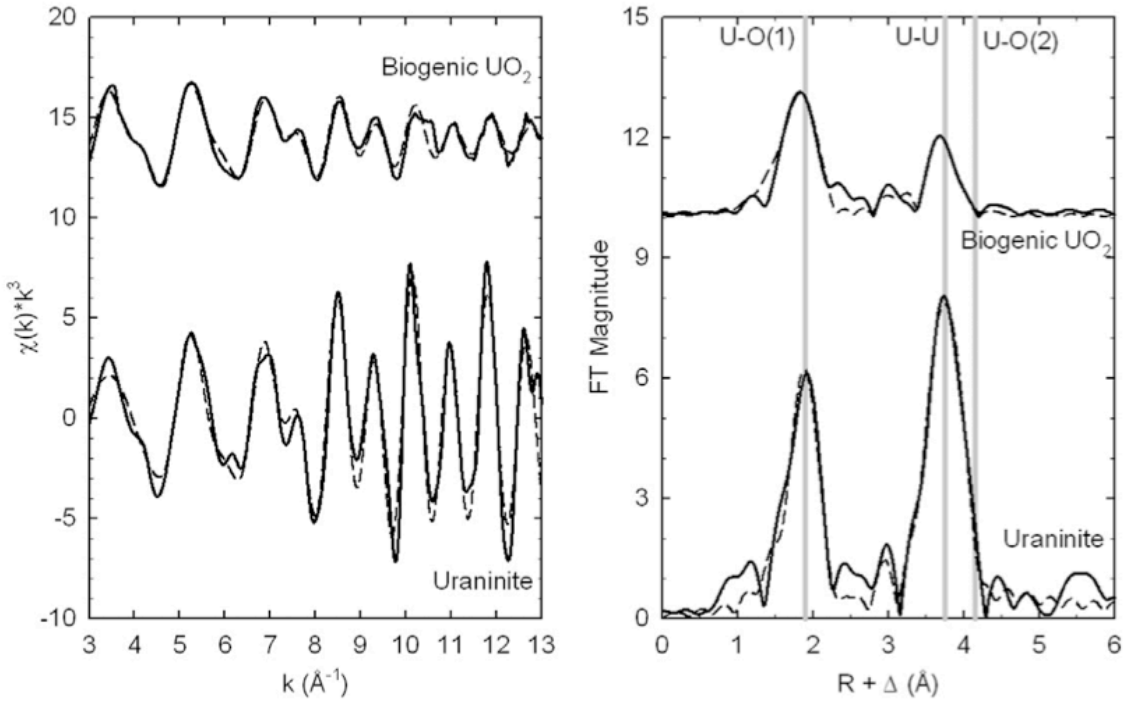


Figure V-7 : Spectres EXAFS au seuil L_{III} de l'uranium d'uraninite et d'uraninite biogénique, (à gauche) et transformées de Fourier correspondantes (à droite). Les spectres expérimentaux sont en traits pleins, les fits en pointillés. Les lignes verticales dans le graphe de droite représentent la position de la première couche d'atomes d'oxygène U-O(1), la seconde couche d'atomes d'uranium U-U(2) et la troisième couche d'atomes d'oxygène U-O(2). (Singer et al., 2009a)

Les résultats qualitatifs des fits couches par couches permettent donc de bien caractériser l'environnement à courte distance de l'uranium dans un composé. Dans l'étude de Singer et al., 2009, l'uraninite biogénique correspondent à des nanoparticules (absence de troisième couche de voisins oxygènes U-O(2) contrairement à l'uraninite non biogénique).

Sample	Path	N_{XRD}[a]	N_{EXAFS}[b]	R_{XRD}[a] (Å)	R_{EXAFS} (Å)	σ^2 (Å^2)	ΔE_0	Red. χ^2
Biogenic UO_2	U–O	—	7.8(5)	—	2.35(1)	0.0120(4)	3.8(4)	30.4
	U–U	—	7(2)	—	3.85(1)	0.0083(6)		
	MS[c]	—	16(6)	—	4.7(1)	0.012(3)		
Uraninite-1	U–O1	8	8.4(4)	2.36	2.360(8)	0.0070(5)	2.7(6)	17.6
	U–U	12	11(2)	3.87	3.871(2)	0.0045(2)		
	U–O2	24	23(4)	4.53	4.49(2)	0.009(2)		

[a] Wyckoff (1963).
[b] Estimated standard errors (2σ) in the final significant figure are listed in parentheses after each fit variable (N = number of nearest neighbors, R = interatomic distance, σ^2 = Debye–Waller parameter, red. χ^2 = goodness of fit parameter, and ΔE_0 = energy shift relative to standard).
[c] MS = multiple-scattering: U–O1–U–O1.

Tableau V-1 : Résultats des fits couche par couche obtenus pour une uraninite non biogénique et une uraninite biogénique (Singer et al., 2009a).

En conditions oxydantes, l'uranium est le plus souvent sous la forme de complexes uranyles dans l'environnement. La mobilité de l'uranium dans la géosphère est dans ce cas contrôlée en grande partie par les processus d'adsorption/désorption à la surface de minéraux ou phases amorphes. La connaissance de la nature des espèces adsorbées est indispensable pour bien comprendre les mécanismes d'adsorption à l'interface solide-solution (Brown et al., 1999). La spectroscopie EXAFS a largement été utilisée pour identifier la spéciation à l'échelle moléculaire d'espèces uranyles adsorbées sur divers substrats tels que l'hydroxyapatite (Fuller et al., 2002), la montmorillonite (Dent et al., 1992; Chisholm-Brause, 1994; Sylwester et al., 2000; Hennig et al., 2002), la kaolinite (Thompson et al., 1998; Křepelová et al., 2008), la vermiculite et la biotite (Hudson et al., 1999), la muscovite (Moyes et al., 2000), la chlorite (Singer et al., 2009b), l'albite (Walter et al., 2005), l'hématite (Bargar et al., 1999, 2000), la goethite (Moyes et al., 2000; Redden et al., 2001; Dodge et al., 2002; Bencheikh-Latmani et al., 2003; Walter et al., 2003), la lepidocrocite (Moyes et al., 2000; Dodge et al., 2002), la mackinawite (Moyes et al., 2000), la maghémite et la magnétite (Dodge et al., 2002), la ferrihydrite (Waite et al., 1994; Reich et al., 1998; Dodge et al., 2002; Ulrich et al., 2006; Rossberg et al., 2009), la schwertmannite (Walter et al., 2003), la silice amorphe (Dent et al., 1992; Reich et al., 1998; Sylwester et al., 2000), l'alumine (Sylwester et al., 2000; Denecke et al., 2003), le rutile (Den Auwer et al., 2003) des substances humiques (Reich et al., 1995; Denecke et al., 1998; Schmeide et al., 2003) et des bactéries (Kelly et al., 2002; Bencheikh-Latmani et al., 2003; Francis et al., 2004; Merroun et al., 2005; Nedelkova et al., 2007). Une revue exhaustive des études EXAFS au seuil L_{III} de l'uranium d'espèces d'uranyle adsorbées est donnée par Kelly, 2010. Les spectres EXAFS et donc la spéciation des espèces d'uranyle adsorbées dépendent principalement du pH, du taux de couverture et de la présence de ligands (carbonates, phosphates…) en solution. Par ailleurs, la structure des minéraux d'uranyle déterminée par EXAFS concorde généralement avec celle déterminée par diffraction des rayons X (Catalano et Brown, 2004; Kelly, 2010).

V.3.a.i Echantillons naturels

Dans la plupart des systèmes naturels, l'uranium est, comme de nombreux métaux lourds, présent sous plusieurs formes. La méthode du fit couche par couche du signal n'est généralement pas adaptée pour analyser des échantillons de spéciation multiple, en raison du recouvrement des contributions de chaque espèce. La procédure employée est alors la reconstitution du spectre par combinaison linéaire de signaux EXAFS de références (Manceau et al., 2002). Le fit est en

général effectué à l'aide d'une méthode des moindres carrées basée sur un algorithme de minimisation de Levenberg−Marquardt. Dans le cas où les spectres d'échantillons inconnus sont assez nombreux et suffisamment différents entre eux, une analyse en composantes principales permet d'estimer le nombre de composantes principales qui décrivent le système, correspondant idéalement au nombre minimum d'espèces chimiques présentes dans l'ensemble d'échantillons (Wasserman et al., 1999; Manceau et al., 2002). La sélection des références peut ensuite être effectuée par l'opération de « target transformation », par la reconstitution des spectres EXAFS des références à partir des composantes principales (Manceau et al., 2002).

De nombreuses études EXAFS ont été menées afin de déterminer la spéciation de l'uranium dans des systèmes naturels, tels que des gels d'altération granitique (Allard et al., 1999), des sols ou sédiments (Morris et al., 1996; Catalano et al., 2004, 2006; Denecke et al., 2005; Arai et al., 2007; Kelly et al., 2008; Qafoku et al., 2009; Singer et al., 2009c; Regenspurg et al., 2010), des résidus miniers (Scheinost et al., 2006) ou encore des colloïdes (Ulrich et al., 2006). L'analyse par combinaison linéaire de spectres EXAFS de résidus miniers de la mine de Feital (Allemagne) a permis de déterminer les principales phases porteuses d'uranium, à savoir des complexes d'uranyle adsorbé sur des argiles, l'uraninite et la vanuranilite (Figure V-8).

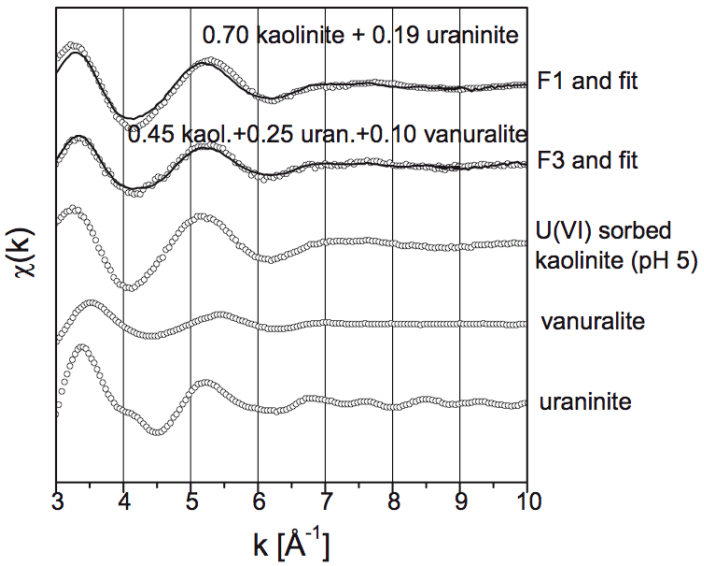


Figure V-8 : Résultats des fits par combinaison linéaire des spectres EXAFS au seuil de L_{III} de l'uranium de deux résidus (F1 et F2) de la mine de Freital (Allemagne). Les spectres des références utilisées sont aussi donnés (Scheinost et al., 2006).

V.4. Résultats : article en préparation pour *Environmental Science and Technology*

Les résultats de cette partie sont présentés sous la forme d'un article en préparation pour *Environmental Science and Technology*. La spéciation de l'uranium a été étudiée dans des résidus miniers de Gunnar, Canada (voir V.2). Les analyses chimique et d'imagerie à l'échelle micro- ou nanométrique (cartographie par traces de fission, MEB, MET) ont montré l'association de l'uranium avec des phases riches en fer dans tous les résidus. Les analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X a ensuite permis d'étudier la spéciation de l'uranium à l'échelle moléculaire. Dans un premier site, l'uranium est majoritairement présent sous forme de complexes uranyles mononucléaires, de sphère interne, et partagent des octahèdres $Fe(O,OH)_6$ avec d'(oxyhydr)oxydes de fer ou de chlorite. Dans le second site, l'uranium est probablement majoritairement sous forme d'U(VI) coprécipité avec des (oxyhydr)oxydes de fer. La présence d'espèce adsorbées ou de coprécipités d'U(VI) a des implications pour la stabilité de l'uranium dans ces résidus. La mobilité de l'uranium est en effet liée à la désorption ou la dissolution de ces phases.

Uranium association with iron-bearing phases in mill tailings from Gunnar, Canada

Guillaume Othmane*[,1], Thierry Allard[1], Nicolas Menguy[1], Guillaume Morin[1] , Madeleine Sélo[2] , Isabelle Llorens[3], Ning Chen[4], Mostafa Fayek[5] and Georges Calas[1]

[1] Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590 CNRS-UPMC/Paris VI-IRD, Case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

[2] Laboratoire de Minéralogie & Cosmochimie du Museum (LMCM), UMR7202 CNRS, CP 52, 61, rue Buffon, 75005 Paris, France

[3] Synchrotron SOLEIL – Ligne MARS – L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

[4] Canadian Light Source Inc., University of Saskatchewan, Saskatoon, Saskatchewan, Canada S7N 0X4

[5] Dept. of Geological Sciences, University of Manitoba, Winnipeg, MB, Canada R3T 2N2

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

- Phone : 33 1 44 27 42 27, e-mail: Guillaume.Othmane@impmc.upmc.fr

ABSTRACT

The Gunnar uranium mine (Saskatchewan, Canada) operations from 1955 to 1963 resulted in the disposal of five million tons of mill tailings at three near-surface sites in the vicinity of the mine. The speciation of uranium was studied in tailings from different depths profiles, to provide insights on processes controlling uranium trapping, fate and transport through the site. The nature, quantification and distribution of uranium-bearing phases were investigated by chemical and mineralogical analyses, fission track mapping, electron microscopy and X-ray absorption spectroscopy. Uranium was found to be closely associated with iron-bearing phases in all samples. Microscopic and spectroscopic analyses at the molecular scale indicated that uranium primarily occurs at the Gunnar Main site as monomeric inner-sphere uranyl complexes sorbed onto $Fe(O,OH)_6$ octahedra of iron (oxyhydr)oxides and clays, in particular 2-line ferrihydrite and chlorite to a lesser extent. U(VI) coprecipitates with iron (oxyhydr)oxides were suggested in tailings from Langley Bay. If they really occur, it might indicates uranium speciation changes through the site with time. Minor uranium-containing phases inherited from the ore are present in some tailings. Thus the stability and mobility of U(VI) at the Gunnar site are likely to be mainly influenced by sorption/desorption and dissolution factors such as pH and the presence of U(VI)-complexing agents, as well as alteration of iron (oxyhydr)oxides and chlorite.

INTRODUCTION

Uranium mining (ore extraction) and milling (physical and chemical extraction of U from the ore) has generated about one billion m^3 of mill tailings at more than 4,000 mines worldwide.[1] Major hazards associated with tailings disposal sites include gamma radiation, airborne radioactive dust and radon exhalation. Uranium mill tailings also typically contain elevated concentrations of toxic heavy metals and radionuclides of potential environmental concern.[2-9] The release of these contaminants in the environment mainly depends on the physical stability of the tailings disposal sites and on the stability of contaminant-bearing phases controlled by chemical and biological processes.

The Gunnar uranium mine, located on the Crackingstone Peninsula on the north shore of the lake Athabasca (Saskatchewan, Canada), operated as both underground and open-pit from 1955 to 1963, processing more than 5 million of tons of ore.[10] Shortly after the mine closed, the open-pit was flooded with water coming from the adjacent lake Athabasca. About 4.4 million tons of tailings, residual fraction from the sulfuric acid ore extraction and subsequent magnesium-diuranate precipitation process, and other aqueous wastes were initially discharged into Mudford Lake, a depression northwest of the mill that is referred to as the Gunnar Main tailings basin (Supporting Information, Figure S1).[11-13] When this basin was filled, tailings were allowed to flow downhill to a small pond referred to as the Gunnar Central tailings. Following this event, tailings eventually moved into Langley Bay, dividing the bay in two portions (main part of Langley Bay and a smaller section, Back Bay).

As at other disposal facilities in early decades of uranium mining, no engineered cover or bottom liner was used to effectively contain tailings toxic and/or radioactive elements and prevent soils, plants, surface-water and groundwater contamination. Substantial amounts of radioactive and non-radioactive contaminants, including uranium, were reported in summer 1983 in tailings, bottom sediments and surface waters in the vicinity of Langley Bay.[12, 13] Uranium speciation, including its oxidation state and the type(s) of phases under which uranium occurs, is a key parameter for the control of uranium fate and transport in the environment. Knowledge of the oxidation state is essential, as U(IV) is much less soluble than U(VI). Uranium mobility in the surface and subsurface environment can be retarded by several mechanisms including (co-) precipitation, adsorption onto minerals, amorphous materials or organic matter and absorption by organisms.[14] Sorbed uranium species are typically much more mobile than uranium incorporated

into crystalline or amorphous precipitates, depending upon pH, temperature, redox conditions and presence of ligands such as carbonate or phosphate.

The aim of this study is to determine the speciation of uranium in Gunnar mill tailings from various depth profiles, in order to better characterize processes associated with uranium trapping and transport at the site. The oxidation state of uranium was probed with X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy was used to investigate the chemical forms of uranium at the molecular-scale. The identification and quantification of uranium speciation in samples containing multiples uranium species using U L_{III}-edge EXAFS spectra are not always very accurate.[15] Therefore we used complementary techniques such as selective chemical extractions, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and uranium mapping by induced fission tracks, which also permit to determine the uranium distribution at the micro- or nano-scale.

MATERIALS AND METHODS

Samples collection and storage. Mill tailings and water samples were collected in mid-August 2010 at the former Gunnar Mine Site (Saskatchewan, Canada) (Figure S1). Tailings samples were collected at different depths at the Gunnar Main (three profiles, MT1, MT2 and MT3) and the Langley Bay (one profile, LB) tailings sites. The MT1 profile was located just in front of a tailings pipe exit and was 86 cm deep. The MT2 profile was dug to a depth of 75 cm at the east edge of the Gunnar Main tailings site. The MT3 profile was located at the west edge of Gunnar Main tailings site, close to a pond, and was 58 cm deep. At the Langley Bay tailings site, the LB profile was dug to a depth of 53 cm. Bulk mill tailings samples were collected at different depths at the Gunnar Main site whereas undisturbed samples were collected at the Langley Bay site. The undisturbed samples, collected in 10 cm length rectangular boxes, were dried at 40°C for 7 days, embedded in Gasechim Composite Norsodyne S2010V resin, cut, and polished into thin sections. All the mill tailings samples names are related to the sample depth in cm. The mill tailings bulk samples were dried under vacuum and stored in an anoxic glove box to preserve reduced uranium forms that could be present. Qualitative observations revealed that Gunnar Main tailings granulometry ranged from fine sand to silty clay while tailings Langley Bay are mainly silt and silt clay, which is consistent with a previous study.[11]

Water samples were collected at different sites: in Lake Athabasca (LA), Langley Bay (LB), creeks leading from Langley Bay (CBB) and Back Bay (CBB), Back Bay (BB), in the Gunnar pit (GP) and in a pond at the edge of the Gunnar Main tailings site (GM). All water samples were filtered through a 0.45-μm filter in the field, acidified at pH 2 with HNO_3 and stored in Nalgene bottles in a fridge at about 4°C under darkness conditions prior to analysis.

Chemical and Mineralogical Characterization. Soil pHs of tailings samples were measured following the method of Baize, by measuring pH in the surpernatant of a suspension equilibrated with milliQ water for 24 h with a liquid/solid ratio of 2.5.[16] Chemical characterization of mill tailings and water samples was performed with Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS); see Supporting Information for detailed experimental conditions. The mineralogy of the bulk and fine (<10 μm) fraction of mill tailings samples was investigated by powder X-ray diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, with all experimental conditions detailed in the Supporting Information. Selective non-sequential extractions were performed on five mill tailings samples. The fractions of uranium readily soluble and exchangeable, associated (sorbed or coprecipitated) with amorphous or poorly ordered iron oxides and associated with both amorphous and crystallized iron oxides were extracted with ammonium nitrate (NH_4NO_3), ammonium oxalate/oxalic acid buffer at pH 3 in the dark (Tamm's reagent) and citrate-bicarbonate-dithionite (CBD), respectively.

Fission Track Mapping, Electron Microscopy Observations Uranium distribution in mill tailings thin sections from the LB profile was investigated by fission track mapping with all experimental conditions detailed in the Supporting Information. The uranium speciation at the micro- or nanoscale was observed with SEM and Transmission Electron Microscopy TEM (see Supporting Information for detailed experimental conditions).

X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) Data Collection and Analysis. X-ray absorption spectroscopy (XAS) data at the Fe K-edge (7,112 eV) were collected at 10 K on beamline SAMBA at SOLEIL (Gif-sur-Yvette, France). XAS data at the U L_{III}-edge (17,166 eV) were collected at room temperature on beamline MARS at SOLEIL (Gif-sur-Yvette, France) and at 77 K on beamline HXMA at the Canadian Light Source (CLS, Saskatoon, Saskatchewan, Canada)

and on beamline 11-2 at the Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL, Menlo Park, California, USA). EXAFS data of uranium mill tailings were analysed by linear combination fitting (LCF) with a large set of minerals and sorbed species. The variability of Fe-K edge EXAFS tailings spectra and the suitability of reference compounds to fit these spectra were investigated through principal component analysis (PCA)–target transformation (TT) prior to LCF analysis. Further analyses of tailings and U(VI)-sorbed compounds EXAFS spectra at the U L_{III}-edge were performed with shell-by-shell fitting. Details about XAS data collection and analysis are given in the Supporting Information.

Model compounds for EXAFS analysis. Our set of model compounds for quantitative analysis of the EXAFS spectra of uranium mill tailings included U- and Fe-bearing natural and synthetic compounds. Iron-bearing minerals included iron oxides, iron oxyhydroxides, iron sulfides and phyllosilicates. Uranium minerals included natural uraninite UO_{2+x} and uranophane $Ca(UO_2)_2Si_2O_7{\cdot}6H_2O$, kindly provided by J.C. Boulliard from the Collection de minéraux de l'Université Pierre et Marie Curie et de l'IMPMC (Paris, France). Biogenic uraninite was synthesized following the method of Schofield et al.[17] Several U(VI)-sorbed compounds that might occur in mill tailings samples were synthesized under conditions close to those that likely occur at the site (i. e., at pH 6.5 and in equilibrium with air). U(VI) was sorbed onto hematite prepared following the method of Bargar et al.[18] adapted from the protocol of Matijevic and Scheiner,[19] 2-line ferrihydrite synthetized following the method of Schwertmann and Cornell,[20] a poorly crystallized kaolinite sample (KGa-2) from Georgia obtained from Source Clays Repository of the Clay Minerals Societyn natural illite from Le Puy (Massif Central France) and a Mg-rich/Fe-poor chlorite sample kindly of structural formula $(Mg_{9.39}Fe_{0.89}Al_{1.59})(Si_{6.66}Al_{1.34})O_{20}(OH)_{16}$ very similar to that of chlorite particles occurring in Gunnar uranium mill tailings provided by D. Beaufort (HYDRASA-CNRS UMR 6269, Poitiers, France). Details about the synthesis of EXAFS model compounds are given in the Supporting Information.

RESULTS AND DISCUSSION

Chemical composition of mill tailings and water. Mill tailings uranium concentrations greatly vary with the sampling site and profile depth; highest U-rich samples were at 26 and 30

cm depth in front of the Gunnar Main tailings pipe exit, with 737 ppm and 407 ppm, respectively (Table 1).

Table 1. Selected chemical properties of Gunnar mill tailings samples.

Sample	V (ppm)	Cr (ppm)	As (ppm)	Pb (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	Fe_2O_3 (wt. %)	S (wt. %)
MT1-0-10	33.0	27.8	10.6	286.9	51.6	123.1	3.46	0.94
MT1-26	76.7	49.1	113.1	1001.4	126.9	736.9	5.36	0.22
MT1-30	32.3	28.7	44.4	517.9	77.9	406.6	3.52	0.86
MT1-86	28.4	23.0	8.9	155.2	23.0	59.7	3.27	0.44
MT2-62	6.7	5.0	3.4	125.8	10.1	17.2	0.99	1.20
MT3-58	28.1	23.8	11.9	180.3	34.6	55.7	3.17	3.67
LB-0-10-1	28.8	24.0	11.9	158.8	35.7	42.4	3.39	4.63
LB-30-40-1	51.8	45.7	24.2	317.7	65.1	66.2	6.03	6.45
LB-40-50-5	42.6	35.7	31.2	253.5	49.6	61.0	4.72	4.84

Variations of U content with depth can be due to i) various U content of mill tailings at the time of deposition, ii) mobilization and trapping of U through the profile. Uranium concentrations positively correlated with Fe_2O_3 content. This suggests an association of uranium with Fe-bearing phases, such as Fe-oxides, and is illustrated by the highest U concentration in Fe-oxides-rich red layers in all the profiles. Uranium concentrations also positively correlate with potentially toxic or radioactive elements such as As, Cr, V, Th and Pb for a given depth-profile (Table 1). Arsenic and vanadium enrichments were evidenced in Langley Bay tailings in a previous study[13] and are commonly present in tailings from sulfuric acid extraction of epigenetic ore,[2] the predominant ore type in the Gunnar area.[21] Organic matter content was low (≤ 0.07%) in all samples and not correlated with U content. Water uranium concentrations are highly variable at the different sites. Uranium background level at the Lake Athabasca was found to be 0.2 ppb and U concentrations from other sampling sites are all above this level. The highest U concentrations were found in the flooded former open-pit (682 ppb) and the Gunnar Main area (1326 ppb) whereas U concentrations near Langley Bay range from 1 to 10 ppb. U concentrations in the waters in the vicinity in Langley Bay are consistent with those reported in late July 1983,[12] except for

the creek leading from Back Bay where we found lower U concentration, which can be due to the variability of sampling location and time collection.

Mineralogy of mill tailings. Almost all samples contained major albite, quartz and gypsum, with minor orthoclase, illite/mica, chlorite and hematite, occurring in various proportions as determined by XRD. Few samples contained traces of amphibole and hexahydrite, epsomite and jarosite. Sample MT2-0-25 only consisted of sulfur and gypsum. Albite, quartz, orthoclase, chlorite, illite and hematite were originally present in the ore,[20] but broad peaks of hematite indicate that this mineral could be partly altered during or formed after the U milling and leaching treatment. Major chlorite particles correspond to Mg-rich/Fe-poor chlorite which is consistent with the composition of chlorite present in the ore.[20] Gypsum and other sulfates salts (hexahydrite, epsomite and jarosite) probably come from the dissolution/oxydation of pyrite present in the ore[20] during the acid and oxidative U-leaching process. The sulfur content (Table 1) and qualitative gypsum proportion does not correlate with uranium concentration, which reveals that uranium is probably not hosted by gypsum.

Iron speciation in mill tailings. According to the Fe-U correlation, Fe oxides are a possible host or substrate for U incorporation. Results of selective extractions for tailings samples from different locations are given in the Figure 1. The amounts of Fe extracted with the Tamm's reagent (6-27%) show the occurrence of amorphous or poorly ordered iron oxides. The higher amounts of Fe extracted with CBD (38-52%) evidence the additional presence of well-crystallized iron oxides. The CBD-extractable Fe amount is lower than the total Fe content in all cases, which indicates that Fe-bearing phases do not only consist in iron oxides but may include silicates.

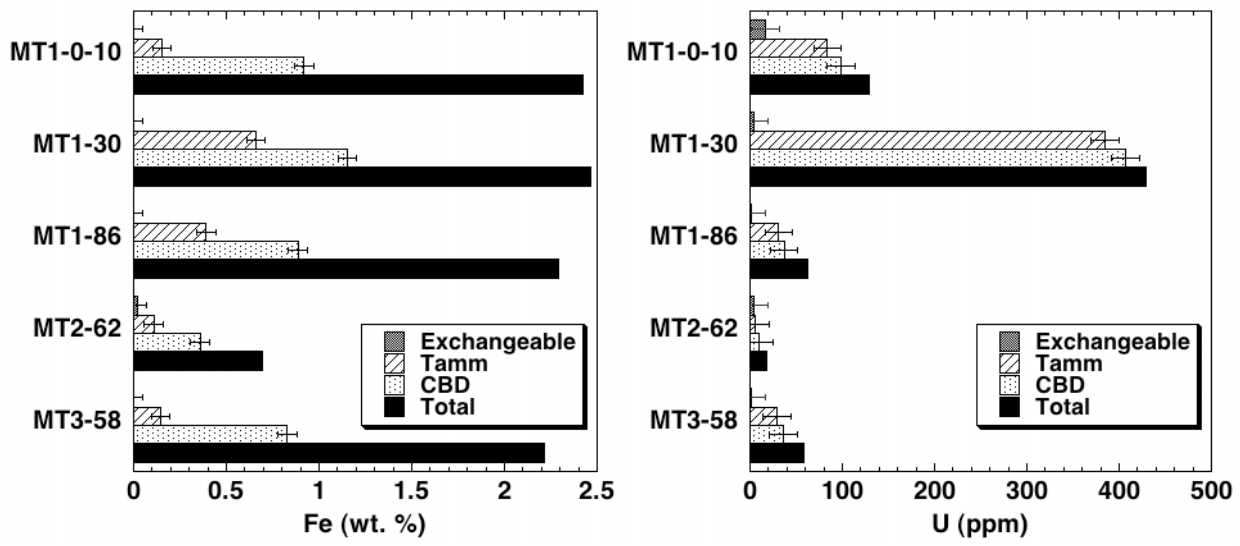


FIGURE 1. Amounts of Fe and U selectively extracted for five tailings samples; exchangeable = NH_4NO_3 fraction, Tamm = Tamm's reagent fraction and CBD = citrate-bicarbonate-dithionite fraction. Total Fe and U concentrations are also plotted.

Inspection of the Fe K-edge XANES and EXAFS spectra of five tailings samples from various depth profiles suggested that the iron speciation was very similar in all samples (Figure 2). PCA-TT of the EXAFS spectra indicates the possible presence of iron oxides and various phyllosilicates as Fe-bearing phases in tailings samples. Best LCF results were obtained with hematite, biotite, Mg-rich/Fe-poor chlorite and 2-line ferrihydrite (Figure 2). Because ferrihydrite and schwertmannite EXAFS spectra are quite similar, a small amount of schwertmannite cannot be ruled out (see discussion in the Supporting Information). The components sums ranges from 0.97 to 1.03 and the Normalized Sum of Squared Residual (NSSR: $\sum(k^3\chi(k)_{exp} - k^3\chi(k)_{calc})^2/\sum(k^3\chi(k)_{exp})^2$) ranges from 2.96 10^{-2} to 4.16 10^{-2}, which assessed the quality of the fits. Relative proportions of the five reference species are given in the Figure 3.

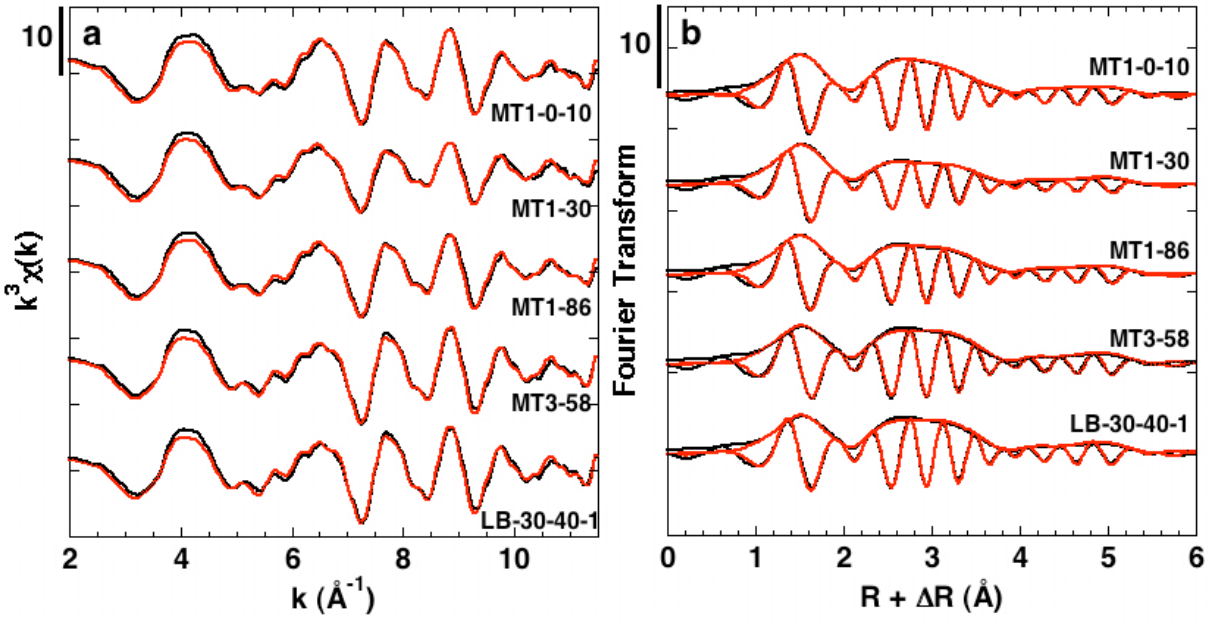


FIGURE 2. (a) Fe K-edge EXAFS spectra and (b) Fourier Transforms of five tailings samples (MT1-0-10, MT1-30, MT1-86, MT3-58 and LB1-30-40-1). Experimental data and LCF fits are plotted as black solid and red dotted lines, respectively. Individual fitting components are also plotted as black solid lines below each tailings sample EXAFS spectrum.

In the MT3-58 sample, LCF suggests the occurrence of a small proportion of 2-line ferrihydrite (6%). This observation raises question about the effective occurrence of this mineral in the tailings sample because the accuracy of the LCF method was estimated to range between ± 5% and ± 25% of the stated value of each individual component, depending on many factors including the quality of the experimental data and the presence of spectral features that permit to distinguish EXAFS spectra of different reference compounds.[15, 22, 23] Adding 2-line ferrihydrite in the fit does not significantly improve the NSSR value (from 3.48 10^{-2} to 3.31 10^{-2}) but occurrence of this mineral is strongly suggested by the amount of amorphous or poorly ordered iron oxides (7%) given by the Tamm's reagent selective extraction (Figure 1). Although traces of jarosite were detected by XRD and FTIR in some samples, adding this mineral in the LCF procedure did not significantly improved the quality of the fits, which indicate that the jarosite amount, if present, is less than 10%.

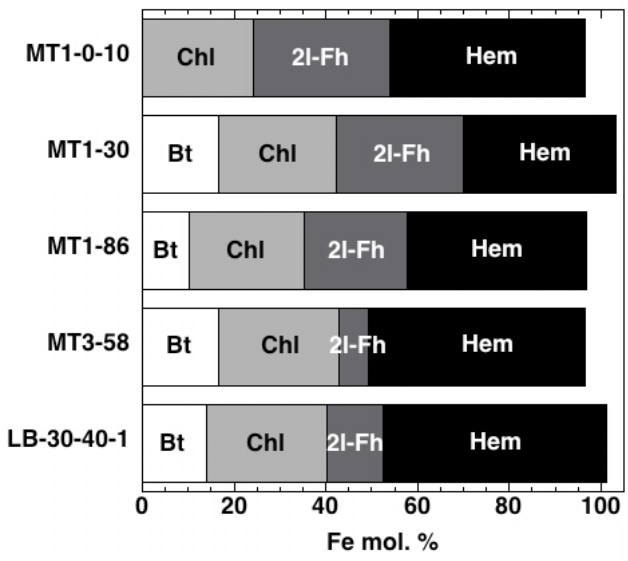


FIGURE 3. Relative proportions of the Fe-bearing minerals quantified in five tailings samples (MT1-0-10, MT1-30, MT1-86, MT3-58 and LB1-30-40-1) with the LCF procedure, given in Fe mol. %. Biotite (Bt), chlorite (Chl), 2-line ferrihydrite (2l-Fh) and hematite (Hem) components are given in white, light grey, dark grey and black, respectively.

The amounts of poorly ordered iron oxides (2-line ferrihydrite) and crystallized iron oxides (hematite) determined by EXAFS spectroscopy are consistent with the results of selective extractions, except the MT1-0-10 sample for which EXAFS spectrum LCF overestimates the 2-line ferrihydrite content (30% vs. 6%); such a difference can be due to the previously discussed accuracy of the LCF procedure. Comparison between LCF and selective extractions results also suggests that biotite and chlorite in tailings are poorly altered by the Tamm's reagent and CBD extractions, which could indicate a particle size > 2 μm for both minerals.[24]

Uranium speciation in mill tailings. Selective extractions for tailings samples from different locations show that a minor fraction (less than 10% of the total amount) of U is exchangeable (Figure 1). By contrast, a high fraction of U (31-90%) is extracted with the Tamm' reagent and an even higher fraction (55-99%) with CBD. U(VI) released in the latter extractions was not necessarily associated with the Fe-bearing phases dissolved. Indeed the pH conditions and the presence of chelating agents in both extractants can likely cause U(VI) desorption from any phase in the sample.[25]

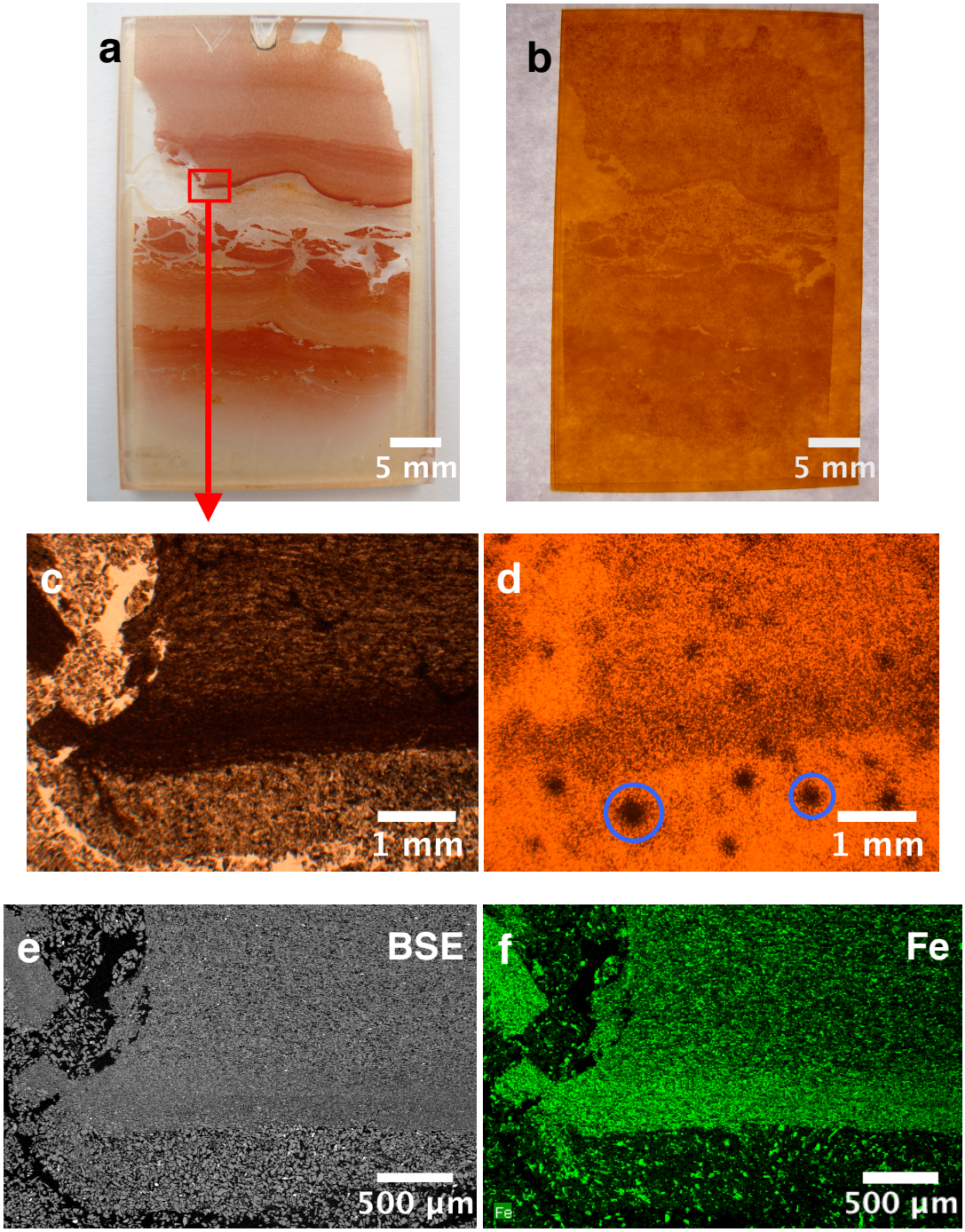


FIGURE 4. (a) Photo under natural light and (b) fission track mapping of the U-distribution in the LB-40-50-1 thin cross-section. (c) Zoomed photo under natural light of this thin cross-section and corresponding (d) fission track map, (e) BSE SEM photo and (f) Fe SEM-EDXS map. U is mainly concentrated in the Fe-oxides enriched red-brown zones. Blue open-circles in d) indicate representative fission track spots characteristic of ancillary minerals.

Uranium distribution in thin sections from the LB profile was investigated through induced fission track mapping. Highest fission track densities (i. e. highest U concentrations) were observed in the Fe-oxides enriched red-brown zones of all samples (Figure 4a to d). The association of uranium with Fe-oxides was further underlined by XEDS mapping showing that the Fe content positively correlated with fission tracks density (Figure 4d and f). Scarce fission track spots characteristic of ancillary minerals (e. g. zircon)[26] were also observed in all parts of the thin sections (Figure 4d). These spots were identified with XEDS as uraninite microparticles and U-bearing zircon and Ti-oxides (data not shown). Association of U with iron oxides such as amorphous hydrous ferric oxides (HFO) and small-size particles of hematite was confirmed at the nanoscale with TEM (Figure 5 and Supporting Information, Figure S2).

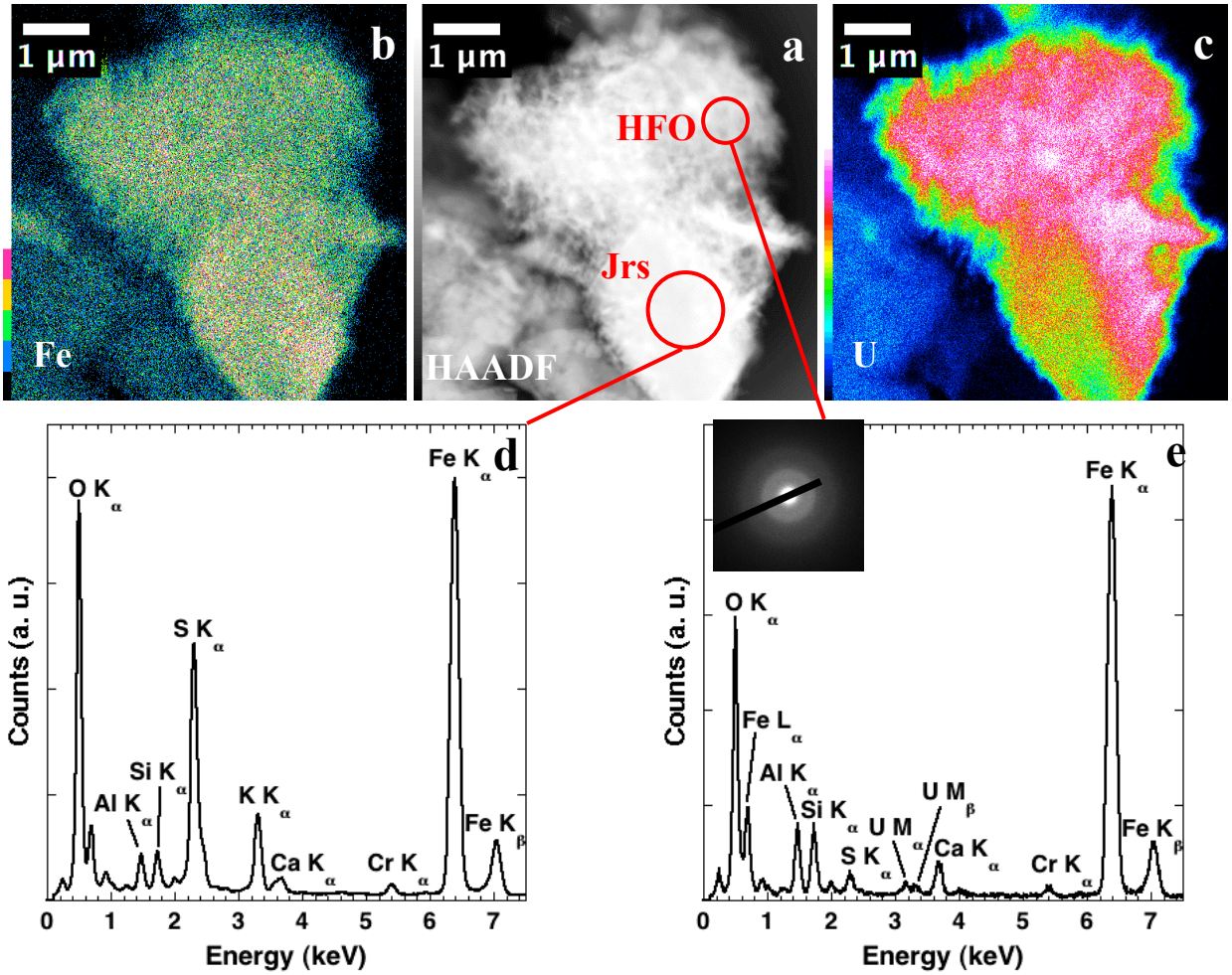


FIGURE 5. (a) TEM picture in the STEM-HAADF mode of MT1-30 sample. Corresponding EDXS (b) Fe and (c) U maps. EDXS spectra of (d) jarosite (Jrs) and (e) U-rich hydrous ferric oxides (HFO). SAED pattern of HFO is given in (e) inset.

These conclusions were further tested using XANES and EXAFS spectroscopy. U L_{III}-edge XANES spectra (obtained on MARS beamline at room temperature) energy positions and the multiple-scattering feature characteristic of the axial oxygen atoms from an uranyl (UO_2^{2+}) group[27] indicated that U primarily occurred as (UO_2^{2+}) in all MT1 samples investigated (Supporting Information, Figure S3). XANES fitting results with U(IV) and (UO_2^{2+}) references confirmed these observations, with (UO_2^{2+}) concentrations ranging from 73% to 98%. The shoulder feature characteristic of uranyl was not observed in spectra of LB samples (collected on HXMA beamline at 77 K), although the edge position was close to U(VI) position (Supporting Information, Figure S3). XANES fitting for LB samples spectra with U(IV) and (UO_2^{2+}) references only yield poor results. Therefore LB samples likely do not consist in a mixture of U(IV) and (UO_2^{2+}) compounds. XANES spectra of LB samples are similar to those of U(VI) coprecipitates with hematite, in which U occurs as an uranate.[14] Therefore we suggest that uranium mainly occurs as U(VI) coprecipitates with iron-(oxyhydr)oxides in LB samples, although stronger evidence has to be provided. Inspection of the EXAFS spectra collected at 77 K of the two highest U-concentrated samples from MT1 profile suggested that the speciation of uranium was very similar in both samples (Figure 6).

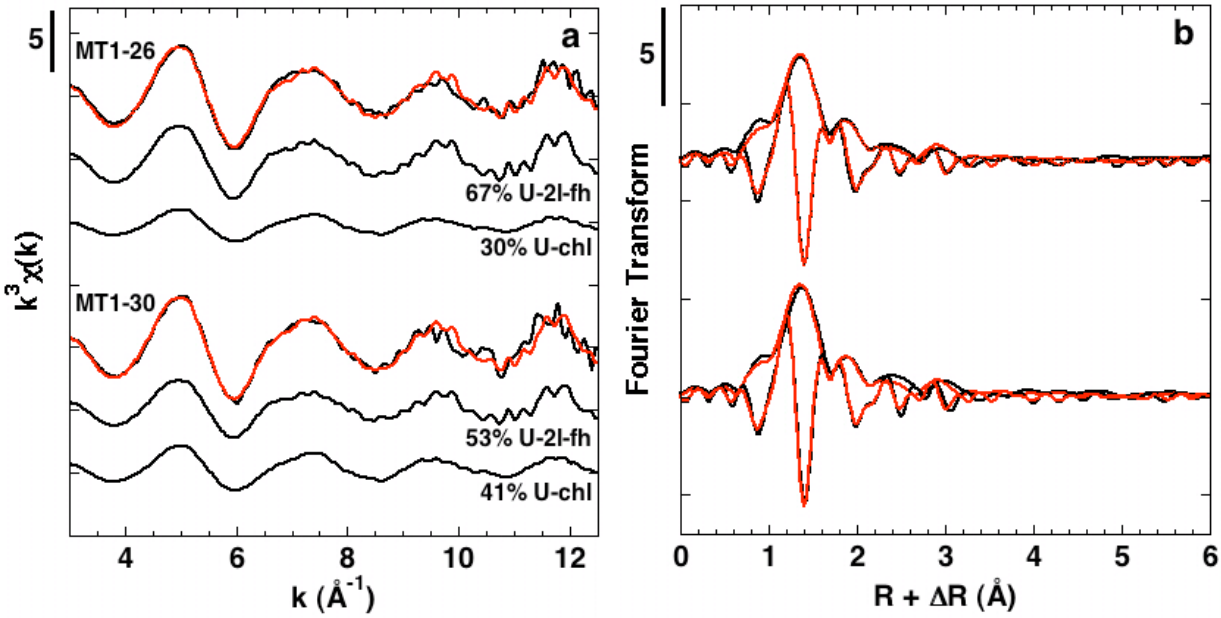


FIGURE 6. (a) U L_{III}-edge EXAFS spectra and (b) Fourier Transforms of two tailings samples (MT1-26 and MT1-30) from the Gunnar main site. Experimental data and LCF fits are plotted as black solid and red dotted lines, respectively. Individual fitting components are also plotted as black solid lines below each tailings sample EXAFS spectrum.

Qualitative observations of the U L_{III}-edge EXAFS Fourier transforms (FTs) indicate the major contribution of uranyl species characterized by i) an intense peak at about 1.35 Å (uncorrected for phase shift) corresponding to the axial oxygens and ii) two weaker peaks at about 1.9 and 2.4 Å corresponding to the equatorial oxygens. In addition, the lack of peak between 3.5 and 4 Å characteristic of U-U distances indicated that U mainly occurred as monomeric uranyl sorbed species rather than as polymeric uranyl sorbed species or U(VI) minerals.[15] Assuming a U speciation dominated by sorption complexes in tailings samples, the splitting of equatorial oxygens shell suggested inner-sphere complexes. The forward FT around the peak at about 3 Å is very similar to that from the U-Fe contributions of uranyl species sorbed onto HFO and distinct from U-O_{ax} multiple scattering contribution of the uranyl moiety.[28-30] A LCF procedure was performed on the EXAFS spectra of the tailings samples in order to quantify the relative proportions of the U species. By contrast to the Fe K-edge EXAFS spectra analysis, the U L_{III}-edge EXAFS reference spectra were not selected by PCA-TT because of the low number (2) of tailings spectra. Two U species (U-sorbed onto ferrihydrite and U-sorbed onto Mg-rich/Fe-poor chlorite under conditions close to those that likely occur at the site) were sufficient to fit the EXAFS spectra of the two tailings samples (Figure 6). The components sums ranges from 0.94 to 0.97 and the NSSR value from 5.32 10^{-2} to 7.72 10^{-2}, which assessed the quality of the fits. Replacing one component by U-sorbed onto hematite or adding the latter species in the LCF procedure yielded poorer quality fits, which suggested that U association evidenced with TEM represents less than 10% of the U speciation in the samples. LCF results indicated that the uranium speciation in the two highest U-concentrated tailings samples is dominated by U-sorbed onto ferrihydrite species (53-67%), with significant amounts of U-sorbed onto Mg-rich/Fe-poor chlorite species (30- 41%). Because of the similarity of the EXAFS spectra of these two reference species, the accuracy of the LCF results is likely not very high.[15] However, these results are consistent with the previous results showing the association of U with Fe-bearing phases.

Uranium speciation in tailings was further investigated through shell-by-shell fitting of U L_{III} EXAFS spectra with the fitting method described in details in the Supporting Information. All U(VI) sorbed compounds FTs showed a contribution near 3 Å. The peak near 3 Å in the FT can firstly be due to only the multiple scattering (MS) contribution(s) of O atoms. If other paths are needed, fit can be improved by adding i) a light atom like C, O, or N, which are undistinguishable

by EXAFS spectroscopy or a heavier atom like Al/Si (undistinguishable as well), S or Fe; ii) a C/N/O or S atom and a Al/Si, S or Fe atom.[31] Best fits were obtained by adding C and Fe contributions for all samples except kaolinite, where one C atom and one Si/Al are associated to U (Table 2, and Supporting Information, Figure S4).

Table 2. Results of the shell-by-shell fitting of unfiltered U L_{III}-edge EXAFS data for the tailings samples and selected U-sorbed compounds.

Sample		O_{ax}	O_{eq1}	O_{eq2}	C	C-O_{eq}	Fe	Si/Al	ΔE_0 (eV) χ^2_{FT}
MT1-26	CN	1.77	2.00*	3.00*	1.35*		0.61*		-7.3
	R (Å)	1.81	2.32	2.48	2.93		3.48		
	σ (Å)	0.05	0.06	0.09	0.08		0.10		0.21
MT1-30	CN	2.00*	2.00*	3.00*	1.35*		0.61*		-7.3
	R (Å)	1.81	2.32	2.50	2.94		3.49		
	σ (Å)	0.05	0.07	0.09	0.04		0.10		0.09
U(VI) sorbed onto 2-line ferrihydrite	CN	2.00*	2.00*	3.00*	1.35*	5.40*	0.61*		-8.5
	R (Å)	1.81	2.34	2.50	2.88	3.29	3.46		
	σ(Å)	0.05	0.06	0.09	0.07	0.03	0.11		0.16
U(VI) sorbed onto hematite	CN	1.75	2.00*	3.00*	1.35*	5.40*	0.61*		-6.5
	R (Å)	1.81	2.34	2.58	2.90	3.34	3.45		
	σ (Å)	0.04	0.08	0.09	0.08	0.01	0.14		0.16
U(VI) sorbed onto chlorite	CN	2.56	2.00*	3.00*	1.35*	5.40*	0.61*		-8.4
	R (Å)	1.80	2.31	2.49	2.93	3.35	3.48		
	σ (Å)	0.06	0.09	0.11	0.05	0.05	0.12		0.04
U(VI) sorbed onto illite	CN	2.40	2.00*	3.00*	1.00*		0.50*		-9.8
	R (Å)	1.79	2.29	2.47	2.97		3.49		
	σ (Å)	0.07	0.07	0.08	0.09		0.12		0.05
U(VI) sorbed onto kaolinite	CN	2.00*	2.00*	3.00*	1.00*			0.35	-7.9
	R (Å)	1.79	2.33	2.54	2.99			3.33	
	σ (Å)	0.05	0.07	0.08	0.07			0.08	0.10

Note: R (Å): interatomic distances; CN: coordination number; σ (Å): Debye–Waller factor, ΔE_0 (eV): difference between the user-defined threshold energy and the experimentally determined threshold energy, in electron volts; χ^2_{FT}: goodness of the FT fit. During the fitting procedure, all parameter values indicated by (*) were fixed. ΔE_0 was linked for all values. Errors on R and CN values are usually considered around ±20% and ±0.04%, respectively. U-O_{ax}-U-O'$_{ax}$ multiple scattering (MS) path was used for all fits. U-O_{eq}-O_{ax} MS path was only used for U(VI) sorbed onto 2 line-ferrihydrite.

The splitting of equatorial oxygens shell strongly indicate that uranium occurs as inner-sphere complexes in tailings samples. The absence of U-S contribution shows than uranium likely does not occur as inner-sphere surface complexes sorbed on the structural sulfate groups of schwertmannite.[31] Tailings fit parameters are very similar with those of U(VI) sorbed onto 2-line ferrihydrite, chlorite, hematite and biotite, although O_{eq2} distance to U is much longer for hematite and coordination numbers of C and Fe atoms are different for illite. Therefore uranium is probably mainly associated with 2-line ferrihydrite and chlorite in MT1-26 and MT1-30 samples, which confirms the LCF results. Two species with varying proportions depending on the pH, CO_2 partial pressure and ionic strength, have been recently proposed to explain surface speciation of U(VI) onto ferrihydrite: i) a binary uranyl surface complex with a bidentate coordination to edges of $Fe(O,OH)_6$ octahedra and ii) an uranyl triscarbonato surface complex where one carbonate ion bridges uranyl to the surface.[32] Our results show that these two species likely mainly occur in MT1-26 and MT1-30 samples.

Implications for uranium stability.

Uranium speciation in MT1 samples is dominated by monomeric, inner-sphere uranyl complexes sorbed onto iron oxyhydroxides and clays, predominantly 2-line ferrihydrite and chlorite. Uranyl ions sorbed onto HFO complexes, including ferrihydrite, have been shown to be major species in mill tailings,[4, 9] contaminated soils or aquifer sediments,[33, 34] or acid mine water colloids.[35] Chlorite has typically lower U adsorption capacity than HFO but uranium speciation dominated by sorption to chlorite has been evidenced in contaminated sediments.[36] Chlorite was inherited from the ore and could have been altered during the ore extraction physical and chemical process, increasing surface area of the particles. Ferrihydrite presence can be explained by several ways. Chlorite weathering could first lead to the formation of ferrihydrite.[37] Another likely way to explain occurrence of ferrihydrite in tailings is oxidative dissolution of the pyrite contained in the ore during the sulfuric acid leaching treatment.[38] Ferrihydrite could also form by dissolution and reprecipitation of jarosite or schwertmannite above pH 6.[39, 40]

U(VI) coprecipates with iron (oxyhydr)oxides were proposed in LB samples. These coprecipitates may come from reductive dissolution of iron (oxyhydr)oxides into more soluble Fe(II) species, reoxidation to Fe(III) and iron (oxyhydr)oxides precipitation.[14] LB-30-40-1 sample showed a higher hematite/ferrihydrite ratio than MT1 samples investigated. This could indicate that weathering process and/or bacteria activity are enhanced at LB site and cause U-sorbed ferrihydrite dissolution followed by U(VI) co-precipitation with hematite.

As the speciation of uranium is dominated by U(VI) sorbed species (and U(VI) coprecipitates), adsorption/sorption and dissolution processes will likely control the uranium fate and transport in the future in tailings from the Gunnar site. Oxidation of remnant sulfide minerals initially present in the ore can acidify tailings pore waters and cause the dissolution of secondary phases (e. g. HFO) containing uranium.[6] Low-pH water or presence of species that readily complex U(VI) (e.g. CO_3^{2-}, or Ca^{2+} and CO_3^{2-}, especially at alkaline pH) may also release this radionuclide through uranyl desorption from 2-line ferrihydrite and chlorite.[30, 41-43] Thus the low U-concentrations of tailings from the MT2 profile may be due to leaching from meteoritic waters strongly acidified from the sulfur-rich tailings at the top of the profile. Release of uranium may also be achieved through dissolution of 2-line ferrihydrite and chlorite. Pure ferrihydrite is metastable but presence of impurities, in particular Si, can significantly retard or inhibit its transformation to more stable oxides.[44] Most common transformation products are goethite and hematite, the ratio of which is dependant of the degree of ordering of ferrihydrite, pH and temperature. Only hematite was observed in tailings samples. If hematite partly came from ferrihydrite transformation, the absence of goethite as transformation products may be explained by likely slightly acidic or near-neutral conditions, under which hematite predominates over goethite, [45] occurring in waters in contact with tailings.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Additional text, figures and tables are available in the Supporting Information, including details of experimental methods, map of samples location, powder XRD data, TEM data, XANES data, chemical compositions of water and tailings samples and PCA-TT testing results.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank J. C. Boulliard from the Collection de minéraux de l'Université Pierre et Marie Curie et de l'IMPMC (Paris, France) and D. Beaufort from HYDRASA-CNRS UMR 6269 (Poitiers, France) for giving us mineral references. We thank D. Guerbois for her help in biogenic uraninite synthesis. We also thank J. Brest (IMPMC) and S. Locati (IMPMC) for their help in XRF analysis, A. Michel (IPGP), B. Caron (IsTeP, UPMC) and E. Aubry (BIOEMCO, UPMC) for their help in ICP analysis and J. R. Bargar (SSRL) for his help in data collection on beamline 11-2 at the Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL, Menlo Park, California, USA). This research was partially funded by a NSERC discovery grant to Fayek and the CRC program.

REFERENCES

1. IAEA (International Atomic Energy Agency). *The Long Term Stabilization of Uranium Mill Tailings*; 1403; IAEA TECDOC: Vienna, Austria, 2004.
2. Dreesen, D. R.; Williams, J. M.; Marple, M. L.; Gladney, E. S.; Perrin, D. R. Mobility and bioavailability of uranium mill tailings contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **1982,** *16*, (10), 702-709.
3. Morrison, S. J.; Cahn, L. S. Mineralogical residence of alpha-emitting contamination and implications for mobilization from uranium mill tailings. *J. Contam. Hydrol.* **1991,** *8*, (1), 1-21.
4. Somot, S.; Pagel, M.; Thiry, J. Spéciation du radium dans les résidus de traitement acide du minerai d'uranium de l'Escarpière (Vendée, France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* **1997,** *325*, (2), 111-118.
5. Donahue, R.; Hendry, M. J.; Landine, P. Distribution of arsenic and nickel in uranium mill tailings, Rabbit Lake, Saskatchewan, Canada. *Appl. Geochem.* **2000,** *15*, (8), 1097-1119.
6. Abdelouas, A. Uranium Mill Tailings: Geochemistry, Mineralogy, and Environmental Impact. *Elements* **2006,** *2*, (6), 335-341.
7. Essilfie-Dughan, J.; Jim Hendry, M.; Warner, J.; Kotzer, T. Microscale mineralogical characterization of As, Fe, and Ni in uranium mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta*, http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.005.
8. Scheinost, A.; Hennig, C.; Somogyi, A.; Martinez-Criado, G.; Knappik, R., Uranium speciation in two Freital mine tailing samples: EXAFS, µ-XRD, and µ-XRF results

Uranium in the Environment. In Merkel, B. J.; Hasche-Berger, A., Eds. Springer Berlin Heidelberg: 2006; pp 117-126.
9. Lottermoser, B. G.; Ashley, P. M. Tailings dam seepage at the rehabilitated Mary Kathleen uranium mine, Australia. *J. Geochem. Explor.* **2005,** *85*, (3), 119-137.
10. Griffith, J. W. *The uranium industry-its history technology and prospects.* Mineral Resources Division. Mineral report, 12, Queen's Printer: Ottawa, ON, Canada, 1967.
11. BBT Geotechnical Consultants Limited. *Gunnar Field Study Summary Report*; Hull, Québec, 1986.
12. Waite, D. T.; Joshi, S. R.; Sommerstad, H. The effect of uranium mine tailings on radionuclide concentrations in Langley Bay, Saskatchewan, Canada. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1988,** *17*, (3), 373-380.
13. Joshi, S. R.; Waite, D. T.; Platford, R. F. Vertical distribution of uranium mill tailings contaminants in Langley bay, Lake Athabasca sediments. *Sci. Total Environ.* **1989,** *87,Äì88*, (0), 85-104.
14. Duff, M. C.; Coughlin, J. U.; Hunter, D. B. Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002,** *66*, (20), 3533-3547.
15. Catalano, J. G.; Brown, G. E. Analysis of uranyl-bearing phases by EXAFS spectroscopy: Interferences, multiple scattering, accuracy of structural parameters, and spectral differences. *Am. Mineral.* **2004,** *89*, (7), 1004-1021.
16. Baize, D. *Guide des analyses en pédologie : choix, expression, présentation, interprétation, 2e édition revue et augmentée*. Techniques et pratiques, Institut national de la recherche agronomique: Paris, France, 2000.
17. Schofield, E. J.; Veeramani, H.; Sharp, J. O.; Suvorova, E.; Bernier-Latmani, R.; Mehta, A.; Stahlman, J.; Webb, S. M.; Clark, D. L.; Conradson, S. D. Structure of biogenic uraninite produced by Shewanella oneidensis strain MR-1. *Environ. Sci. Technol.* **2008,** *42*, (21), 7898-7904.

18. Bargar, J. R.; Brown Jr, G. E.; Parks, G. A. Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997,** *61*, (13), 2639-2652.
19. Matijević, E.; Scheiner, P. Ferric hydrous oxide sols: III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of Fe(III)-chloride, -nitrate, and -perchlorate solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **1978,** *63*, 509-524.
20. Schwertmann, U.; Cornell, R. M. *Iron oxides in the laboratory*. Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
21. Evoy, E. F. The Gunnar uranium deposit. *Canadian Institute of Mining and Mineralogy* **1986,** *33*, 250-260.
22. Manceau, A.; Lanson, B.; Schlegel, M. L.; Harge, J. C.; Musso, M.; Eybert-Berard, L.; Hazemann, J.-L.; Chateigner, D.; Lamble, G. M. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science* **2000,** *300*, (4), 289-343.
23. Ostergren, J. D.; Brown, G. E.; Parks, G. A.; Tingle, T. N. Quantitative Speciation of Lead in Selected Mine Tailings from Leadville, CO. *Environ. Sci. Technol.* **1999,** *33*, (10), 1627-1636.
24. Arshad, M. A.; St. Arnaud, R. J.; Huang, P. M. Dissolution of trioctahedral layer silicates by ammonium oxalate, sodium dithionite-citrate-bicarbonate, and potassium pyrophosphate. *Can. J. Soil Sci.* **1972,** *52*, (1), 19-26.
25. Bond, D. L.; Davis, J. A.; Zachara, J. M., Uranium(VI) release from contaminated vadose zone sediments: estimation of potential contributions from dissolution and desorption. In *Adsorption of Metals by Geomedia II*, Barnett, M. O.; Kent, D. B., Eds. Academic Press: San Diego, 2007; pp 379-420.
26. Balan, E.; Allard, T.; Fritsch, E.; Sélo, M.; Falguères, C.; Chabaux, F.; Pierret, M.-C.; Calas, G. Formation and evolution of lateritic profiles in the middle Amazon basin: Insights from radiation-induced defects in kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005,** *69*, (9), 2193-2204.
27. Farges, F.; Ponader, C. W.; Calas, G.; Brown Jr, G. E. Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melt systems: II. UIV, UV, and UVI. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1992,** *56*, (12), 4205-4220.
28. Allard, T.; Ildefonse, P.; Beaucaire, C.; Calas, G. Structural chemistry of uranium associated with Si, Al, Fe gels in a granitic uranium mine. *Chem. Geol.* **1999,** *158*, 81-103.
29. Manceau, A.; Charlet, L.; Boisset, M. C.; Didier, B.; Spadini, L. Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. *Applied Clay Science* **1992,** *7*, (1-3), 201-223.
30. Waite, T. D.; Davis, J. A.; Payne, T. E.; Waychunas, G. A.; Xu, N. Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994,** *58*, (24), 5465-5478.
31. Walter, M.; Arnold, T.; Reich, T.; Bernhard, G. Sorption of Uranium(VI) onto Ferric Oxides in Sulfate-Rich Acid Waters. *Environ. Sci. Technol.* **2003,** *37*, (13), 2898-2904.
32. Rossberg, A.; Ulrich, K.-U.; Weiss, S.; Tsushima, S.; Hiemstra, T.; Scheinost, A. C. Identification of Uranyl Surface Complexes on Ferrihydrite: Advanced EXAFS Data Analysis and CD-MUSIC Modeling. *Environ. Sci. Technol.* **2009,** *43*, (5), 1400-1406.
33. Um, W.; Serne, R. J.; Brown, C. F.; Last, G. V. U(VI) adsorption on aquifer sediments at the Hanford Site. *J. Contam. Hydrol.* **2007,** *93*, (1-4), 255-269.

34. Stubbs, J. E.; Elbert, D. C.; Veblen, D. R.; Zhu, C. Electron Microbeam Investigation of Uranium-Contaminated Soils from Oak Ridge, TN, USA. *Environ. Sci. Technol.* **2006,** *40*, (7), 2108-2113.
35. Ulrich, K.-U.; Rossberg, A.; Foerstendorf, H.; Zänker, H.; Scheinost, A. C. Molecular characterization of uranium(VI) sorption complexes on iron(III)-rich acid mine water colloids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006,** *70*, (22), 5469-5487.
36. Singer, D. M.; Zachara, J. M.; Brown Jr, G. E. Uranium Speciation As a Function of Depth in Contaminated Hanford Sediments - A Micro-XRF, Micro-XRD, and Micro- And Bulk-XAFS Study. *Environ. Sci. Technol.* **2009,** *43*, (3), 630-636.
37. Murakami, T.; Isobe, H.; Sato, T.; Ohnuki, T. Weathering of chlorite in a quartz-chlorite schist; I, Mineralogical and chemical changes. *Clays Clay Miner.* **1996,** *44*, (2), 244-256.
38. Schwertmann, U.; Bigham, J. M.; Murad, E. The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment. *Eur. J. Mineral.* **1995,** *7*, (3), 547-552.
39. Bigham, J. M.; Schwertmann, U.; Traina, S. J.; Winland, R. L.; Wolf, M. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996,** *60*, (12), 2111-2121.
40. Landa, E. R. Uranium mill tailings: nuclear waste and natural laboratory for geochemical and radioecological investigations. *Journal of Environmental Radioactivity* **2004,** *77*, (1), 1-27.
41. Singer, D. M.; Maher, K.; Brown Jr, G. E. Uranyl-chlorite sorption/desorption: Evaluation of different U(VI) sequestration processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009,** *73*, (20), 5989-6007.
42. Stewart, B. D.; Mayes, M. A.; Fendorf, S. Impact of Uranyl-Calcium-Carbonato Complexes on Uranium(VI) Adsorption to Synthetic and Natural Sediments. *Environ. Sci. Technol.* **2010,** *44*, (3), 928-934.
43. Wazne, M.; Korfiatis, G. P.; Meng, X. Carbonate Effects on Hexavalent Uranium Adsorption by Iron Oxyhydroxide. *Environ. Sci. Technol.* **2003,** *37*, (16), 3619-3624.
44. Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides second edition*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003; p 664.
45. Schwertmann, U.; Murad, E. Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays Clay Miner.* **1986,** *31*, (4), 277-284.

SUPPORTING INFORMATION

Uranium association with iron-bearing phases in mill tailings from Gunnar, Canada

Guillaume Othmane[*,1], Thierry Allard[1], Nicolas Menguy[1], Guillaume Morin[1] , Madeleine Sélo[2] , Isabelle Llorens[3], Ning Chen[4], Mostafa Fayek[5] and Georges Calas[1]*

[1] Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590 CNRS-UPMC/Paris VI-IRD, Case 115, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

[2] Laboratoire de Minéralogie & Cosmochimie du Museum (LMCM), UMR7202 CNRS, CP 52, 61, rue Buffon, 75005 Paris, France

[3] Synchrotron SOLEIL – Ligne MARS – L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

[4] Canadian Light Source Inc., University of Saskatchewan, Saskatoon, Saskatchewan, Canada S7N 0X4

[5] Dept. of Geological Sciences, University of Manitoba, Winnipeg, MB, Canada R3T 2N2

Experimental details

Chemical and Mineralogical Characterization.

Total elemental composition and organic carbon content of mill tailings samples was determined at the SARM-CRPG (Nancy, France). Major and trace element analysis were performed by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), respectively. The powdered samples were fused with $LiBO_2$ and dissolved with HNO_3 prior to analysis. Details on the analytical procedures can be found at www.crpg.cnrs-nancy.fr/SARM/. Water samples major and uranium concentrations were determined at the "Plateforme technologique géochimie inorganique" (UPMC-CNRS UMR 7193 IsTeP, Paris, France) by ICP-MS (Thermo Fisher X series II instrument). Sulphur concentration was determined by X-ray fluorescence (XRF) on a Spectro xSORT spectrometer.

Mineralogical analyses were performed on the bulk tailings samples and on the fine (<10 μm) fraction isolated by Stokes law sedimentation. Powder X-ray diffraction (XRD) measurements were performed with Co Kα radiation in Bragg-Brentano geometry on a PANalytical X'pert Pro MPD diffractometer equipped with an X'Celerator detector. Data were collected in the continuous-scan mode with a 2θ step size of 0.0167°. The nature of clays in the fine fraction was investigated by XRD on untreated and chemically or thermally treated oriented samples.[1-3] Treatments consisted in ethylene glycol solvation at 60°C, heating at 350 °C and heating at 550 °C. The composition of chlorite occurring in the fine fraction of mill tailings was determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) using Energy-Dispersive X-ray Spectrometry (EDXS). The presence of kaolinite in the fine fraction was probed by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy at room temperature between 400 and 4,000 cm^{-1} with a resolution of 1 cm^{-1}, using a Nicolet Magna 560 FTIR spectrometer in the transmission mode. To record IR spectra, approximately 1 mg of dried sample was gently ground with 300 mg of dried KBr. The mixture was pressed at 10 tons/cm^2, oven-dried overnight to remove adsorbed water and pressed again to produce a KBr pellet.

Selective Chemical Extractions.

Three kinds of selective extractions were performed in parallel in order to limit the readsorption and redistribution phenomena that may occur in a sequential extraction procedure.[4-6]

Ammonium nitrate was used to extract the exchangeable fraction of uranium.[7] The Tamm's reagent, consisting in an ammonium citrate-citric acid buffer at pH 3 in the dark, involves the extraction of uranium associated (sorbed or coprecipitated) with amorphous or poorly ordered iron oxides by dissolution of the latter compounds.[8, 9] The Citrate-Bicarbonate-Dithionite (CBD) procedure was used to extract uranium associated with both amorphous and crystallized iron oxides.[8-10] Chlorite and illite can be altered by the Tamm's reagent and in a lesser extent CBD, the amount of Fe extracted increasing with decreasing the particle size.[11] Detailed extractions procedures are given in the Table S1. One g of sample was finely ground prior each extraction. After each extraction, the mixture was centrifuged at 30,000 rpm for 30 min and the residue was washed three times by the extractant solution. The three washing solutions were combined and this combined solution as well as the first supernatant were 0.2 μm-filtered. All solutions were diluted in 2% nitric acid solution prior being analyzed by ICP-AES (major) at BIOEMCO (UPMC-CNRS UMR 7618) on a Jobin Yvon JY 2000 spectrometer and ICP-MS (uranium) at the "Plateforme technologique géochimie inorganique" (UPMC-CNRS UMR 7193 IsTeP, Paris, France) on a Thermo Fisher X series II instrument. The elemental composition of the residues was determined by X-ray fluorescence (XRF) on a Spectro xSORT spectrometer.

Table S1. Detailed protocols of selective extractions

Extractant	Solid/liquid ratio	Conditions	Fraction extracted
Ammonium nitrate: 1M NH_4NO_3	1:25	24 h	Readily soluble and exchangeable
Tamm's reagent: 0.2 M $(NH_4)_2C_2O_4/H_2C_2O_4$ buffer at pH 3	1:100	4 h in the dark	Associated with amorphous and poorly ordered iron oxides
Citrate-Bicarbonate-Dithionite (CBD): 0.27 M $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$[1] 0.1 M $NaHCO_3$ 2 g $Na_2S_2O_4$	1:100	40 min at 80°C	Associated with amorphous/poorly ordered and well crystallized iron oxides

Fission Track Mapping.

The uranium distribution was investigated by Fission Track Method. In the case of rocks containing different minerals, fission track mapping is performed with an external detector.[12, 13] Polished thin sections of the samples covered with a plastic foil are irradiated with a thermal neutrons . Fission tracks of U-235 were register and revealed in plastic foils.

In this study, five thin sections of the Langley Bay profile were realized with pure silica material (suprasil quality). The external detectors were Kapton foils and the irradiations were performed at the Orphée reactor, CEN Saclay). The integrated flux values were respectively about $5{,}4 \times 10^{15}$ et $2{,}2 \times 10^{15}$ neutrons/cm^2. The induced fission tracks were etched for 8 min at 100 C° in an aqueous solution containing 14% NaClO and 12% NaCl[14] and they were observed with an optical microscope at different magnification in transmitted light in the kapton foils .

Electron Microscopy Observations.

Scanning electron microscopy (SEM) observations were carried out using a Zeiss Ultra 55 SEM-FEG UHR (IMPMC, Paris). Semi-quantitative analyses were obtained using a Brucker Quantax Energy-Dispersive X-ray Spectrometer (EDXS).

Transmission Electron Microscopy (TEM) analysis were performed on a JEOL 2100F microscope (IMPMC, Paris) operating at 200 kV, equipped with a field emission gun, a high-resolution (UHR) pole piece and a Gatan energy filter GIF 2001. Scanning transmission electron microscopy (STEM) in high angle annular dark field (HAADF) allowed Z-contrast imaging. Qualitative elemental compositions were determined by Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDXS) with a JEOL detector with an ultrathin window allowing detection of light elements. Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns were obtained with a Gatan US 4000 CCD camera.

X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) Data Collection

X-ray absorption spectroscopy (XAS) data at the Fe K-edge (7,111 eV) were recorded on SAMBA beamline[15] at SOLEIL (Gif-sur-Yvette, France). A liquid nitrogen cooled Si (220) double-crystal monochromator was used. Fe K-edge spectra were recorded at 10 K (with a liquid helium cryostat) in transmission mode using ionizing chambers, with an energy resolution of ~ 0.8 eV at 7 keV.[15] Energy was calibrated using an iron metal foil mounted between two

ionization chambers downstream of the sample. The first maximum of the first derivative in the iron K-edge was set at 7,111 eV.

XAS data at the U L_{III}-edge (17,166 eV) were collected on MARS beamline[16] at SOLEIL (Gif-sur-Yvette, France), on HXMA[17] beamline at the Canadian Light Source (CLS, Saskatoon, Saskatchewan, Canada) and on beamline 11-2 at the Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL, Menlo Park, California, USA). On all beamlines, a liquid nitrogen cooled Si (220) double-crystal monochromator was used. On MARS beamline, U L_{III}-edge spectra were recorded at room temperature in transmission mode using ionizing chambers or in fluorescence-yield mode using a 13-element Ge solid-state detector windowed on the U $L\alpha 1$ emission line (13,615 eV), with an energy resolution of ~ 1 eV at 17 keV. On HXMA beamline and beamline 11-2, U L_{III}-edge spectra were recorded at 77 K in transmission mode using ionizing chambers or in fluorescence-yield mode using a Canberra high-throughput 32-element Ge solid-state detector windowed on the U $L\alpha 1$ emission line (13,615 eV), with an energy resolution of ~ 1 eV at 17 keV Energy was calibrated a zirconium metal foil on beamline HXMA and an yttrium metal foil on beamline MARS and 11-2, mounted between two ionization chambers downstream of the sample. The first maximum of the first derivative in in the zirconium K-edge and in the yttrium K-edge were set at 17,998 eV and 17,038 eV, respectively.

Samples were finely hand-ground in powder and homogenized. Low concentration samples were not diluted whereas high concentration samples were diluted in cellulose. Between 2 and 25 scans were collected and merged for each sample in order to have an acceptable signal-to-noise ratio.

XAS Data Analysis.

X-ray absorption near edge structure (XANES) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) data were merged and normalized to an edge step of one using the ATHENA program.[18] U L_{III}-edge EXAFS data were extracted with this program whereas Fe K-edge EXAFS data were extracted using the XAFS program.[19] E_0 was arbitrarily fixed at 7,122 eV for EXAFS data at the Fe K-edge and at 17,185 eV for EXAFS data at the U L_{III}-edge. The $k^3\chi(k)$ EXAFS functions were extracted by substracting a spline function with external knots. Radial distribution functions were obtained by calculating the Fourier transform of the k^3-weighted experimental $\chi(k)$ functions using a Kaiser-Bessel window with a Bessel weight of 1 and 2.5 for

U and Fe, respectively. The k-range of the Fourier Transform were 3-12.5 $Å^{-1}$ and 2-11.5 $Å^{-1}$ for U and Fe, respectively.

Iron K-edge spectra of five mill tailings samples were analyzed within the k-range 2-11.5 $Å^{-1}$ by principal component analysis (PCA)[20, 21] using the SIX-PACK code.[22] The number of principal components was evaluated on the basis of the spectral variance, the quality of reconstruction of experimental EXAFS spectra and the minimum value of the Factor Indicator Function (IND),[22-24] which minimizes for the approximate number of principal components necessary to fit the whole set of spectra.[25] The suitability of reference spectra for subsequent linear combination fitting of tailings EXAFS spectra was evaluated through target transformation (TT).[25-27] The selection was assessed by the SPOIL function, which measures the degree to which using the reference spectrum in reproduction of the set of samples spectra will result in increased fit error and the quality of the TT fits using the Normalized Sum of Squared Residual (NSSR : $\sum(k^3\chi(k)_{exp} - k^3\chi(k)_{calc})^2/\sum(k^3\chi(k)_{exp})^2$). SPOIL values of < 1.5 are considered excellent, 1.5-3 good, 3-4.5 fair, 4.5-6 poor, and > 6 unacceptable. Because the SPOIL value does not consider interaction of a reference spectrum with with other reference spectra, this value does not determine its contribution to the tailings spectra or even guarantee its presence. Nevertheless, by prioritization of spectra, the SPOIL value can greatly reduce the number of reference spectra to be processed in subsequent least-squares fitting.

EXAFS spectra of the uranium mill tailings were fitted by linear combination fitting (LCF) with spectra of reference compounds.[27-33] The LCF analysis of the k^3-weighted experimental $\chi(k)$ functions was performed using a home-made least-squares fit code based on a Levenberg−Marquardt minimization algorithm.[34, 35] The quality of the fit was evaluated by the Normalized Sum of Squared Residual (NSSR : $\sum(k^3\chi(k)_{exp} - k^3\chi(k)_{calc})^2/\sum(k^3\chi(k)_{exp})^2$). The accuracy of this LCF procedure was found to range between ± 5% and ± 25% of the stated value of each individual component, depending on many factors including the quality of the experimental data and on the presence of spectral features that permit to distinguish EXAFS spectra of different reference compounds. [4, 36, 37]

Uranium L_{III}-edge EXAFS spectra of tailings and U(VI)-sorbed species were further analysed using shell-by-shell fitting. Least-squares fitting of filtered $k^3\chi(k)$ functions were performed in k-space with the plane-wave EXAFS formalism using a Levenberg– Marquardt minimization algorithm. Theoretical phase-shift and amplitude functions employed in this procedure were calculated with the curved-wave formalism using the *ab-initio* FEFF 8 code.[38] U-O, U-C, U-C-O

and multiple scattering phase-shift and amplitude functions were extracted from a structural model of uranyl carbonate complexe sorbed onto a FeO_6 octahedron[39] using the FEFF 8 code. The FeO_6 octahedron was taken from the XRD data of hematite.[40] We calculated U-Si and U-S phase-shift and amplitude functions from a 10 Å radius cluster generated using the atomic coordinates from the published XRD-derived structure of beta-uranophane[41] and uranopilite,[42] respectively. Muffin-tin potentials were automatically overlapped and the Dirac-Hara energy-dependent exchange-correlation potential was used, as it provide better fits relative to Hedin-Lundvsquit potentials in previous studies.[36, 43] The amplitude reduction factor, S_0^2, was set at 0.9, a common value used to shell-by-shell fitting of uranium compounds.[36]

The number of degrees of freedom, defined as $N_{ind} \approx 2\Delta k\Delta R/\pi$,[44] was always higher than the number of parameters allowed to vary in the fitting process. Coordination numbers (CN) of axial oxygen O_{ax} and the two equatorial oxygens O_{eq1} and O_{eq2} were initially fixed at 2, 2 and 3, respectively but CN of O_{ax} was allowed to float when it improved the fit. Only the U-O_{ax}-U-O'$_{ax}$ and the U-O_{eq}-O_{ax} multiple-scattering (MS) paths were found to fit the trans-dioxo MS peak in model compounds, which is consistent with previous studies.[39] The four-legged U-O_{ax}-U-O'$_{ax}$ MS path was included in all tailings samples fits, with CN, R and σ values set at $2*CN_{U\text{-}Oax}$, $2*R_{U\text{-}Oax}$ and $\sqrt{2}*\sigma_{U\text{-}Oax}$, respectively[43] and the two-legged U-O_{eq}-O_{ax} MS path was not found to improve their fits. The fit quality was estimated using a reduced χ^2 for the Fourier transform (FT) functions weighted by $\frac{N_{ind}}{(N_{ind} - p) \times n}$ where $N_{ind} = (2\Delta k\Delta R)/\pi)$ (i.e. the number of independent parameters), p the number of free fit parameters, n the number of data points.

Shell-by-shell fitting strategy for tailings samples and compounds of U(VI) sorbed onto 2-line ferrihydrite, hematite, illite and chlorite.

Nature of uranyl species sorbed onto ferrihydrite has recently been studied using combination of U L_{III}-edge extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy and iterative transformation factor analysis.[39] Two components with varying proportions depending on the pH, CO_2 partial pressure and ionic strength, were found to explain surface speciation: i) a binary uranyl surface complex with a bidentate coordination to edges of $Fe(O,OH)_6$ octahedra, referred as component 1, and ii) an uranyl triscarbonato surface complex where one carbonate ion bridges uranyl to the surface, referred as component 2. At conditions we prepared our U(VI)-sorbed compounds (pH=6.5, equilibrium with air), surface species speciation was estimated at 55% of

component 1 and 45% of component 2. Therefore, we fixed the coordination numbers of the Fe-U path (component 1) at 0.61 and C-U and C-O_{eq}-U (when present) paths (component 2) at 1.35 and 5.40, respectively, for compounds of U(VI) sorbed onto 2-line ferrihydrite, hematite, chlorite, illite and tailings samples. Other fit parameters were allowed to float. For illite, manual adjustement of C-U and Fe-U paths coordination number was necessary to improve the fit. Adding the C-O_{eq}-U path improved the fit only for 2-line ferrihydrite, hematite and chlorite.

Uranium sorbed compounds preparation for EXAFS analysis.

Hematite sample was prepared from $Fe(ClO_4)_3$ solutions at 373 K following the method of Bargar et al.[45] adapted from the protocol of Matijevic and Scheiner,[46] which results in particles ellipsoidal in shape and free of goethite. The 2-line ferrihydrite sample was synthesized by neutralizing a 0.2 M ferric nitrate solution with 1M KOH to a pH of 7-8 following the method of Schwertmann and Cornell.[47] All solids were found to be free of other compounds by XRD. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of solids were measured at 77 K within the relative pressure range from 10^{-6} to 0.99 and 0.99 to 0.1, respectively, using a Belsorp Mini II (BEL Japan) volumetric adsorption instrument. Solids were degassed at room temperature for 15 h prior to sorption measurement and high-purity (purity ≥ 99,999%) Alphagaz 1 nitrogen was used in adsorption measurements. The specific surface areas were calculated according to the BET method and are given in Table S2.

For U(VI)-sorbed compounds syntheses, solid powders and $NaNO_3$ were weighted into either 250 mL, 1 L or 2 L HDPE bottles and mill-Q water was added to achieve 0.16 to 1 g/L of solid and an ionic strength of 0.1M. The U(VI) uptake procedure of Bragar et al.[48] was used to prevent precipitation of U(VI) solids: suspensions were initially adjusted to pH 4 (where U(VI) solubility is greater than 10^{-4} M) using HNO_3 or $NaHCO_3$ and were subsequently equilibrated with air until the pH was stable. Sample bottles were then protected from the light with Al foil to avoid photolytically catalyzed redox reactions. U(VI) was added dropwise as few mL of a 2 mM $UO_2(NO_3)_2$ solution under vigorous stirring, to achieve a U concentration of 10 μM. Such a concentration allowed obtaining U(VI)-sorbed compounds with adsorption densities of 0.125 to 0.5 μmol/m^2 necessary to acquire usable EXAFS spectra using solutions volumes ≤ 2L. Suspensions were then adjusted to pH 6.5 and agitated on a shaker for 60h, with adjustment of the pH after 30mn, 1h and 5h. No significant change in the pH was found at the end of the U(VI) uptake experiment. All solutions were centrifuged at 16,000 rpm for 15 min to concentrate solids,

which were dried under vacuum. All U(VI)-sorbed species were found to be free of other compounds by XRD. Theoretical adsorption densities (Γ) of all U(VI)-sorbed compounds are given in the Table S2.

Table S2. Detailed protocols of selective extractions

Sample	BET specific surface area (m^2/g)	Γ^b ($\mu mol/m^2$)
Hematite	43.6	0.25
2-line ferrihydrite	276.5	0.125
Kaolinite KGa-2	22.4[a]	0.25
Mg-rich/Fe-poor chlorite	3.0	0.5
Illite du Puy	99.8	0.25

[a] data from Bereznitski et al.[49]

[b] Γ=adsorption density ($\mu mol/m^2$)

Results of the PCA-TT analysis for the Fe K-edge EXAFS tailings spectra.

The number of Fe-bearing phases present in these samples was evaluated through PCA of the EXAFS spectra. The factor indicator function (IND) reached a minimum for the first principal component that explained 85% of the total variance of the system, suggesting one major spectral contribution in the set of tailings spectra (Table S3). This result is consistent with the qualitative similarity of the EXAFS sample spectra (Figure 2). However, the minimum of the IND function is not very pronounced and the second and third components account for 7% and 5% of the total variance, respectively, whereas the fourth component represents less than 2% of the total variance. In addition, three principal components were necessary to reproduce the samples spectra with a total fit error <1%. Therefore, we used the first one and three components from the PCA for target transformation of reference spectra (Table S4). For one component all reference spectra were found to be unacceptable, the lowest SPOIL value being reached for hematite. When taking into account three principal components, biotite, hematite, phlogopite, illite and 2-line ferrihydrite were considered good candidates, 6-line ferrihydrite, vivianite, vermiculite, schwertmannite, lepidocrocite, jarosite, maghemite and chlorite fair candidates. This high number of suitable reference spectra to fit the tailings spectra is due to the spectral similarity of some species (e.g. 2-line ferrihydrite with 6-line ferrihydrite). Because hematite and biotite were the two best candidates and chlorite was evidenced in all samples by XRD, the subsequent LCF was

performed using these three species in combination with other suitable references (three principal components could mean more than three references to describe the tailings spectra because one component can be a combination of reference spectra). Adding either 2-line ferrihydrite or schwertmannite significantly improved the quality of the fits, with very similar NSSR values using 2-line ferrihydrite or schwertmannite. Observations of fits of EXAFS spectra and Fourier transforms revealed that better fits were obtained with 2-line ferryhidrite. However, a small amount of schwertmannite cannot be ruled out, due to the similarity between ferrihydrite and schwertmannite spectra.

REFERENCES

1. Brindley, G. W.; Brown, G., *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Monograph (Mineralogical Society (Great Britain)) ; no. 5., Mineralogical Society: London, 1980.

2. Moore, D. M.; Reynolds, R. C., *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals 2nd ed.* Oxford University Press: New York, 1997.

3. Carroll, D., *Clay Minerals: A Guide to Their X-ray Identification*. Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 126, The Geological Society of America: Boulder, CO, 1970.

4. Ostergren, J. D.; Brown, G. E.; Parks, G. A.; Tingle, T. N., Quantitative Speciation of Lead in Selected Mine Tailings from Leadville, CO. *Environ. Sci. Technol.* **1999,** *33*, (10), 1627-1636.

5. Van Herreweghe, S.; Swennen, R.; Vandecasteele, C.; Cappuyns, V., Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples. *Environ. Pollut.* **2003,** *122*, (3), 323-342.

6. Gleyzes, C.; Tellier, S.; Astruc, M., Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2002,** *21*, (6,Äì7), 451-467.

7. Gryschko, R.; Kuhnle, R.; Terytze, K.; Breuer, J.; Stahr, K., Soil Extraction of Readily Soluble Heavy Metals and As with 1 M NH4NO3-Solution - Evaluation of DIN 19730 (6 pp). *Journal of Soils and Sediments* **2005,** *5*, (2), 101-106.

8. McKeague, J. A.; Day, J. H., Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* **1966,** *46*, (1), 13-22.

9. Schwertmann, U., Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Can. J. Soil Sci.* **1973,** *53*, 244-246.

10. Mehra, O. P.; Jackson, M. L., Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* **1960,** *7*, 317-327.

11. Arshad, M. A.; St. Arnaud, R. J.; Huang, P. M., Dissolution of trioctahedral layer silicates by ammonium oxalate, sodium dithionite-citrate-bicarbonate, and potassium pyrophosphate. *Can. J. Soil Sci.* **1972,** *52*, (1), 19-26.

12. Kleeman, J. D.; Lovering, J. F., Uranium distribution in rocks by fission-track registration in Lexan plastic. *Science* **1967,** *156*, (3774), 512-513.

13. Price, P. B.; Walker, R. M., A simple method of measuring low uranium concentrations in natural crystals. *Appl. Phys. Lett.* **1963,** *2*, 23-25.

14. Selo, M.; Valladas, H.; Mercier, N.; Joron, J. L.; Bassinot, F.; Person, A.; Nouet, J., Investigations of uranium distribution in flints. *Radiation Measurements* **2009,** *44*, (5-6), 615-619.

15. Belin, S.; Briois, V.; Traverse, A.; Idir, M.; Moreno, T.; Ribbens, M., SAMBA a new beamline at SOLEIL for X-ray Absorption Spectroscopy in the 4-40 keV energy range. *Phys. Scr.* **2005,** *T115*, 980-983.

16. Sitaud, B.; Solari, P. L.; Schlutig, S.; Llorens, I.; Hermange, H., Characterization of radioactive materials using the MARS beamline at the synchrotron SOLEIL. *J. Nucl. Mater.* **2012,** *425*, (1-3), 238-243.

17. Jiang, D. T.; Chen, N.; Sheng, W., Wiggler-base hard x-ray spectroscopy beamline at CLS. *AIP Conference Proceedings* **2007,** *879*, 800-803.

18. Ravel, B.; Newville, M., ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* **2005,** *12*, (4), 537-541.

19. Winterer, M., XAFS – a data analysis program for material science. *J. Phys. IV* **1997,** *7*, (C2), 243-244.

20. Ressler, T.; Wong, J.; Roos, J.; Smith, I. L., Quantitative Speciation of Mn-Bearing Particulates Emitted from Autos Burning (Methylcyclopentadienyl)manganese Tricarbonyl-Added Gasolines Using XANES Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **2000,** *34*, (6), 950-958.

21. Wasserman, S. R.; Allen, P. G.; Shuh, D. K.; Bucher, J. J.; Edelstein, N. M., EXAFS and principal component analysis: a new shell game. *Journal of Synchrotron Radiation* **1999,** *6*, 284-286.

22. Webb, S. M., SIXpack: a graphical user interface for XAS analysis using IFEFFIT. *Phys. Scr.* **2005,** *2005*, (T115), 1011.

23. Malinowski, E. R., Determination of the number of factors and the experimental error in a data matrix. *Anal. Chem.* **1977,** *49*, (4), 612-617.

24. Malinowski, E. R., *Factor Analysis in Chemistry*. John Wiley: New York, 1991.

25. Manceau, A.; Marcus, M. A.; Tamura, N., Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2002,** *49*, (1), 341-428.

26. Malinowski, E. R., Theory of error for target factor analysis with applications to mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **1978,** *103*, (4), 339-354.

27. Ndiba, P.; Axe, L.; Boonfueng, T., Heavy Metal Immobilization through Phosphate and Thermal Treatment of Dredged Sediments. *Environ. Sci. Technol.* **2008,** *42*, (3), 920-926.

28. Singer, D. M.; Zachara, J. M.; Brown Jr, G. E., Uranium Speciation As a Function of Depth in Contaminated Hanford Sediments - A Micro-XRF, Micro-XRD, and Micro- And Bulk-XAFS Study. *Environ. Sci. Technol.* **2009,** *43*, (3), 630-636.

29. Catalano, J. G.; McKinley, J. P.; Zachara, J. M.; Heald, S. M.; Smith, S. C.; Brown, G. E., Changes in Uranium Speciation through a Depth Sequence of Contaminated Hanford Sediments. *Environ. Sci. Technol.* **2006,** *40*, (8), 2517-2524.

30. Isaure, M.-P.; Laboudigue, A.; Manceau, A.; Sarret, G.; Tiffreau, C.; Trocellier, P.; Lamble, G.; Hazemann, J.-L.; Chateigner, D., Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ-PIXE, μ-SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002,** *66*, (9), 1549-1567.

31. Scheinost, A. C.; Kretzschmar, R.; Pfister, S.; Roberts, D. R., Combining Selective Sequential Extractions, X-ray Absorption Spectroscopy, and Principal Component Analysis for Quantitative Zinc Speciation in Soil. *Environ. Sci. Technol.* **2002,** *36*, (23), 5021-5028.

32. Voegelin, A.; Pfister, S.; Scheinost, A. C.; Marcus, M. A.; Kretzschmar, R., Changes in Zinc Speciation in Field Soil after Contamination with Zinc Oxide. *Environ. Sci. Technol.* **2005,** *39*, (17), 6616-6623.

33. Dublet, G.; Juillot, F.; Morin, G.; Fritsch, E.; Fandeur, D.; Ona-Nguema, G.; Brown Jr, G. E., Ni speciation in a New Caledonian lateritic regolith: A quantitative X-ray absorption spectroscopy investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2012,** *95*, (0), 119-133.

34. Miot, J.; Morin, G.; Skouri-Panet, F.; Férard, C.; Aubry, E.; Briand, J.; Wang, Y.; Ona-Nguema, G.; Guyot, F.; Brown, G. E., XAS Study of Arsenic Coordination in Euglena gracilis Exposed to Arsenite. *Environ. Sci. Technol.* **2008,** *42*, (14), 5342-5347.

35. Morin, G.; Juillot, F.; Casiot, C.; Bruneel, O.; Personné, J.-C.; Elbaz-Poulichet, F.; Leblanc, M.; Ildefonse, P.; Calas, G., Bacterial Formation of Tooeleite and Mixed Arsenic(III) or Arsenic(V)-Iron(III) Gels in the Carnoulès Acid Mine Drainage, France. A XANES, XRD, and SEM Study. *Environ. Sci. Technol.* **2003,** *37*, (9), 1705-1712.

36. Catalano, J. G.; Brown, G. E., Analysis of uranyl-bearing phases by EXAFS spectroscopy: Interferences, multiple scattering, accuracy of structural parameters, and spectral differences. *Am. Mineral.* **2004,** *89*, (7), 1004-1021.

37. Manceau, A.; Lanson, B.; Schlegel, M. L.; Harge, J. C.; Musso, M.; Eybert-Berard, L.; Hazemann, J.-L.; Chateigner, D.; Lamble, G. M., Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science* **2000,** *300*, (4), 289-343.

38. Ankudinov, A. L.; Ravel, B.; Rehr, J. J.; Conradson, S. D., Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Physical Review B* **1998,** *58*, (12), 7565-7576.

39. Rossberg, A.; Ulrich, K.-U.; Weiss, S.; Tsushima, S.; Hiemstra, T.; Scheinost, A. C., Identification of Uranyl Surface Complexes on Ferrihydrite: Advanced EXAFS Data Analysis and CD-MUSIC Modeling. *Environ. Sci. Technol.* **2009,** *43*, (5), 1400-1406.

40. Blake, R. L.; Zoltai, T.; Hessevick, R.; Finger, L., Refinement of hematite crystal structure. **1970**.

41. Viswanathan, K.; Harneit, O., Refined crystal structure of beta-uranophane, $Ca(UO_2)_2(SiO_3OH)_2.5H_2O$. *Am. Mineral.* **1986,** *71*, (11-12), 1489-1493.

42. Burns, P. C., A new uranyl sulfate chain in the structure of uranopilite. *The Canadian Mineralogist* **2001,** *39*, (4), 1139-1146.

43. Hudson, E. A.; Allen, P. G.; Terminello, L. J.; Denecke, M. A.; Reich, T., Polarized x-ray-absorption spectroscopy of the uranyl ion: Comparison of experiment and theory. *Physical Review B* **1996,** *54*, (1), 156-165.

44. Teo, B. K., *EXAFS : Basic principles and data analysis*. Springer-Verlag: Berlin, 1986.

45. Bargar, J. R.; Brown Jr, G. E.; Parks, G. A., Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997,** *61*, (13), 2639-2652.

46. Matijević, E.; Scheiner, P., Ferric hydrous oxide sols: III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of Fe(III)-chloride, -nitrate, and -perchlorate solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **1978,** *63*, 509-524.

47. Schwertmann, U.; Cornell, R. M., *Iron oxides in the laboratory*. Wiley-VCH: Weinheim, 2000.

48. Bargar, J. R.; Reitmeyer, R.; Lenhart, J. J.; Davis, J. A., Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000,** *64*, (16), 2737-2749.

49. Bereznitski, Y.; Jaroniec, M.; Maurice, P., Adsorption Characterization of Two Clay Minerals Society Standard Kaolinites. *J. Colloid Interface Sci.* **1998,** *205*, (2), 528-530.

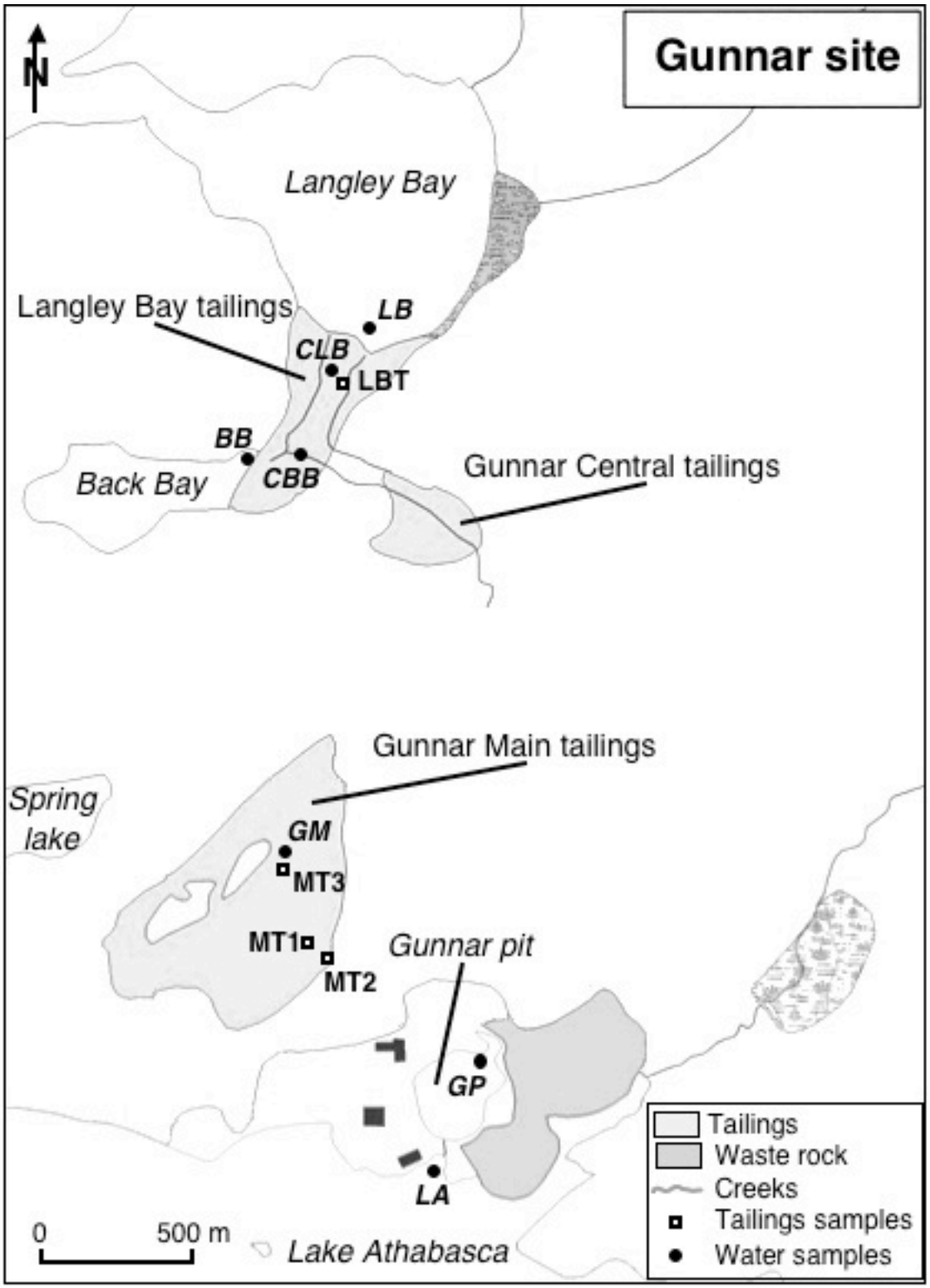


Figure S1. Map of the Gunnar area, showing the tailings and water sampling sites.

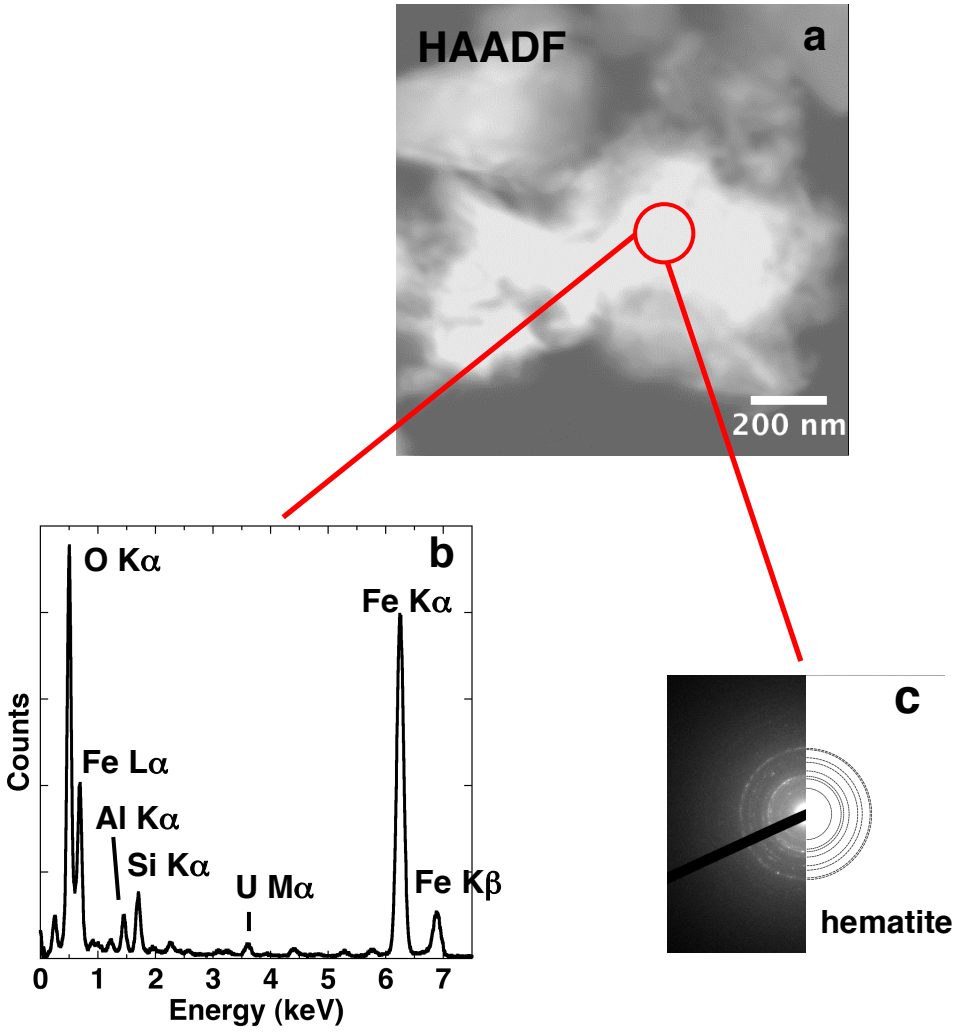


Figure S2. (a) TEM picture in the STEM-HAADF mode of MT1-30 sample particles. (b) EDXS spectrum and (c) SAED pattern of U-bearing particles corresponding to hematite particles.

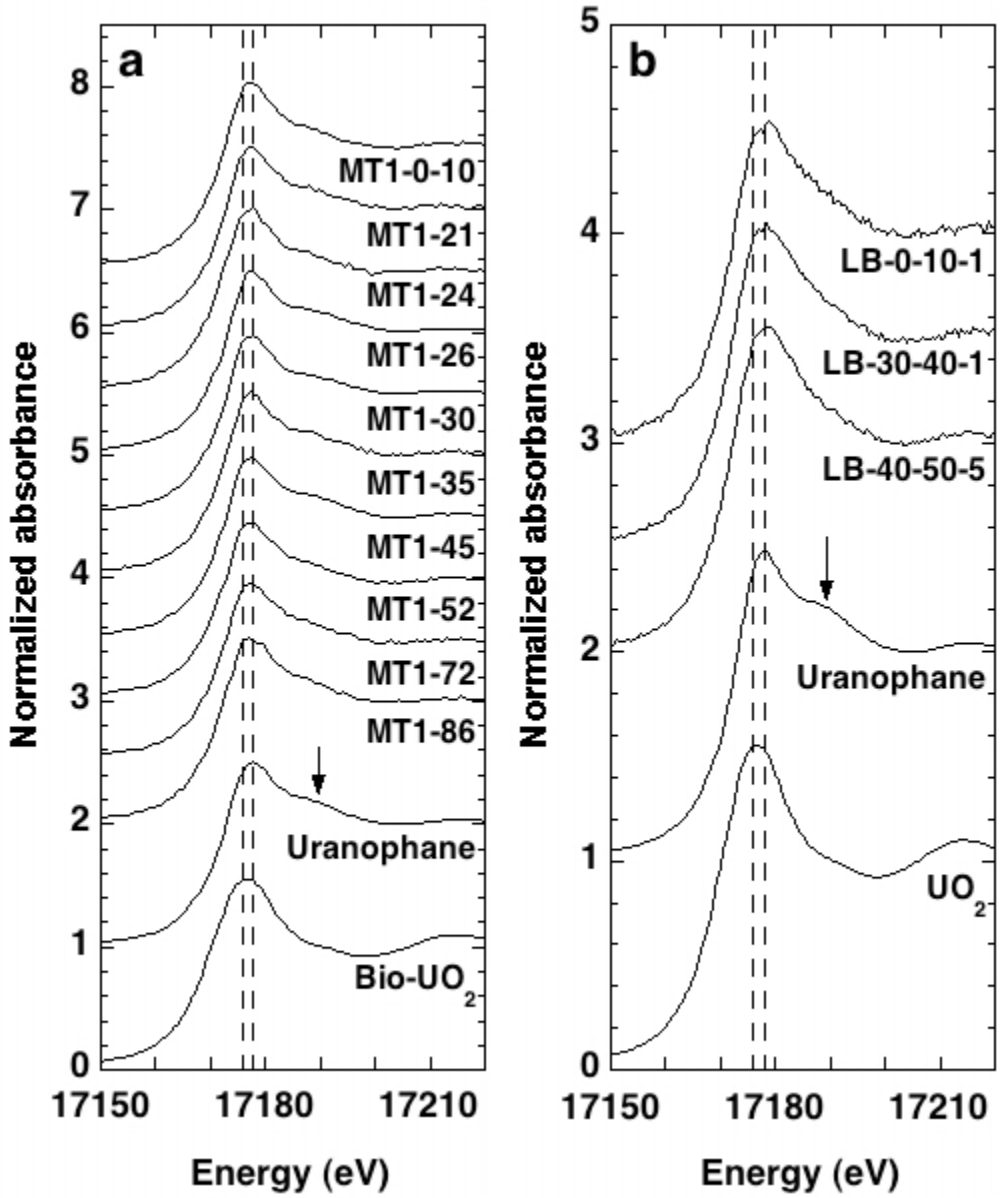


Figure S3. U L_{III}-edge XANES spectra of mill tailings from (a) the Gunnar Main (MT1) site and (b) the Langley Bay (LB) site compared to U(IV) standard (biogenic or abiotic UO_2) and the $U^{VI}O_2^{2+}$ standard (uranophane). Vertical dashed lines indicates white line maxima of the U(IV) and U(VI) references. Verticals arrows show the resonance feature above the absorption edge characteristic of the uranyl moiety.

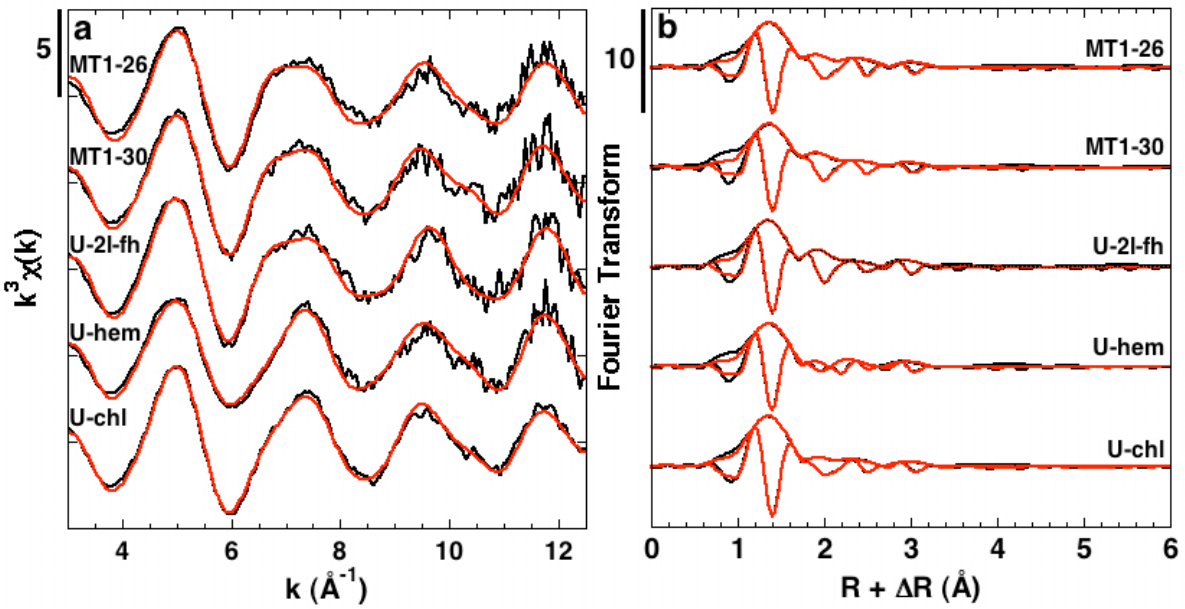


Figure S4. (a) U L_{III}-edge EXAFS spectra and (b) Fourier Transforms of two tailings samples (MT1-26 and MT1-30) from the Gunnar main site and selected reference compounds. Experimental data and shell-by-shell fits are plotted as black solid and red dotted lines, respectively. U-2l-fh : uranium sorbed onto 2-line ferrihydrite; U-hem : uranium sorbed onto hématite; U-chl : uranium sorbed onto chlorite.

Table S3. Results from the Principal Component Analysis on five tailings Fe K-edge EXAFS spectra.

Component	Eigenvalue	Variance	Cumulative variance	IND	TNSSR[a]
1	90.5	0.845	0.845	0.3029	0.0608
2	7.5	0.070	0.915	0.3907	0.0218
3	5.6	0.052	0.967	0.4335	0.0034
4	1.8	0.017	0.984	1.6390	0.0017

[a] $TNSSR = \sum_{spectra}(\sum_k(k^3\chi(k)_{exp} - k^3\chi(k)_{calc})^2/\sum(k^3\chi(k)_{exp})^2)$

Table S4. SPOIL values of reference spectra obtained by target transformation using the first one (N=1) and three (N=3) components, ranked by increasing SPOIL value for N=3.

	SPOIL		R	
Reference	N=1	N=3	N=1	N=3
Biotite	214.58	1.82	0.99	0.23
Hematite	8.20	2.14	0.16	0.041
Phlogopite	10512.04	2.34	0.99	0.38
Illite	26.23	2.40	0.66	0.18
2 line - ferrihydrite	25.60	2.54	0.65	0.18
6 line - ferrihydrite	23.34	3.10	0.61	0.22
Vivianite	62.60	3.28	0.92	0.48
Vermiculite	32.54	3.30	0.75	0.33
Schwertmannite	15.33	3.74	0.40	0.18
Lepidocrocite	47.49	3.96	0.87	0.43
Jarosite	23.15	4.18	0.61	0.31
Maghemite	39.05	4.30	0.81	0.43
Mg-Chlorite	54.20	4.44	0.89	0.55
Siderite	60.03	5.37	0.91	0.62
Akaganeite	16.44	6.27	0.44	0.30
Small particle goethite	14.81	6.78	0.39	0.28
Green rust	81.38	6.94	0.95	0.77
Bio-magnetite	152.24	7.01	0.99	0.73
Pyrite	65.45	9.31	0.92	0.80
Mackinawite	46.44	10.51	0.86	0.75
Well crystallized goethite	17.04	10.81	0.45	0.40

V.5. Compléments sur l'article

V.5.a. Composition chimique des échantillons

La composition chimique élémentaire (majeurs et traces) et la teneur en carbone organique des résidus miniers de Gunnar est donnée dans le tableau en Annexe 1. Ce tableau illustre la variabilité des concentrations d'un site à l'autre et au sein d'un même profil.

Les concentrations en U et Fe sont parfaitement corrélées à Gunnar Main (Figure V-9) et Langley Bay (Figure V-10). Les couches enrichies en oxydes de fer sur les profils sont d'ailleurs visibles et correspondent aux pics de concentration en fer.

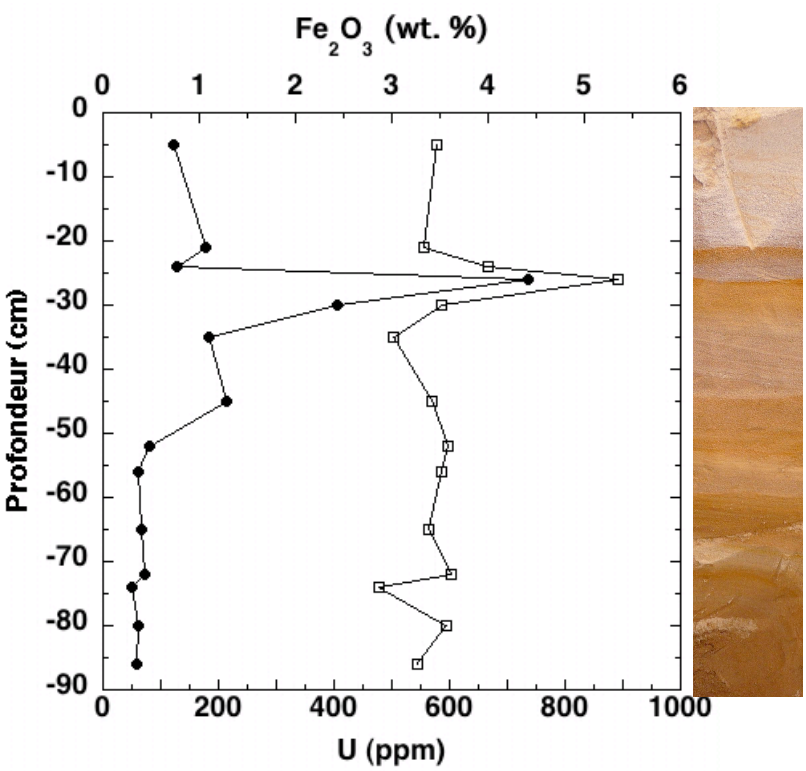


Figure V-9 : Profil du site MT1 avec les variations des concentration en U (cercles pleins) et Fe (carrés vides).

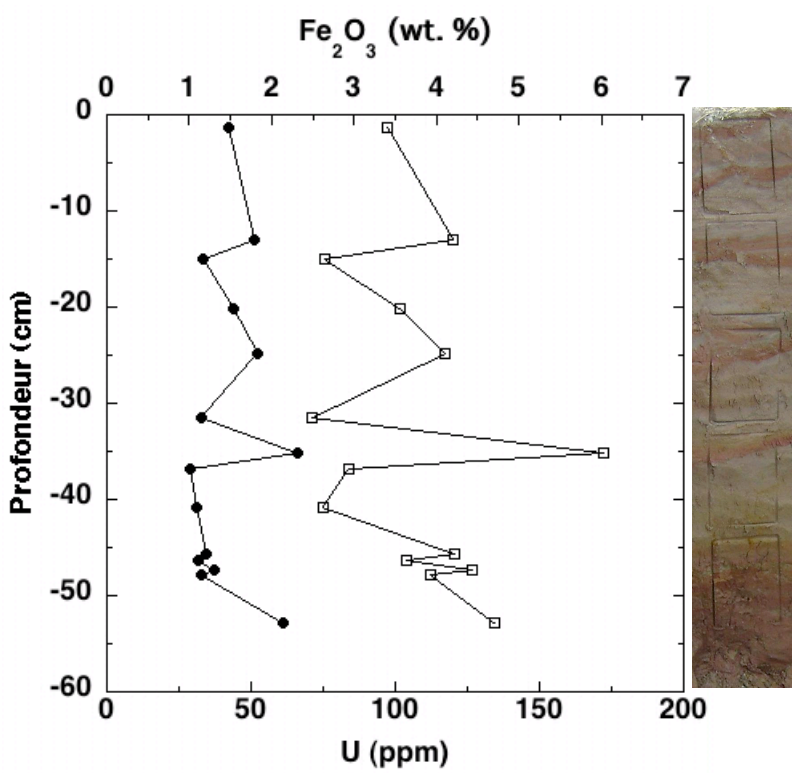


Figure V-10 : Profil du site LB avec les variations des concentration en U (cercles pleins) et Fe (carrés vides).

La composition chimique des eaux de Gunnar est donnée en Annexe 2. Là aussi, une grande variabilité est observée avec des teneurs en U de 0,2 ppb pour le lac Athabasca non impacté jusqu'à 682 ppb à proximité de Gunnar Main et de 1326 ppb pour l'ancienne mine à ciel ouvert inondée. Ces deux dernières valeurs sont très supérieures à la limite recommandée par l'OMS pour l'eau potable (30 ppb).

V.5.b. Minéralogie des échantillons

Les diffractogrammes des rayons X sur poudre des échantillons bruts de Gunnar sont donnés en Annexe 3. Seule une identification des phases présentes a été effectuée, les phases majoritaires (quartz, albite et gypse) n'ayant pas d'affinités particulières vis-à-vis de l'uranium.

Des traitements chimiques et thermiques ont été effectués sur la fraction fine (<10 μm) des résidus, afin de voir l'évolution des diffractogrammes des rayons X sur préparation orientée et d'en déduire la nature des argiles présentes (Figure V-11).Tous les diffractogrammes sur préparation orientée des échantillons n'ayant subit aucun traitement ont montré la présence de

chlorite, hormis celui de l'échantillon MT2-0-25 qui ne contient que du soufre et du gypse. Aucun changement significatif de la position et de l'intensité des raies de diffraction n'a été relevé suite au traitement par éthylène-glycol, ce qui indique l'absence d'argiles gonflantes. Les diffractogrammes des préparations orientées chauffées à 350°C se sont révélés être très similaires à ceux des échantillons non traités, tandis que le chauffage à 550°C a entraîné une diminution de la raie à ≈7 Å et une augmentation de celle de la raie à ≈14 Å. Les changements à 550°C peuvent être dus à la destruction de la kaolinite et/ou indiquer la présence de chlorites riches en magnésium et pauvres en fer (Carroll, 1970).

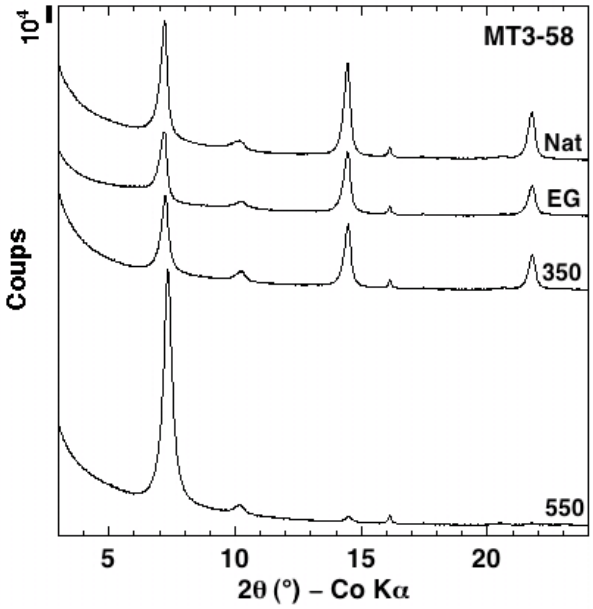


Figure V-11 : Diffractogrammes des rayons X de l'échantillon MT3-58 (fraction < 10 μm) ayant subi ou non différents traitements. Nat=aucun traitement; EG=éthylène-glycol; 350=chauffage à 350°C et 550=chauffage à 550°C.

La présence de kaolinite ne peut être exclue en raison du recouvrement des raies (001) de la kaolinite et (002) de la chlorite, situées toutes deux à ≈7 Å. Les spectres FTIR de la fraction fine. Les résultats de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier démontrent l'absence de kaolinite dans tous les échantillons hormis MT2-62 (Figure V-12). Ce minéral est donc absent ou présent uniquement à l'état de traces dans la plupart des résidus miniers.

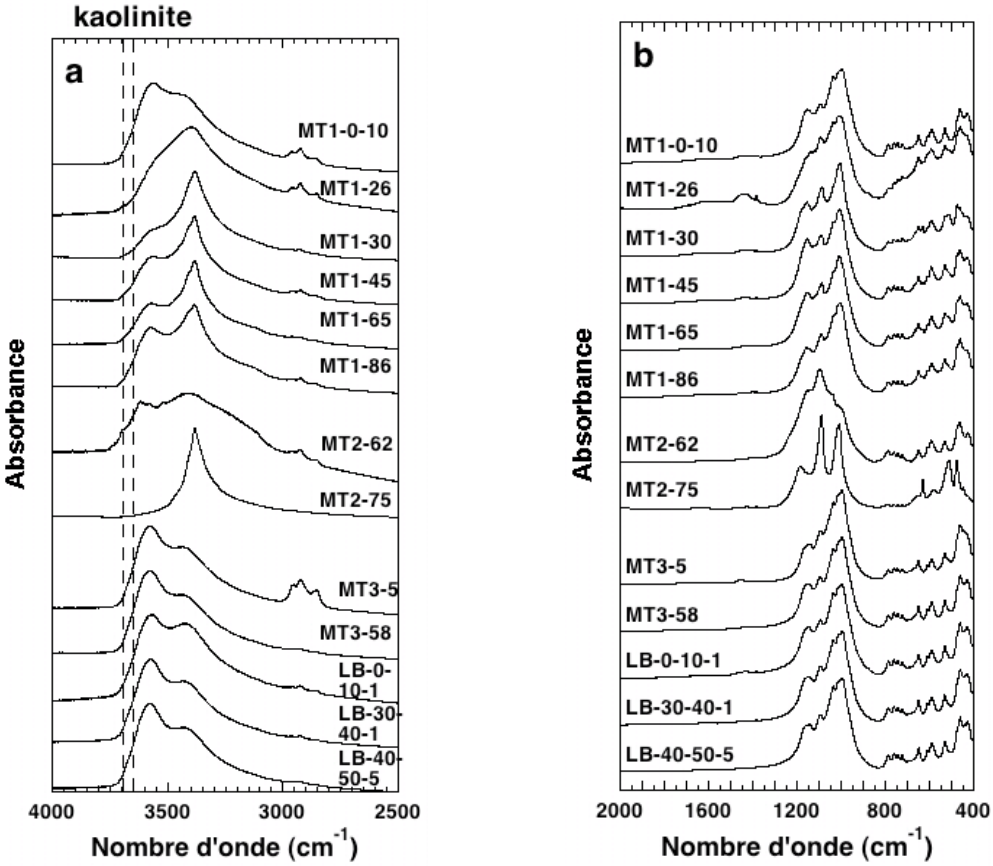


Figure V-12 : Spectres infrarouges des résidus de Gunnar montrant l'absence de kaolinite.

L'attribution des bandes infrarouges est donnée dans le Tableau V-1.

Nombre d'ondes (cm^{-1})	**Attribution**	**Echantillons**
428, 462, 531, 591, 609, 650, 695, 724, 743, 761, 787, 873, 996, 1035, 1094, 1148, 1383, 1431, 1621	albite	tous excepté MT2-75
475, 511, 631, 1086	jarosite	tous les MT1
3383, 3408, 3565	jarosite, chlorite	tous les MT1
3425, 3575	chlorite	tous les MT3 et LB
3410, 3518, 3578	albite, kaolinite	MT2-62
3620, 3690	kaolinite	MT2-62
448, 477, 512, 582, 630, 1008, 1089, 1184, 1629	jarosite	MT2-75
723, 744, 761, 788, 1424	albite	MT2-75
3383	jarosite	MT2-75

Tableau V-1 : Attribution des bandes infrarouges pour les différents résidus miniers

L'albite a été détectée dans tous les échantillons, la chlorite dans tous excepté MT2-75, la jarosite dans tous hormis les échantillons MT3 et LB. La jarosite n'a pas été détectée par DRX dans les échantillons analysés par spectroscopie FTIR (voir annexe 3), une telle différence pouvant être due à la différence de sensibilité et de sélectivité des deux techniques.

La composition de particules de chlorites analysées par XEDS au MEB est représentée dans le diagramme ternaire « Al+lacunes »-Mg-Fe (Figure V-13), permettant de distinguer différents types de chlorites (Zane and Weiss, 1998). La majorité des particules de chlorite analysées correspondent à des chlorites riche en magnésium et pauvres en fer, en accord avec les données de DRX (Figure V-11) discutées auparavant. Les formules structurales de ces particules de chlorite, données en annexe 4, sont proches celle du clinochlore utilisé pour synthétiser la référence d'uranium adsorbé sur chlorite (voir article de la partie V.4).

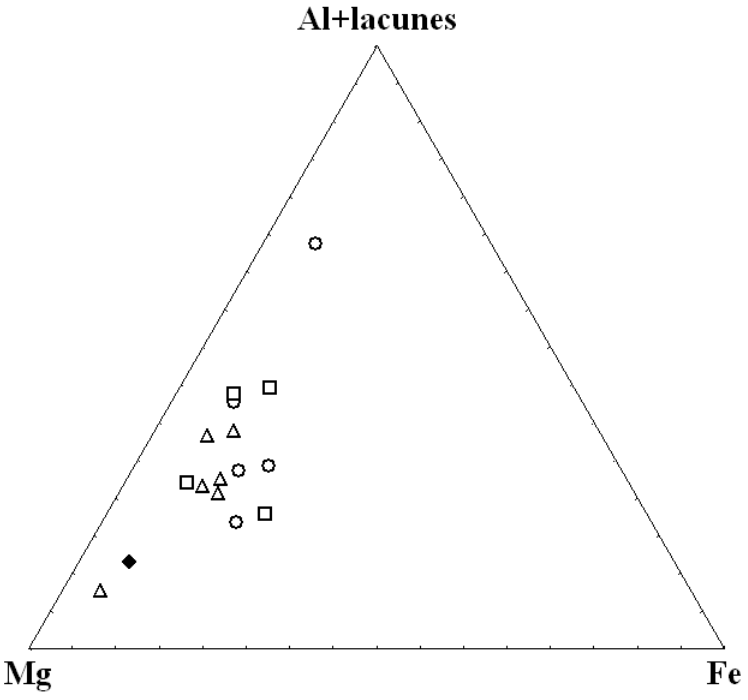


Figure V-13 : Position des chlorites des échantillons MT1-30 (□), MT3-58 (○) et LB1-30-40-1 (△) dans le diagramme ternaire « Al+lacunes »-Mg-Fe. La composition moyenne du clinochlore utilisé pour la référence d'uranium adsorbé sur chlorite est donné pour comparaison (◆).

V.5.c. Cartographies par autoradiographie et par traces de fission induite

Les cartographies par autoradiographie n'ont donné des résultats que pour quelques lames minces et sont très peu résolues par rapport celles obtenues par la méthode des traces de fission induite (Annexe 5). Les émetteurs de rayonnements beta et gamma, sondés par autoradiographie, et l'uranium, détecté par la méthode des traces de fission induite, sont tous localisés dans les zones riches en oxydes de fer. Des minéraux accessoires porteurs d'uranium ont aussi été observés grâce aux traces de fission induite (Figure V-14 et Tableau V-2).

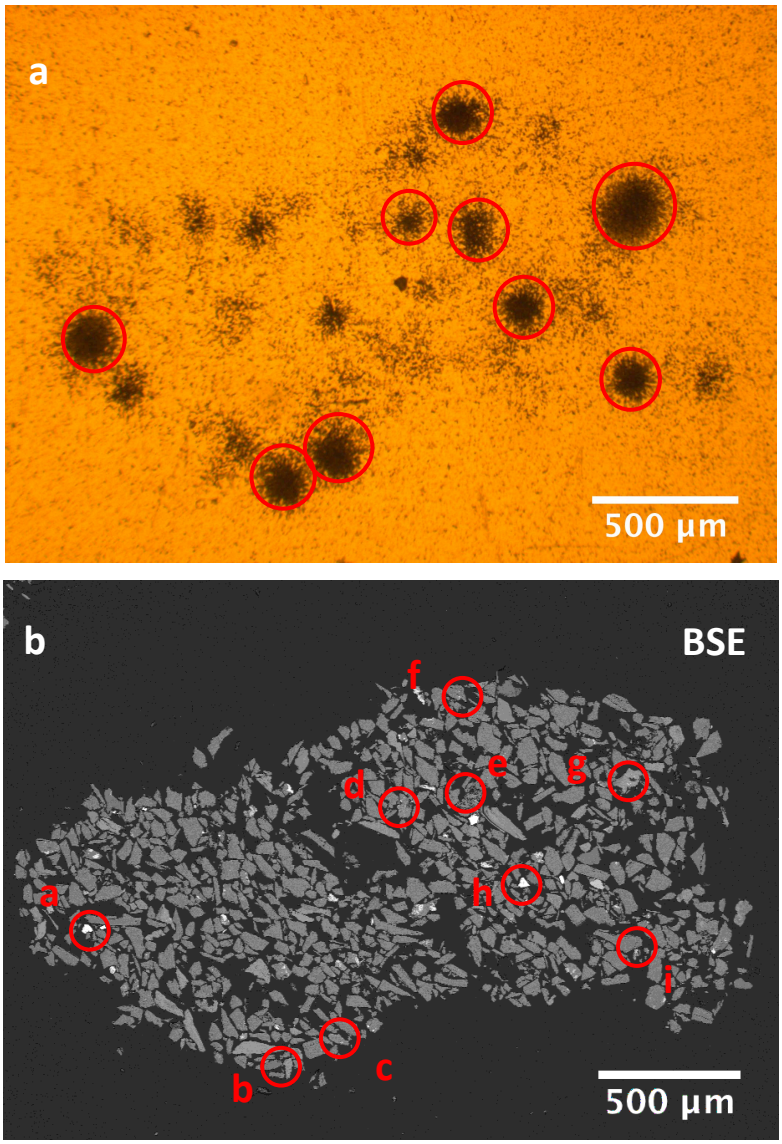


Figure V-14 : (a) Cartographie d'irradiation d'une zone de la lame LB-10-20-2. (b) Image MEB correspondante en mode électrons rétrodiffusés (BSE).

	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb	Th	U
a	29,36			0,23	16,59				0,17			53,65			
b	40,24	0,98	0,38	5,15	14,14		0,42	3,69	1,86		0,72				30,84
c	42,14	0,23	0,51	2,20	3,63			0,82	0,16	43,90	2,21	0,99			2,65
d	48,29	2,69	0,20	4,20	16,27		0,12	0,92	0,40						3,36
e	46,65		0,24	0,19	0,44		16,25		23,61						12,62
f	48,07	0,39	0,24	0,47	30,41								1,10		19,32
g	38,69	0,52	0,23	4,18	15,07	0,12		4,49		0,36	0,79				35,55
h	30,08				16,53							53,39			
i	18,23	0,29	0,27	0,46	4,93	0,00	0,10				68,75				6,96

Tableau V-2 : Composition des phases accessoires porteuses d'uranium analysées par MEB-XEDS (en % massique). Les lettres correspondent aux traces de fission de la figure V-14.

Les phases porteuses d'uranium correspondent à des microparticules d'uraninite incluses ou à proximité de feldspaths (b, d, g), du gypse (e), quartz (f) ou d'oxydes de fer (i); du zircon (a, h) ou des oxydes de titane (c). La Figure V-15 montre des particules d'uraninite incluses dans un feldspath potassique ($KAlSi_3O_8$).

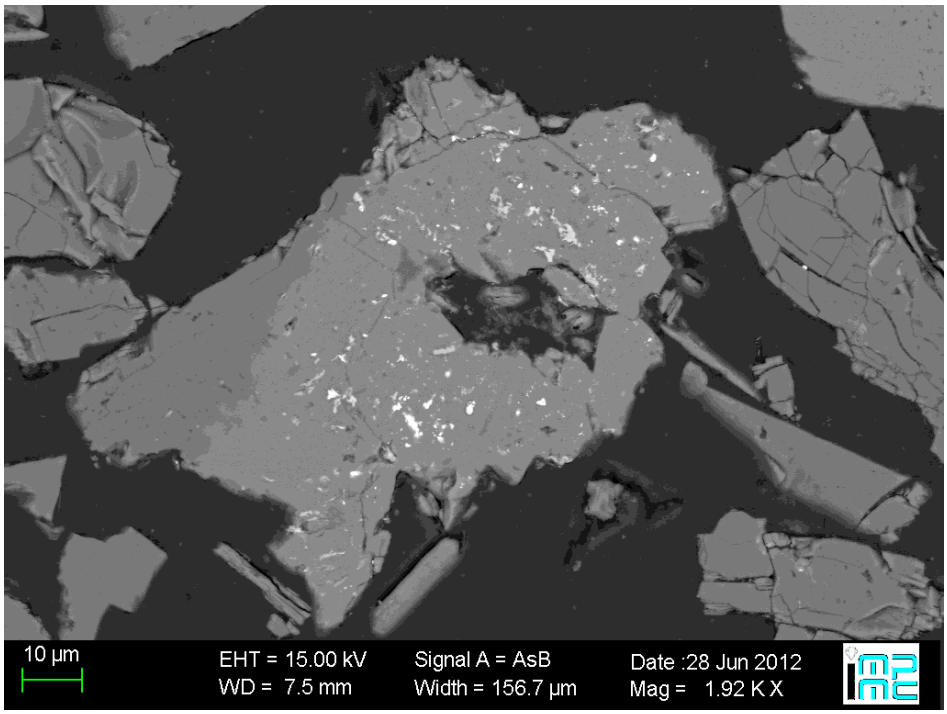


Figure V-15 : Image MEB en mode BSE de la zone 'g' de la figure V-14. Les microparticules d'uraninite (en blanc) sont incluses dans un feldspath potassique (en gris).

V.5.d. XANES au seuil K du fer

La Figure V-16 montre les spectres XANES obtenus pour cinq résidus miniers de Gunnar, qui reflètent un mélange de Fe(II) et Fe(III) dans les échantillons.

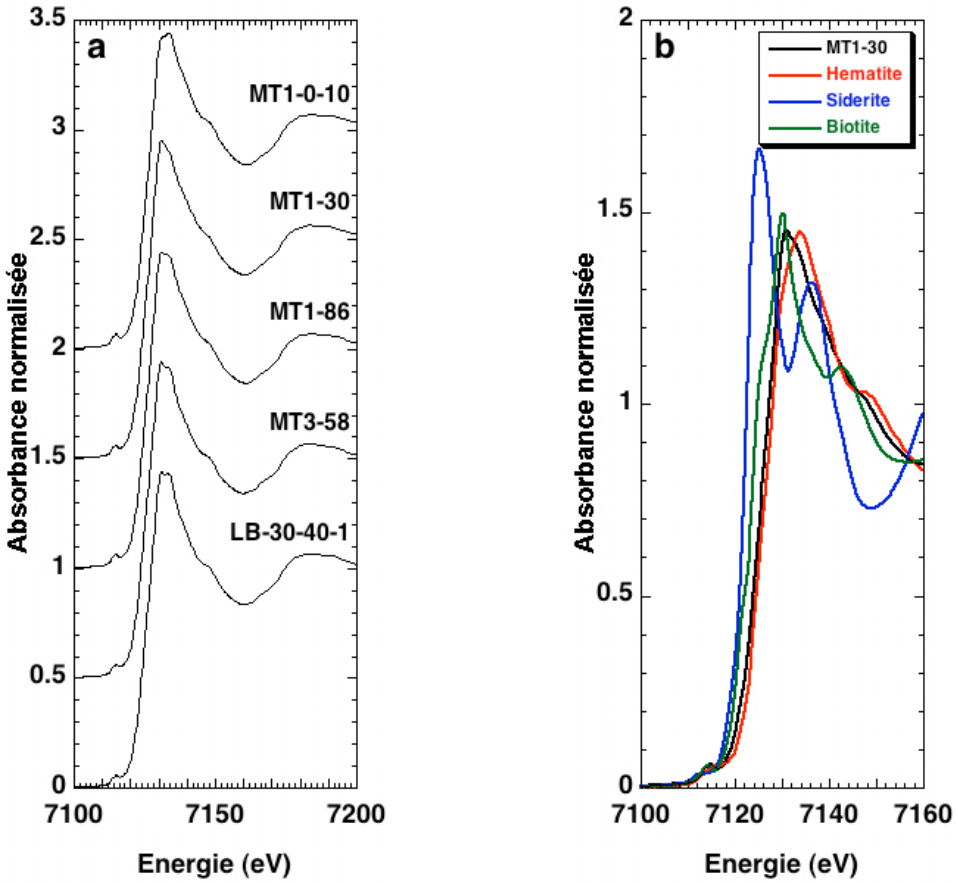


Figure V-16 : (a) Spectres XANES au seuil K du fer de cinq résidus miniers de Gunnar. (b) Spectres XANES au seuil K du fer de l'échantillon MT1-30 comparé à un standard de Fe(II), la sidérite; un standard de Fe(III), l'hématite, et un standard de Fe(II)-Fe(III), la biotite.

V.5.a. Fits par combinaison linéaire des spectres EXAFS au seuil K du fer, justification du choix de la ferrihydrite 2-line

Dans l'article précédent, la présence d'hématite, de chlorite, biotite et ferrihydrite 2-line a été mise en évidence dans quasiment tous les échantillons de résidus miniers observés par spectrométrie EXAFS au seuil K du fer. Cependant, les fits par combinaison linéaires des signaux EXAFS obtenus en remplaçant la ferrihydrite 2-line par la schwertmannite ou, dans une moindre mesure, par la jarosite ont conduit à des valeurs de facteur de qualité du fit similaires. L'inspection des fits obtenus montre cependant que la ferrihydrite 2-line donne les meilleurs résultats, à la fois sur le fit du signal EXAFS et sur celui de la transformée de Fourier, comme l'illustre la Figure V-17 pour l'échantillon MT1-30.

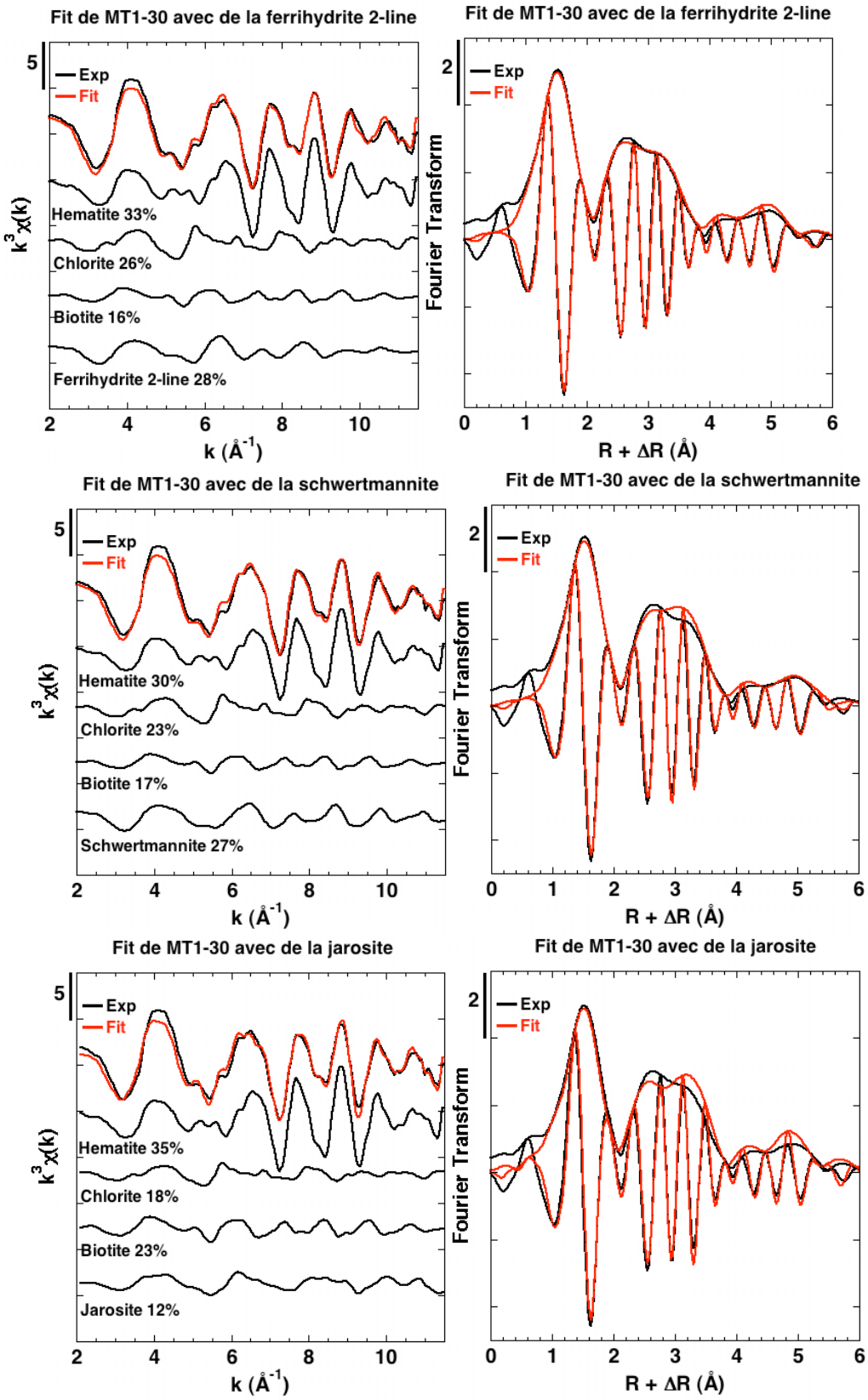


Figure V-17 : Résultats des fits obtenus pour le spectre EXAFS de MT1-30 au seuil K du fer avec de la ferrihydrite 2-line, de la schwertmannite ou de la jarosite

V.5.b. Fits par combinaison linéaire des spectres XANES au seuil L_{III} de l'uranium

Les spectres XANES au seuil L_{III} de l'uranium des résidus ont été modélisés par combinaison linéaire à l'aide de références d'U(IV) et d'UO_2^{2+} (Figure V-18). De bons fits ont été obtenus pour les résidus du profil MT1 et les résultats (Figure V-19) montrent que l'uranium est majoritairement présent sous la forme uranyle. Pour les résidus du site de LB1, en revanche, les fits obtenus ne sont pas satisfaisants. De plus, la forme des spectres de LB1 ressemble beaucoup à celle du spectre XANES de coprécipités d'U(VI) avec des oxydes de fer, où l'uranium est présent sous forme d'uranate et non pas d'uranyle (Duff et al., 2002). Ces résultats suggèrent donc que l'environnement moléculaire de l'uranium est principalement de type uranate dans le profil LB1.

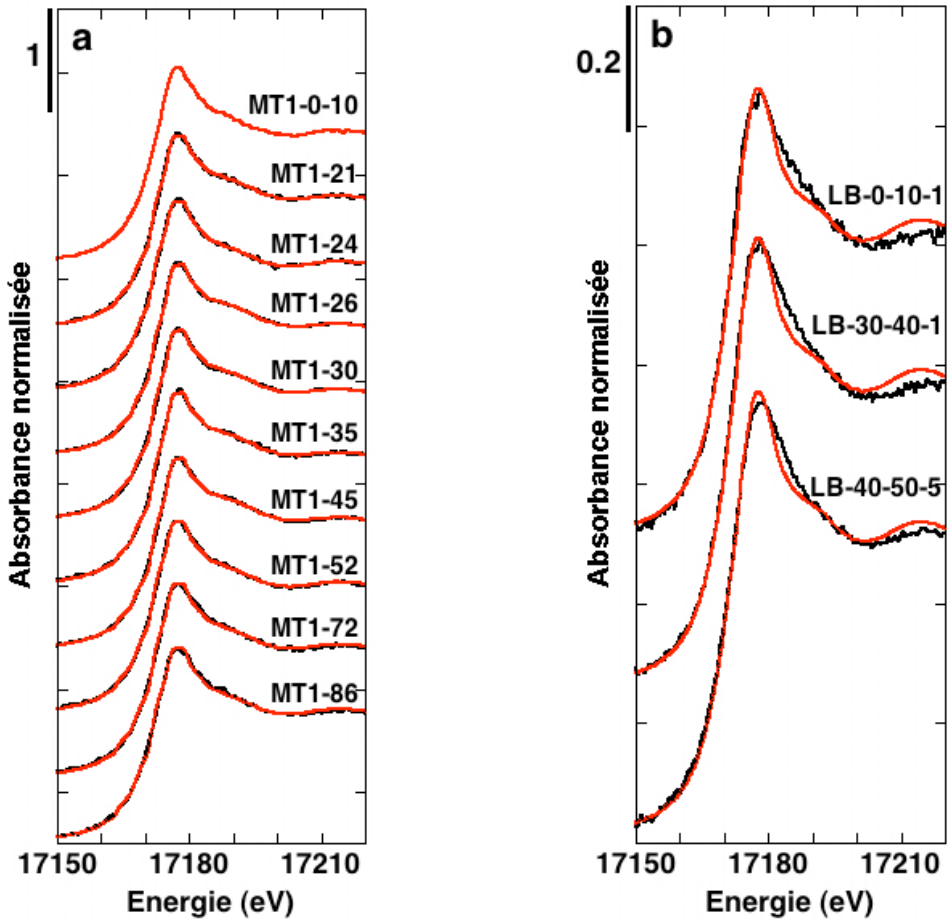


Figure V-18 : Résultats des fits des spectres XANES de résidus miniers par combinaison linaire, avec une référence d'U(IV), UO_2, et une référence UO_2^{2+} ,uranyle adsorbé sur de la ferrihydrite

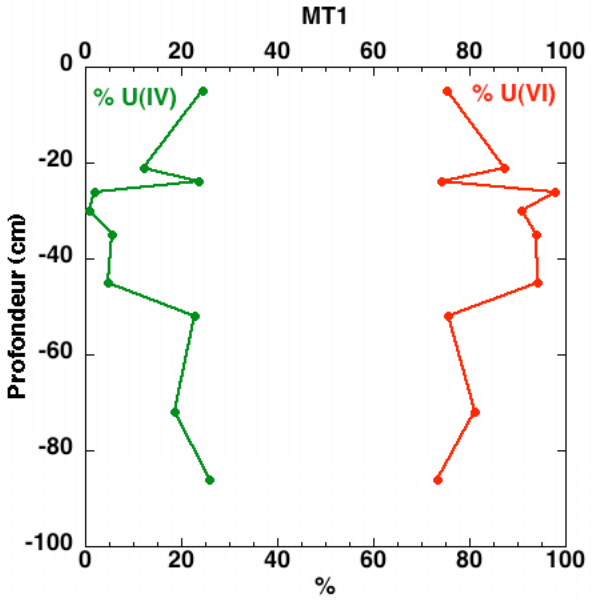


Figure V-19 : Proportions d'U(IV) et d'U(VI) en fonction de la profondeur des résidus MT1, déterminées par combinaison linéaire des spectres XANES.

V.6. Conclusion

Cette étude a tout d'abord mis en lumière la variabilité des concentrations en uranium des résidus miniers selon le site où ils se trouvent. Ainsi, des concentrations jusqu'à dix fois supérieures à celles de Langley Bay ont été mesurées dans les résidus de Gunnar Main. La concentration en uranium est aussi dépendante de la profondeur. Ces variations peuvent indiquer : i) des rendements d'extraction de l'uranium qui n'ont pas été constants durant l'exploitation de la mine, ii) des phénomènes de mobilisation/piégeage de l'uranium à travers le site.

Malgré ces variations, l'uranium est majoritairement associé à des phases porteuses de fer dans tous les résidus du site. Cette association a été observée à de multiples échelles, notamment grâce à la cartographie par traces de fission induite et par microscopie électronique en transmission. Les analyses par spectrométrie d'absorption des rayons X ont confirmé ces résultats, indiquant que des complexes uranyles de sphère interne adsorbés sur des (oxyhydr)oxydes de fer et des argiles, tels que la ferrihydrite 2-line et la chlorite sont majoritaires à Gunnar Main. Le piégeage de l'uranium dans des phases secondaires telles que des

oxyhydroxydes de fer (Somot et al., 1997; Lottermoser et al., 2005) ou des argiles (Scheinost et al., 2006) est assez commune dans les résidus miniers.

Les phénomènes d'adsorption ne permettent cependant pas d'expliquer la spéciation de l'uranium à Langley Bay, l'autre site de résidus miniers étudié. Nos données suggèrent en effet plutôt la présence espèces d'U(VI) coprécipitées avec des (oxyhydr)oxydes de fer. En raison de la faible concentration en uranium des résidus de Langley Bay, nous n'avons pas pu acquérir de spectres EXAFS sur ces échantillons. Des données supplémentaires sont donc nécessaires pour confirmer la présence de coprécipités d'U(VI) à Langley Bay et déterminer leur nature exacte.

Les résidus miniers de Langley Bay proviennent du flux des résidus de Gunnar Main (Figure V-5). La différence de spéciation observée pourrait donc traduire une évolution de la spéciation de l'uranium lors du passage d'un site à l'autre. L'altération de la ferrihydrite peut, dans certaines conditions, conduire à la formation d'hématite et la coprécipitation d'uranium pourrait avoir lieu durant cette transformation. Langley Bay serait donc plus sujet à l'altération que Gunnar Main.

VI. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'uranium introduit dans la biosphère par les activités anthropiques ou l'altération naturelle est fortement mobile lorsque les conditions sont oxydantes, en particulier lorsque des ligands pouvant le complexer et augmenter sa solubilité sont présents. La migration de l'uranium peut cependant être retardée, principalement par adsorption sur des surfaces biologiques ou minérales ainsi que par réduction biotique ou abiotique (Ragnarsdottir et Charlet, 2000). L'étude de la spéciation de l'uranium dans l'environnement est primordiale car elle conditionne sa réactivité et solubilité, elles-mêmes facteurs clés de sa toxicité et biodisponibilité (Brown et al., 1999).

L'objectif de cette thèse était d'étudier la spéciation de l'uranium dans deux milieux différents de basse température :

- Les opales du gisement d'uranium de Nopal I (Mexique), où l'uranium a été piégé suite à une remobilisation naturelle et tardive de l'uranium
- Les résidus miniers de Gunnar, dans lesquels l'uranium a été redistribué par action anthropique (extraction du minerai, broyage mécanique et lixiviation acide oxydante)

Nous reprenons ici les principaux résultats obtenus et leurs implications pour une modélisation géochimique prédictive des systèmes ainsi que pour la définition de stratégies de remédiation.

Spéciation de l'uranium dans les opales de Nopal I

La spéciation de l'uranium dans les opales de Nopal s'est révélée être, comme dans bien des systèmes naturels, multiple et complexe. Face à divers minéraux porteurs d'uranium minoritaires, la majeure partie de l'uranium se trouve dans des zones concentriques de l'opale enrichies en calcium et uranium avec un rapport Ca/U égal à 1 (notre étude et Schindler et al., 2010). Ces zones contiennent des particules de vorlanite, un uranate de calcium cubique $CaUO_4$ observé pour la première fois non seulement sous une morphologie cubique en accord avec sa structure mais aussi sous une forme nanométrique. La nano-vorlanite est associée à des zones amorphes en diffraction électronique et elles aussi caractérisées par un rapport Ca/U égal à 1.

L'analyse SLRT a mis en évidence la présence de complexes uranyles adsorbés à pH 7-8 sur la surface interne de l'opale. Néanmoins, la SLRT est une technique ultra-sensible et le signal de fluorescence observé ne correspond pas nécessairement aux espèces Ca-U présentes dans l'opale. Ces espèces Ca-U peuvent donc être : i) des précurseurs de vorlanite, la fluorescence des opales étant alors due à des complexes (phosphates ou hydroxydes) d'uranyle adsorbés sur l'opale; ii) des complexes $(Ca^{2+})_m(UO_2^{2+})_m(O/OH/H_2O)_n$ adsorbés sur l'opale et responsables de sa fluorescence. Ces interrogations ouvrent des perspectives.

Des analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X avec un faisceau microfocalisé (μ-XANES et μ-EXAFS) pourraient permettre d'obtenir davantage d'informations sur la nature des espèces présentes dans les zones Ca-U. Un faisceau microfocalisé possèderait l'avantage d'étudier uniquement ces zones, en s'affranchissant du signal des autres espèces porteuses d'uranium dans l'opale telles que les microparticules d'uranophane beta et d'apatite. Les spectres de μ-XANES pourraient donner une indication sur les proportions d'espèces uranates et uranyles présentes (Kelly et al., 2006) tandis que l'analyse par μ-EXAFS donnerait accès à l'environnement local autour de l'uranium dans ces zones.

Par ailleurs, des études de spéciation aqueuse de l'uranium dans le système U(VI)-Ca^{2+}-SiO_2-OH pourraient fournir des informations sur les conditions prédominantes durant le transport et le piégeage de l'uranium dans un environnement riche en silice et en présence de calcium. En particulier, des données thermodynamiques sur la vorlanite permettraient de préciser ses modalités de formation en conditions de surface. La dimension colloïdale semble en outre constituer une piste à prendre en compte tant pour les propriétés thermodynamiques que pour son impact sur le transport dans l'environnement.

Spéciation de l'uranium dans les résidus miniers de Gunnar

Dans la plupart des échantillons de résidus miniers de Gunnar étudiés, l'uranium est majoritairement associé à des phases finement divisées porteuses de fer, telles que des (oxyhydr)oxydes de fer et des argiles. A Gunnar Main, l'uranium est principalement présent en tant qu'espèces adsorbées d'U(VI) sur de la ferrihydrite 2-line et de la chlorite. A Langley Bay, l'uranium est probablement majoritairement présent sous forme de coprécipités d'U(VI) avec des (oxyhydr)oxydes de fer. La présence de tels coprécipités pourrait être du à la séquence suivante : adsorption de l'uranium sur des (oxyhydr)oxydes de fer, dissolution de ces

(oxyhydr)oxydes de fer suite à l'altération chimique ou à l'activité microbienne, et enfin coprécipitation de l'uranium avec des (oxyhydr)oxydes de fer. Des analyses supplémentaires sur les résidus de Langley Bay, tels que l'acquisition de spectres EXAFS, sont cependant nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Par rapport aux modèles simples de transport, ceux couplant spéciation et transport permettent généralement de prédire avec davantage de précision la migration de contaminants tels que l'uranium dans l'environnement (Voegelin et al., 2001; Goldberg et al., 2007; Montarnal et al., 2007; Bhavsar et al., 2008). Le couplage permet en effet d'intégrer à la fois les processus chimiques contrôlant la mobilité des contaminants et les mécanismes de transport à travers le milieu géologique. Les paramètres géochimiques incluent la spéciation aqueuse et/ou solide de l'élément considéré ainsi que les phénomènes de dissolution/précipitation, d'adsorption/désorption et de coprécipitation. Les résultats sur la spéciation de l'uranium dans les résidus de Gunnar pourront donc être intégrés dans un modèle couplé avec des paramètres de transport afin de prédire le comportement de ce radionucléide à travers le site. Afin d'améliorer le modèle, des études sur la spéciation de l'uranium dans les eaux de surface et souterraines ainsi que dans les sédiments de Langley Bay pourront être menées. L'impact potentiel à court et long terme de l'uranium sur le site pourra ainsi être évalué.

A Gunnar, l'uranium se trouve principalement sous forme d'espèces d'U(VI) adsorbées ou de coprécipités d'U(VI). L'uranium peut donc être mobilisable si les conditions physico-chimiques provoquent la désorption des espèces adsorbées ou la dissolution des coprécipités. Notre approche apporte donc des contraintes à la modélisation du transport de l'uranium et ces résultats ouvrent des voies pour la remédiation du site.

Une première étape consisterait à couvrir les résidus avec une barrière imperméable afin de minimiser le contact de l'eau et de l'oxygène avec les résidus. La seconde consiste à récupérer l'eau qui percole dans les résidus. L'eau contaminée par l'uranium est enfin traitée avec des adsorbants ou par précipitation biotique ou abiotique (Abdelouas et al., 1999, Ragnarsdottir et Charlet, 2000, Bargar et al., 2008).).

VII. BIBLIOGRAPHIE

Abdelouas, A. (2006) Uranium Mill Tailings: Geochemistry, Mineralogy, and Environmental Impact. Elements, 2, 335-341.

Abdelouas, A., Lutze, W., Gong, W., Nuttall, E.H., Strietelmeier, B.A. and Travis, B.J. (2000) Biological reduction of uranium in groundwater and subsurface soil. Science of the Total Environment, 250, 21-35.

Abdelouas, A., Lutze, W. and Nuttall, H.E. (1999) Uranium contamination in the subsurface; characterization and remediation. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 38, 433-473.

Alba, L.A. and Chavez, R. (1974) K-Ar ages of volcanic rocks from the central Sierra Peña Blanca, Chihuahua, Mexico. Isochron West, 10, 21-23.

Allard, T., Balan, E., Calas, G., Fourdrin, C., Morichon, E. and Sorieul, S. (2012) Radiation-induced defects in clay minerals: A review. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 277, 112-120.

Allard, T., Ildefonse, P., Beaucaire, C. and Calas, G. (1999) Structural chemistry of uranium associated with Si, Al, Fe gels in a granitic uranium mine. Chemical Geology, 158, 81-103.

Allard, T. and Muller, J.-P. (1998) Kaolinite as an in situ dosimeter for past radionuclide migration at the Earth's surface. Applied Geochemistry, 13, 751-765.

Angiboust, S., Fayek, M., Power, I., Camacho, A., Calas, G. and Southam, G. (2012) Structural and biological control of the Cenozoic epithermal uranium concentrations from the Sierra Peña Blanca, Mexico. Mineralium Deposita.

Aniel, B. and Leroy, J. (1985) The reduced uraniferous mineralizatons associated with the volcanic rocks of the Sierra Peña Blanca (Chihuahua, Mexico). American Mineralogist, 70, 1290-1297.

Arai, Y., Marcus, M.A., Tamura, N., Davis, J.A. and Zachara, J.M. (2007) Spectroscopic Evidence for Uranium Bearing Precipitates in Vadose Zone Sediments at the Hanford 300-Area Site. Environmental Science & Technology, 41, 4633-4639.

Arnold, T., Großmann, K. and Baumann, N. (2010) Uranium speciation in biofilms studied by laser fluorescence techniques. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 396, 1641-1653.

Arnold, T., Utsunomiya, S., Geipel, G., Ewing, R.C., Baumann, N. and Brendler, V. (2006) Adsorbed U(VI) Surface Species on Muscovite Identified by Laser Fluorescence Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy. Environmental Science & Technology, 40, 4646-4652.

Ashton, K.E. (2010) The Gunnar mine: an episyenite-hosted, granite-related uranium deposit in the Beaverlodge uranium district. In S.M.o.E.a.R. Saskatchewan Geological Survey, Ed. Summary of Investigations 2010, 2, p. 1-21.

Bargar, J.R., Bernier-Latmani, R., Giammar, D.E. and Tebo, B.M. (2008) Biogenic uraninite nanoparticles and their importance for uranium remediation. Elements, 4, 407-412.

Bargar, J.R., Reitmeyer, R. and Davis, J.A. (1999) Spectroscopic Confirmation of Uranium(VI)-Carbonato Adsorption Complexes on Hematite. Environmental Science & Technology, 33, 2481-2484.

Bargar, J.R., Reitmeyer, R., Lenhart, J.J. and Davis, J.A. (2000) Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility

measurements. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64, 2737-2749.
Baumann, N., Brendler, V., Arnold, T., Geipel, G. and Bernhard, G. (2005) Uranyl sorption onto gibbsite studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). Journal of Colloid and Interface Science, 290, 318-324.
Bell, J.T. and Biggers, R.E. (1968) Absorption spectrum of the uranyl ion in perchlorate media III. Resolution of the ultraviolet band structure; some conclusions concerning the excited state of UO_2^{2+}. Journal of Molecular Spectroscopy, 25, 312-329.
Bencheikh-Latmani, R., Leckie, J.O. and Bargar, J.R. (2003) Fate of Uranyl in a Quaternary System Composed of Uranyl, Citrate, Goethite, and Pseudomonas fluorescens. Environmental Science & Technology, 37, 3555-3559.
Bernhard, G., Geipel, G., Brendler, V. and Nitsche, H. (1998) Uranium speciation in waters of different uranium mining areas. Journal of Alloys and Compounds, 271-273, 201-205.
Bernier-Latmani, R., Veeramani, H., Vecchia, E.D., Junier, P., Lezama-Pacheco, J.S., Suvorova, E.I., Sharp, J.O., Wigginton, N.S. and Bargar, J.R. (2010) Non-uraninite products of microbial U (VI) reduction. Environmental Science and Technology, 44, 9456.
Bertsch, P.M. and Hunter, D.B. (2001) Applications of synchrotron-based X-ray microprobes. Chemical Reviews-Columbus, 101, 1809-1842.
Bhavsar, S.P., Gandhi, N., Diamond, M.L., Lock, A.S., Spiers, G. and de la Torre, M. (2008) Effects of estimates from different geochemical models on metal fate predicted by coupled speciation,fate models. Environmental Toxicology and Chemistry, 27, 1020-1030.
Billard, I., Ansoborlo, E., Apperson, K., Arpigny, S., Azenha, M.E., Birch, D., Bros, P., Burrows, H.D., Choppin, G., Couston, L., Dubois, V., Fangh‰nel, T., Geipel, G., Hubert, S., Kim, J.I., Kimura, T., Klenze, R., Kronenberg, A., Kumke, M., Lagarde, G., Lamarque, G., Lis, S., Madic, C., Meinrath, G., Moulin, C., Nagaishi, R., Parker, D., Plancque, G., Scherbaum, F., Simoni, E., Sinkov, S. and Viallesoubranne, C. (2003) Aqueous Solutions of Uranium(VI) as Studied by Time-Resolved Emission Spectroscopy: A Round-Robin Test. Applied Spectroscopy, 57, 1027-1038.
Billard, I. and Geipel, G. (2008) Luminescence analysis of actinides: instrumentation, applications, quantification, future trends, and quality assurance. In U. Resch-Genger, Ed., Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements I, Springer Series on Fluoresence, 5, p. 465-492. Springer Series on Fluorescence, Springer-Verlag, Berlin.
Brindley, G.W. and Brown, G. (1980) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London.
Brown Jr, G.E. and Calas, G. (2011) Environmental mineralogy - Understanding element behavior in ecosystems. Comptes Rendus Geoscience, 343, 90-112.
Brown Jr., G.E., Foster, A.L. and Ostergren, J.D. (1999) Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. Proceedings of the National Academy of Sciences, 96, 3388-3395.
Brown Jr., G.E. and Sturchio, N.C. (2002) An Overview of Synchrotron Radiation Applications to Low Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 49, 1-115.
Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60, 309-319.

Burns, P.C. (1999) The crystal chemistry of uranium. In P.C. Burns, and R. Finch, Eds., Reviews in mineralogy, 38, p. 23-90Mineralogical Society of America, Washington, DC.
Burns, P.C. and Finch, R.J. (1999) Wyartite; crystallographic evidence for the first pentavalent-uranium mineral. American Mineralogist, 84, 1456-1460.
Calas, G. (1977) Les phénomènes d'altération hydrothermale et leur relation avec les minéralisations uranifères en milieu volcanique: Le cas des ignimbrites tertiaires de la Sierra Peña Blanca, Chihuahua, Mexico. Scientific Geological Bulletin, 30, 3-18.
Calas, G., Agrinier, P., Allard, T. and Ildefonse, P. (2008) Alteration geochemistry of the Nopal I uranium deposit (Sierra Peña Blanca, Mexico), a natural analogue for a radioactive waste repository in volcanic tuffs. Terra Nova, 20, 206-212.
Carroll, D. (1970) Clay Minerals: A Guide to Their X-ray Identification. The Geological Society of America, Boulder, CO.
Catalano, J.G. and Brown, G.E. (2004) Analysis of uranyl-bearing phases by EXAFS spectroscopy: Interferences, multiple scattering, accuracy of structural parameters, and spectral differences. American Mineralogist, 89, 1004-1021.
Catalano, J.G., Heald, S.M., Zachara, J.M. and Brown, G.E. (2004) Spectroscopic and Diffraction Study of Uranium Speciation in Contaminated Vadose Zone Sediments from the Hanford Site, Washington State. Environmental Science & Technology, 38, 2822-2828.
Catalano, J.G., McKinley, J.P., Zachara, J.M., Heald, S.M., Smith, S.C. and Brown, G.E. (2006) Changes in Uranium Speciation through a Depth Sequence of Contaminated Hanford Sediments. Environmental Science & Technology, 40, 2517-2524.
Cesbron, F., Ildefonse, P. and Sichere, M.C. (1993) New mineralogical data on uranophane and β-uranophane: synthesis of uranophane. Mineralogical Magazine, 57, 301-308.
Chang, H.-S., Korshin, G.V., Wang, Z. and Zachara, J.M. (2006) Adsorption of Uranyl on Gibbsite: A Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy Study. Environmental Science & Technology, 40, 1244-1249.
Chisholm-Brause, C., Conradson, S.D., Buscher, C.T., Eller, P.G. and Morris, D.E. (1994) Speciation of uranyl sorbed at multiple binding sites on montmorillonite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58, 3625-3631.
Chisholm-Brause, C.J., Berg, J.M., Matzner, R.A. and Morris, D.E. (2001) Uranium(VI) Sorption Complexes on Montmorillonite as a Function of Solution Chemistry. Journal of Colloid and Interface Science, 233, 38-49.
Cordfunke, E.H.P. and Loopstra, B.O. (1971) Sodium uranates: Preparation and thermochemical properties. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 33, 2427-2436.
Cuney, M. (2009) The extreme diversity of uranium deposits. Mineralium Deposita, 44, 3-9.
Den Auwer, C., CDrot, R., Simoni, E., Conradson, S.D., Gailhanou, M. and Mustre de Leon, J. (2003) Grazing incidence XAFS spectroscopy of uranyl orbed onto TiO2 rutile surfaces. New journal of chemistry, 27, 548-655.
Den Auwer, C., Guillaumont, D., Guilbaud, P., Conradson, S.D., Rehr, J.J., Ankudinov, A. and Simoni, E. (2004) Theoretical chemical contribution to the simulation of the LIII X-ray absorption edges of uranyl, neptunyl and osmyl hydrates and hydroxides. New Journal of Chemistry, 28, 929-939.
Denecke, M.A. (2006) Actinide speciation using X-ray absorption fine structure spectroscopy. Coordination Chemistry Reviews, 250, 730-754.
Denecke, M.A., Janssens, K., Proost, K., Rothe, J.r. and Noseck, U. (2005) Confocal

Micrometer-Scale X-ray Fluorescence and X-ray Absorption Fine Structure Studies of Uranium Speciation in a Tertiary Sediment from a Waste Disposal Natural Analogue Site. Environmental Science & Technology, 39, 2049-2058.

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

Denecke, M.A., Rothe, J., Dardenne, K. and Lindqvist-Reis, P. (2003) Grazing incidence (GI) XAFS measurements of Hf(iv) and U(vi) sorption onto mineral surfaces. Physical Chemistry Chemical Physics, 5, 939-946.

Dent, A.J., Ramsay, J.D.F. and Swanton, S.W. (1992) An EXAFS study of uranyl ion in solution and sorbed onto silica and montmorillonite clay colloids. Journal of Colloid and Interface Science, 150, 45-60.

Dodge, C.J., Francis, A.J., Gillow, J.B., Halada, G.P., Eng, C. and Clayton, C.R. (2002) Association of Uranium with Iron Oxides Typically Formed on Corroding Steel Surfaces. Environmental Science & Technology, 36, 3504-3511.

Donahue, R., Hendry, M.J. and Landine, P. (2000) Distribution of arsenic and nickel in uranium mill tailings, Rabbit Lake, Saskatchewan, Canada. Applied Geochemistry, 15, 1097-1119.

Dreesen, D.R., Williams, J.M., Marple, M.L., Gladney, E.S. and Perrin, D.R. (1982) Mobility and bioavailability of uranium mill tailings contaminants. Environmental Science & Technology, 16, 702-709.

Duff, M.C., Coughlin, J.U. and Hunter, D.B. (2002) Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66, 3533-3547.

Duff, M.C., Morris, D.E., Hunter, D.B. and Bertsch, P.M. (2000) Spectroscopic characterization of uranium in evaporation basin sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64, 1535-1550.

Eliet, V., Bidoglio, G., Omenetto, N., Parma, L. and Grenthe, I. (1995) Characterisation of hydroxide complexes of uranium(VI) by time-resolved fluorescence spectroscopy. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 91, 2275-2285.

Essilfie-Dughan, J., Hendry, M.J., Warner, J. and Kotzer, T. (2012) Microscale mineralogical characterization of As, Fe, and Ni in uranium mine tailings. Geochimica et Cosmochimica Acta, 96, 336-352.

Evoy, E.F. (1986) The Gunnar uranium deposit. Canadian Institute of Mining and Mineralogy, 33, 250-260.

Ewing, R.C. and von Hippel, F.N. (2009) Nuclear waste management in the United States - Starting over. Science, 325, 151-152.

Fayek, M., Ren, M., Goodell, P., Dobson, P., Saucedo, A.L., Kelts, A., Utsunomiya, S., Ewing, R.C., Riciputi, L.R. and Reyes, I. (2006) Paragenesis and geochronology of the Nopal I uranium deposit, Mexico. D.T. Goddard, Ed., Proceedings of the Eleventh International High-Level Radioactive Waste Management Conference, Las Vegas, NV, p. 55-62. American Nuclear Society, La Grange Park, IL.

Finch, R.J. and Ewing, R.C. (1997) Clarkeite; new chemical and structural data. American Mineralogist, 82, 607-619.

Finch, R.J. and Murakami, T. (1999) Systematics and paragenesis of uranium minerals. In P.C. Burns, and R. Finch, Eds., Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment,

38, p. 91-179. Reviews in Mineralogy, Mineralogical society of America, Washington, D.C.

Francis, A.J., Gillow, J.B., Dodge, C.J., Harris, R., Beveridge, T.J. and Papenguth, H.W. (2004) Uranium association with halophilic and non-halophilic bacteria and archaea. Radiochimica Acta, 92, 481-488.

Froideval, A., Del Nero, M., Gaillard, C., Barillon, R., Rossini, I. and Hazemann, J.L. (2006) Uranyl sorption species at low coverage on Al-hydroxide: TRLFS and XAFS studies. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70, 5270-5284.

Fuller, C.C., Bargar, J.R., Davis, J.A. and Piana, M.J. (2002) Mechanisms of Uranium Interactions with Hydroxyapatite: Implications for Groundwater Remediation. Environmental Science & Technology, 36, 158-165.

Gabriel, U., Charlet, L., Schlapfer, C.W., Vial, J.C., Brachmann, A. and Geipel, G. (2001) Uranyl surface speciation on silica particles studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy. Journal of Colloid and Interface Science, 239, 358-368.

Gadd, G.M. (2010) Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. Microbiology, 156, 609-643.

Galuskin, E.V., Armbruster, T., Galuskina, I.O., Lazic, B., Winiarski, A., Gazeev, V.M., Dzierzanowski, P., Zadov, A.E., Pertsev, N.N., Wrzalik, R., Gurbanov, A.G. and Janeczek, J. (2011) Vorlanite (CaU6+)O4 - A new mineral from the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia. American Mineralogist, 96, 188-196.

Galuskin, E.V., Galuskina, I.O., Dubrovinsky, L.S. and Janeczek, J. (2012) Thermally induced transformation of vorlanite to “protovorlanite”: Restoration of cation ordering in self-irradiated CaUO4. American Mineralogist, 97, 1002-1004.

Gascoyne, M. (1992) Geochemistry of the actinides and their daughters. In M. Ivanovich, and R.S. Harmon, Eds., Uranium-series disequilibrium, Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences, p. 34–61Clarendon Press, Oxford.

Goldberg, S., Criscenti, L.J., Turner, D.R., Davis, J.A. and Cantrell, K.J. (2007) Adsorption/desorption processes in subsurface reactive transport modeling. Vadose Zone Journal, 6, 407-435.

Goldstein, S.J., Abdel-Fattah, A.I., Murrell, M.T., Dobson, P.F., Norman, D.E., Amato, R.S. and Nunn, A.J. (2010) Uranium-Series Constraints on Radionuclide Transport and Groundwater Flow at the Nopal I Uranium Deposit, Sierra PenÃÉa Blanca, Mexico. Environmental Science & Technology, 44, 1579-1586.

Goodell, P.C. (1981) Geology of the Peña Blanca uranium deposits, Chihuahua, Mexico. In P.C. Goodell, and A.C. Waters, Eds., Uranium in Volcanic and Volcaniclastic Rocks, AAPG Studies in Geology, 13, p. 275-291. American Association of Petroleum Geologists. Studies in Geology, American Association of Petroleum Geologist.

Griffiths, T.R. and Volkovich, V.A. (1999) A review of the high temperature oxidation of uranium oxides in molten salts and in the solid state to form alkali metal uranates, and their composition and properties. Journal of Nuclear Materials, 274, 229-251.

Hazen, R.M., Ewing, R.C. and Sverjensky, D.A. (2009) Evolution of uranium and thorium minerals. American Mineralogist, 94, 1293-1311.

Hennig, C., Reich, T., Dahn, R. and Scheidegger, A.M. (2002) Structure of uranium sorption complexes at montmorillonite edge sites. Radiochimica acta, 90, 9-11.

Hsi, C.-K.D. and Langmuir, D. (1985) Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides:

application of the surface complexation site-binding mode. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 1931–1941.

Hudson, E.A., Allen, P.G., Terminello, L.J., Denecke, M.A. and Reich, T. (1996) Polarized x-ray-absorption spectroscopy of the uranyl ion: Comparison of experiment and theory. Physical Review B, 54, 156-165.

Hudson, E.A., Terminello, L.J., Viani, B.E., Denecke, M., Reich, T., Allen, P.G., Bucher, J.J., Shuh, D.K. and Edelstein, N.M. (1999) The structure of U6+ soption complexes on vermiculite and hydrobiotite. Clays and Clay Minerals, 47, 439-457.

IAEA. (2012) Integrated Nuclear Fuel Cycle Information System INFCIS http://infcis.iaea.org.

IAEA (International Atomic Energy Agency). (2004) The Long Term Stabilization of Uranium Mill Tailings. IAEA TECDOC, Vienna, Austria.

Ildefonse, P., Muller, J.-P., Clozel, B. and Calas, G. (1990) Study of two alteration systems as natural analogues for radionuclide release and migration. Engineering Geology, 29, 413-439.

Iler, R.K. (1975) Coagulation of colloidal silica by calcium ions, mechanism, and effect of particle size. Journal of Colloid and Interface Science, 53, 476-488.

Ilton, E.S., Wang, Z., Boily, J.-F., Qafoku, O., Rosso, K.M. and Smith, S.C. (2012) The Effect of pH and Time on the Extractability and Speciation of Uranium(VI) Sorbed to SiO2. Environmental Science & Technology, 46, 6604-6611.

Kato, Y., Meinrath, G., Kimura, T. and Yoshida, Z. (1994) A study of U(VI) hydrolysis and carbonate complexation by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). Radiochima Acta, 64, 107-111.

Kelly, S.D. (2010) Chapter 14 - Uranium Chemistry in Soils and Sediments. In S. Balwant, and G.f. Markus, Eds., Developments in Soil Science, Volume 34, p. 411-466Elsevier.

Kelly, S.D., Kemner, K.M., Carley, J., Criddle, C., Jardine, P.M., Marsh, T.L., Phillips, D., Watson, D. and Wu, W.-M. (2008) Speciation of Uranium in Sediments before and after In situ Biostimulation. Environmental Science & Technology, 42, 1558-1564.

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

Kelly, S.D., Rasbury, E.T., Chattopadhyay, S., Kropf, A.J. and Kemner, K.M. (2006) Evidence of a Stable Uranyl Site in Ancient Organic-Rich Calcite. Environmental Science & Technology, 40, 2262-2268.

Kerkápoly, A., Vajda, N. and Pintér, T. (2005) Film autoradiography used for hot particle identification. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 265, 423-429.

Kleeman, J.D. and Lovering, J.F. (1967) Uranium distribution in rocks by fission-track registration in Lexan plastic. Science, 156, 512-513.

Kowal-Fouchard, A., Drot, R., Simoni, E. and Ehrhardt, J.J. (2004) Use of spectroscopic techniques for uranium(VI)/montmorillonite interaction modeling. Environmental Science & Technology, 38, 1399-1407.

Křepelová, A., Brendler, V., Sachs, S., Baumann, N. and Bernhard, G. (2007) U(VI)-Kaolinite Surface Complexation in Absence and Presence of Humic Acid Studied by TRLFS. Environmental Science & Technology, 41, 6142-6147.

Křepelová , A., Reich, T., Saschs, S., Drebert, J. and Bernhard, G. (2008) Structural characterization of U(VI) surface complexes on kaolinite in the presence of humic acid using EXAFS spectroscopy. Journal of Colloid and Interface Science, 319, 40-47.

Langmuir, D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42, 547-569.

Liu, G.K., Zhuang, H.Z., Beitz, J.V., Williams, C.W. and Vikhnin, V.S. (2002) Structure and charge transfer dynamics of uranyl ions in boron oxide and borosilicate glasses. Physics of the Solid State, 44, 1433-1439.

Lottermoser, B.G. and Ashley, P.M. (2005) Tailings dam seepage at the rehabilitated Mary Kathleen uranium mine, Australia. Journal of Geochemical Exploration, 85, 119-137.

Lovley, D.R. and Phillips, E.J. (1992) Reduction of uranium by Desulfovibrio desulfuricans. Applied and Environmental Microbiology, 58, 850-856.

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

Ludwig, K.R., Lindsey, D.A., Zielinski, R.A. and Simmons, K.R. (1980) U-Pb ages of uraniferous opals and implications for the history of beryllium, fluorine, and uranium mineralization at Spor Mountain, Utah. Earth and Planetary Science Letters, 46, 221-232.

Manceau, A., Charlet, L., Boisset, M.C., Didier, B. and Spadini, L. (1992) Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. Applied Clay Science, 7, 201-223.

Manceau, A., Marcus, M.A. and Tamura, N. (2002) Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 49, 341-428.

Merroun, M.L., Raff, J., Rossberg, A., Hennig, C., Reich, T. and Selenska-Pobell, S. (2005) Complexation of Uranium by Cells and S-Layer Sheets of Bacillus sphaericus JG-A12. Applied and Environmental Microbiology, 71, 5532-5543.

Michel, P. (1997) Production de concentrés d'uranium naturel. Techniques de l'ingénieur. Génie nucléaire, BN2, 1-18.

Moll, H., Geipel, G., Brendler, V., Bernhard, G. and Nitsche, H. (1998) Interaction of uranium(VI) with silicic acid in aqueous solutions studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). Journal of Alloys and Compounds, 271-273, 765-768.

Montarnal, P., M√ºgler, C., Colin, J., Descostes, M., Dimier, A. and Jacquot, E. (2007) Presentation and use of a reactive transport code in porous media. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 32, 507-517.

Moore, D.M. and Reynolds, R.C. (1997) X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals 2nd ed. Oxford University Press, New York.

Morris, D.E., Allen, P.G., Berg, J.M., Chisholm-Brause, C.J., Conradson, S.D., Donohoe, R.J., Hess, N.J., Musgrave, J.A. and Tait, C.D. (1996) Speciation of Uranium in Fernald Soils by Molecular Spectroscopic Methods: Characterization of Untreated Soils. Environmental Science & Technology, 30, 2322-2331.

Morrison, S.J. and Cahn, L.S. (1991) Mineralogical residence of alpha-emitting contamination and implications for mobilization from uranium mill tailings. Journal of Contaminant Hydrology, 8, 1-21.

Moulin, C., Decambox, P., Moulin, V. and Decaillon, J.G. (1995) Uranium Speciation in Solution by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence. Analytical Chemistry, 67, 348-353.

Moulin, C., Laszak, I., Moulin, V. and Tondre, C. (1998) Time-resolved laser-induced fluorescence as a unique tool for low-level uranium speciation. Applied Spectroscopy,

52, 528-535.
Moyes, L.N., Parkman, R.H., Charnock, J.M., Vaughan, D.J., Livens, F.R., Hugues, C.R. and Braithwaite, A. (2000) Uranium uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, muscovite, and mackinawite: An X-ray absorption spectroscopy study. Environmental Science and Technology, 34, 1062-1068.
Muller, J.-P., Clozel, B., Ildefonse, P. and Calas, G. (1992) Radiation-induced defects in kaolinites: indirect assessment of radionuclide migration in the geosphere. Applied Geochemistry, 7, Supplement 1, 205-216.
Muller, J.-P., Ildefonse, P. and Calas, G. (1990) Paramagnetic defect centers in hydrothermal kaolinite from an altered tuff in the Nopal Uranium deposit, Chihuahua, Mexico. Clays and Clay Minerals, 38, 600-608.
Murphy, W. and Shock, E.L. (1999) Environmental aqueous geochemistry of actinides. In P.C. Burns, and R. Finch, Eds., Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment, 38, p. 221-253. Reviews in Mineralogy, Mineralogical society of America, Washington, D.C.
Natrajan, L.S. (2012) Developments in the photophysics and photochemistry of actinide ions and their coordination compounds. Coordination Chemistry Reviews, 256, 1583-1603.
Nedelkova, M., Merroun, M.L., Rossberg, A., Hennig, C. and Selenska-Pobell, S. (2007) Microbacterium isolates from the vicinity of a radioactive waste depository and their interactions with uranium. FEMS Microbiology Ecology, 59, 694-705.
Newville, M. (1993) Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment. Physical Review B: Condensed Matter, 47, 14126—14131.
Pearcy, E.C., Prikryl, J.D., Murphy, W.M. and Leslie, B.W. (1994) Alteration of uraninite from the Nopal I deposit, Pena Blanca district, Chihuahua, Mexico, compared to degradation of spent nuclear fuel in the proposed US high-level nuclear waste repository at Yucca Mountain, Nevada. Applied Geochemistry, 9, 713-732.
Phrommavanh, V. (2008) Etude de la migration de l'uranium en milieu naturel : approche expérimentale et modélisation géochimique, p. 220. Université Joseph Fourier, Grenoble.
Plant, J.A., Simpson, P.R., Smith, B. and Windley, B.F. (1999) Uranium ore deposits; products of the radioactive Earth. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 38, 255-319.
Prat, O., Vercouter, T., Ansoborlo, E., Fichet, P., Perret, P., Kurttio, P. and Salonen, L. (2009) Uranium speciation in drinking water from drilled wells in southern Finland and its potential links to health effects. Environmental Science & Technology, 43, 3941-3946.
Qafoku, N.P., Kukkadapu, R.K., McKinley, J.P., Arey, B.W., Kelly, S.D., Wang, C., Resch, C.T. and Long, P.E. (2009) Uranium in Framboidal Pyrite from a Naturally Bioreduced Alluvial Sediment. Environmental Science & Technology, 43, 8528-8534.
Ragnarsdottir, K.V. and Charlet, L. (2000) Uranium behaviour in natural environment. In J.D. Cotter-Howells, L.S. Campbell, E. Valsami-Jones, and M. Batchelder, Eds., Environmental Mineralogy: Microbial Interactions, Anthropogenic Influences, Contaminated Lands And Waste Management, Mineralogical Society Series 9, p. 245-289Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, London.
Rakovan, J., Reeder, R.J., Elzinga, E.J., Cherniak, D.J., Tait, C.D. and Morris, D.E. (2002) Structural Characterization of U(VI) in Apatite by X-ray Absorption Spectroscopy. Environmental Science and Technology, 36, 3114-3117.
Ravel, B. and Newville, M. (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray

absorption spectroscopy using IFEFFIT. Journal of Synchrotron Radiation, 12, 537-541.
Redden, G., Barfar, J.R. and Bencheickh-Latmar. (2001) Citrate enhanced uranyl adsorption on goethite: an EXAFS analysis. Journal of Colloid and Interface Science, 224, 211-219.
Reeder, R.J., Nugent, M., Tait, C.D., Morris, D.E., Heald, S.M., Beck, K.M., Hess, W.P. and Lanzirotti, A. (2001) Coprecipitation of Uranium(VI) with Calcite: XAFS, micro-XAS, and luminescence characterization. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65, 3491-3503.
Regenspurg, S., Margot-Roquier, C., Harfouche, M., Froidevaux, P., Steinmann, P., Junier, P. and Bernier-Latmani, R. (2010) Speciation of naturally-accumulated uranium in an organic-rich soil of an alpine region (Switzerland). Geochimica et Cosmochimica Acta, 74, 2082-2098.
Reich, T., Denecke, M.A. and Pompe, S. (1995) Characterization of the interaction of uranyl ions with humic acids by x-ray absorption spectroscopy. Medium: ED; Size: 18 p. p.
Reich, T., Moll, H., Arnold, T., Denecke, M.A., Hennig, C., Geipel, G., Bernhard, G., Nitsche, H., Allen, P.G., Bucher, J.J., Edelstein, N.M. and Shuh, D.K. (1998) An EXAFS study of uranium(VI) sorption onto silica gel and ferrihydrite. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 96, 237-243.
Ritherdon, B., Phelps, C., Neff, H., Sowder, A.G. and Clark, S.B. (2003) Stability of U(VI) solid phases in the U(VI)-Ca^{2+}-SiO_2-OH system. Radiochimica Acta, 91, 93-96.
Rondeau, B., Fritsch, E., Guiraud, M. and Renac, C. (2004) Opals from Slovakia ("Hungarian" opals): a re-assessment of the conditions of formation. European Journal of Mineralogy, 16, 789-799.
Rossberg, A., Ulrich, K.-U., Weiss, S., Tsushima, S., Hiemstra, T. and Scheinost, A.C. (2009) Identification of Uranyl Surface Complexes on Ferrihydrite: Advanced EXAFS Data Analysis and CD-MUSIC Modeling. Environmental Science & Technology, 43, 1400-1406.
Roubault, M. (1963) Détermination des minéraux des roches : au microscope polarisant. Lamarre-Poinat, Paris.
Russell, J.D. and Fraser, A.R. (1994) Infrared Methods. In M.J. Wilson, Ed., Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methodsChapman & Hall, London.
Saskatchewan Research Council. (2005) Gunnar site characterization and remedial options review.
Saskatchewan Research Council. (2007) Former Gunnar Mining Limited Site Rehabilitation Project Proposal.
Scheinost, A., Hennig, C., Somogyi, A., Martinez-Criado, G. and Knappik, R. (2006) Uranium speciation in two Freital mine tailing samples: EXAFS, μ-XRD, and μ-XRF results
Uranium in the Environment. In B.J. Merkel, and A. Hasche-Berger, Eds., p. 117-126Springer Berlin Heidelberg.
Schindler, M., Fayek, M. and Hawthorne, F.C. (2010) Uranium-rich opal from the Nopal I uranium deposit, Peña Blanca, Mexico: evidence for the uptake and retardation of radionuclides. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74, 187-202.
Schmeide, K., Sachs, S., Bubner, M., Reich, T., Heise, K.H. and Bernhard, G. (2003) Interaction of uranium(VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy. Inorganica Chimica Acta, 351, 133-140.
Sélo, M. (1983) La fission nucléaire et sa signification en géochronologie, paléothermométrie et géochimie- Applications à l'étude particulière des basaltes océaniques, Thèse d'Etat.

Université Paris VI, Paris.
Sham, T.K. and Rivers, M.L. (2002) A Brief Overview of Synchrotron Radiation. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 49, 117-147.
Sharp, J.O., Lezama-Pacheco, J.S., Schofield, E.J., Junier, P., Ulrich, K.U., Chinni, S., Veeramani, H., Margot-Roquier, C., Webb, S.M. and Tebo, B.M. (2011) Uranium speciation and stability after reductive immobilization in aquifer sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75, 6497-6510.
Sharp, J.O., Schofield, E.J., Veeramani, H., Suvorova, E.I., Kennedy, D.W., Marshall, M.J., Mehta, A., Bargar, J.R. and Bernier-Latmani, R. (2009) Structural Similarities between Biogenic Uraninites Produced by Phylogenetically and Metabolically Diverse Bacteria. Environmental Science & Technology, 43, 8295-8301.
Singer, D.M., Farges, F.o. and Brown Jr, G.E. (2009a) Biogenic nanoparticulate UO2: Synthesis, characterization, and factors affecting surface reactivity. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73, 3593-3611.
Singer, D.M., Maher, K. and Brown Jr, G.E. (2009b) Uranyl-chlorite sorption/desorption: Evaluation of different U(VI) sequestration processes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73, 5989-6007.
Singer, D.M., Zachara, J.M. and Brown Jr, G.E. (2009c) Uranium Speciation As a Function of Depth in Contaminated Hanford Sediments - A Micro-XRF, Micro-XRD, and Micro- And Bulk-XAFS Study. Environmental Science & Technology, 43, 630-636.
Somot, S., Pagel, M. and Thiry, J. (1997) Spéciation du radium dans les résidus de traitement acide du minerai d'uranium de l'Escarpière (Vendée, France). Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science, 325, 111-118.
Sylwester, E.R., Hudson, E.A. and Allen, P.G. (2000) The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64, 2431-2438.
Tan, X., Fang, M. and Wang, X. (2010) Sorption speciation of lanthanides/actinides on minerals by TRLFS, EXAFS and DFT Studies: a review. Molecules, 15, 8431-8468.
Taylor, D.M. and Taylor, S.K. (1997) Environmental uranium and human health. Reviews on environmental health, 12, 147-157.
Teo, B.K. (1986) EXAFS : Basic principles and data analysis. Springer-Verlag, Berlin.
Thompson, H.A., Parks, G.A. and Brown Jr, G.E. (1998) XAFS spectroscopic study of uranium (VI) sorption complexes at the kaolinite-water interface. In E.J. Jenne, Ed., Adsorption of metals by geomedia, p. 350-370Academic Press, San Diego, CA.
Tucker, M.E. (1991) Techniques in Sedimentology, p. 394. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
Ulrich, K.-U., Rossberg, A., Foerstendorf, H., Zänker, H. and Scheinost, A.C. (2006) Molecular characterization of uranium(VI) sorption complexes on iron(III)-rich acid mine water colloids. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70, 5469-5487.
Utsunomiya, S., Kersting, A.B. and Ewing, R.C. (2009) Groundwater Nanoparticles in the Far-Field at the Nevada Test Site: Mechanism for Radionuclide Transport. Environmental Science and Technology, 43, 1293-1298.
Valeur, B. (2004) Invitation à la fluorescence moléculaire, Bruxelles.
Van den Berghe, S., Verwerft, M., Laval, J.P., Gaudreau, B., Allen, P.G. and Van Wyngarden, A. (2002) The Local Uranium Environment in Cesium Uranates: A Combined XPS, XAS, XRD, and Neutron Diffraction Analysis. Journal of Solid State Chemistry, 166, 320-329.

van der Marel, H. and Beutelspacher, H. (1976) Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. 396 p. Elsevier Scientific, Amsterdam.

Voegelin, A., Vulava, V.M. and Kretzschmar, R. (2001) Reaction-based model describing competitive sorption and transport of Cd, Zn, and Ni in an acidic soil. Environmental Science & Technology, 35, 1651-1657.

Waite, T.D., Davis, J.A., Payne, T.E., Waychunas, G.A. and Xu, N. (1994) Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58, 5465-5478.

Walter, M., Arnold, T., Geipel, G., Scheinost, A. and Bernhard, G. (2005) An EXAFS and TRLFS investigation on uranium(VI) sorption to pristine and leached albite surfaces. Journal of Colloid and Interface Science, 282, 293-305.

Walter, M., Arnold, T., Reich, T. and Bernhard, G. (2003) Sorption of Uranium(VI) onto Ferric Oxides in Sulfate-Rich Acid Waters. Environmental Science & Technology, 37, 2898-2904.

Wamser, C.A., Belle, J., Bernsohn, E. and Williamson, B. (1952) The Constitution of the Uranates of Sodium1. Journal of the American Chemical Society, 74, 1020-1022.

Wang, Z., Zachara, J.M., Gassman, P.L., Liu, C., Qafoku, O., Yantasee, W. and Catalano, J.G. (2005a) Fluorescence spectroscopy of U(VI)-silicates and U(VI)-contaminated Hanford sediment. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69, 1391-1403.

Wang, Z., Zachara, J.M., Liu, C., Gassman, P.L., Felmy, A.R. and Clark, S.B. (2008) A cryogenic fluorescence spectroscopic study of uranyl carbonate, phosphate and oxyhydroxide minerals. Radiochimica Acta, 96, 591-598.

Wang, Z., Zachara, J.M., McKinley, J.P. and Smith, S.C. (2005b) Cryogenic Laser Induced U(VI) Fluorescence Studies of a U(VI) Substituted Natural Calcite: Implications to U(VI) Speciation in Contaminated Hanford Sediments. Environmental Science & Technology, 39, 2651-2659.

Wang, Z., Zachara, J.M., Yantasee, W., Gassman, P.L., Liu, C. and Joly, A.G. (2004) Cryogenic laser induced fluorescence characterization of U(VI) in Hanford vadose zone pore waters. Environmental Science & Technology, 38, 5591–5597.

Wasserman, S.R., Allen, P.G., Shuh, D.K., Bucher, J.J. and Edelstein, N.M. (1999) EXAFS and principal component analysis: a new shell game. Journal of Synchrotron Radiation, 6, 284-286.

Winterer, M. (1997) XAFS – a data analysis program for material science. Journal de Physique IV, 7, 243-244.

World Nuclear Association (2012) http://www.world-nuclear.org/.

World Health Organization. (2011) Guidelines for drinking-water quality, fourth edition.

Zane, A. and Weiss, Z. (1998) A procedure for classifying rock-forming chlorites based on microprobe data. Rendiconti Lincei, 9, 51-56.

Zielinski, R.A. (1982) Uraniferous opal, Virgin Valley, Nevada: conditions of formation and implications for uranium exploration. Journal of Geochemical Exploration, 16, 197-216.

ANNEXES

Annexe 1 : Concentrations élémentaires (majeurs et traces) et teneurs en carbone organique des résidus miniers de Gunnar

Localisation	Gunnar Main 1	Gunnar Main 1	Gunnar Main 1	Gunnar Main 1	Gunnar Main 1	Gunnar Main 1	Gunnar Main 1
Profondeur (cm)	**5**	**21**	**24**	**26**	**30**	**35**	**45**
Altitude (m)	**247,95**	**247,79**	**247,76**	**247,74**	**247,70**	**247,65**	**247,55**
Echantillon	**MT1-0-10**	**MT1-21**	**MT1-24**	**MT1-26**	**MT1-30**	**MT1-35**	**MT1-45**
Majeurs (% massique)							
SiO_2	63,52	66,05	64,34	65,03	65,98	66,32	65,27
Al_2O_3	15,78	15,35	15,22	15,04	14,80	14,79	15,37
Fe_2O_3	3,46	3,34	4,01	5,36	3,52	3,02	3,41
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
MgO	2,38	2,33	2,44	2,17	1,85	1,89	2,14
CaO	1,58	1,13	1,39	0,68	1,45	1,47	1,24
Na_2O	7,37	7,06	6,95	6,79	6,65	6,80	7,10
K_2O	0,79	0,83	0,78	0,92	1,24	1,25	1,06
TiO_2	0,27	0,26	0,30	0,27	0,23	0,21	0,26
P_2O_5	0,06	0,05	0,06	0,15	0,09	0,07	0,07
Perte au Feu	3,73	3,16	3,60	3,35	3,95	4,33	3,58
Total	98,95	99,59	99,11	99,78	99,78	100,17	99,51
Traces et terres rares (ppm)							
As	10,6	11,5	10,1	113,1	44,4	25,4	21,5
Ba	368,3	215,5	391,5	308,1	225,1	222,5	336,5
Be	3,3	3,4	3,3	3,0	2,5	2,5	3,3
Bi	1,3	1,0	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5
Cd	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	<L.D.	0,1
Co	3,4	3,6	3,7	2,8	2,5	2,4	2,8
Cr	27,8	28,1	28,7	49,1	28,7	23,1	29,4
Cs	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
Cu	42,2	33,8	41,9	59,6	40,0	39,6	32,9
Ga	23,2	20,8	21,3	20,4	19,6	20,2	21,6
Ge	0,8	0,7	0,7	0,8	0,7	0,7	0,8
Hf	8,1	6,3	9,0	8,0	6,7	5,0	6,0
In	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,4	0,1	<L.D.	<L.D.
Mo	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,3	<L.D.	0,4	0,3
Nb	19,0	15,4	19,5	17,2	15,9	14,5	16,9
Ni	8,7	9,3	8,1	9,1	6,5	6,7	7,0
Pb	286,9	155,7	385,0	1001,4	517,9	496,2	129,9
Rb	17,9	15,2	14,5	18,5	23,9	24,2	22,2
Sb	0,7	0,8	0,9	0,9	0,6	0,5	0,7
Sn	3,6	3,3	4,1	3,8	3,2	3,1	3,6
Sr	46,3	39,6	41,5	39,2	39,2	39,7	39,7
Ta	1,7	1,2	1,5	1,5	1,3	1,2	1,4
Tb	0,8	0,9	0,8	1,2	0,7	0,5	0,6
Th	51,6	50,1	58,2	126,9	77,9	32,5	36,4
Tm	0,4	0,4	0,4	0,6	0,4	0,3	0,3
U	123,1	177,5	128,6	736,9	406,6	184,5	214,4
V	33,0	26,9	33,0	76,7	32,3	30,2	32,3
W	0,8	0,7	0,9	2,1	0,7	0,6	0,7
Y	23,3	26,6	23,1	33,6	20,3	16,5	16,7
Zn	32,1	22,8	32,9	33,7	18,4	21,3	23,0
Zr	297,3	226,0	329,0	290,0	221,4	165,9	204,0
La	83,7	63,5	104,9	79,7	57,9	46,0	64,7
Ce	152,2	115,4	174,5	151,8	111,4	84,8	115,4
Pr	15,0	11,6	17,0	15,9	11,5	8,9	11,3
Nd	49,1	38,5	54,6	53,1	38,0	29,2	36,0
Sm	8,0	6,6	8,2	9,5	5,9	4,7	5,5
Eu	0,6	0,5	0,6	0,7	0,4	0,4	0,4
Gd	5,6	5,5	5,8	7,8	4,7	3,7	4,0
Tb	0,8	0,9	0,8	1,2	0,7	0,5	0,6
Dy	4,7	5,0	4,5	7,3	4,2	3,1	3,3
Ho	0,9	0,9	0,8	1,4	0,8	0,6	0,6
Er	2,6	2,8	2,5	3,9	2,4	1,8	1,8
Tm	0,4	0,4	0,4	0,6	0,4	0,3	0,3
Yb	3,1	2,8	2,7	4,1	2,3	1,9	2,0
Lu	0,5	0,4	0,4	0,6	0,4	0,3	0,3
C org (%)	0,02	0,06	0,03	0,04	0,02	0,01	0,02

Localisation	**Gunnar Main 1**	**Gunnar Main 1**	**Gunnar Main 1**	**Gunnar Main 1**	**Gunnar Main 1**	**Gunnar Main 1**	**Gunnar Main 1**
Profondeur (cm)	**52**	**56**	**65**	**72**	**74**	**80**	**86**
Altitude (m)	**247,48**	**247,44**	**247,35**	**247,28**	**247,26**	**247,20**	**247,14**
Echantillon	**MT1-52**	**MT1-56**	**MT1-65**	**MT1-72**	**MT1-74**	**MT1-80**	**MT1-86**
Majeurs (% massique)							
SiO_2	67,35	65,65	66,15	67,80	68,29	65,43	66,22
Al_2O_3	15,18	15,22	15,65	15,48	15,44	15,52	15,52
Fe_2O_3	3,58	3,51	3,38	3,61	2,87	3,57	3,27
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
MgO	1,94	1,92	2,01	2,04	1,91	2,08	2,13
CaO	0,64	1,27	1,23	0,60	0,89	1,15	1,06
Na_2O	6,92	7,08	7,38	7,19	7,01	7,21	7,16
K_2O	1,28	1,16	1,02	1,11	1,29	1,00	1,09
TiO_2	0,25	0,25	0,26	0,28	0,24	0,29	0,26
P_2O_5	0,08	0,07	0,07	0,08	<L.D.	0,07	0,06
Perte au Feu	2,96	4,04	3,51	2,50	2,65	3,26	3,31
Total	100,18	100,20	100,69	100,73	100,60	99,60	100,10
Traces et terres rares (ppm)							
As	21,4	11,9	11,8	11,0	8,4	10,5	8,9
Ba	498,4	405,6	353,5	307,1	281,4	428,7	352,3
Be	3,0	2,8	2,9	2,8	2,7	2,8	2,9
Bi	0,6	0,6	1,0	0,5	0,6	2,5	0,7
Cd	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2
Co	2,0	2,0	2,3	2,6	2,5	2,6	2,8
Cr	34,9	20,2	22,8	24,2	19,5	24,0	23,0
Cs	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Cu	41,2	49,1	38,9	39,3	29,3	43,7	47,2
Ga	22,5	21,8	22,3	22,7	21,7	22,7	22,4
Ge	0,7	0,7	0,7	0,8	0,7	0,8	0,8
Hf	7,1	7,6	6,9	9,2	6,3	7,7	6,9
In	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Mo	0,4	0,3	0,6	0,4	0,3	0,3	0,3
Nb	18,9	18,9	18,1	21,1	16,1	20,0	17,5
Ni	6,0	5,0	5,7	6,2	8,1	5,2	6,2
Pb	329,0	395,8	137,0	137,8	100,4	133,7	155,2
Rb	26,6	23,1	21,1	24,3	27,8	21,3	23,9
Sb	0,7	0,6	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7
Sn	3,7	3,7	3,8	4,1	3,6	4,3	3,9
Sr	38,6	38,6	39,3	38,8	39,5	38,5	38,9
Ta	1,5	1,5	1,4	1,6	1,3	1,6	1,3
Tb	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	0,5	0,6
Th	29,1	30,4	24,6	28,4	21,8	24,3	23,0
Tm	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
U	81,9	60,2	68,1	72,3	51,0	61,9	59,7
V	33,9	27,0	30,1	32,3	26,1	32,4	28,4
W	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7
Y	19,8	16,5	18,3	19,9	17,7	15,5	16,8
Zn	28,8	24,3	23,8	24,1	25,3	24,6	31,5
Zr	251,8	268,0	225,3	333,0	208,2	284,4	247,9
La	72,9	67,3	63,5	80,0	60,6	74,0	68,4
Ce	127,9	119,2	116,4	143,6	110,6	129,4	119,7
Pr	12,3	11,7	11,6	13,9	10,8	12,5	11,6
Nd	38,8	36,8	37,0	43,9	34,6	39,1	37,1
Sm	5,5	5,5	5,5	6,2	5,3	5,6	5,5
Eu	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Gd	4,1	3,8	4,3	4,7	4,2	4,0	4,1
Tb	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	0,5	0,6
Dy	3,5	3,1	3,5	3,7	3,3	3,0	3,3
Ho	0,7	0,6	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6
Er	2,0	1,7	1,9	2,1	1,8	1,7	1,8
Tm	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Yb	2,2	2,1	2,0	2,3	1,9	1,9	2,0
Lu	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
C org (%)	0,04	0,03	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04

Localisation	**Gunnar Main 2**	**Gunnar Main 2**	**Gunnar Main 2**	**Gunnar Main 3**	**Gunnar Main 3**
Profondeur (cm)	**12,5**	**62**	**75**	**5**	**58**
Altitude (m)	**249,88**	**249,38**	**249,25**	**240,95**	**240,42**
Echantillon	**MT2-0-25**	**MT2-62**	**MT2-75**	**MT3-5**	**MT3-58**
Majeurs (% massique)					
SiO_2	3,30	71,30	66,62	68,41	56,67
Al_2O_3	0,35	14,12	13,56	15,84	14,65
Fe_2O_3	0,10	0,99	3,50	1,96	3,17
MnO	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02
MgO	0,05	0,05	0,21	1,66	2,71
CaO	6,42	1,16	1,12	0,67	4,79
Na_2O	0,12	7,31	6,92	7,84	6,80
K_2O	0,05	1,22	1,44	0,92	0,69
TiO_2	0,02	0,26	0,26	0,18	0,30
P_2O_5	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Perte au Feu	86,65	3,17	5,61	1,96	9,09
Total	97,07	99,57	99,25	99,46	98,90
Traces et terres rares (ppm)					
As	<L.D.	3,4	12,1	8,5	11,9
Ba	30,0	360,1	372,8	173,3	292,6
Be	<L.D.	1,5	1,6	2,8	3,5
Bi	<L.D.	0,7	1,0	0,6	1,0
Cd	<L.D.	0,1	0,2	<L.D.	0,2
Co	<L.D.	<L.D.	0,7	1,9	2,8
Cr	<L.D.	5,0	8,8	16,2	23,8
Cs	<L.D.	<L.D.	0,4	0,2	0,3
Cu	5,6	16,9	28,6	21,4	24,5
Ga	0,6	17,3	18,3	20,9	22,4
Ge	0,2	0,8	0,8	0,7	0,8
Hf	0,3	6,5	7,6	3,8	7,5
In	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Mo	0,4	0,4	0,7	<L.D.	0,4
Nb	0,6	19,6	19,0	12,2	20,4
Ni	<L.D.	15,1	0,0	5,0	7,1
Pb	50,5	125,8	258,8	95,1	180,3
Rb	1,6	25,1	30,4	16,2	12,4
Sb	0,3	0,7	0,7	0,6	1,2
Sn	1,7	4,6	3,8	2,6	4,2
Sr	20,4	42,0	44,8	39,0	66,8
Ta	0,1	1,4	1,4	1,1	1,8
Tb	<L.D.	0,3	0,4	0,4	0,8
Th	1,2	10,1	14,5	18,5	34,6
Tm	<L.D.	0,2	0,2	0,2	0,4
U	2,3	17,2	31,2	47,7	55,7
V	2,2	6,7	17,6	15,9	28,1
W	0,0	0,8	0,9	0,5	1,0
Y	1,0	9,6	12,4	14,2	24,6
Zn	0,0	0,0	0,0	19,0	28,6
Zr	9,5	220,9	275,1	129,5	259,9
La	2,3	63,0	68,8	39,1	74,3
Ce	4,7	106,6	117,1	69,9	142,8
Pr	0,6	10,2	11,3	7,2	14,7
Nd	2,1	31,9	35,5	23,2	48,5
Sm	0,4	4,2	4,9	3,8	7,7
Eu	<L.D.	0,3	0,3	0,3	0,5
Gd	0,3	2,7	3,3	3,0	5,7
Tb	<L.D.	0,3	0,4	0,4	0,8
Dy	0,2	1,8	2,4	2,6	4,7
Ho	<L.D.	0,3	0,4	0,5	0,9
Er	0,1	1,1	1,3	1,5	2,6
Tm	<L.D.	0,2	0,2	0,2	0,4
Yb	0,1	1,3	1,6	1,6	2,7
Lu	<L.D.	0,2	0,3	0,3	0,4
C org (%)	0,26	0,02	0,03	0,02	0,06

Localisation	Langley Bay	Langley Bay	Langley Bay	Langley Bay	Langley Bay	Langley Bay	Langley Bay
Profondeur (cm)	**1,3**	**13**	**15**	**20,1**	**24,8**	**31,5**	**35,1**
Altitude (m)	**219,99**	**219,87**	**219,85**	**219,80**	**219,75**	**219,69**	**219,65**
Echantillon	**LB-0-10-1**	**LB-10-20-1**	**LB-10-20-2**	**LB-10-20-3**	**LB-20-30-1**	**LB-20-30-2**	**LB-30-40-1**
Majeurs (% massique)							
SiO_2	57,33	40,36	65,92	47,51	49,66	65,51	46,45
Al_2O_3	14,55	11,71	16,10	12,87	13,62	16,31	13,89
Fe_2O_3	3,39	4,20	2,64	3,56	4,11	2,49	6,03
MnO	0,04	0,05	0,03	0,04	0,04	0,02	0,05
MgO	3,42	4,25	2,48	3,78	4,01	2,38	5,36
CaO	2,64	10,34	0,54	8,41	6,37	0,57	6,08
Na_2O	6,83	4,51	7,62	5,33	5,43	7,85	4,87
K_2O	0,79	0,76	0,95	0,84	0,95	0,76	0,94
TiO_2	0,35	0,42	0,25	0,38	0,40	0,25	0,45
P_2O_5	0,07	<L.D.	<L.D.	0,05	0,06	<L.D.	0,05
Perte au Feu	9,78	21,91	3,12	17,54	14,31	3,00	14,85
Total	99,19	98,50	99,66	100,32	98,95	99,14	99,02
Traces et terres rares (ppm)							
As	11,9	14,7	8,9	12,2	14,3	10,0	24,2
Ba	465,3	560,2	270,3	425,5	495,3	232,9	512,5
Be	3,3	3,6	3,1	3,3	3,8	2,8	4,9
Bi	1,0	1,6	0,6	1,1	1,4	0,5	1,9
Cd	0,4	0,2	<L.D.	0,1	0,2	0,2	0,2
Co	3,3	4,8	2,9	4,2	5,0	2,4	5,4
Cr	24,0	34,0	19,5	29,4	34,3	18,5	45,7
Cs	0,4	0,6	0,3	0,6	0,7	0,2	0,9
Cu	42,7	52,0	30,5	46,7	50,9	19,5	34,9
Ga	22,7	20,6	22,3	20,8	22,4	23,0	26,0
Ge	0,7	0,8	0,7	0,8	0,9	0,6	1,0
Hf	12,4	6,1	5,8	6,3	6,8	5,8	6,8
In	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Mo	0,5	0,8	0,3	0,5	0,8	0,4	1,1
Nb	23,9	27,4	16,1	24,8	27,0	17,4	35,3
Ni	7,6	11,1	6,3	9,0	10,6	5,1	11,9
Pb	158,8	246,7	107,9	221,2	217,2	119,8	317,7
Rb	16,3	17,6	19,3	19,0	22,2	14,4	22,7
Sb	0,8	1,2	0,6	1,0	1,2	0,6	1,9
Sn	4,4	6,3	3,3	5,2	6,5	3,1	10,4
Sr	50,4	101,6	37,6	83,7	76,3	38,0	87,3
Ta	2,0	2,3	1,3	2,0	2,2	1,4	2,7
Tb	0,9	1,5	0,4	1,3	1,2	0,4	1,4
Th	35,7	42,7	20,4	33,5	38,1	22,7	65,1
Tm	0,4	0,5	0,2	0,5	0,5	0,2	0,7
U	42,4	51,4	33,2	43,8	52,1	32,5	66,2
V	28,8	40,6	22,4	34,0	40,8	20,7	51,8
W	1,0	1,4	0,7	1,1	1,4	0,6	1,8
Y	25,8	37,0	13,3	31,5	31,5	13,7	41,7
Zn	33,3	41,5	29,4	38,4	43,2	28,5	58,7
Zr	471,5	198,9	198,7	210,0	223,4	192,9	225,1
La	115,6	89,8	47,8	78,7	79,3	47,7	91,6
Ce	196,3	195,5	83,4	171,4	164,7	83,0	182,8
Pr	19,7	22,4	8,4	19,7	18,2	8,3	19,5
Nd	63,6	78,4	26,8	69,0	62,6	26,3	65,5
Sm	9,5	14,1	4,0	12,5	11,2	4,0	11,7
Eu	0,6	1,0	0,3	0,9	0,8	0,3	0,9
Gd	6,7	10,3	2,9	8,7	7,9	3,0	9,1
Tb	0,9	1,5	0,4	1,3	1,2	0,4	1,4
Dy	5,1	8,0	2,5	6,7	6,4	2,6	8,1
Ho	0,9	1,4	0,5	1,2	1,2	0,5	1,5
Er	2,8	3,8	1,4	3,2	3,2	1,5	4,4
Tm	0,4	0,5	0,2	0,5	0,5	0,2	0,7
Yb	3,0	3,5	1,7	3,1	3,3	1,8	4,5
Lu	0,5	0,5	0,3	0,5	0,5	0,3	0,7
C org (%)	0,02	0,04	0,03	0,03	0,05	0,02	0,07

Localisation	**Langley Bay**	**Langley Bay**	**Langley Bay**	**Langley Bay**	**Langley Bay**	**Langley Bay**	**Langley Bay**
Profondeur (cm)	**36,8**	**40,8**	**45,6**	**46,3**	**47,3**	**47,9**	**52,8**
Altitude (m)	**219,63**	**219,59**	**219,54**	**219,54**	**219,53**	**219,52**	**219,47**
Echantillon	**LB-30-40-2**	**LB-30-40-3**	**LB-40-50-1**	**LB-40-50-2**	**LB-40-50-3**	**LB-40-50-4**	**LB-40-50-5**
Majeurs (% massique)							
SiO_2	59,89	64,23	60,60	54,26	48,00	63,83	46,47
Al_2O_3	14,95	15,76	14,98	14,22	13,13	15,66	13,09
Fe_2O_3	2,93	2,62	4,22	3,64	4,44	3,92	4,72
MnO	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
MgO	2,94	2,42	2,46	3,07	3,66	2,70	4,63
CaO	2,83	1,23	2,22	5,18	8,00	0,65	7,80
Na_2O	7,04	7,61	7,10	6,28	5,37	7,41	4,91
K_2O	0,81	0,81	0,80	0,77	0,77	0,84	0,86
TiO_2	0,35	0,24	0,29	0,38	0,44	0,34	0,47
P_2O_5	0,06	<L.D.	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06
Perte au Feu	7,12	4,10	6,18	10,91	15,68	3,65	16,01
Total	98,93	99,05	98,92	98,78	99,56	99,08	99,05
Traces et terres rares (ppm)							
As	8,3	11,0	10,5	13,0	14,8	18,7	31,2
Ba	304,2	254,7	298,1	350,1	412,7	332,7	504,2
Be	2,8	2,8	2,8	2,8	3,0	3,1	3,7
Bi	0,6	0,5	0,8	0,8	1,2	0,8	1,6
Cd	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Co	2,9	2,7	3,9	3,8	4,4	3,6	5,2
Cr	22,0	20,0	23,8	28,4	30,7	26,2	35,7
Cs	0,3	0,2	0,2	0,3	0,5	0,3	0,6
Cu	19,7	16,3	19,7	17,6	23,4	21,0	21,6
Ga	21,5	22,8	22,7	22,8	22,5	24,5	23,1
Ge	0,7	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,9
Hf	8,0	5,7	7,4	8,2	7,8	8,4	6,8
In	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Mo	<L.D.	0,3	0,4	0,5	0,7	0,4	0,9
Nb	23,5	17,0	20,7	26,6	30,8	25,4	31,4
Ni	6,5	5,7	7,9	8,8	9,7	7,5	10,2
Pb	121,9	128,4	155,3	164,6	180,4	158,7	253,5
Rb	15,2	16,0	15,6	16,1	16,9	16,3	20,1
Sb	0,7	0,7	0,8	0,9	1,7	1,1	1,9
Sn	3,8	3,2	3,7	4,9	6,3	4,2	7,1
Sr	49,9	42,8	48,8	70,6	94,5	42,0	103,9
Ta	1,9	1,4	1,7	2,1	4,1	2,1	2,5
Tb	0,7	0,5	0,7	1,0	1,3	0,6	1,4
Th	29,4	23,1	26,9	34,9	45,1	32,5	49,6
Tm	0,3	0,2	0,3	0,4	0,5	0,3	0,6
U	29,2	31,0	34,4	31,8	37,5	32,8	61,0
V	23,1	21,0	24,5	27,4	37,7	27,5	42,6
W	0,8	0,7	0,8	0,9	1,2	0,9	1,5
Y	19,9	14,2	22,4	27,0	34,6	19,1	41,4
Zn	35,1	29,2	37,6	40,5	45,3	36,8	50,9
Zr	293,8	198,0	275,6	307,3	286,7	312,6	230,1
La	70,1	47,2	63,3	79,1	92,7	63,9	93,5
Ce	130,3	83,2	118,5	156,4	188,3	113,6	195,2
Pr	13,3	8,5	12,2	16,7	20,8	11,1	21,6
Nd	43,9	27,1	40,8	55,9	69,9	35,2	73,8
Sm	6,9	4,2	6,6	9,5	12,2	5,2	12,9
Eu	0,5	0,3	0,5	0,7	0,9	0,4	0,9
Gd	4,9	3,1	4,9	6,8	8,6	3,9	9,6
Tb	0,7	0,5	0,7	1,0	1,3	0,6	1,4
Dy	4,0	2,7	4,1	5,4	7,1	3,4	8,0
Ho	0,7	0,5	0,8	1,0	1,3	0,7	1,5
Er	2,1	1,5	2,3	2,8	3,6	2,0	4,1
Tm	0,3	0,2	0,3	0,4	0,5	0,3	0,6
Yb	2,3	1,8	2,4	2,9	3,5	2,4	4,0
Lu	0,4	0,3	0,4	0,4	0,5	0,4	0,6
C org (%)	0,04	0,07	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05

Annexe 2 : Concentrations élémentaires (majeurs et traces) des eaux de Gunnar

Echantillon	LA	LB	CLB	CBB	BB	GP	GM
Site	Lake Athabasca	Langley Bay	Rivière près de Langley Bay	Rivière près de Back Bay	Back Bay	Gunnar pit	Gunnar Main
pH	7,3	7,8	7,2	7,4	7,2	8,0	7,7
Na (ppm)	1	1,5	2,8	9,1	5,1	3,5	44,3
Mg (ppm)	0,3	1,5	10	41,3	23,1	11,8	222,3
Al (ppb)	37,2	40	41,2	49,2	38,7	78,2	110
K (ppm)	0,6	0,6	0,7	1,6	0,9	0,9	1,6
Ca (ppm)	4,6	5,9	13,7	38,4	19,1	16	113,8
Fe (ppb)	98,9	101,3	108,2	135,6	112,8	108,9	223,9
U (ppb)	0,2	1,3	1,6	9,1	10,9	682,1	1325,9

[a] Les échantillons d'eau ont été filtrés à 0.45-µm sur le terrain et acidifiés à pH 2.

Annexe 3 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des résidus miniers de Gunnar

Abréviations des minéraux :

Ab : albite

Amp : amphibole

Chl : chlorite

Eps : epsomite

Gp : gypse

Hem : hématite

Hex : hexahydrite

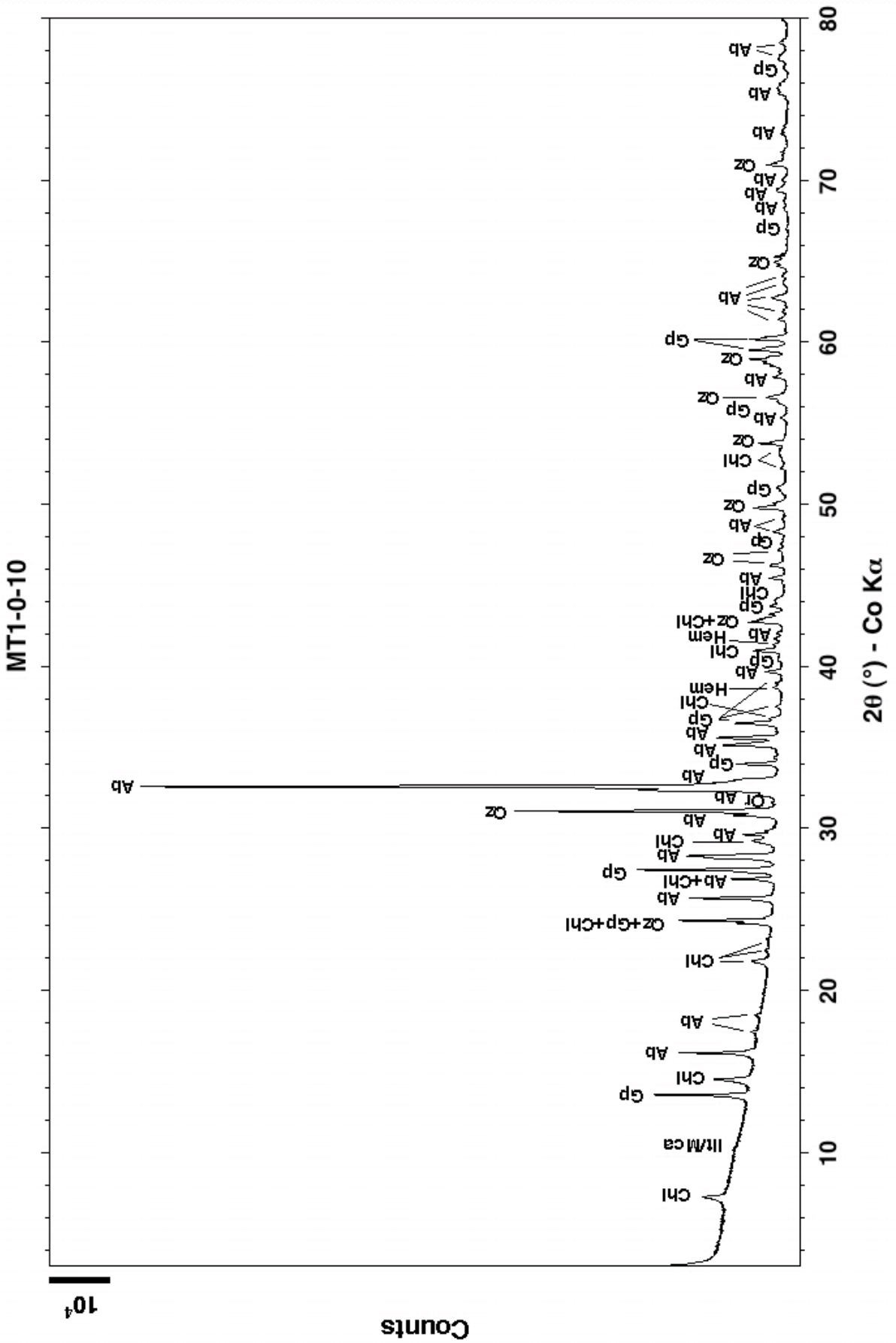
Ill/Mca : illite/mica

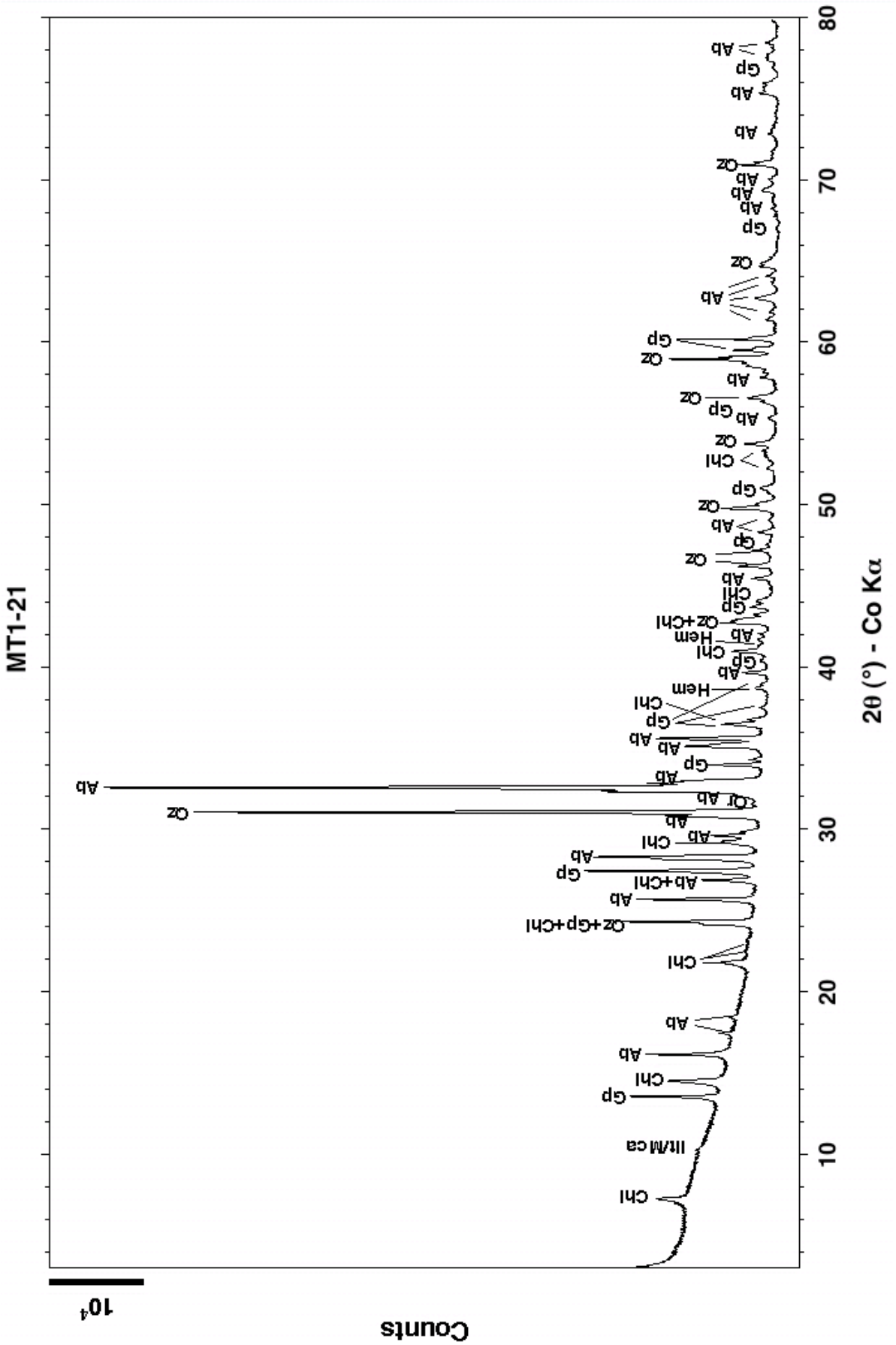
Jrs : jarosite

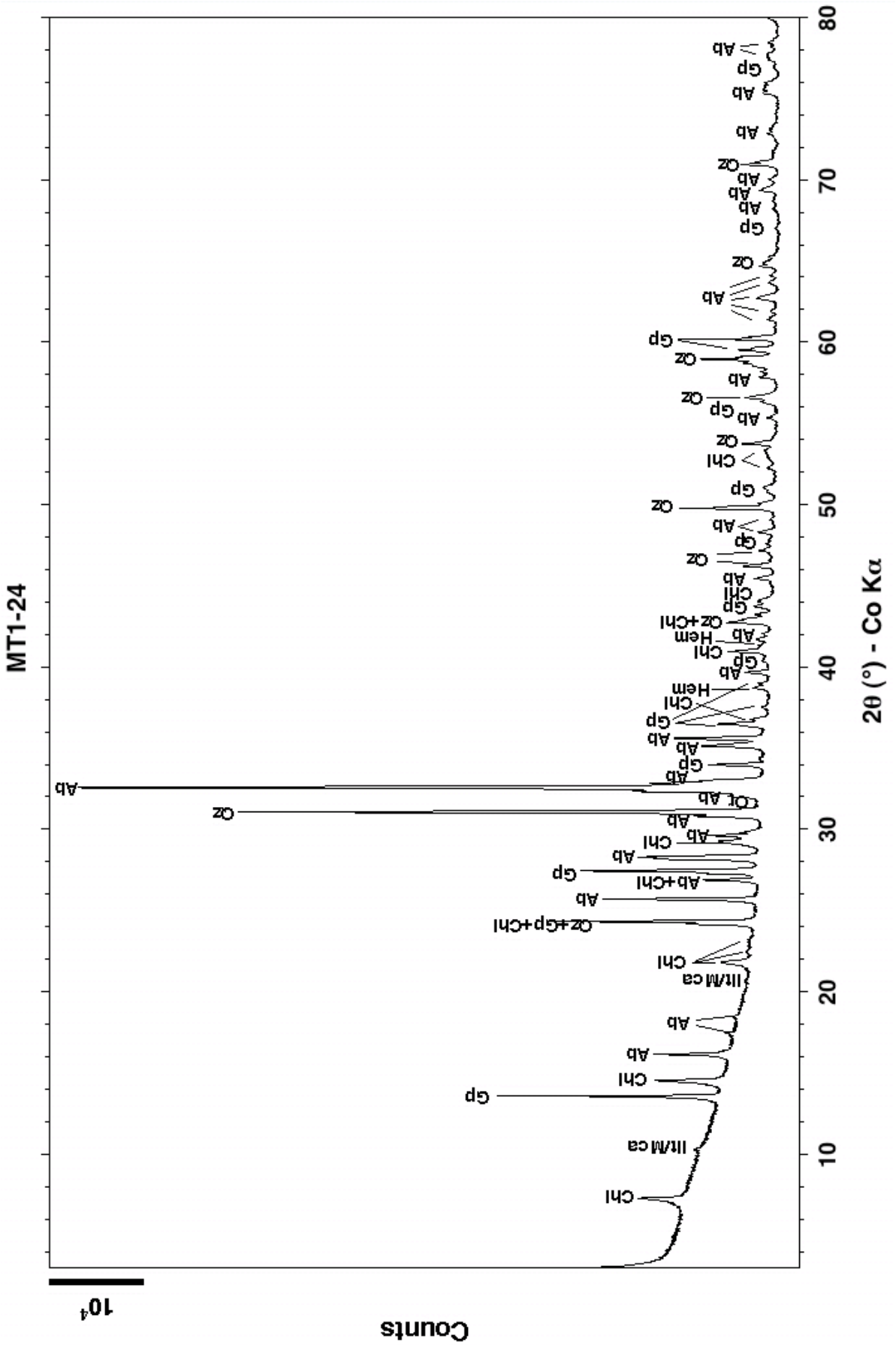
Or : orthoclase

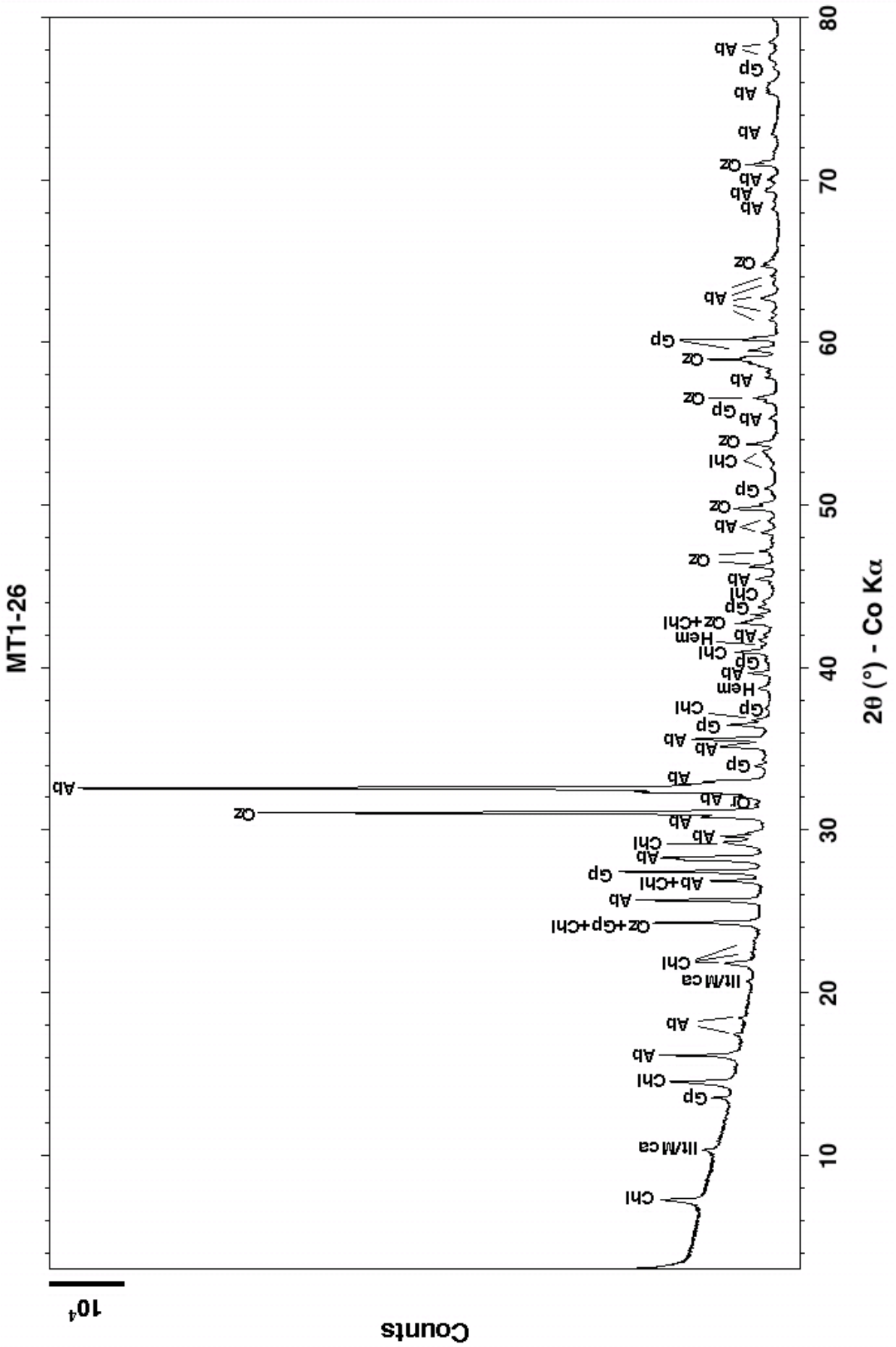
Qz : quartz

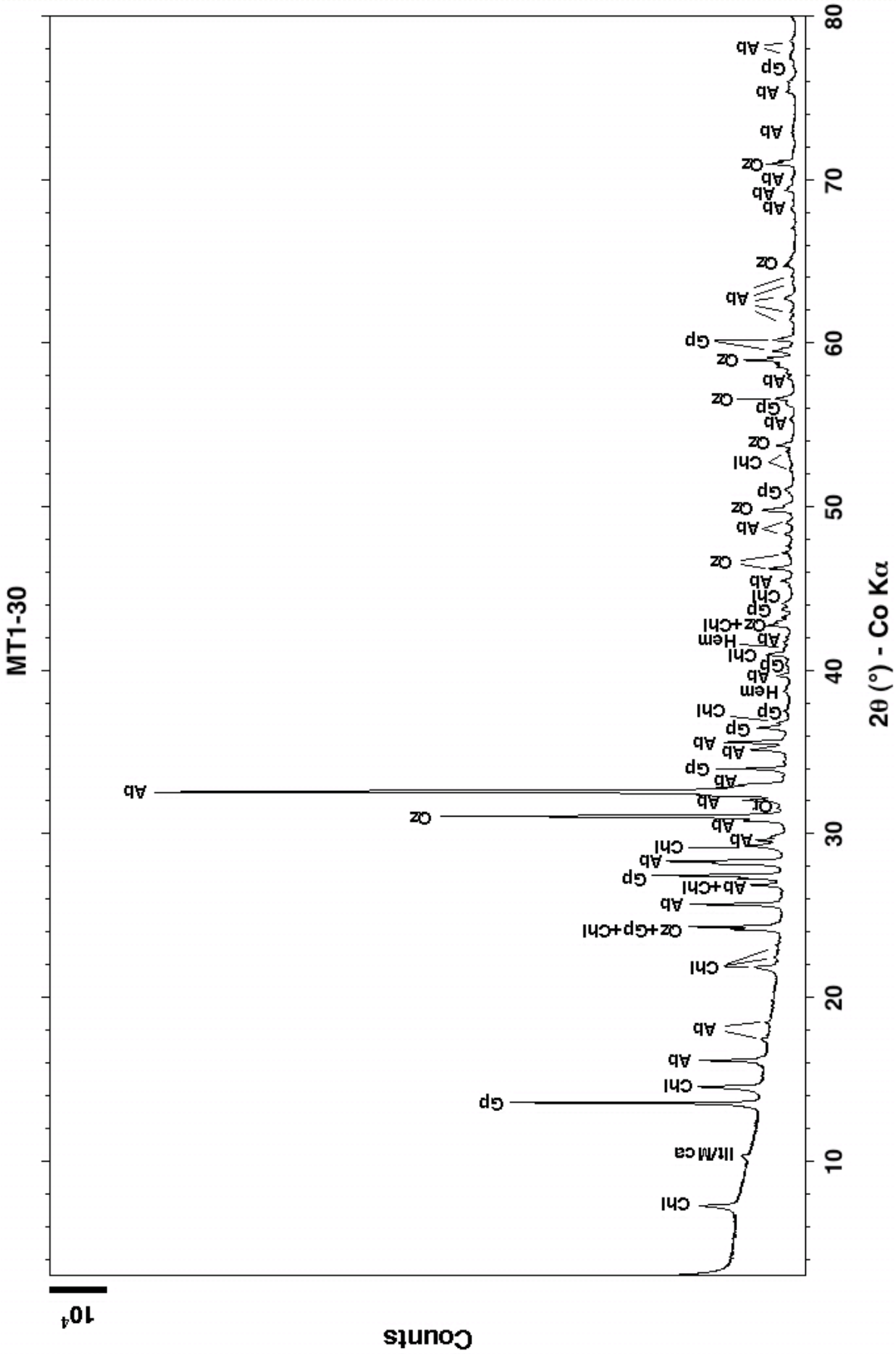
S : soufre

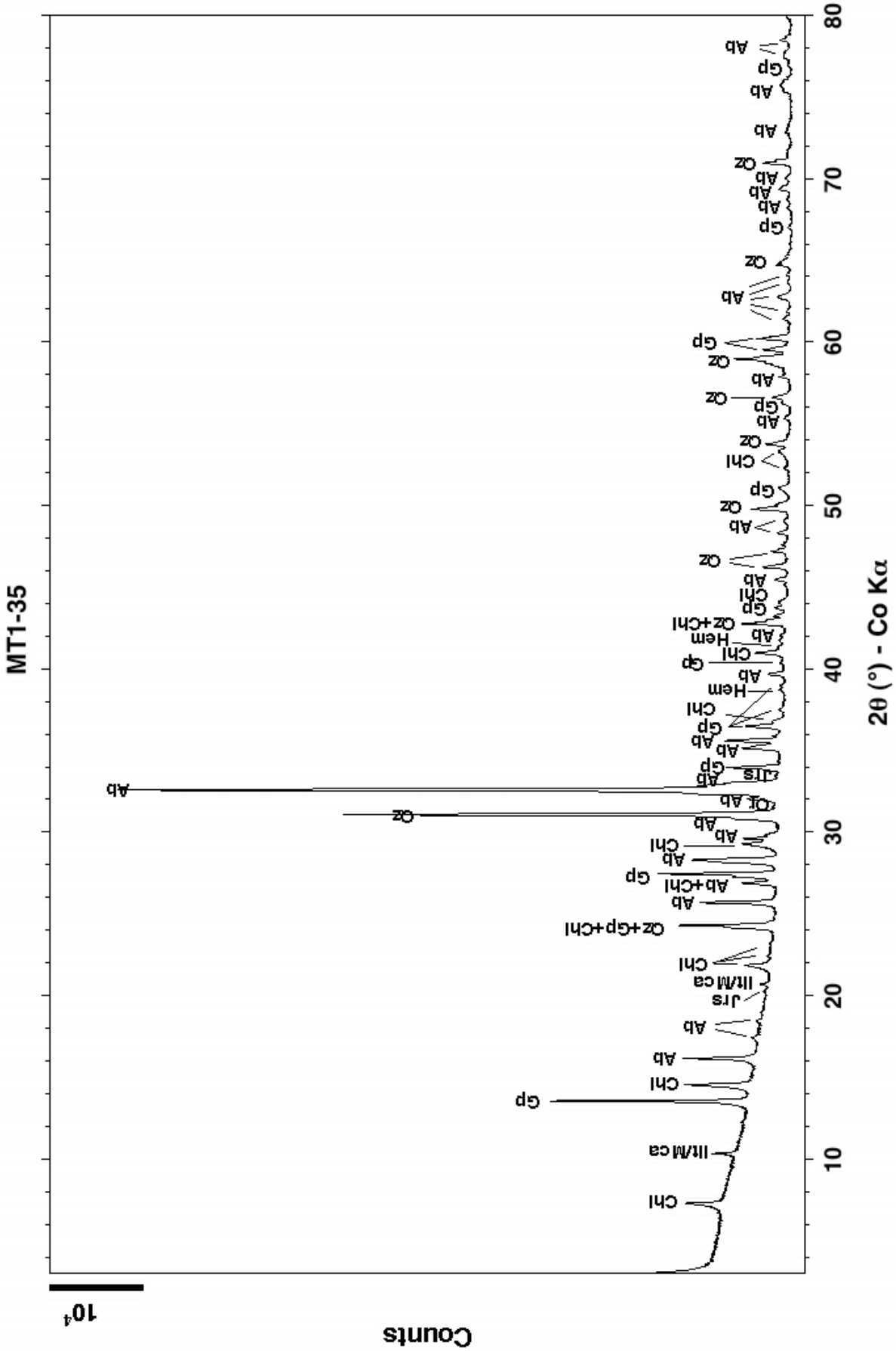

MT1-0-10
Counts
10⁴
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilt/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Chl
Oz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Oz
Ab
Or Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Oz+Chl
Gp
Chl
Ab
Oz
Gp
Ab
Oz
Gp
Chl
Oz
Ab
Gp
Oz
Oz
Gp
Ab
Ab
Ab
Oz
Ab
Gp
Ab

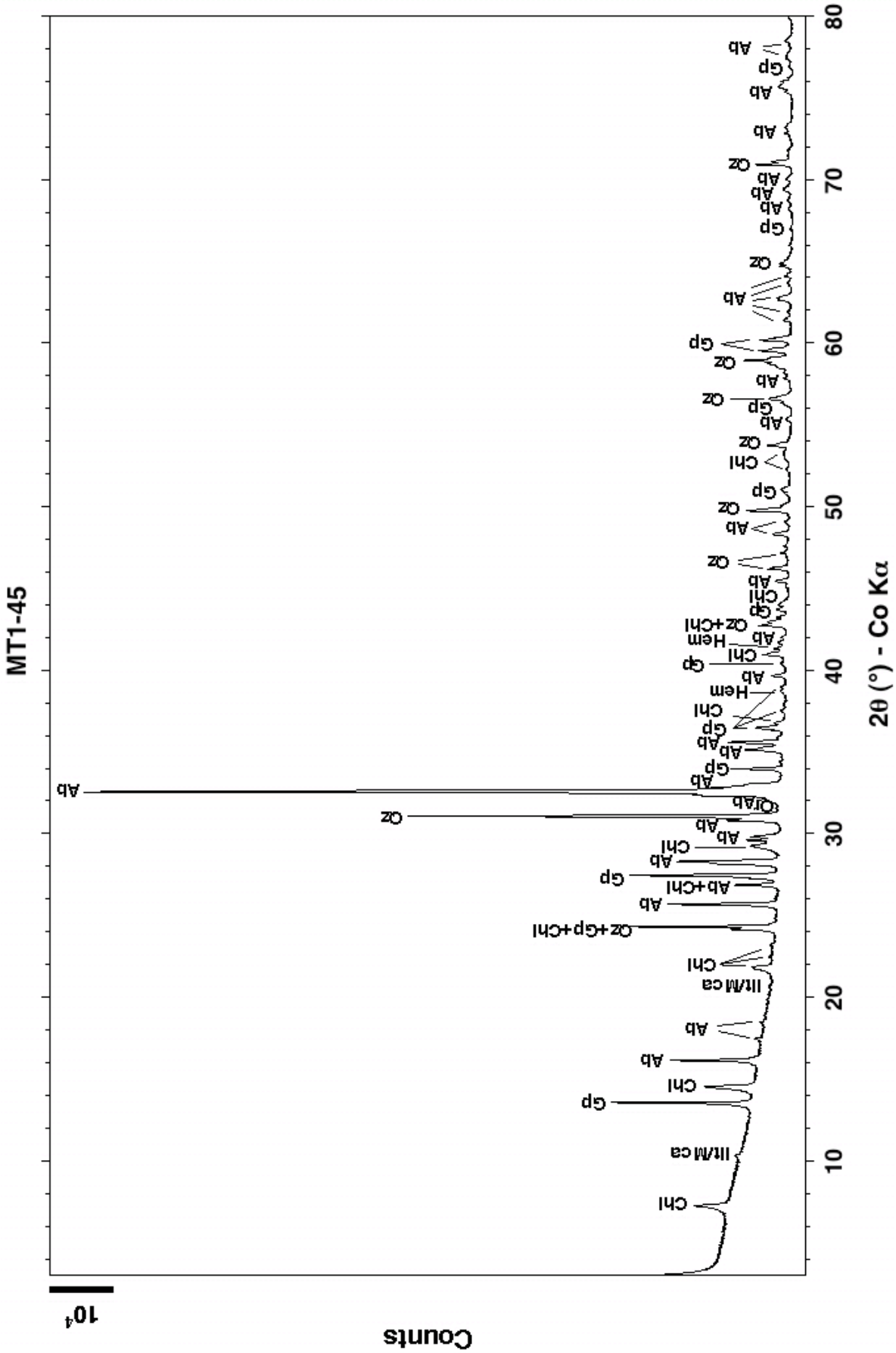

MT1-21
Counts
10⁴
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilt/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Ab
Chl
Oz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Ab
Oz
Oz Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Ab
Hem
Oz+Chl
Gp
Chl
Ab
Gp
Oz
Ab
Gp
Chl
Oz
Ab
Gp
Oz
Oz
Gp
Ab
Ab
Ab
Oz
Ab
Gp
Ab
Ab
Oz
Ab

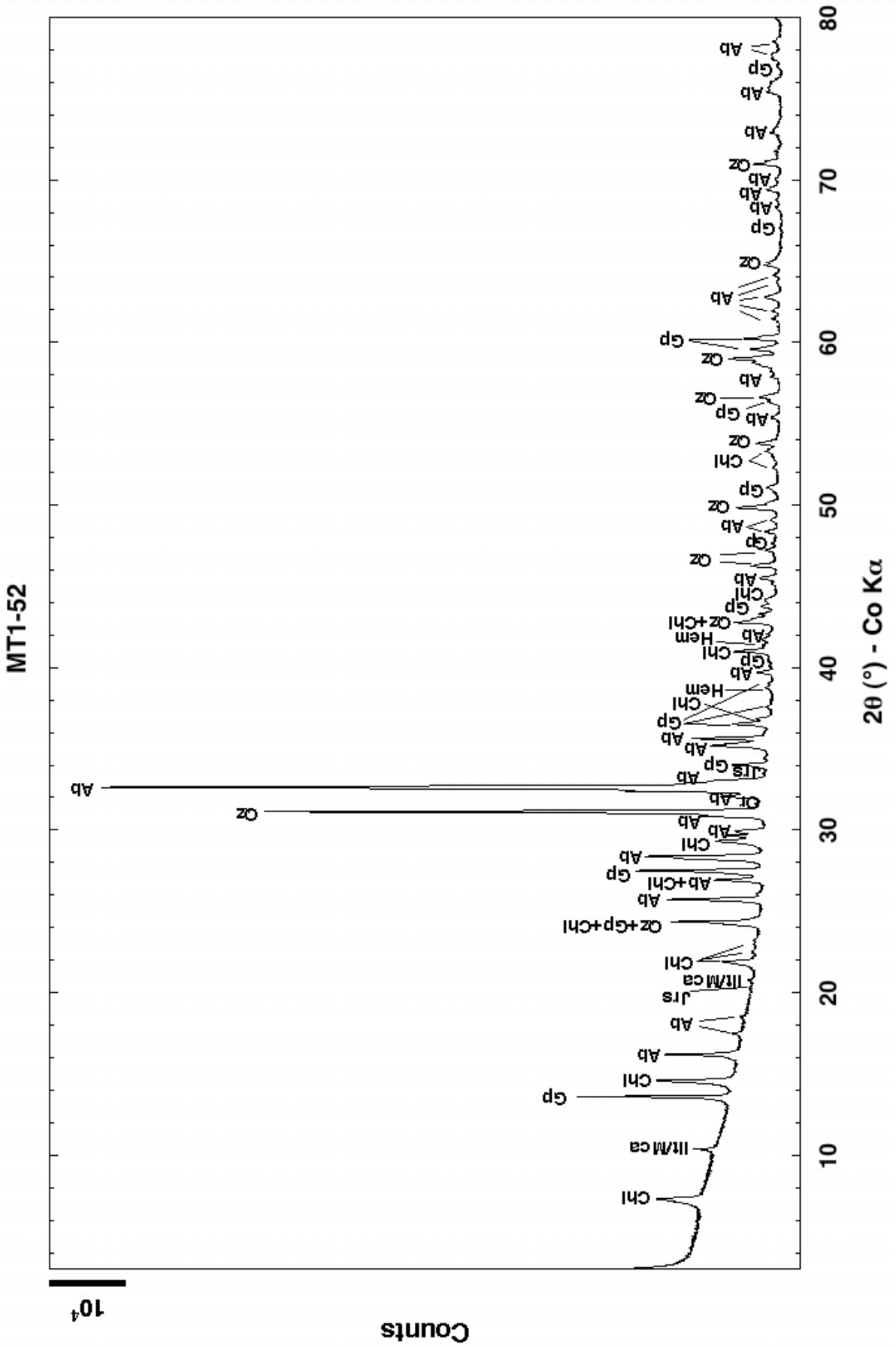

MT1-24
Counts
10⁴
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Ilr/Mca
Ab
Chl
Oz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Ab
Oz
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Ab
Hem
Oz+Chl
Gp
Chl
Ab
Oz
Gp
Ab
Oz
Gp
Chl
Oz
Ab
Gp
Oz
Ab
Oz
Gp
Ab
Ab
Oz
Gp
Ab
Ab
Ab

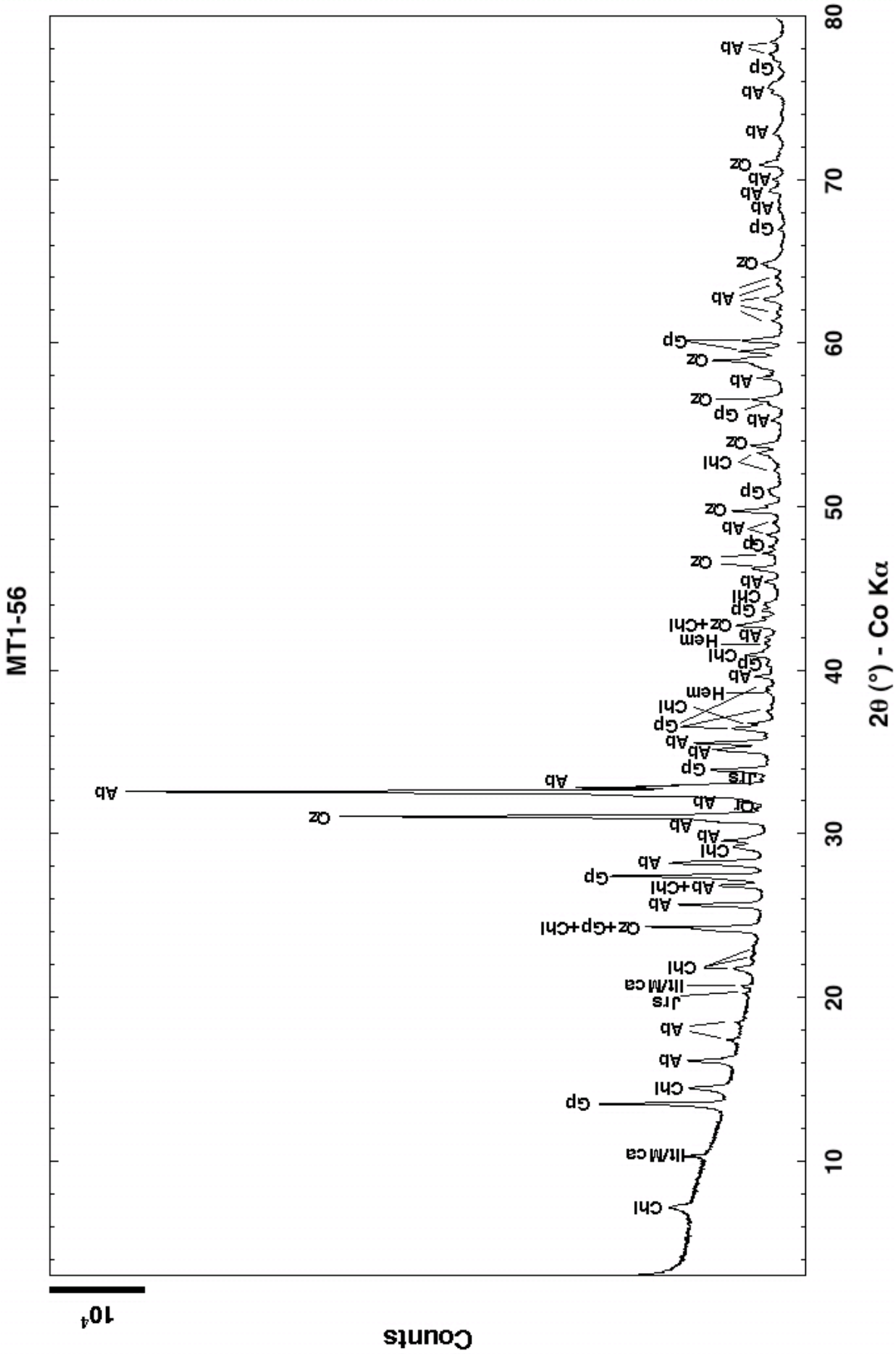

MT1-26
Counts
10⁴
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mica
Gp
Chl
Ab
Ab
Ilr/Mica
Chl
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Ab
Qz
Qr Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Gp
Hem
Ab
Gp
Chl
Ab
Hem
Qz+Chl
Gp
Chl
Ab
Qz
Ab
Qz
Gp
Chl
Qz
Ab
Gp
Qz
Qz
Ab
Qz
Gp
Ab
Ab
Ab
Qz
Ab
Ab
Gp
Ab

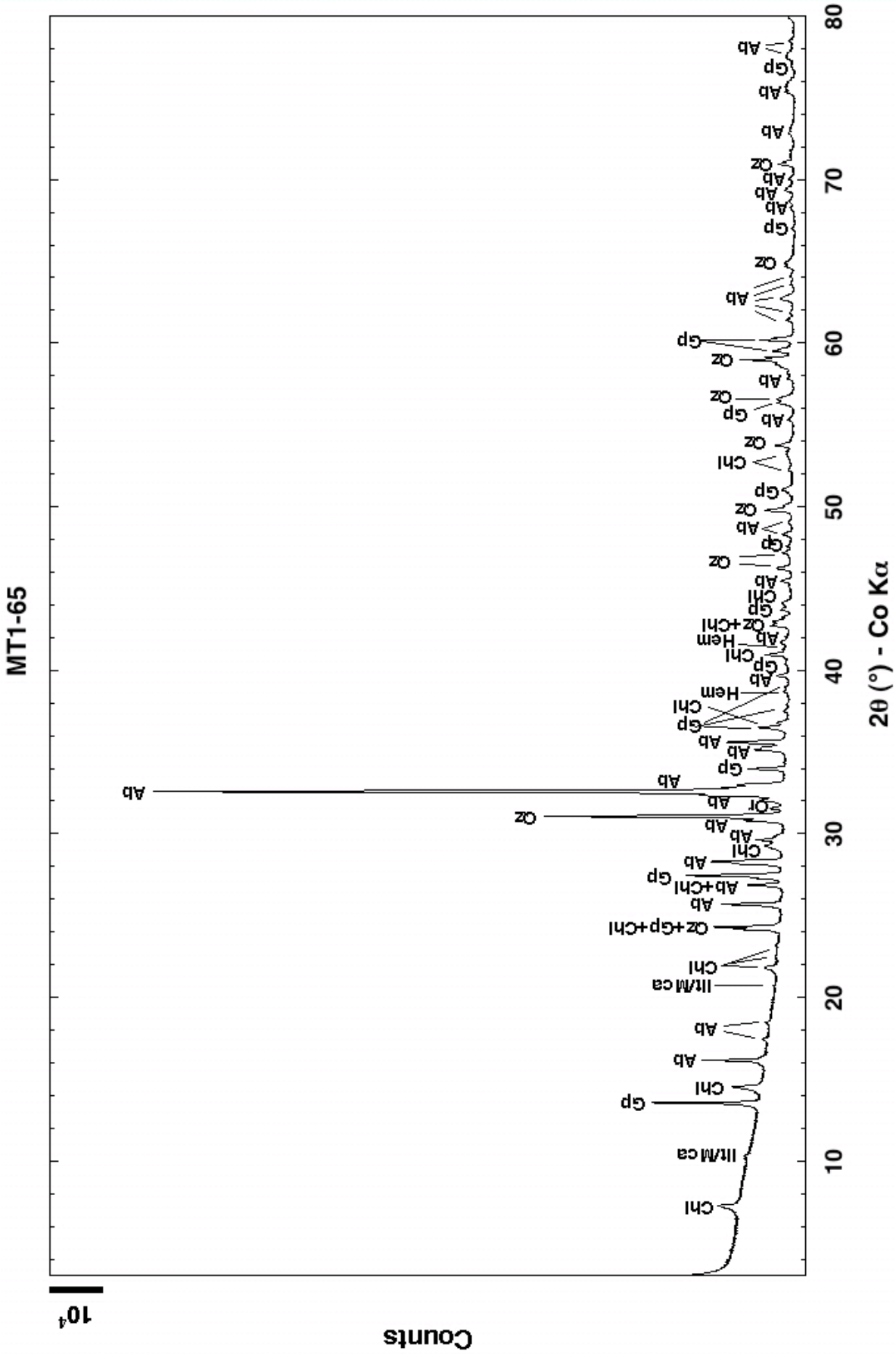

MT1-30
Counts
10^4
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Chl
Ab
Oz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Oz
Ab
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Gp
Hem
Ab
Gp
Chl
Ab
Hem
Oz+Chl
Gp
Chl
Ab
Oz
Ab
Gp
Chl
Oz
Ab
Gp
Ab
Oz
Ab
Ab
Ab
Oz
Ab
Ab
Oz
Gp
Ab

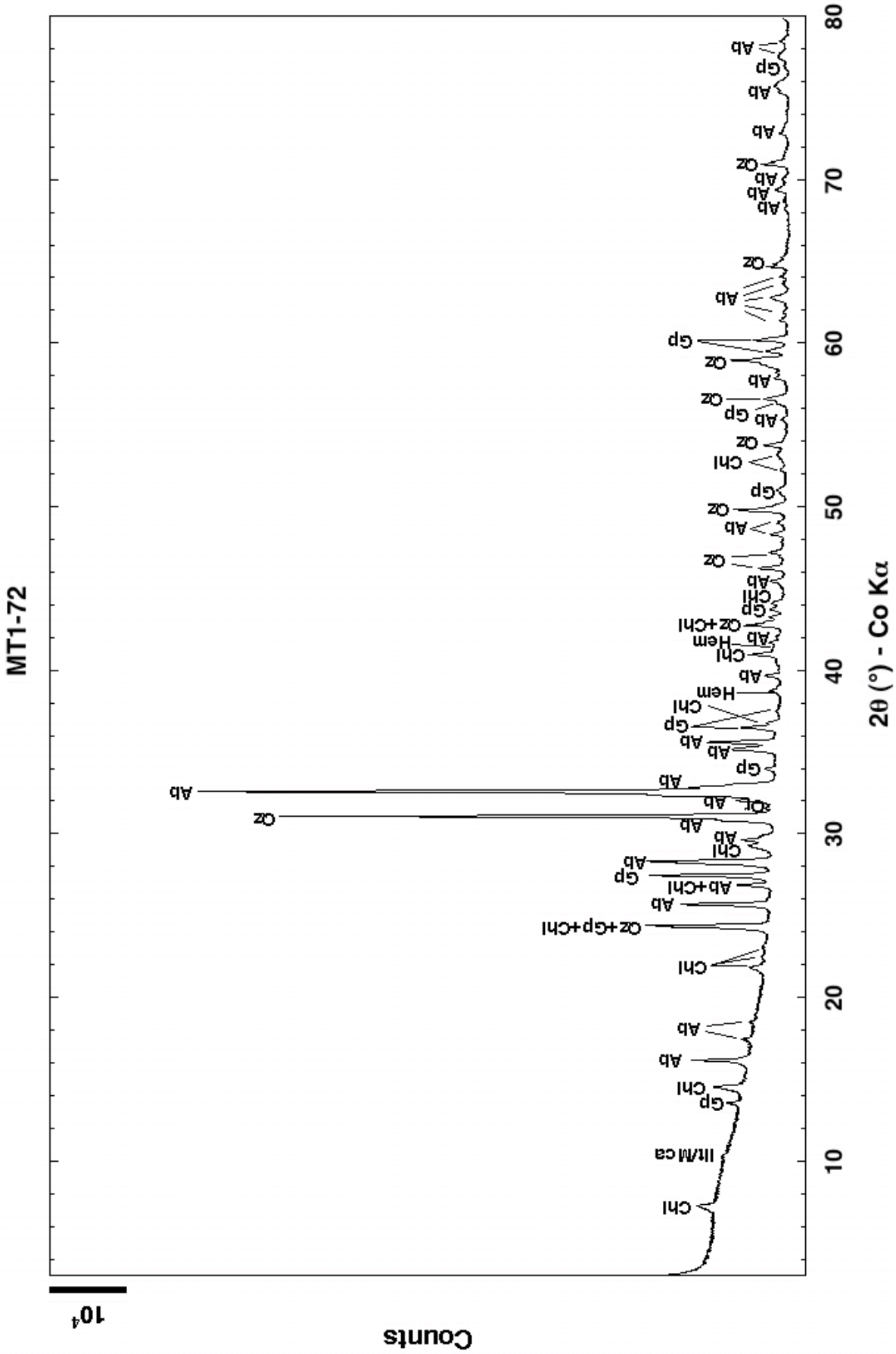

MT1-35
Counts
10^4
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mica
Ab
Gp
Chl
Ab
Ab
Jrs
Ilr/Mica
Chl
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Qz
Qz Ab
Jrs
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Qz+Chl
Gp
Chl
Ab
Qz
Ab
Qz
Gp
Chl
Qz
Ab
Qz
Gp
Ab
Ab
Qz
Gp
Ab
Qz
Ab
Ab
Gp
Ab

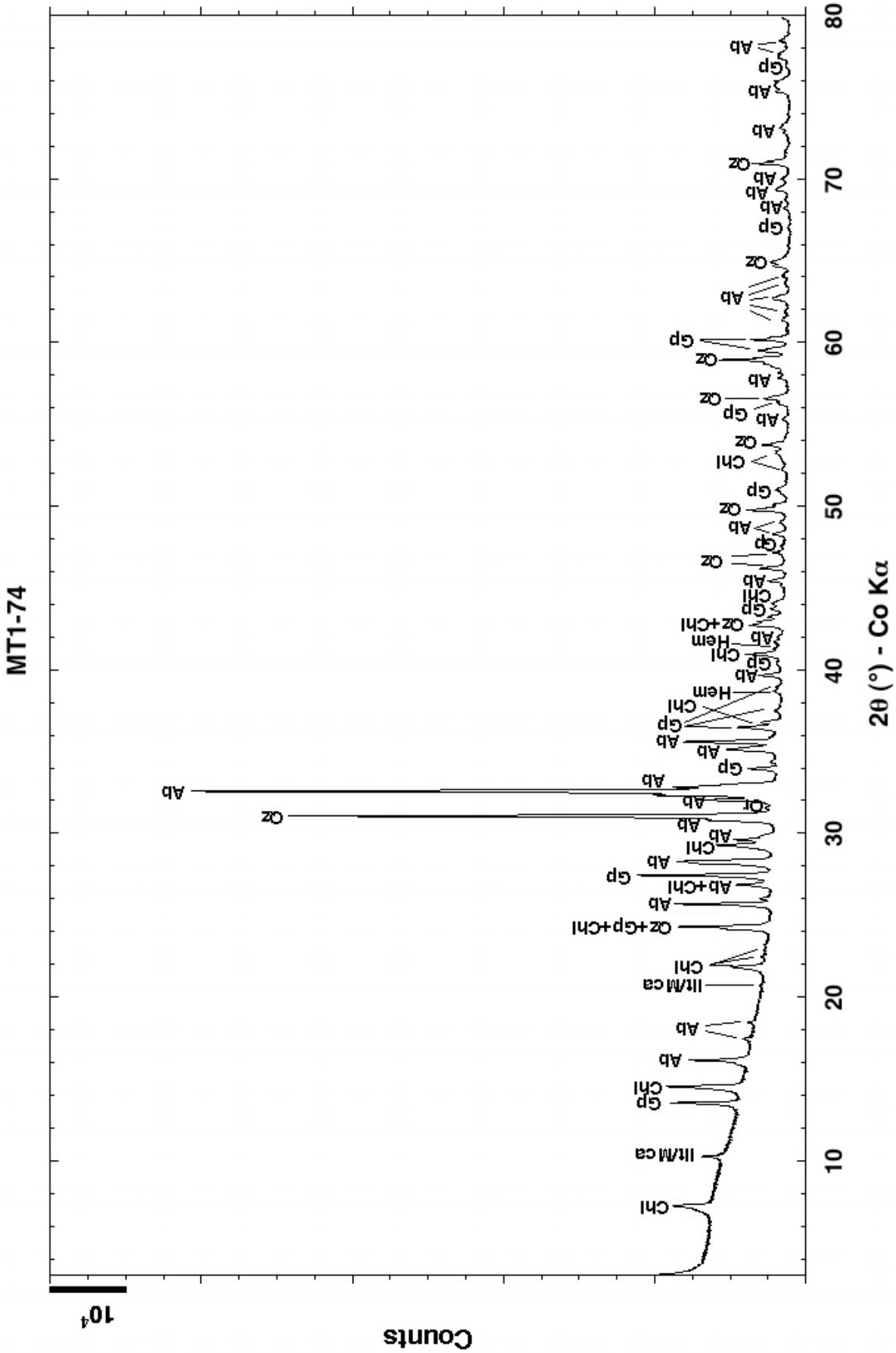

MT1-45
Counts
10⁴
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Ab
Ilr/Mca
Chl
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Ab
Qz
Qr/Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Qz+Chl
Gp
Chl
Ab
Qz
Ab
Gp
Chl
Qz
Ab
Qz
Gp
Ab
Ab
Qz
Gp
Ab
Ab
Qz
Ab
Gp
Ab

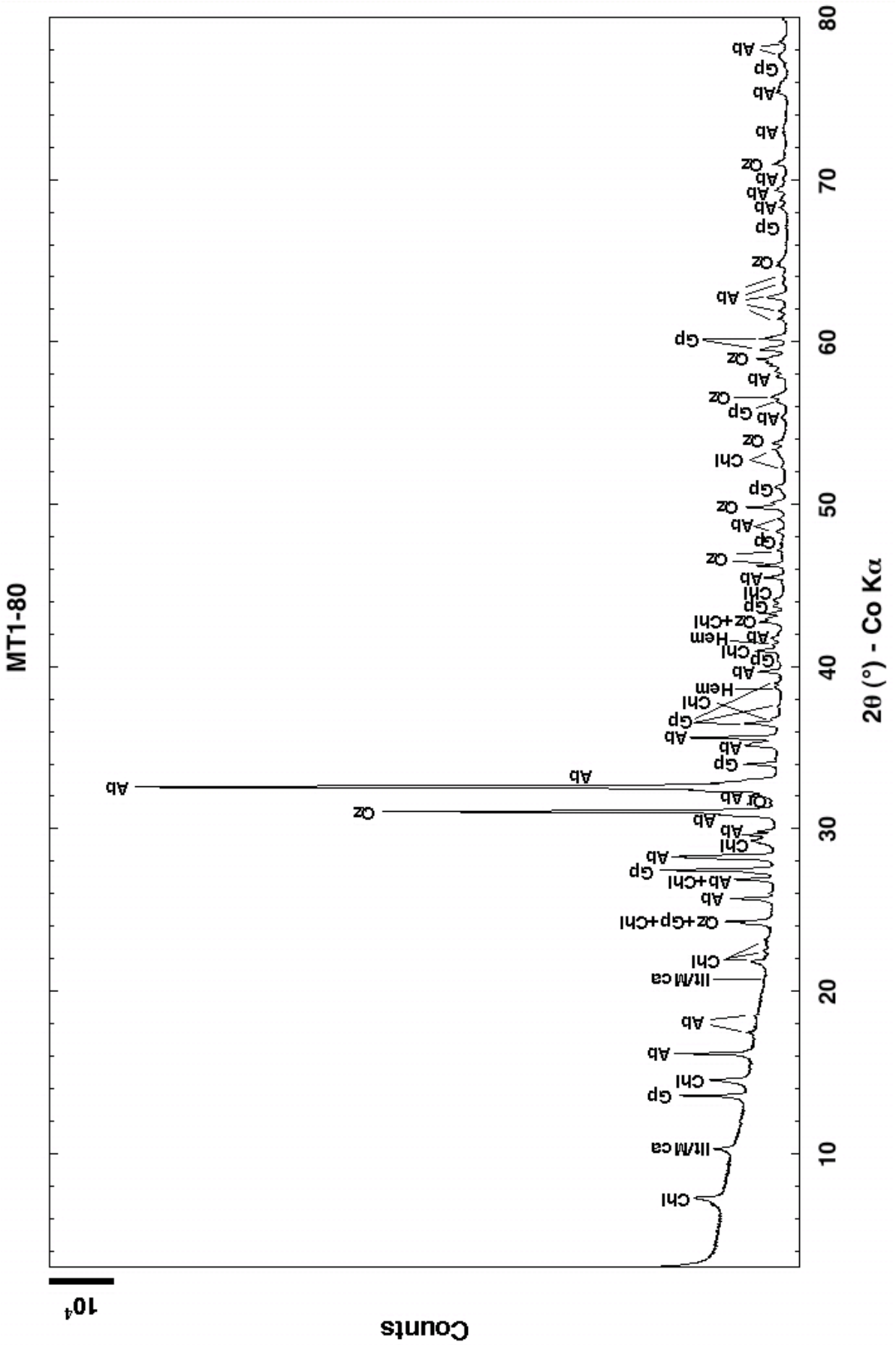

MT1-52
Counts
10¹
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Jrs
Ilr/Mca
Chl
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Ab
Qz
Ab
Ab
Jrs
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Ab
Hem
Qz+Chl
Gp
Chl
Ab
Qz
Gp
Ab
Gp
Chl
Qz
Ab
Gp
Qz
Ab
Qz
Gp
Qz
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Qz
Ab
Gp
Ab

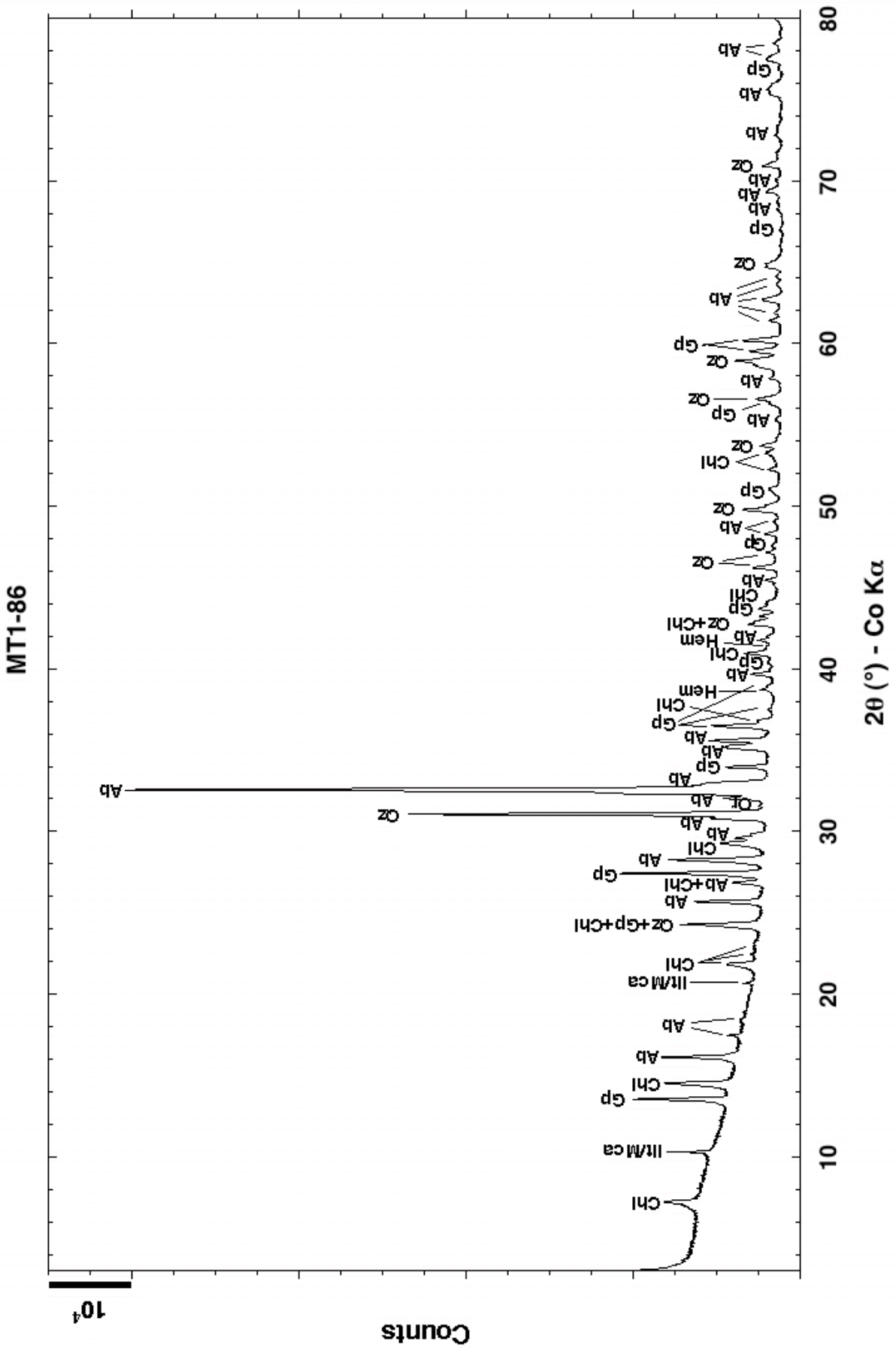

MT1-56
Counts
10⁴
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Hlt/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Jrs
Hlt/Mca
Chl
Oz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Ab
Oz
Ab
Ab
Jrs
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Ab
Hem
Ab
Oz+Chl
Gp
Chl
Ab
Oz
Gp
Ab
Oz
Chl
Oz
Ab
Gp
Oz
Oz
Gp
Ab
Ab
Ab
Oz
Ab
Gp
Ab

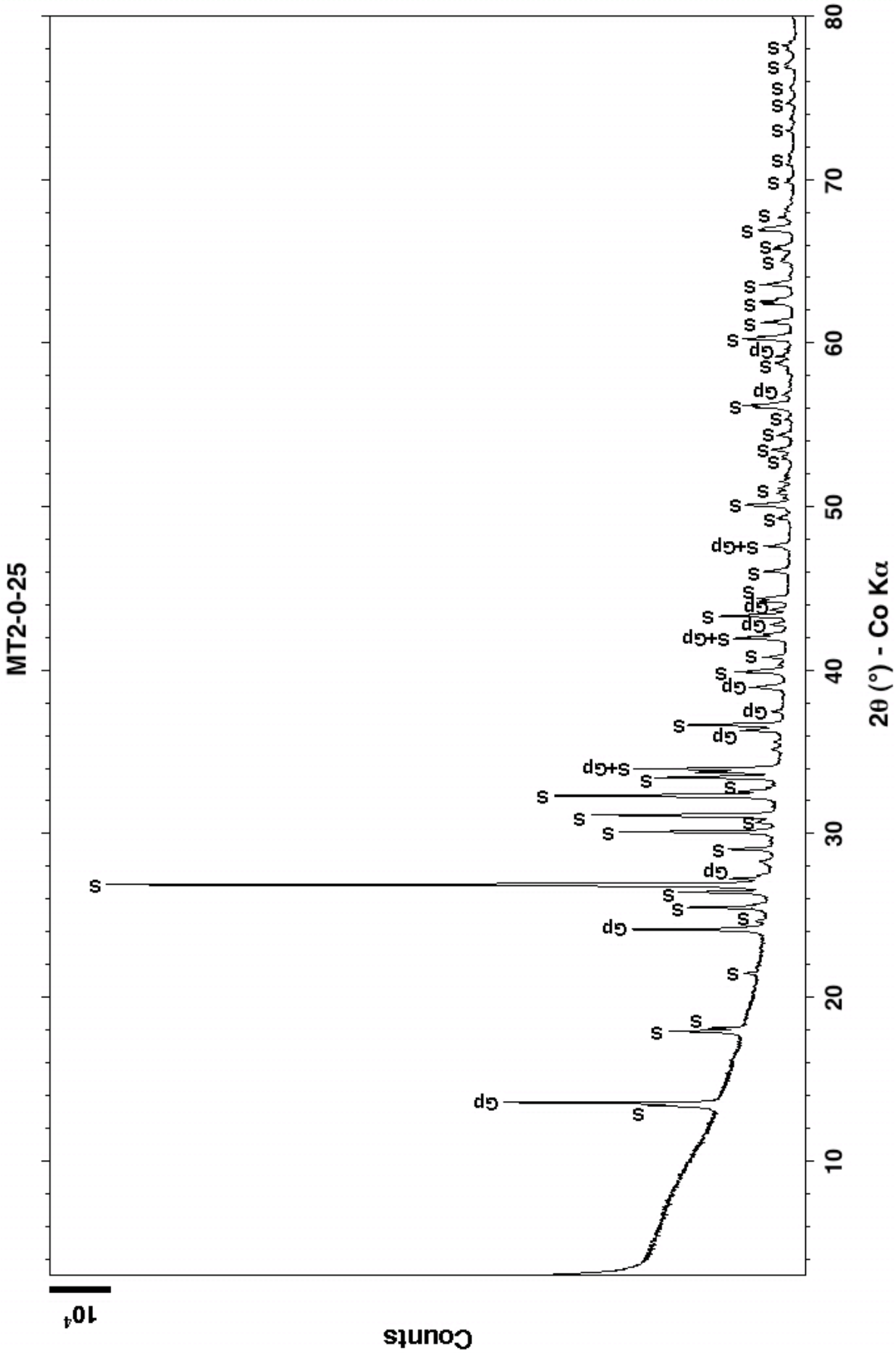

MT1-65
Counts
10⁴
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Ilr/Mca
Chl
Ab
Oz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Ab
Oz
Or
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Ab
Hem
Oz+Chl
Gp
Chl
Ab
Oz
Gp
Ab
Oz
Gp
Chl
Oz
Ab
Gp
Oz
Oz
Ab
Ab
Ab
Gp
Ab

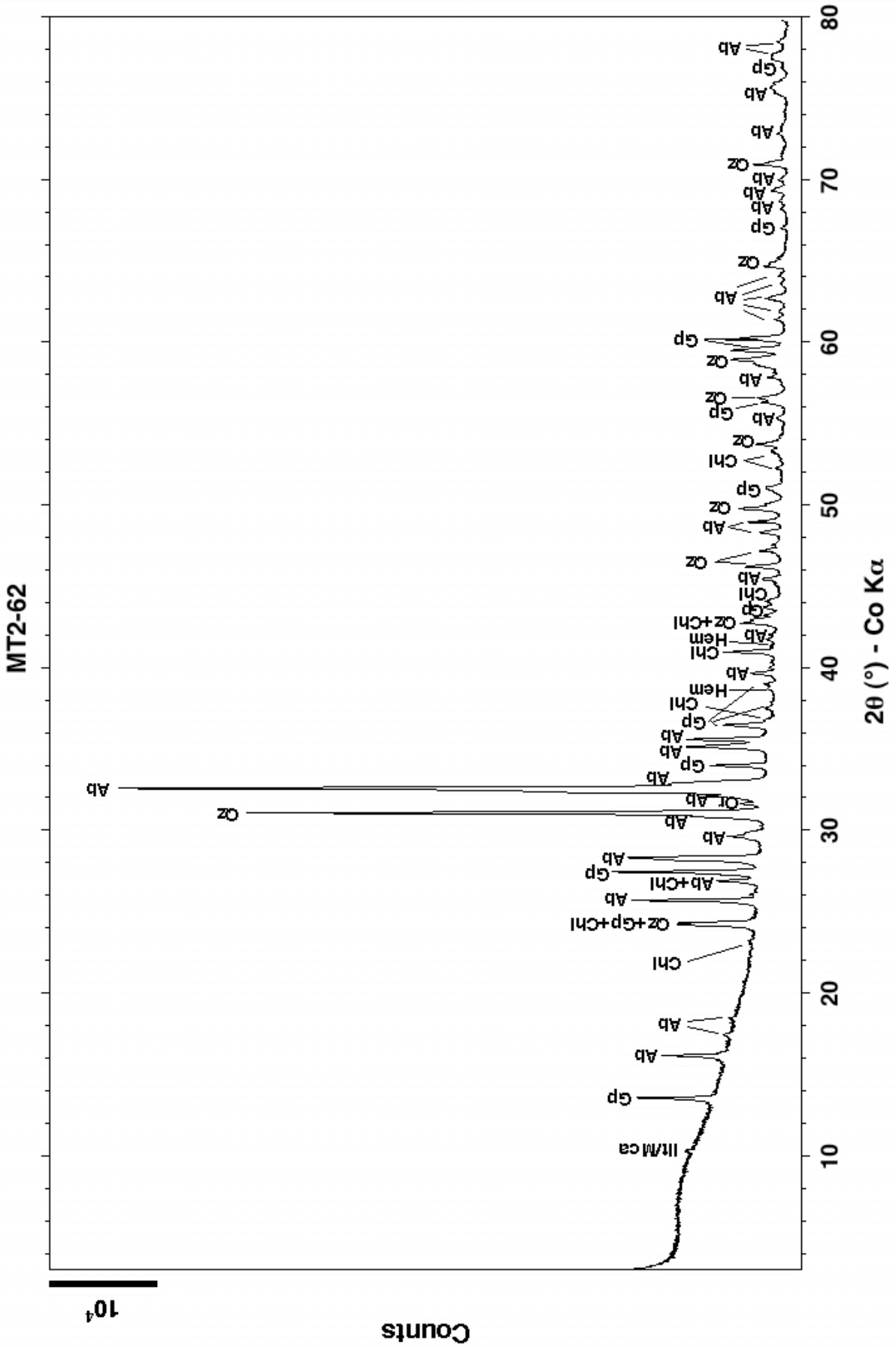

MT1-72
Counts
10^4
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Chl
Oz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Oz
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Chl
Hem
Ab
Oz+Chl
Gp
Chl
Ab
Oz
Ab
Oz
Gp
Chl
Oz
Ab
Gp
Oz
Ab
Oz
Gp
Ab
Ab
Ab
Oz
Ab
Ab
Gp
Ab

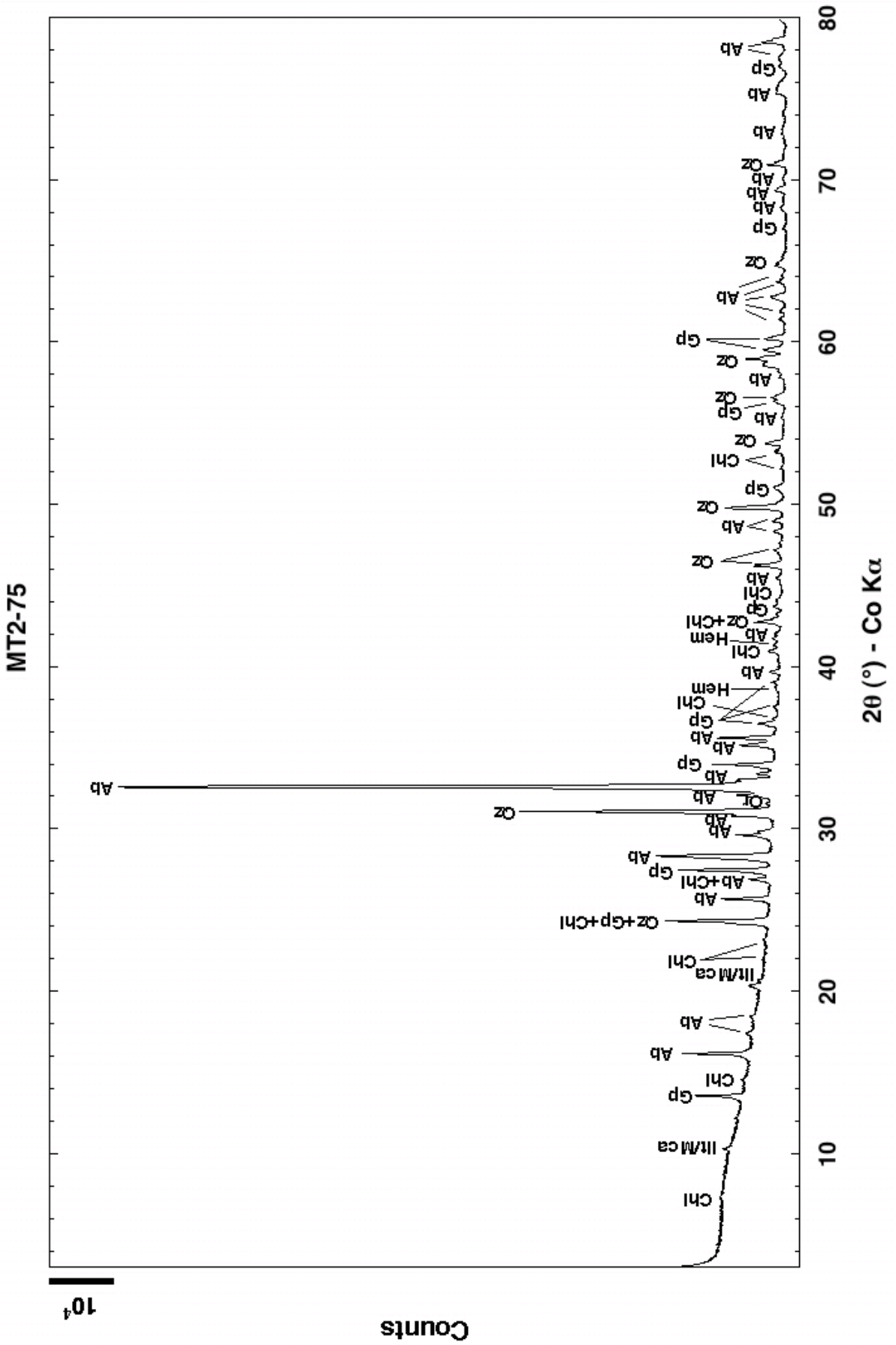

MT1-74
Counts
10^4
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Ilr/Mca
Chl
Oz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Oz
Ab
Or
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Ab
Hem
Oz+Chl
Gp
Chl
Ab
Oz
Gp
Ab
Oz
Chl
Oz
Ab
Gp
Oz
Ab
Oz
Gp
Oz
Ab
Ab
Ab
Oz
Ab
Ab
Gp
Ab

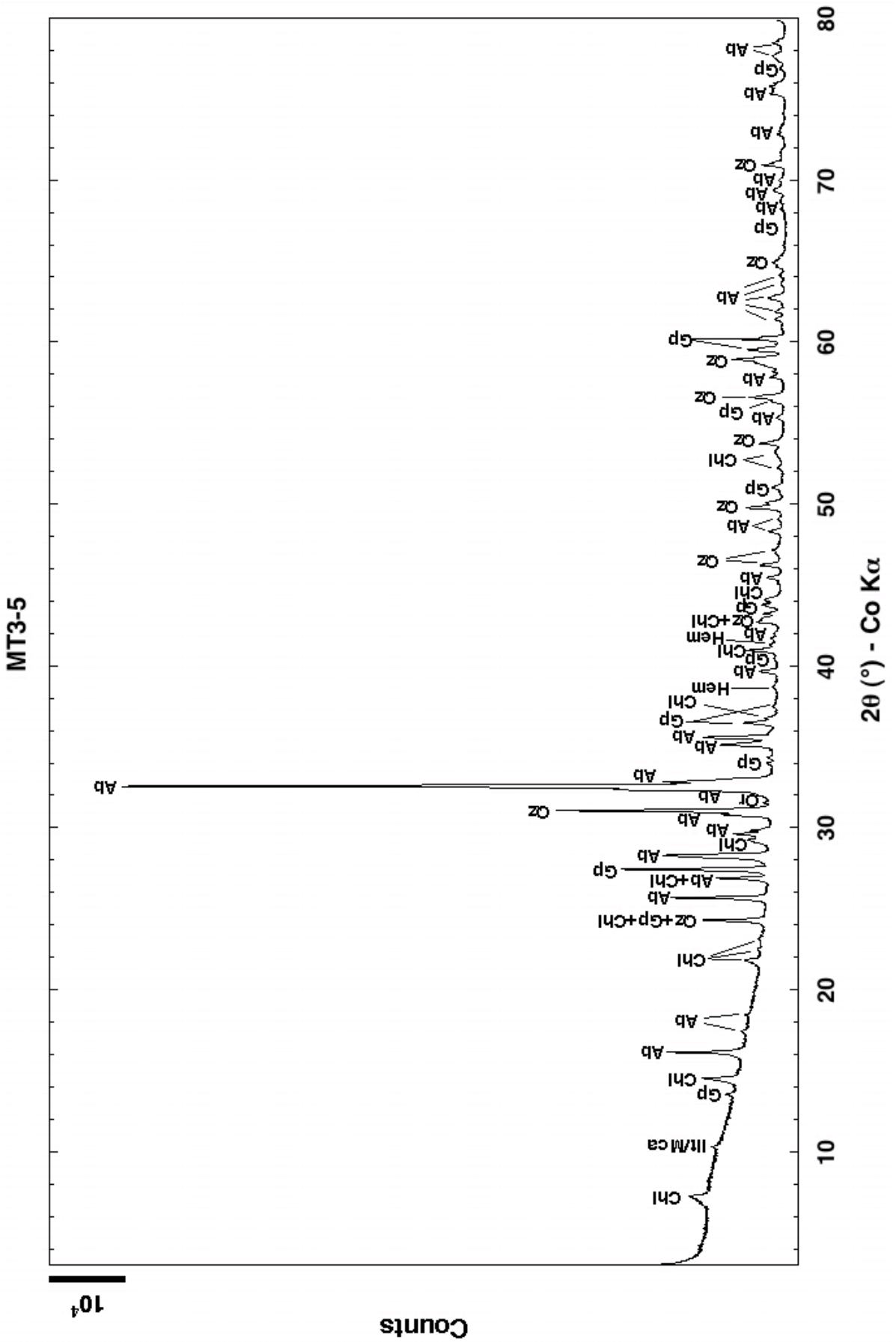

MT1-80
Counts
10^4
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Ilr/Mca
Chl
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Ab
Qz
Qz Ab
Ab
Ab
Gp
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Ab
Hem
Qz+Chl
Gp
Chl
Ab
Qz
Gp
Ab
Qz
Chl
Qz
Ab
Gp
Qz
Ab
Qz
Gp
Ab
Ab
Qz
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Ab

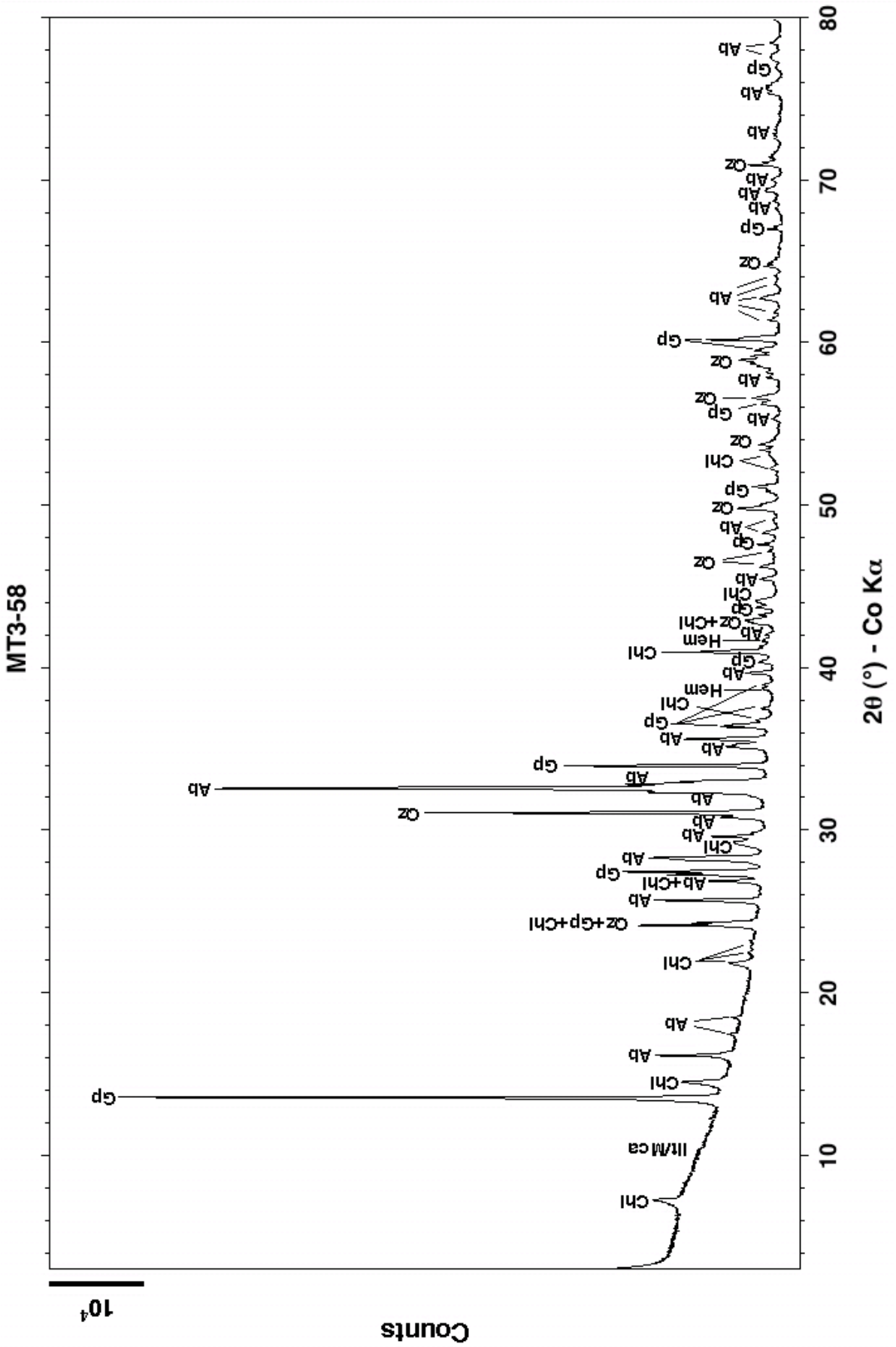

MT1-86
Counts
10^4
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilt/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Ilt/Mca
Chl
Ab
Ab
Gz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Ab
Gz
Ot
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Ab
Hem
Ab
Gp
Chl
Gz+Chl
Gp
Ab
Gz
Gp
Ab
Gz
Gp
Chl
Gz
Ab
Gp
Gz
Ab
Gz
Gp
Gz
Ab
Gz
Gp
Ab
Ab
Ab
Gp
Ab

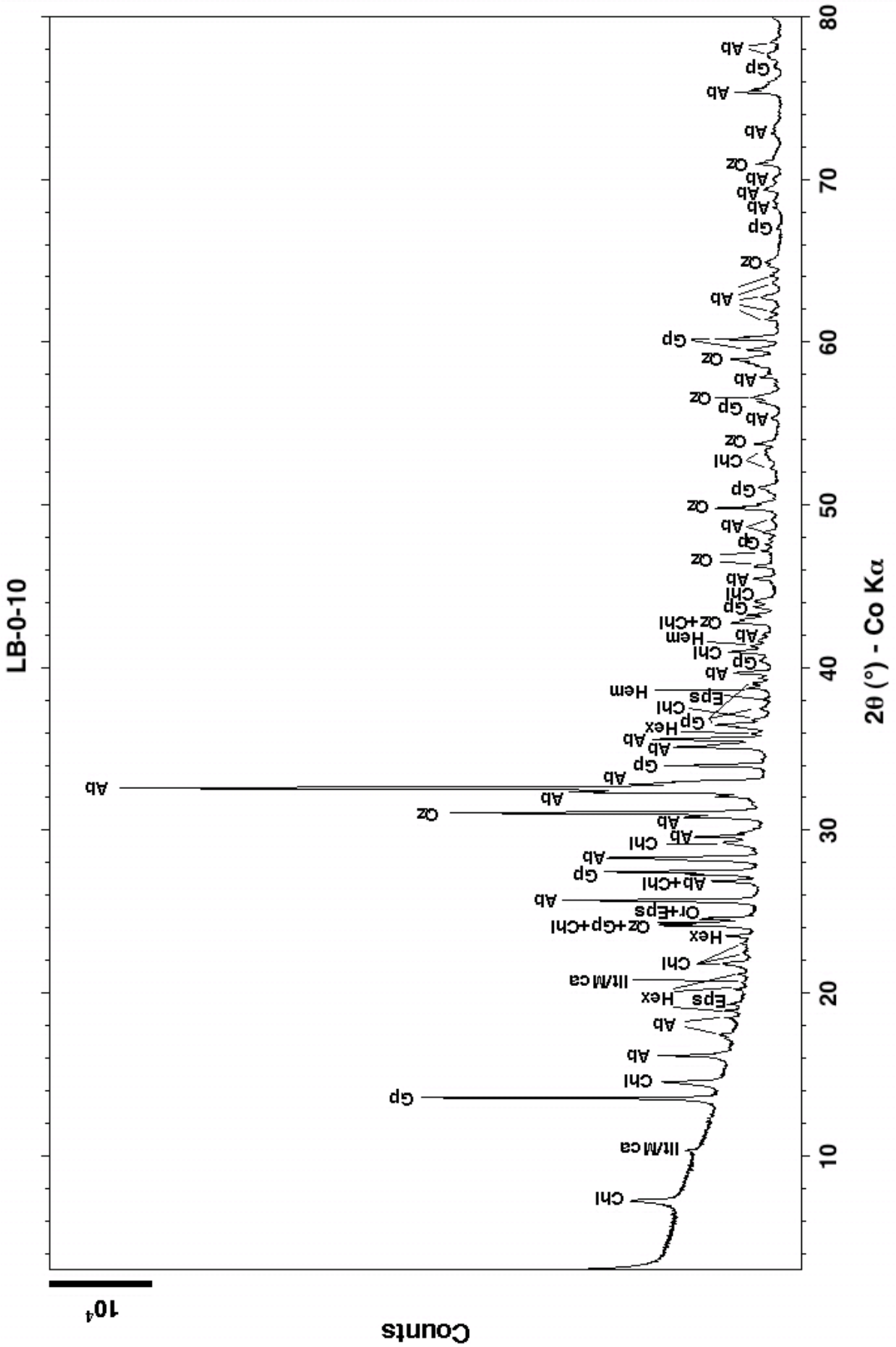

MT2-0-25
Counts
10^4
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
s
gp
s+gp

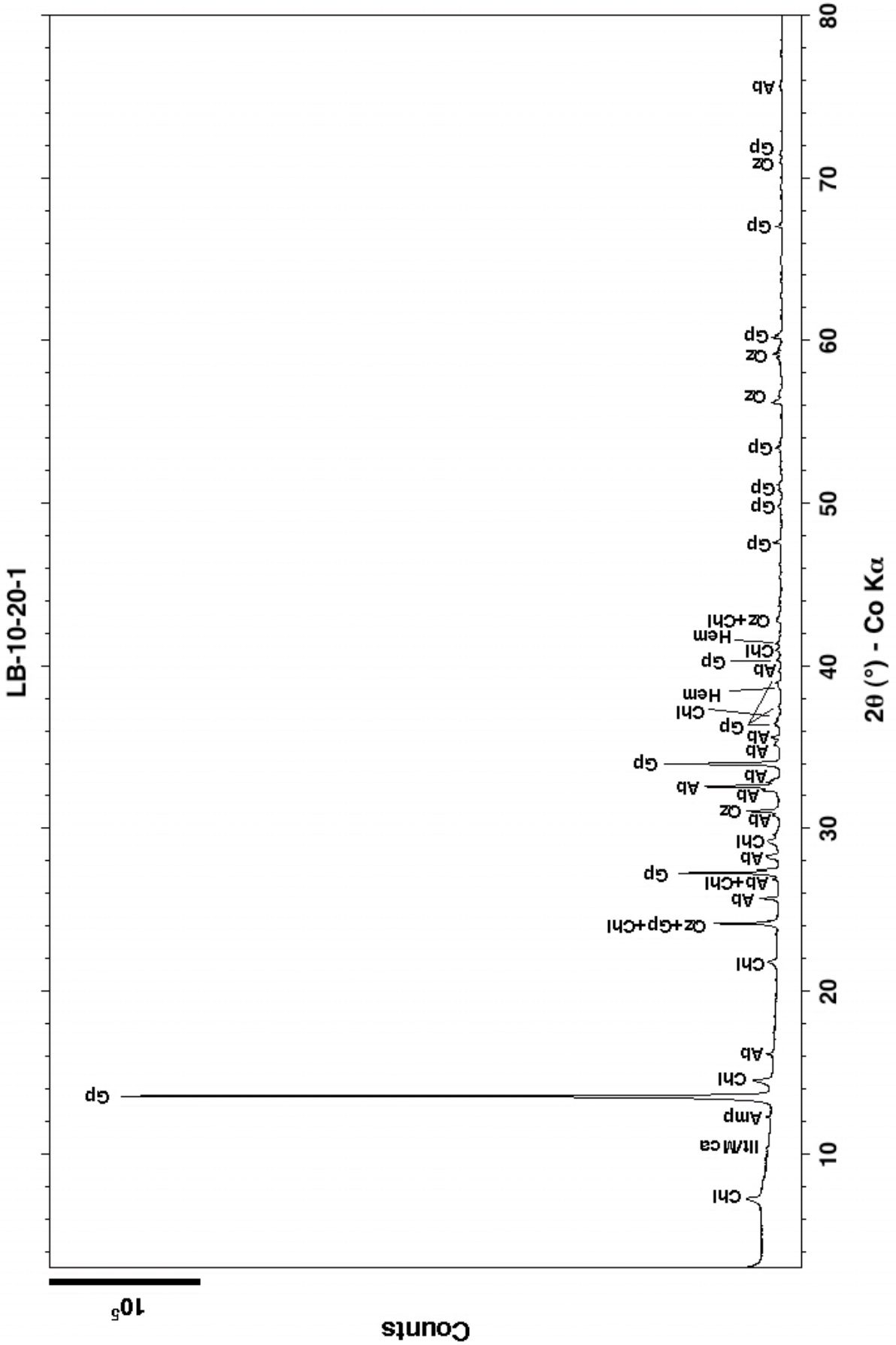

MT2-62
Counts
10⁴
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Ab
Oz
Or
Gp
Chl
Hem
Oz+Chl
Ab+Chl
Oz+Gp+Chl
Ilr/Mca

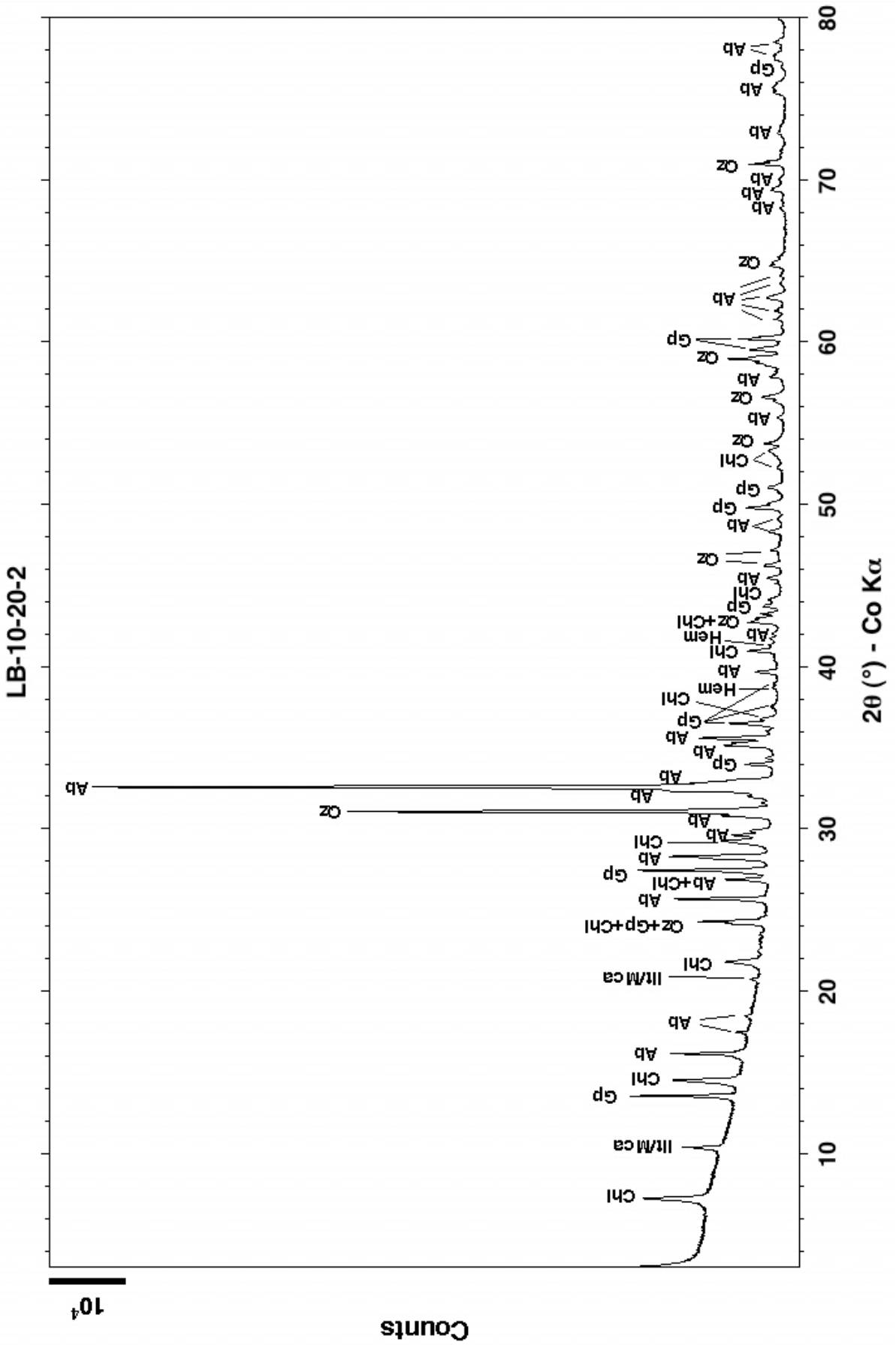

MT2-75
Counts
10⁴
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mica
Gp
Chl
Ab
Ab
Ab
Ilr/Mica
Chl
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Ab
Ab
Qz
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Chl
Hem
Ab
Qz+Chl
Gp
Chl
Ab
Qz
Ab
Gp
Chl
Qz
Ab
Gp
Qz
Ab
Qz
Gp
Qz
Ab
Ab
Ab
Gp
Ab

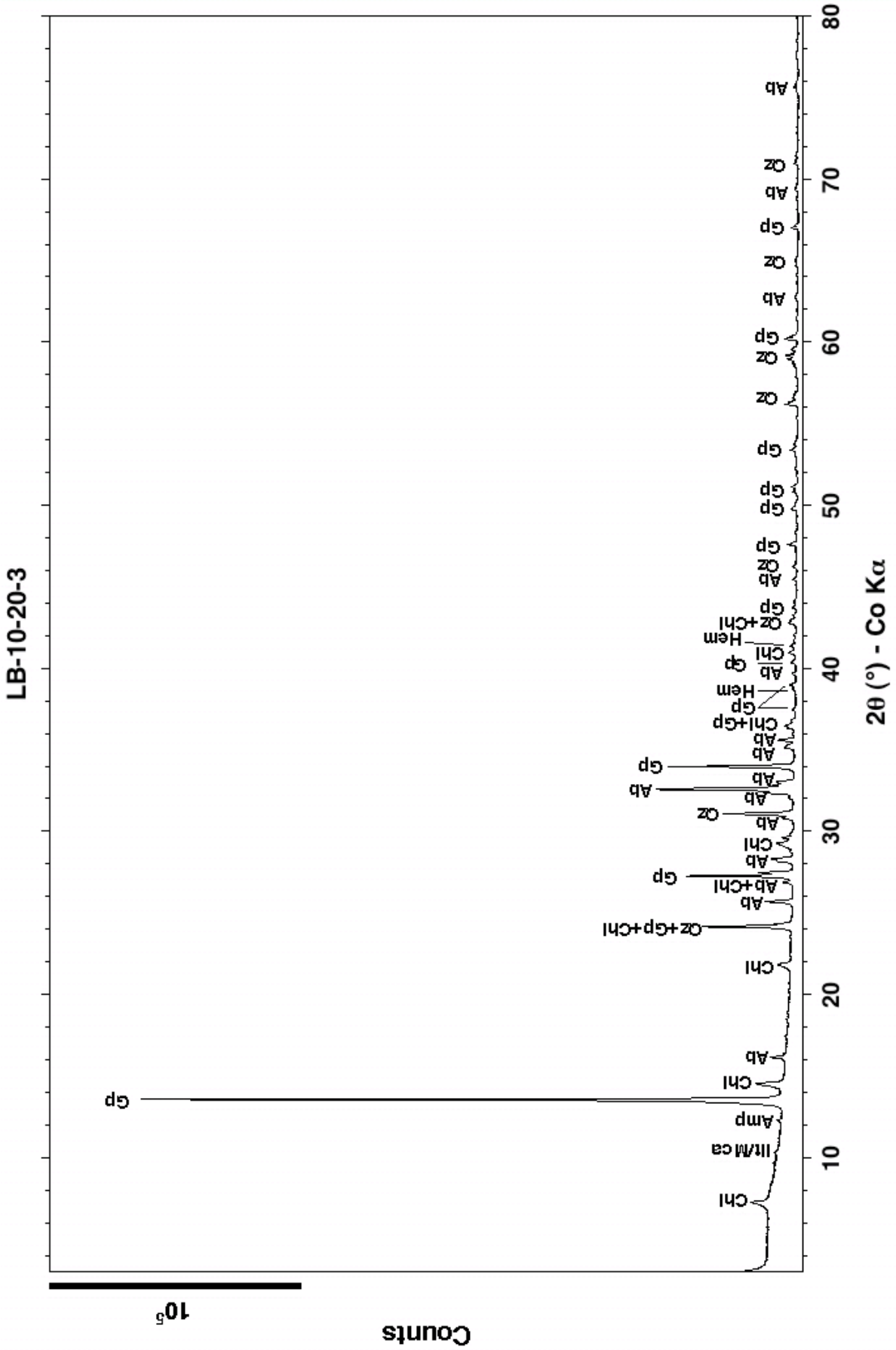

MT3-5
Counts
10⁴
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Chl
Oz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Ab
Oz
Or
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Oz+Chl
Gp
Chl
Ab
Oz
Ab
Gp
Chl
Oz
Ab
Gp
Oz
Ab
Oz
Gp
Ab
Ab
Ab
Oz
Ab
Gp
Ab

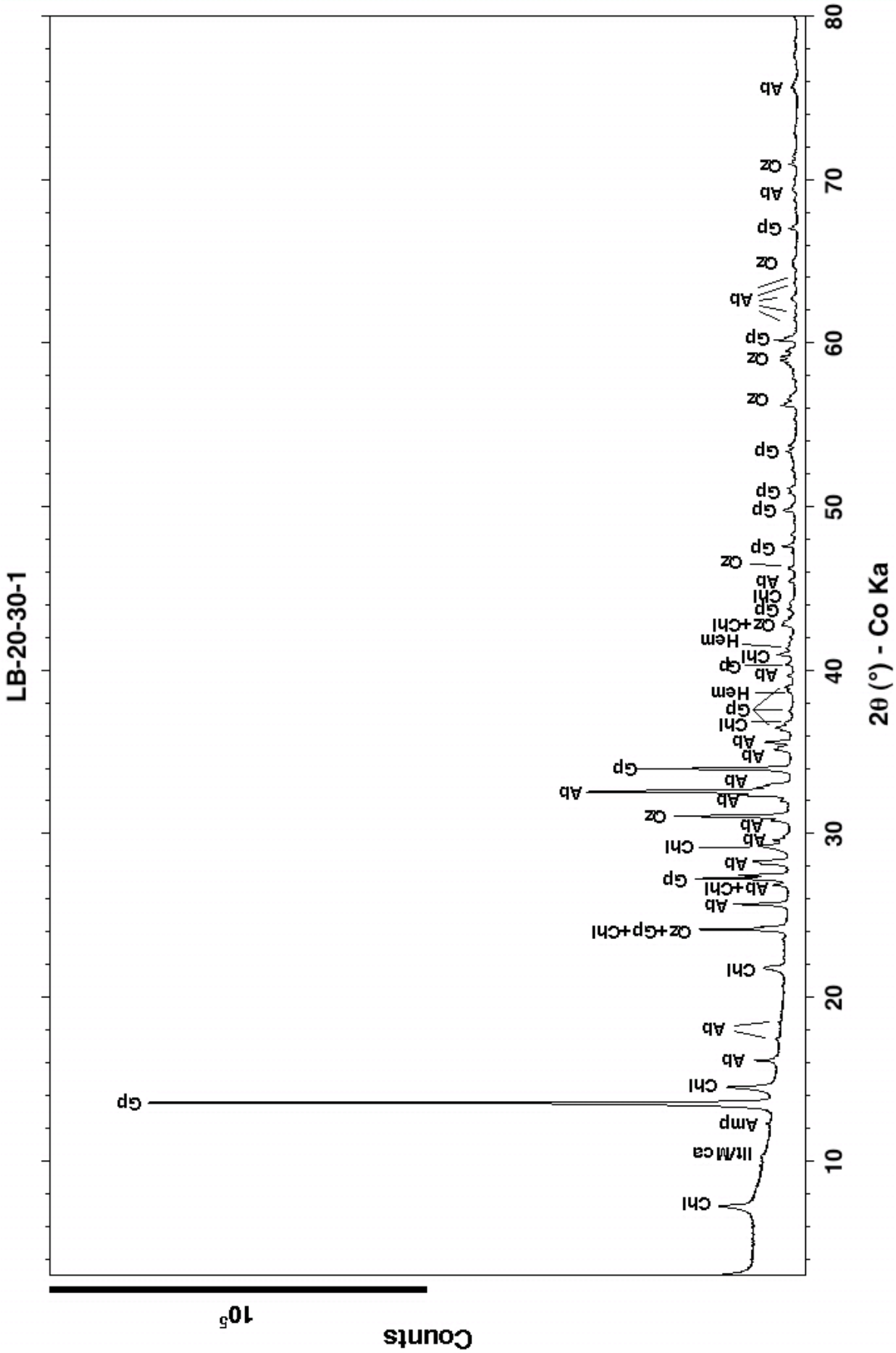

MT3-58
Counts
10^4
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Gp
Ab
Chl
Ab
Ab
Chl
Oz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Ab
Oz
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Ab
Hem
Oz+Chl
Ab
Gp
Chl
Ab
Oz
Gp
Ab
Oz
Chl
Ab
Gp
Oz
Ab
Oz
Gp
Ab
Ab
Ab
Oz
Gp
Ab
Gp
Ab

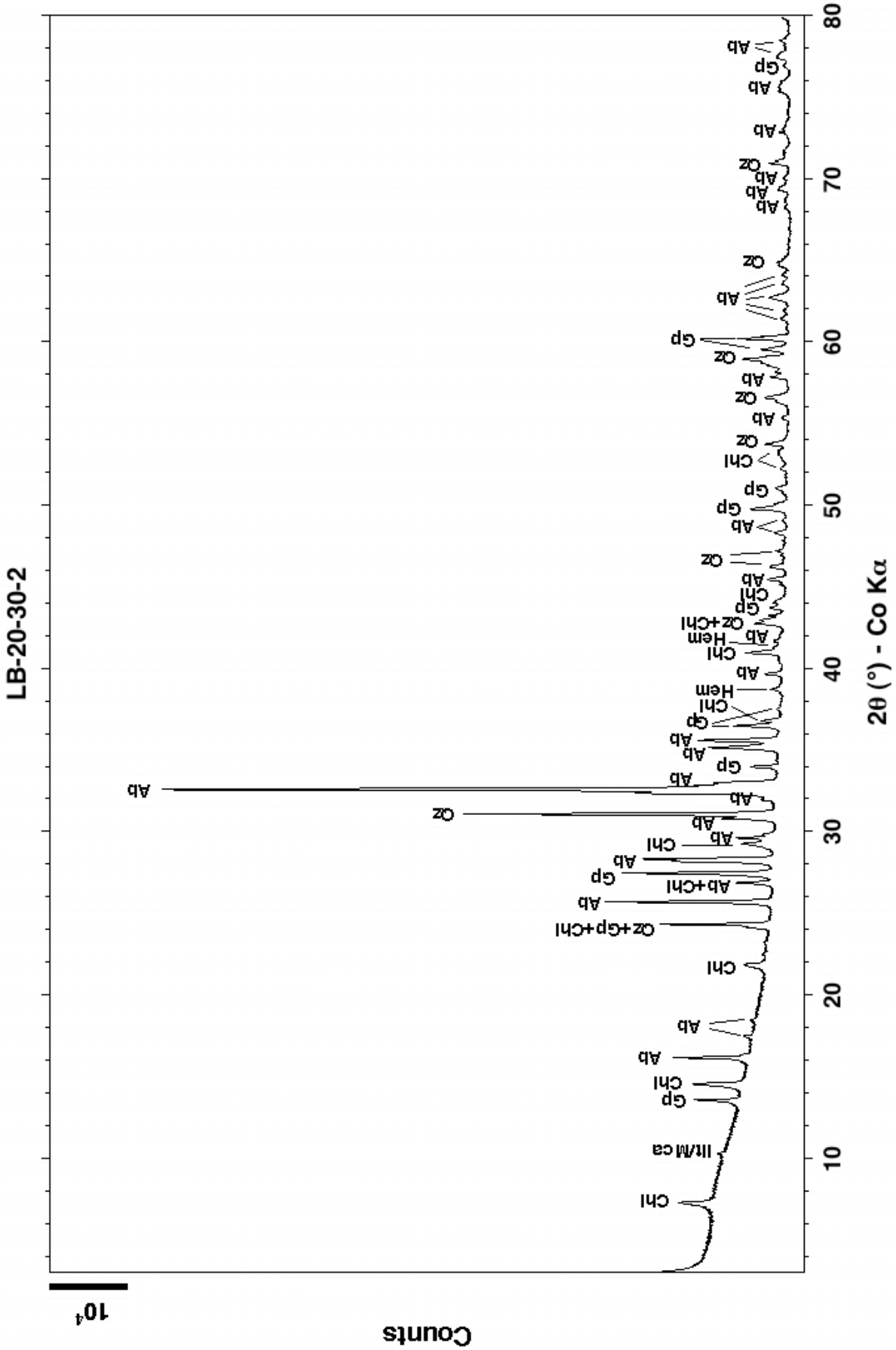

LB-0-10
Counts
10⁴
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Eps
Hex
Ilr/Mca
Chl
Hex
Qz+Gp+Chl
Or+Eps
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Qz
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Hex
Gp
Eps
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Ab
Hem
Qz+Chl
Gp
Chl
Ab
Qz
Gp
Ab
Qz
Gp
Chl
Qz
Ab
Gp
Qz
Ab
Qz
Gp
Ab
Ab
Ab
Qz
Ab
Ab
Gp
Ab

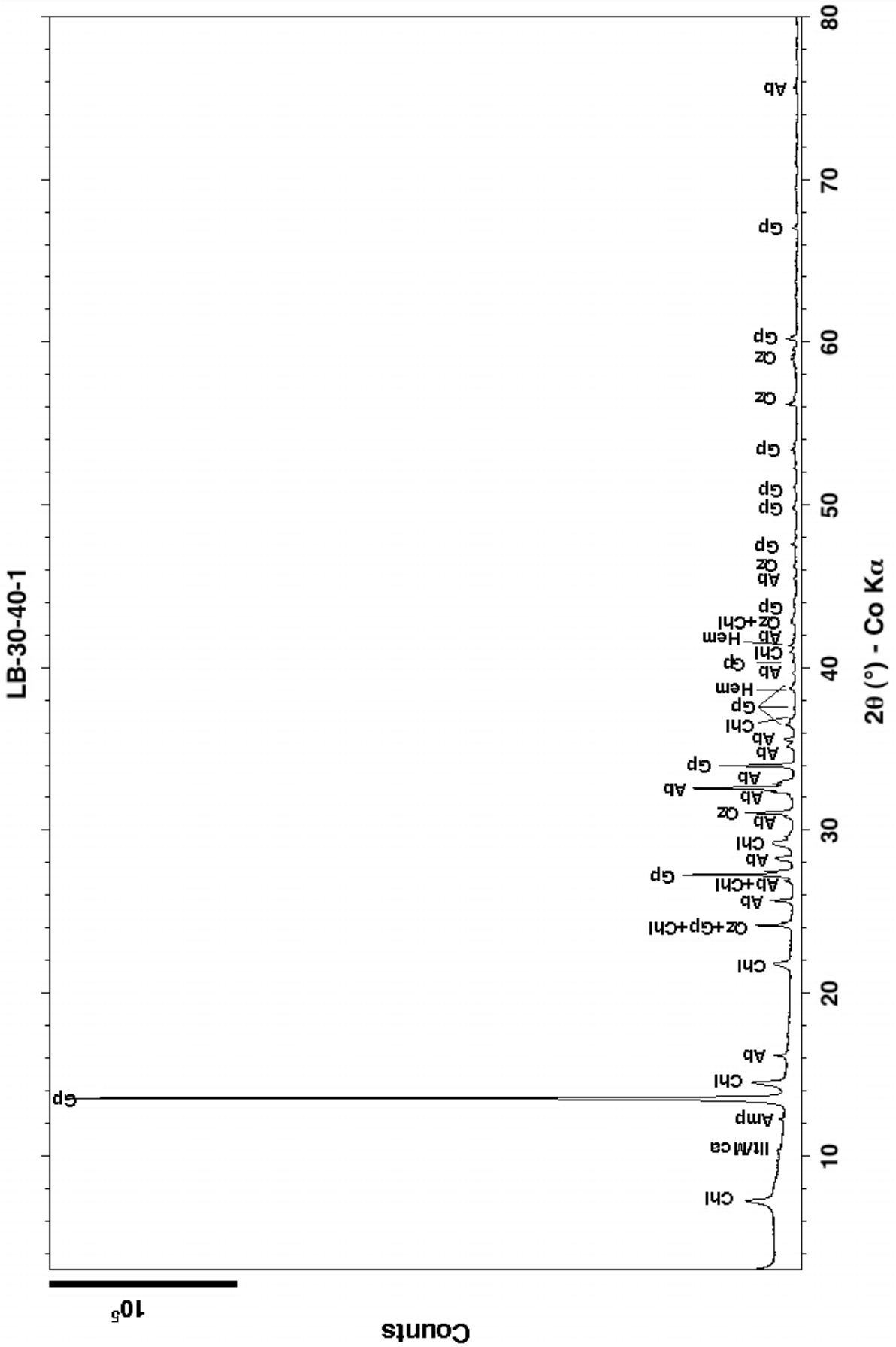

LB-10-20-1
Counts
10⁵
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilt/Mca
Amp
Gp
Chl
Ab
Chl
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Qz
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Hem
Qz+Chl
Gp
Gp
Gp
Gp
Qz
Qz
Gp
Gp
Qz
Ab

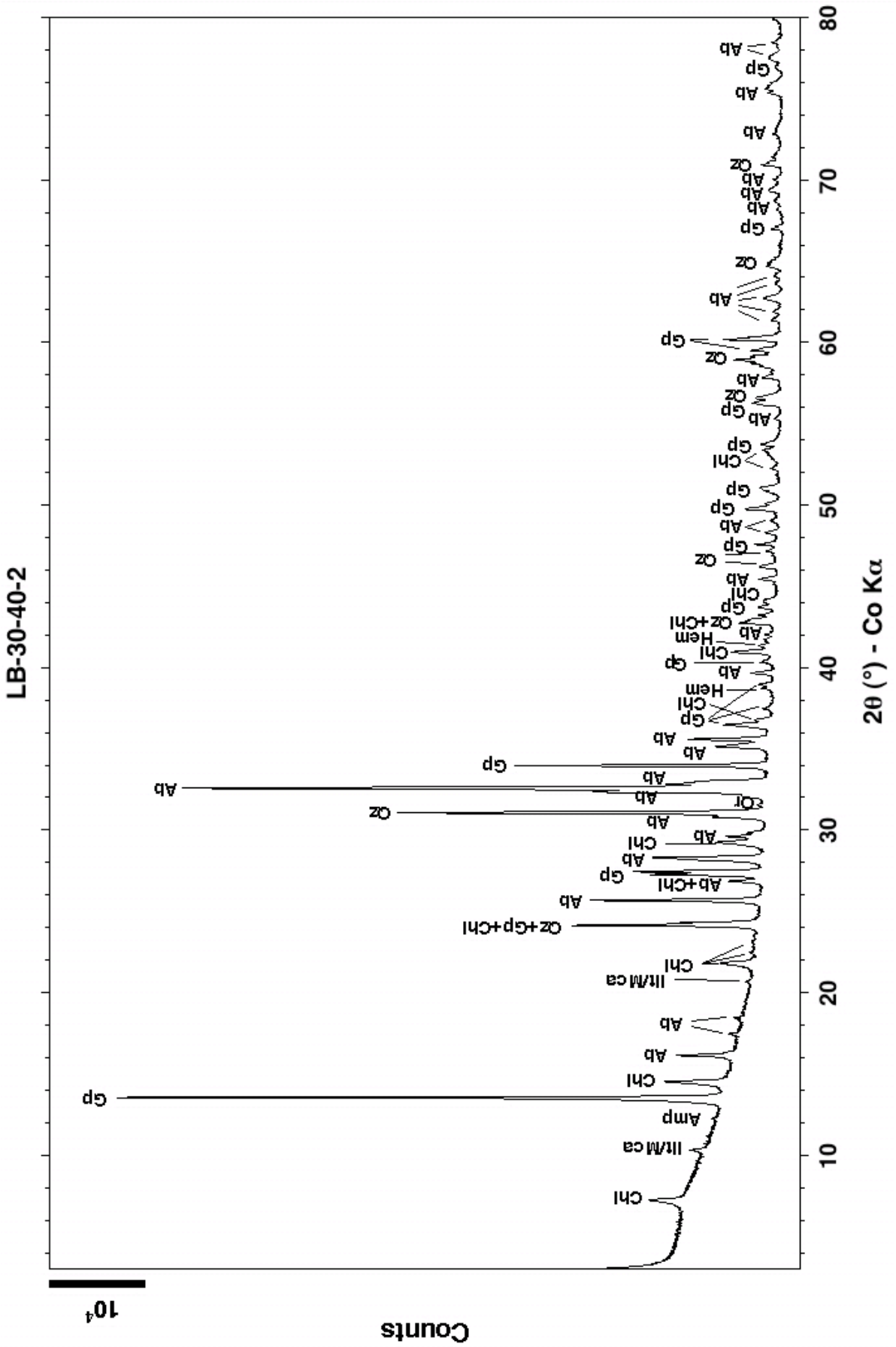

LB-10-20-2
Counts
10¹
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilt/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Chl
Ilt/Mca
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Qz
Ab
Ab
Gp
Ab
Gp
Ab
Chl
Hem
Ab
Chl
Hem
Ab
Chl
Qz+Chl
Gp
Chl
Ab
Qz
Ab
Gp
Chl
Qz
Ab
Qz
Qz
Ab
Qz
Gp
Ab
Ab
Ab
Qz
Ab
Ab
Gp
Ab

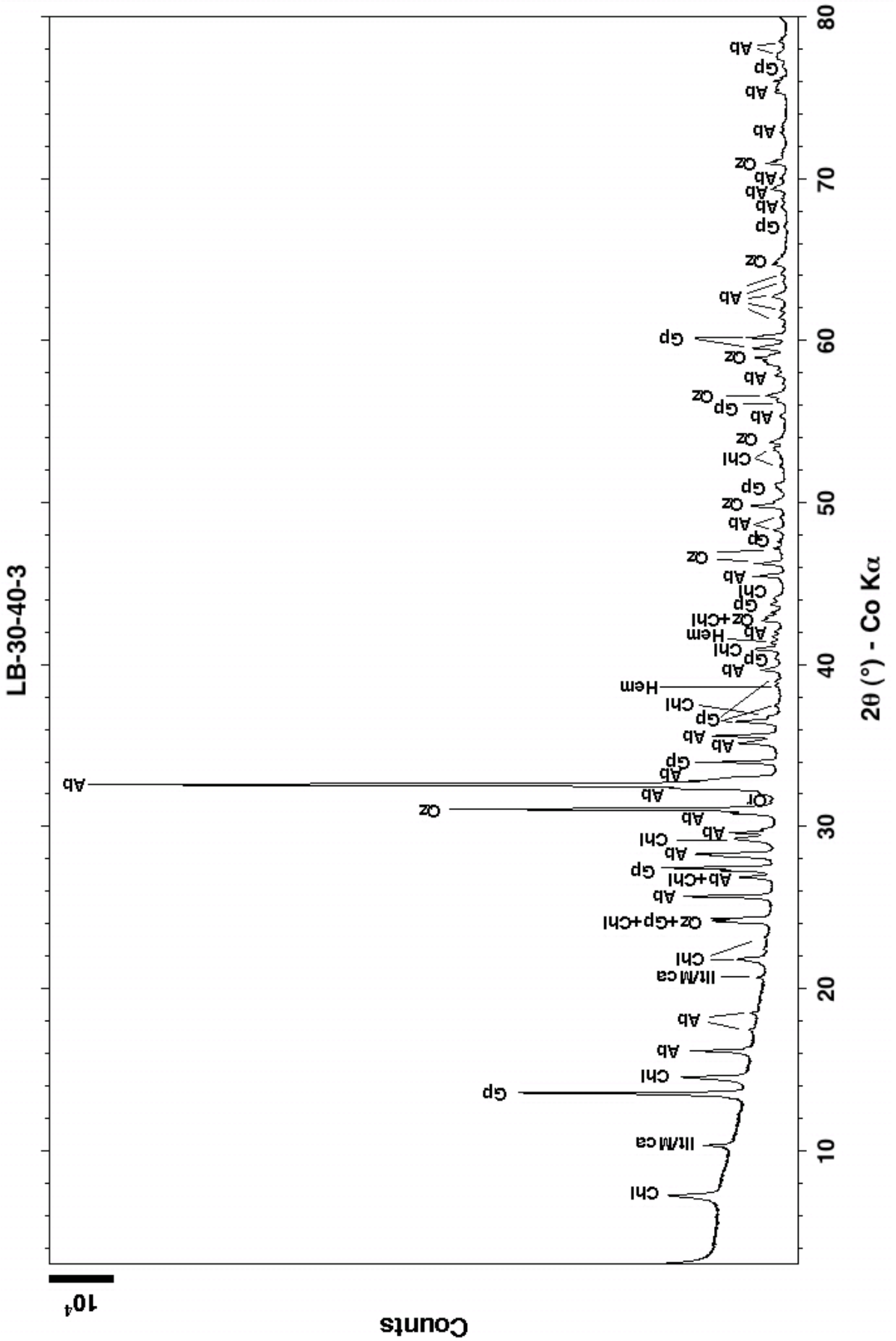

LB-10-20-3
Counts
10⁵
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Amp
Gp
Chl
Ab
Chl
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Qz
Ab
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Chl+Gp
Gp
Hem
Ab
Gp
Chl
Hem
Qz+Chl
Gp
Ab
Qz
Gp
Gp
Gp
Qz
Qz
Gp
Ab
Qz
Ab

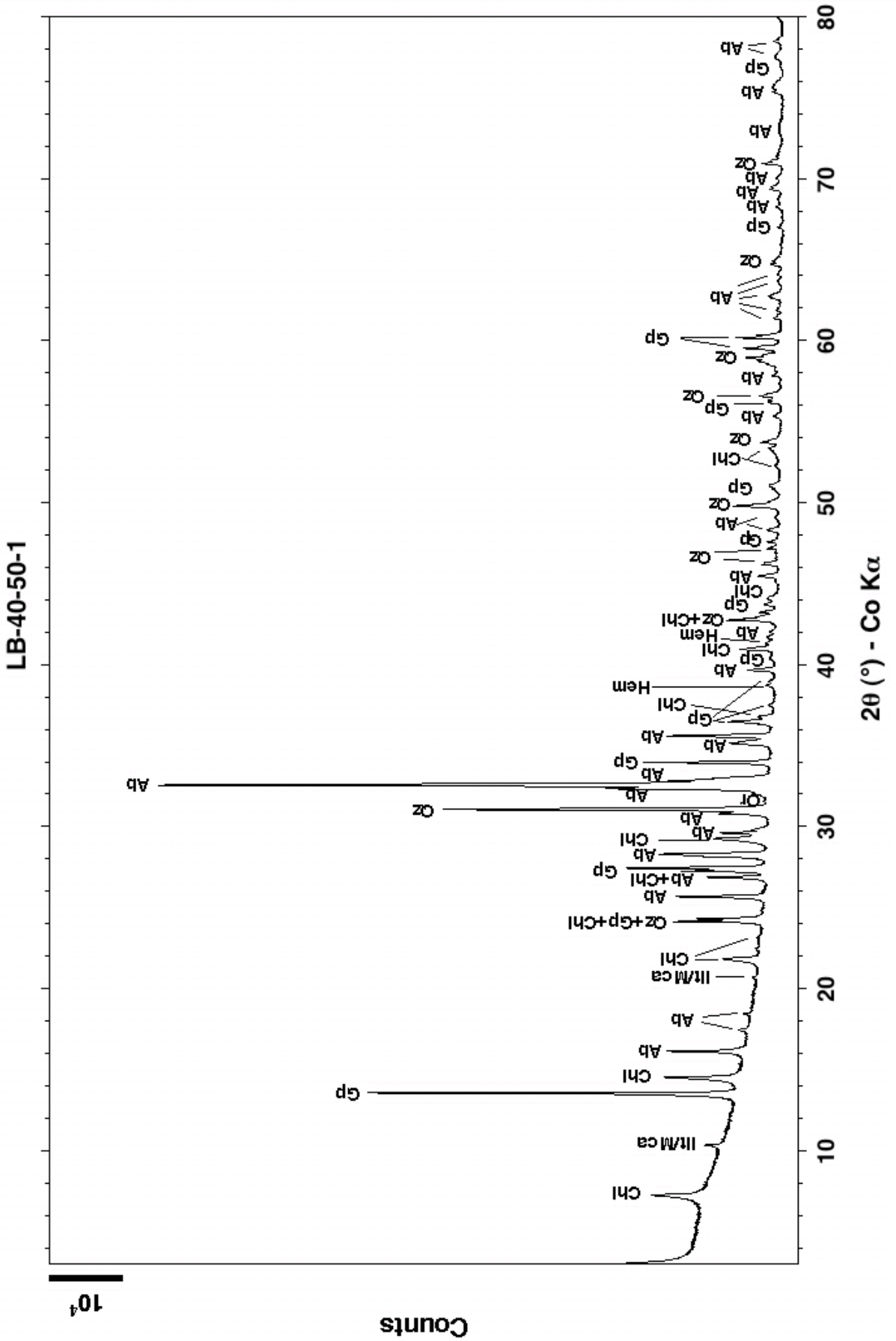

LB-20-30-1
Counts
10⁵
2θ (°) - Co Ka
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Hlt/Mca
Amp
Gp
Chl
Ab
Ab
Chl
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Qz
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Chl
Gp
Hem
Ab
Gp
Chl
Hem
Qz+Chl
Gp
Chl
Ab
Qz
Gp
Gp
Gp
Qz
Qz
Gp
Ab
Qz
Ab

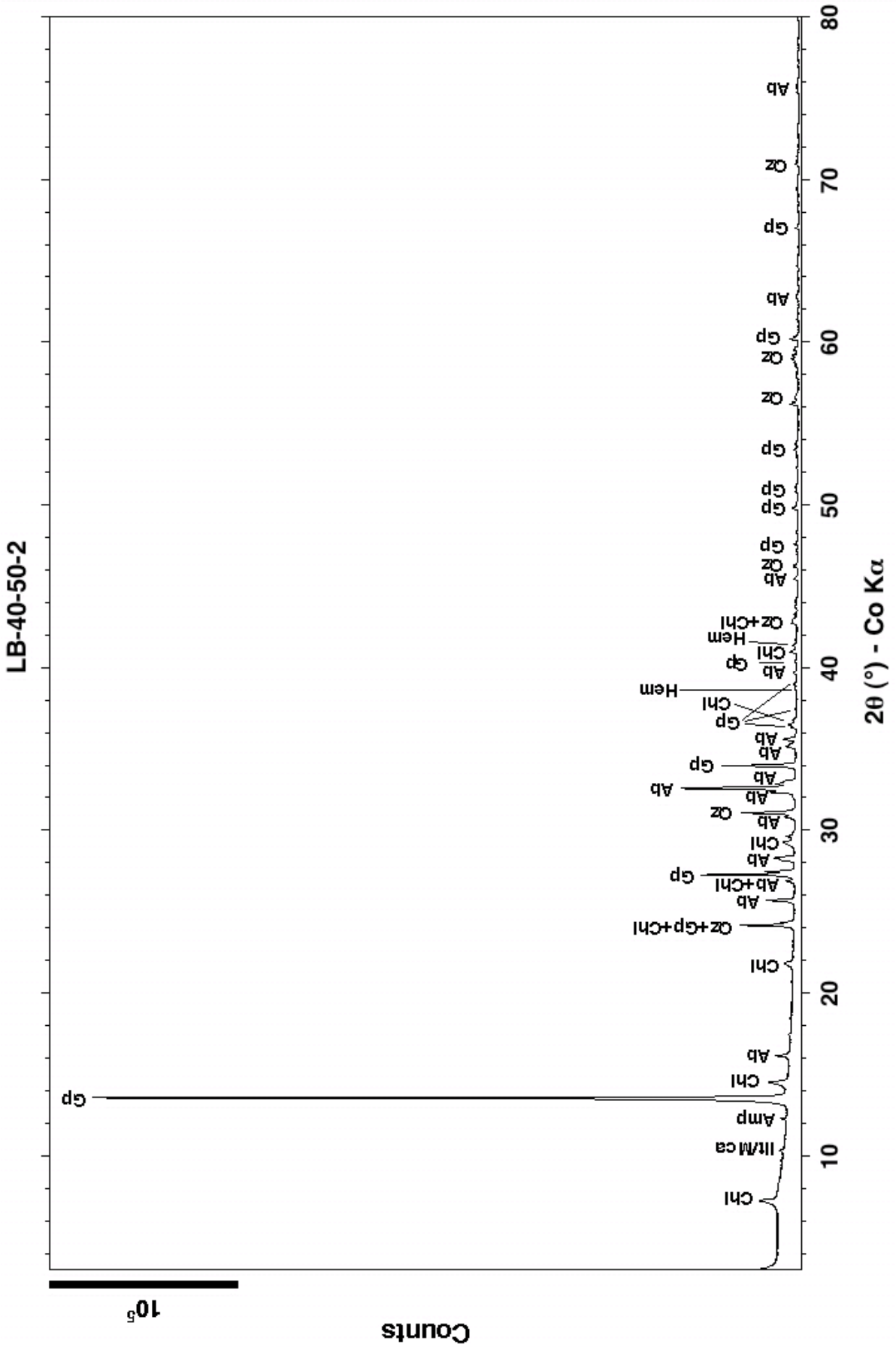

LB-20-30-2
Counts
10⁴
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Chl
Gp+Chl+Oz
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Oz
Ab
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Chl
Hem
Ab
Oz+Chl
Gp
Chl
Ab
Oz
Gp
Ab
Chl
Oz
Ab
Oz
Oz
Gp
Oz
Ab
Ab
Ab
Oz
Ab
Ab
Gp
Ab

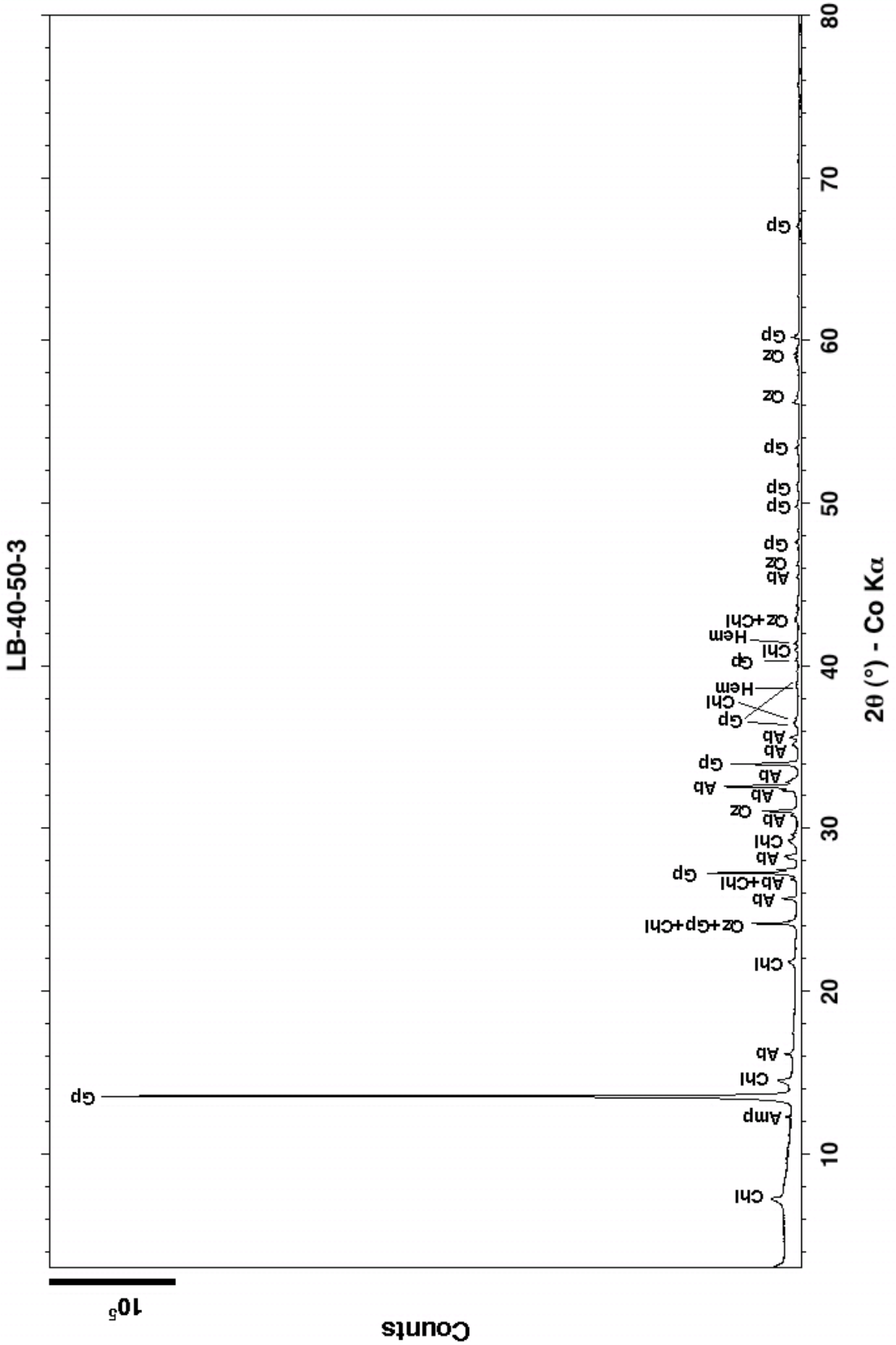

LB-30-40-1
Counts
10⁵
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Amp
Gp
Chl
Ab
Chl
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Qz
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Chl
Gp
Hem
Ab
Chl
Gp
Ab
Hem
Qz+Chl
Gp
Ab
Qz
Gp
Gp
Gp
Qz
Qz
Gp
Gp
Ab

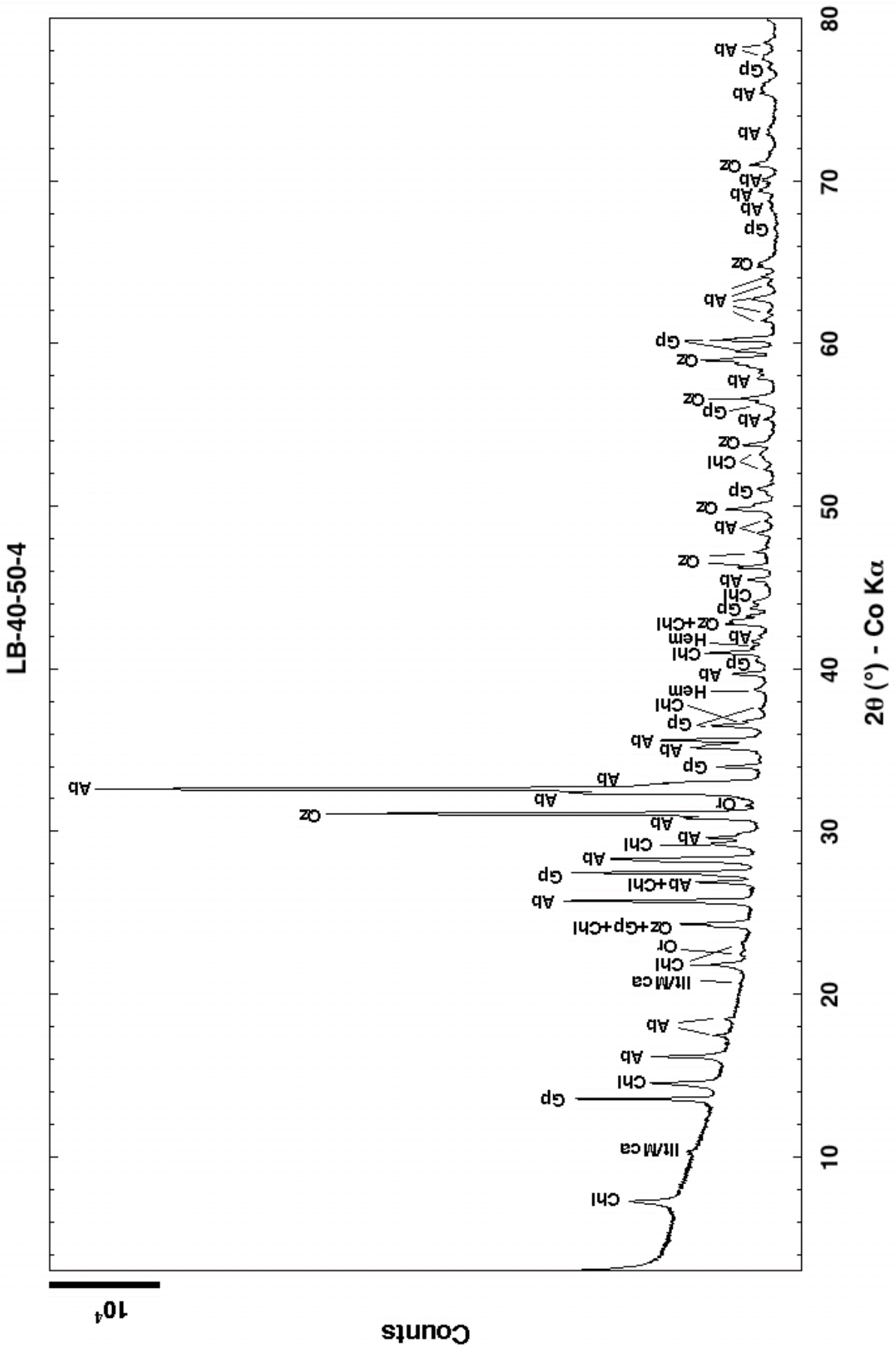

LB-30-40-2
Counts
10¹
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mica
Amp
Gp
Chl
Ab
Ab
Ilr/Mica
Chl
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Qz
Ab
Cor
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Qz+Chl
Gp
Chl
Ab
Qz
Gp
Gp
Ab
Gp
Chl
Gp
Ab
Gp
Qz
Ab
Qz
Gp
Ab
Ab
Ab
Qz
Gp
Ab
Ab
Gp
Ab

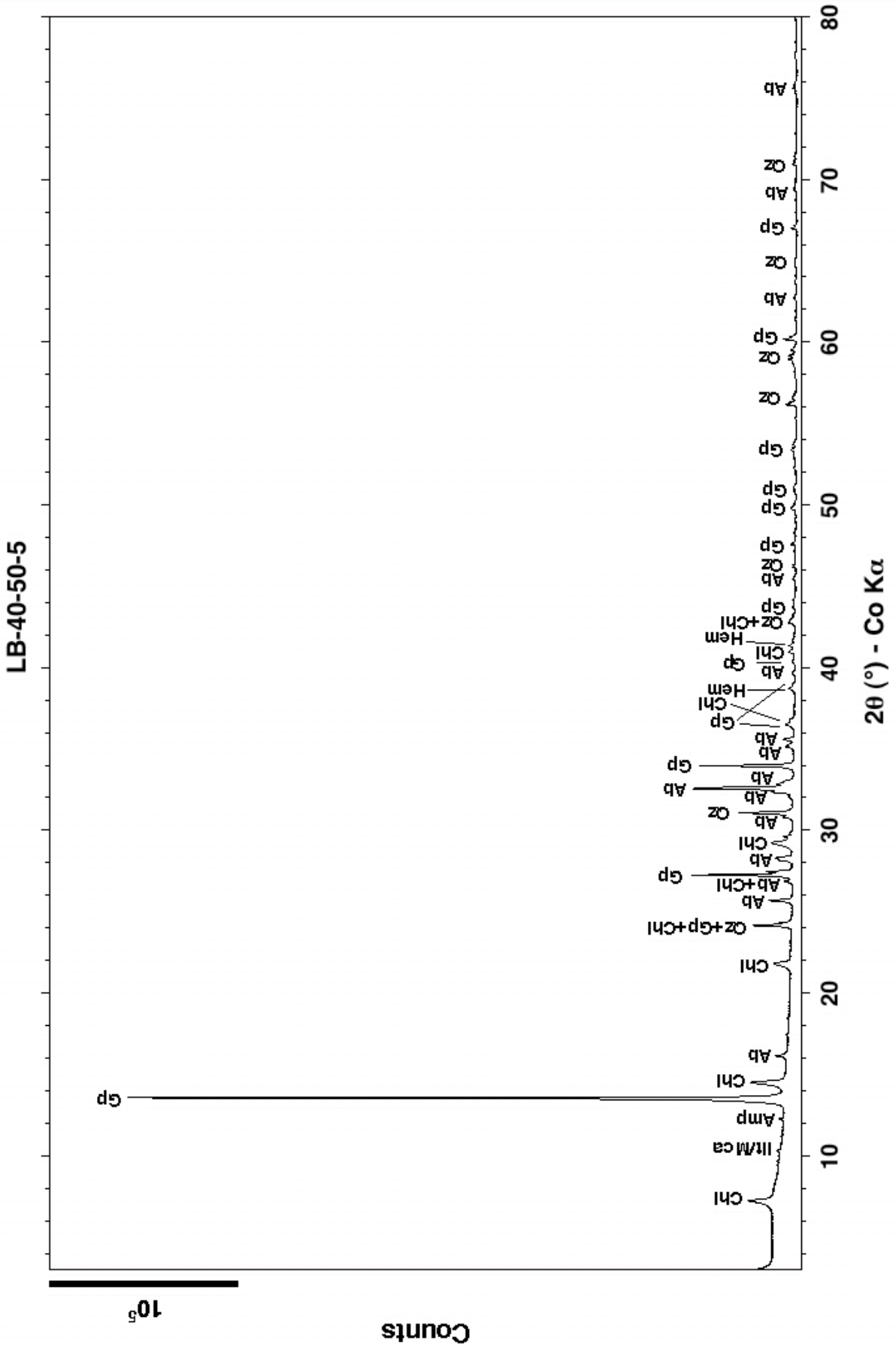

LB-30-40-3
Counts
10^4
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Ilr/Mca
Ab
Chl
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Ab
Qz
Qr
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Ab
Hem
Qz+Chl
Gp
Chl
Ab
Qz
Gp
Ab
Qz
Gp
Chl
Qz
Ab
Gp
Qz
Ab
Qz
Gp
Ab
Ab
Ab
Qz
Ab
Gp
Ab


LB-40-50-1
Counts
10⁴
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Ab
Ilr/Mca
Chl
Oz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Ab
Oz
Qr
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Ab
Hem
Oz+Chl
Gp
Chl
Ab
Oz
Gp
Ab
Oz
Gp
Chl
Oz
Ab
Gp
Oz
Gp
Ab
Ab
Ab
Oz
Gp
Ab
Ab
Ab
Gp
Ab


LB-40-50-2
Counts
10⁵
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Amp
Gp
Chl
Ab
Chl
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Qz
Ab
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Hem
Qz+Chl
Ab
Qz
Gp
Gp
Gp
Qz
Qz
Gp
Ab
Qz
Gp
Ab


LB-40-50-3
Counts
10⁵
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Amp
Gp
Chl
Ab
Chl
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Qz
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Gp
Chl
Hem
Qz+Chl
Ab
Qz
Gp
Gp
Gp
Gp
Qz
Qz
Gp
Gp


LB-40-50-4
Counts
10⁴
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Gp
Chl
Ab
Ab
Ilr/Mca
Chl
Or
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Ab
Qz
Or
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Qz+Chl
Gp
Chl
Ab
Qz
Ab
Gp
Chl
Qz
Ab
Gp
Qz
Ab
Qz
Gp
Ab
Qz
Gp
Ab
Ab
Ab
Gp
Ab

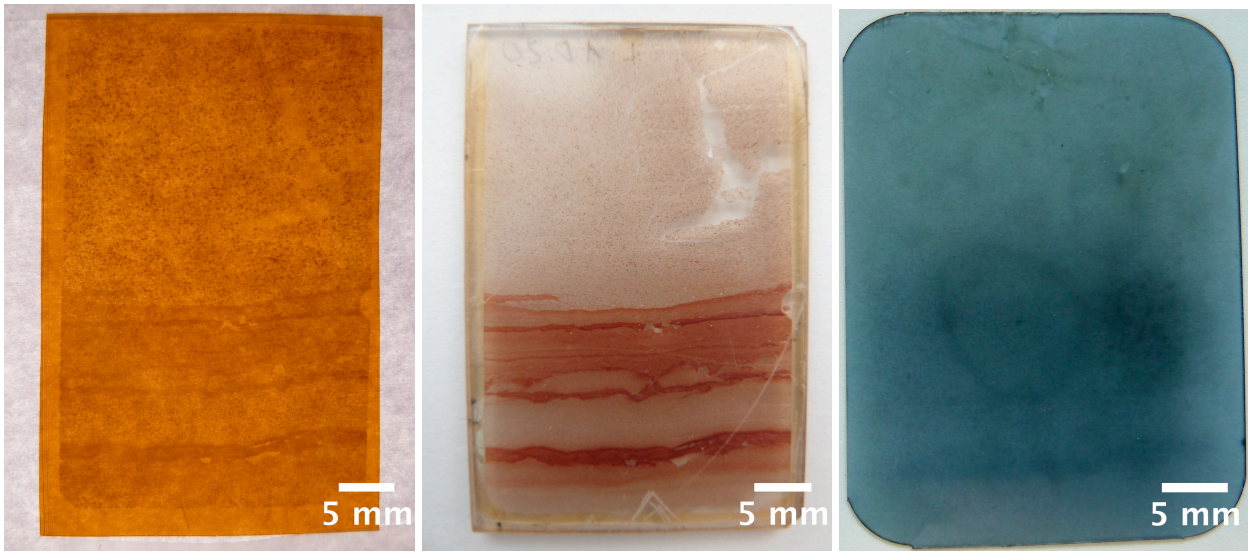

LB-40-50-5
Counts
10⁵
2θ (°) - Co Kα
10
20
30
40
50
60
70
80
Chl
Ilr/Mca
Amp
Gp
Chl
Ab
Chl
Qz+Gp+Chl
Ab
Ab+Chl
Gp
Ab
Chl
Ab
Qz
Ab
Ab
Ab
Gp
Ab
Ab
Gp
Chl
Hem
Ab
Chl
Gp
Hem
Qz+Chl
Gp
Ab
Qz
Gp
Gp
Gp
Gp
Qz
Qz
Gp
Ab
Qz
Ab

Annexe 4 : Formule structurale des chlorites de différents résidus miniers et du clinochlore utilisé pour la préparation de la référence d'uranium adsorbé sur chlorite (sur la base de 28 atomes oxygène par maille)

	Si	Al	Al^{IV}	Al^{VI}	Mg	Fe	Occ. oct.[a]	Na	K	Ca	Fe/(Mg+Fe)
MT1-30	6,11	4,62	1,89	2,73	7,61	1,09	11,43	0,14	0,00	0,00	0,12
	5,25	4,41	2,75	1,66	5,23	1,57	8,46	0,34	0,02	0,03	0,23
	5,82	5,09	2,18	2,91	6,58	2,74	12,23	0,30	0,00	0,00	0,29
	6,04	4,16	1,96	2,20	5,92	1,01	9,14	0,10	0,18	0,01	0,15
MT3-58	5,85	3,96	2,15	1,81	7,16	2,33	11,30	0,10	0,00	0,00	0,25
	5,35	3,85	2,65	1,20	6,62	1,85	9,67	0,23	0,00	0,00	0,22
	5,12	3,12	2,88	0,24	3,01	0,92	4,17	0,43	0,21	0,04	0,23
	4,97	3,85	3,03	0,82	6,05	2,33	9,19	0,17	0,00	0,00	0,28
	4,52	3,53	3,48	0,06	6,02	1,09	7,16	0,22	0,01	0,02	0,15
LB-30-40-1	6,82	4,02	1,18	2,83	10,18	0,68	13,69	0,12	0,03	0,00	0,06
	5,72	4,26	2,28	1,98	6,29	1,37	9,64	0,26	0,00	0,00	0,18
	5,54	3,72	2,46	1,26	6,98	1,63	9,87	0,10	0,00	0,00	0,19
	5,40	3,98	2,60	1,38	6,80	0,98	9,15	0,29	0,00	0,00	0,13
	5,24	4,03	2,76	1,27	7,19	1,72	10,18	0,12	0,00	0,00	0,19
	6,22	4,10	1,78	2,32	7,39	1,39	11,10	0,20	0,00	0,00	0,16
Clinochlore	6,66	2,93	1,34	1,59	9,39	0,89	11,86	0,00	0,00	0,00	0,09

[a] : taux d'occupation des sites octaédriques (le maximum étant égal à 12)

Annexe 5 : Cartographies par traces de fission induite et autoradiographie



A gauche : cartographie par traces de fission induite sur kapton

Au centre: photo de la lame mince 10-20-2 du profil de résidus de Langley Bay

A droite : cartographie par autoradiographie sur film dentaire (3 mois d'exposition) correspondante

La cartographie par traces de fission induite permet de faire apparaître la distribution en uranium tandis que la cartographie par autoradiographie donne la distribution en émetteurs alpha et beta.

Les zones foncées sur le kapton (à gauche) et le film dentaire (à droite) correspondent aux zones rouges (enrichies en oxyde de fer) de la lame mince, indiquant que l'uranium ainsi que les émetteurs de rayonnements beta et gamma se trouvent concentrés dans ces zones.