



Université de Montréal

**Détermination de la mobilité du thorium et de l'uranium  
dans des rejets de mines**

Par

Zhizhong Li

Département de chimie  
Faculté des Arts et Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des supérieures et postdoctorales en vue de l'obtention du grade  
de maîtrise sciences (M. Sc.) en chimie

Août, 2018

© Zhizhong Li, 2018

## Résumé

Les activités d'extraction des métaux peuvent être une source importante de contamination dans l'environnement. Les déchets miniers contiennent souvent de fortes concentrations de métaux et ont des conditions physiochimiques qui favorisent la mobilité et/ou la biodisponibilité des métaux traces toxiques. Dans cette étude, nous avons évalué la mobilité du thorium, de l'uranium, du baryum, du manganèse et du chrome à partir des rejets miniers d'une mine de niobium. L'effet de différentes conditions environnementales (pH, dureté de l'eau et présence de la matière organique naturelle) a été évalué. Le thorium n'est pas fortement mobilisé ( $C_{Th} < 30 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) en fonction du pH ou de la dureté de l'eau mais est fortement mobilisé par la présence de matière organique naturelle (i.e. acide fulvique ;  $C_{Th} > 30 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Par contre, l'uranium est mobilisé en milieu acide ( $\text{pH} < 4$ ), par la dureté de l'eau (i.e. Ca) et par la présence d'acide fulvique. Le baryum et le manganèse est mobilisé en fonction du pH ou de la dureté de l'eau mais n'est pas mobilisé par la présence de matière organique naturelle (i.e. acide fulvique). La mobilité du chrome n'est pas liée à la condition environnementale. La mobilité des métaux est liée fortement au comportement de rejet de mine. Tandis que le thorium existe surtout sous forme de colloïde (diamètre  $> 0.2 \mu\text{m}$ ), l'uranium, le baryum, le manganèse et le chrome ont été retrouvé surtout sous forme dissoute (diamètre  $< 0.2 \mu\text{m}$ ). Globalement, la mobilité des métaux est dans l'ordre : Ba et Cr  $>$  Mn et U  $>$  Th. Le thorium et l'uranium existent plus sous forme de nanoparticules par la présence d'acide fulvique. En présence ou absence d'acide fulvique, toutes les particules du thorium et de l'uranium sont petites.

**Mots-clés** : mobilité; thorium; uranium; baryum; manganèse; chrome; pH; force ionique; acide fulvique; nanoparticule

## Abstract

Metal mining activities can be a major source of contamination in the environment. Mining waste often contains high concentrations of metals and has physiochemical conditions that promote the mobility and / or bioavailability of toxic trace metals. In this study, we evaluated the mobility of thorium, uranium, barium, manganese and chromium from niobium mine tailings. The effect of different environmental conditions (pH, water hardness and presence of natural organic matter) was evaluated. Thorium was not strongly mobilized ( $C_{Th} < 30 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) as a function of pH or hardness of water but was strongly mobilized by the presence of natural organic matter (i.e. fulvic acid,  $C_{Th} > 30 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). On the other hand, the uranium was mobilized in acid medium (pH <4), by the hardness of the water (i.e. Ca) and by the presence of fulvic acid. Barium and manganese were mobilized as a function of pH or hardness but were not mobilized by the presence of natural organic matter (i.e. fulvic acid). The mobility of chromium was not related to these environmental conditions. Metal mobility was strongly related to mine release behavior. While thorium existed mainly in the form of colloid (diameter > 0.2  $\mu\text{m}$ ), uranium, barium, manganese and chromium were found mainly in dissolved form (diameter < 0.2  $\mu\text{m}$ ). Overall, the mobility of metals was in the order: Ba and Cr > Mn and U > Th. Thorium and uranium existed more nanoparticles by the presence of fulvic acid. In the presence or absence of fulvic acid, all the particles of thorium and uranium were small.

**Keywords:** mobility; thorium; uranium; barium; manganese; chrome; pH; ionic strength; fulvic acid; nanoparticle

# Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	iii
Table des matières.....	iv
Liste des tableaux.....	vi
Liste des figures.....	vii
Liste des abréviations.....	x
Remerciements.....	xii
1. Introduction.....	1
1.1. Les métaux et la société.....	1
1.2. L'exploitation des mines.....	3
1.3. L'impact de l'exploitation de mines.....	6
1.4. Le traitement des rejets de mines.....	7
1.5. La mobilité des métaux.....	9
1.6. La chimie et radiochimie de l'uranium et du thorium.....	12
1.7. L'ICP-MS et le SP-ICP-MS.....	20
2. Publication.....	24
Abstract.....	25
Introduction.....	26
Experimental Section.....	27
Chemicals.....	27
Collection of the tailings.....	28
Leaching tests.....	28
ICP-MS and Single Particle ICP-MS analyses.....	29
Digestion of the tailings.....	30
Results and Discussion.....	31
Total concentrations of Th and U in the tailings.....	31

Effect of pH on the leaching of Th and U.....	31
Effect of Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> and Na <sup>+</sup> salts on the leaching of Th and U.....	34
Effect of natural organic matter .....	37
Single particle ICP-MS on colloidal Th and U fractions in the presence of Ca or NOM ....	40
Leaching of Th and U by rain and snow meltwaters .....	42
3. Expériences supplémentaires .....	57
3.1. La mobilité de baryum, manganèse et chrome .....	57
3.1.1. La concentration totale des métaux après digestion par microonde .....	57
3.1.2. L'effet de pH.....	58
3.1.3. L'effet des ions .....	61
3.1.4. L'effet de la matière organique naturelle.....	65
3.1.5. Comparaison des échantillons.....	67
4. Conclusion .....	74
Bibliographie.....	76

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.</b> Dominant chemical composition of the tailings collected from a Niobium mine in Saguenay (QC).....	28
<b>Tableau 2.</b> Instrumental parameters for data acquisition by ICP-MS and SP-ICP-MS.....	30
<b>Tableau 3.</b> Total concentrations of Th and U in the tailings measured after microwave assisted digestion.....	31
<b>Tableau 4.</b> Analysis of colloidal thorium and uranium by SP-ICP-MS. ....	41
<b>Tableau 5.</b> Microwave assisted digestion parameters.....	45
<b>Tableau 6.</b> SP-ICP-MS results of colloidal Th in Milli-Q water; 1 mmol L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub> and water for which CO <sub>2</sub> had been removed.....	48
<b>Tableau 7.</b> Results of extracted thorium and uranium determined by ICP-MS at pH 7.0 for sample F5 (pyrochlore). ....	56
<b>Tableau 8.</b> La concentration totale de Ba, de Mn et de Cr dans les déchets miniers (mg kg <sup>-1</sup> ). .....	57



## Liste des figures

<b>Figure 1.</b> La production mondiale de métaux .....	2
<b>Figure 2.</b> Les valeurs de métaux .....	3
<b>Figure 3.</b> Production minière mondiale de potasse, en 2015 .....	4
<b>Figure 4.</b> Production mondiale d'uranium, par pays, en 2015 .....	4
<b>Figure 5.</b> Production minière mondiale de nickel, par pays, en 2015 .....	5
<b>Figure 6.</b> Chaîne de désintégration du thorium .....	13
<b>Figure 7.</b> Chaîne de désintégration de l'uranium .....	15
<b>Figure 8.</b> Distribution des espèces de thorium inorganique en solution aqueuse dans un système ouverte à une faible concentration de Th ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) .....	16
<b>Figure 9.</b> Distribution des espèces d'uranium inorganique en solution aqueuse dans un système ouverte à une faible concentration de U ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) .....	17
<b>Figure 10.</b> Schéma d'un ICP-MS (à simple quadrupole) .....	21
<b>Figure 11.</b> Schéma de la technique SP-ICP-MS avec le signal généré par une solution contenant des nanoparticules .....	22
<b>Figure 12.</b> Leached concentrations of (a) Th and (b) U from the C2 tailing as a function of the pH of a $2.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ solution. ....	32
<b>Figure 13.</b> Leached concentrations of Th and U as a function of the concentration of nitrate salts of the major cations (Ca, Mg and Na) for the coarse tailings (C2) at pH 4.0. ....	35
<b>Figure 14.</b> Comparison of Th (a, b, c) and U (d, e, f) leaching from the different tailing fractions at pH 4.0 in the presence of $1.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ca}$ (a, d), $1.2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Mg}$ (b, e) or $6.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}$ (c, f): .....	37
<b>Figure 15.</b> Leached concentrations of Th and U as a function of the concentration of the Suwannee River standard fulvic acid for the coarse tailings at pH 4.0. ....	40
<b>Figure 16.</b> Comparison of Th (a, c) and U (b, d) leaching from the different tailing fractions in the presence of either rainwater or snow meltwater: .....	42
<b>Figure 17.</b> Leached concentrations of (a) Th and (b) U as a function of pH when extracting with a solution of $0.1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2$ .....	45
<b>Figure 18.</b> Leached concentrations of Th (a, c) and U (b, d) as a function of pH when extracting with the solution of $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$ (a, b) and $2 \text{ mmol L}^{-1}$ (c, d) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .....	46

<b>Figure 19.</b> Species distribution diagram for 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ Th(IV) in the presence of a low concentration of $\text{CO}_3^{2-}$ .....	47
<b>Figure 20.</b> Carbonate containing Th species in aqueous solution for 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Th at pH 7..	47
<b>Figure 21.</b> Species distribution diagram for 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ uranium in the presence of a low concentration of $\text{CO}_3^{2-}$ in aqueous solution .....	48
<b>Figure 22.</b> Leached concentrations of (a, b, c) Th and (d, e, f) U as a function of the concentration of $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ and $\text{Na}^+$ for the coarse tailings (C2) at pH 7. ....	49
<b>Figure 23.</b> Comparison of Th (a, b, c) and U (d, e, f) leaching from the different tailing fractions at pH 7 in the presence of Ca (1.5 $\text{mmol L}^{-1}$ )(a, d), Mg (1.2 $\text{mmol L}^{-1}$ )(b, e), Na (6.5 $\text{mmol L}^{-1}$ ) (c, f):.....	50
<b>Figure 24.</b> Comparison of Th (a, b, c) and U (d, e, f) leaching from the different tailing fractions at pH 4.0 in the presence of Ca (1.5 $\text{mmol L}^{-1}$ )(a, d), Mg (1.2 $\text{mmol L}^{-1}$ )(b, e), Na (6.5 $\text{mmol L}^{-1}$ )(c, f):.....	51
<b>Figure 25.</b> Comparison of Th (a, b, c) and U (d, e, f) leaching from the different tailing fractions at pH 7 in the presence of Ca (1.5 $\text{mmol L}^{-1}$ )(a, d), Mg (1.2 $\text{mmol L}^{-1}$ )(b, e), Na (6.5 $\text{mmol L}^{-1}$ ) (c, f):.....	52
<b>Figure 26.</b> Leached concentrations of Th and U as a function of the concentration of the Suwannee River standard fulvic acid for the coarse tailings at pH 7. ....	53
<b>Figure 27.</b> Comparison of Th (a, c) and U (b, d) leaching from the different tailing fractions in the presence of the Suwannee River standard fulvic acid (10 $\text{mg L}^{-1}$ ) at pH 7.0: .....	54
<b>Figure 28.</b> Size distributions for the Th and U colloidal particles under the assumption that the colloids are spherical, pure particles with the composition: $\text{Th}(\text{OH})_4$ or $\text{U}(\text{OH})_4$ .....	55
<b>Figure 29.</b> La concentration de Ba, de Mn et de Cr extrait des déchets en fonction du pH. ...	60
<b>Figure 30.</b> La concentration de Ba, Mn et Cr extraite des déchets miniers en fonction du Ca.	62
<b>Figure 31.</b> La concentration de Ba, Mn et Cr extraite des déchets miniers en fonction du Mg. ....	63
<b>Figure 32.</b> La concentration de Ba, Mn et Cr extraite des déchets miniers en fonction du Na. ....	64
<b>Figure 33.</b> La concentration de Ba, Mn et Cr dans les lixiviats des déchets en fonction de la concentration de l'acide fulvique.....	66

<b>Figure 34.</b> Comparaison de Ba, Mn et Cr dans les lixiviats de différents échantillons en présence de 1.5 mmol L <sup>-1</sup> de Ca.....	69
<b>Figure 35.</b> Comparaison de Ba, Mn et Cr dans les lixiviats de différents échantillons en présence de 1.23 mmol L <sup>-1</sup> de Mg.....	70
<b>Figure 36.</b> Comparaison de Ba, Mn et Cr dans les lixiviats de différents échantillons en présence de 6.5 mmol L <sup>-1</sup> de Na.....	71
<b>Figure 37.</b> Comparaison de Ba, Mn et Cr dans les lixiviats de différents échantillons en présence de 10 mg L <sup>-1</sup> de FA. ....	72
<b>Figure 38.</b> Comparaison de Ba, Mn et Cr dans les lixiviats de différents échantillons en présence de l'eau de pluie et des eaux de fonte de neige.....	73

## Liste des abréviations

kg : Kilogramme

g : Gramme

Mt : Million gramme

SS : Scories d'acier (Steel slag)

MON : Matière organique naturelle (Natural organic matter)

g L<sup>-1</sup> : Gramme par litre

EDTA : Éthylènediaminetétraacétique

NTA : Acide nitrilotriacétique

DLS : Diffusion de lumière dynamique (dynamic light scattering)

TEM : Microscopie électronique à transmission (Transmission electron microscopy)

NTA : Analyse de suivi des nanoparticules (Nanoparticle tracking analysis)

FA : Acide fulvique

SRFA : Acide fulvique de la rivière Suwannee

HA : Acide humique

T : Température

µm : Micromètre

nm : Nanomètre

REE : Élément de terre rare (Rare earth element)

ICP-MS : Plasma Couplé par Induction avec un analyseur en Spectrométrie de Masse  
(Inductively coupled Plasma-Mass spectrometry)

TOF : Temps de vol (time of flight)

SP-ICP-MS : ICP-MS en mode de particules uniques (Single particle inductively coupled  
plasma-mass spectrometry)

NIST : Institut national des normes et de la technologie (National Institute of Standards and  
Technology)

SRM : Matériaux de référence standard (Standard reference materials)

EPA : Agence de protection de l'environnement des États-Unis (United States Environmental  
Protection Agency)

QC : Contrôle de qualité (Quality control)

NP : Nanoparticule (Nanoparticle)

rpm : Révolutions par minute (Revolutions per minute)

## Remerciements

J'aimerais remercier mon directeur de recherche, Kevin J. Wilkinson, de m'avoir donné la chance de faire ma maîtrise dans son groupe de recherche. Je vous remercie de votre écoute, de votre conseil et de votre encouragement. Votre aide est l'appui la plus importante de finir mes études de maîtrise.

Je veux aussi remercier tous les membres du groupe Wilkinson pour leur appui, soutien et aide durant mes études de maîtrise : Madjid Hadioui, Caroline Peyrot, Fabian Herzog, Ibrahim Jreije, Trevor Theoret, Elise Morel, Justine-Anne Rowell, Lei Cui, Ildephonse Nduwayezu, Taraneh Javanbakht, Laurie Frechette-Viens, Guang Yang, Juliana Galhardi, Leila Gholami, Haleh Hadian, Faraz Golmohamadi, Ruiqing Zhang, François Fournel, Genevieve Knapp. J'aimerais spécialement remercier Madjid Hadioui pour le support de théorie et de technique. Ses conseils m'ont guidé tout au long de ma maîtrise.

Je veux remercier également Dominic Bélanger qui travaille dans département biologique pour l'aide de faire la digestion des échantillons avec system de micro-onde.

Je veux aussi remercier la compagnie Niobec de nous avoir donné les échantillons à faire la recherche.

Enfin, j'aimerais remercier ma femme et mes enfants pour leur appui et leurs encouragements tout au long de mes études.

# 1. Introduction

## 1.1. Les métaux et la société

Dans notre société, les métaux sont partout. Par exemple, une automobile contient plus de 1000 kg de fer et d'acier, 109 kg d'aluminium, 19 kg de cuivre, 18 kg de silicium, 10 kg de zinc et plus de trente autres produits minéraux, y compris le titane, le platine et l'or et 23 kg de carbone <sup>1</sup>. Le plomb, le nickel, le cadmium ou le lithium sont utilisés pour fabriquer les batteries qui stockent l'énergie pour nos cellulaires, nos lecteurs MP3 ou nos voitures. L'aluminium, la fibre de verre, le graphite, le titane, le zirconium, le béryllium, le cuivre, le tungstène et l'acier ont maintenant remplacé le bois dans les bâtons de baseball, les raquettes de tennis et les clubs de golf pour les rendre plus légers et plus forts. De nombreuses autres utilisations sont essentielles pour notre vie de tous les jours : le fer utilisé par les industries de la construction et du transport, le cobalt pour la fabrication de turbomoteurs et d'alliages de prothèses dentaires, le cuivre pour la fabrication des circuits électriques et la plomberie, l'or, l'argent et la platine pour des bijoux, le lithium dans la conception de batteries, le zinc pour la fabrication de nombreux produits de soins corporels (savon, shampooing, crème solaire, etc.), le nickel pour la fabrication de biens de consommation en acier inoxydable, de batteries et de pièces de monnaie, les éléments de la série des terres rares pour les écrans d'ordinateur et de cellulaires et l'uranium pour l'industrie nucléaire, etc. En fait, en Amérique du Nord, chaque année, chaque personne a besoin de plus de 11340 kg de nouveaux minéraux non combustibles pour fabriquer les articles que nous utilisons tous les jours <sup>1</sup>. Un humain, de sa naissance à sa mort, consomme environ 1450 tonnes de minéraux <sup>2</sup> et leur production (figure 1) et leur valeur (figure 2) continuent d'augmenter.

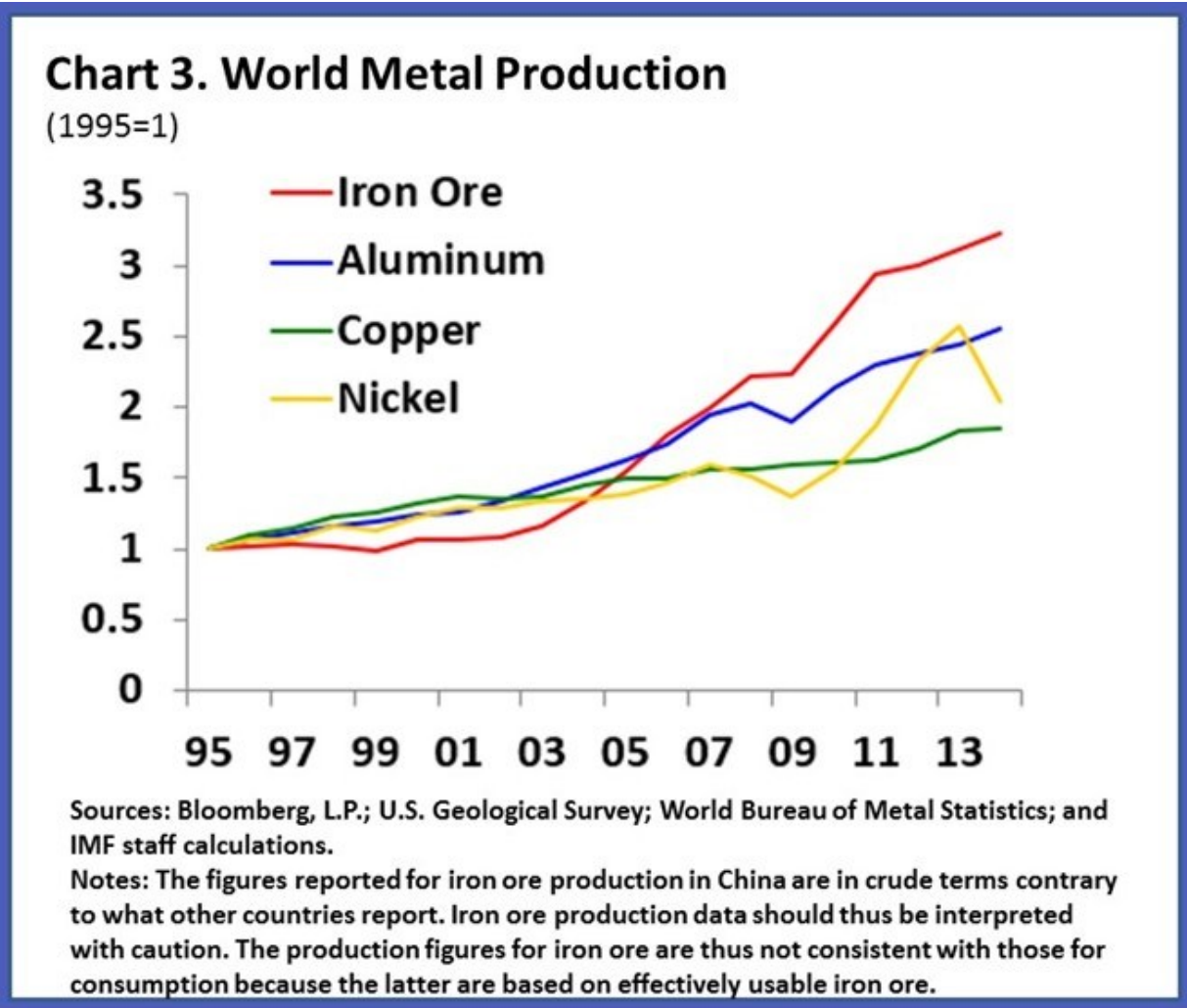


Figure 1. La production mondiale de métaux <sup>3</sup>.



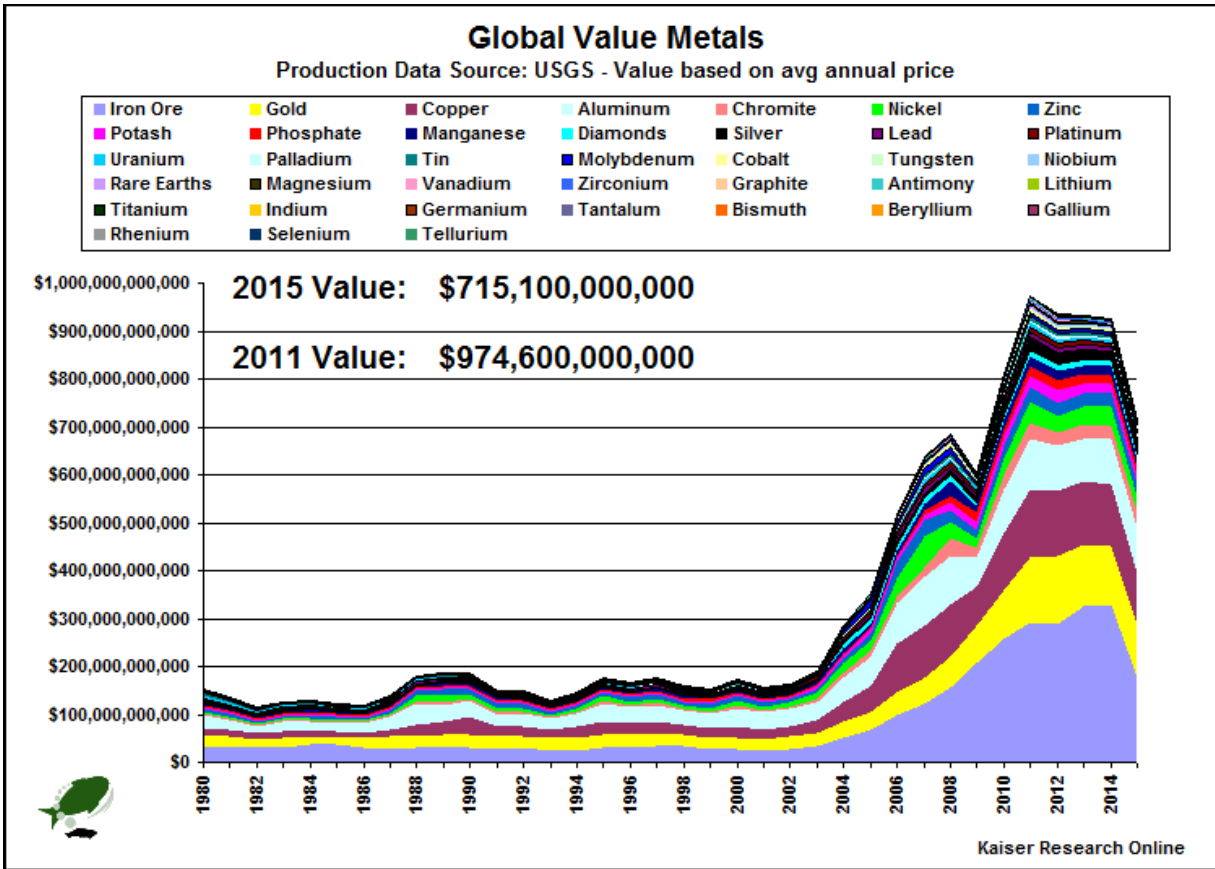
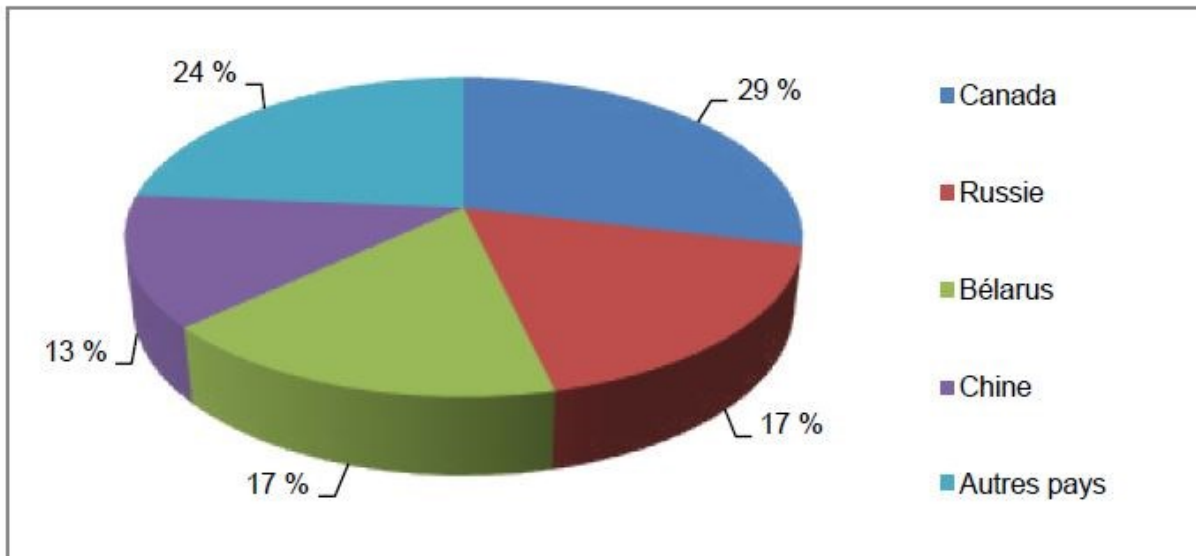


Figure 2. Les valeurs de métaux <sup>4</sup>.

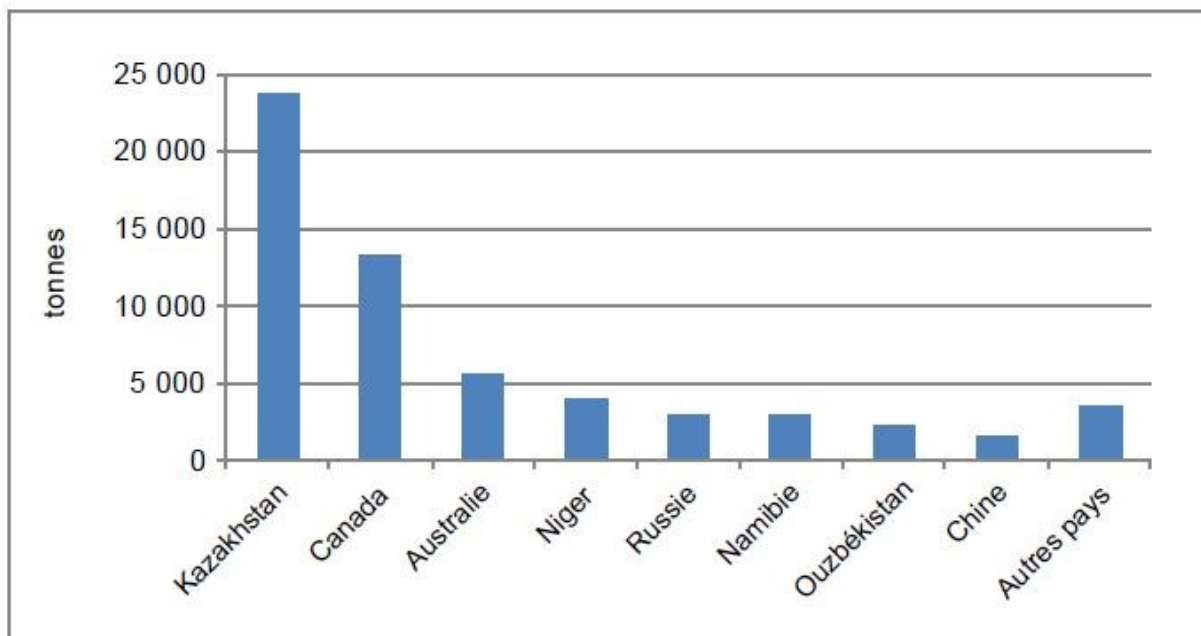
## 1.2. L'exploitation des mines

Les métaux viennent généralement de l'exploitation des mines. Le Canada est l'un des plus grands pays miniers au monde. Il produit plus de 60 minéraux et métaux et se classe parmi les cinq principaux producteurs mondiaux des 13 minéraux et métaux les plus importants - premier rang de la production de potasse (figure 3), deuxième rang pour la production d'uranium (figure 4), de nickel (figure 5) et de niobium, troisième rang pour la production de cobalt, d'aluminium et métaux du groupe du platine, quatrième rang de la production de sel, de soufre et de tungstène, cinquième rang de la production de diamants, de graphite et d'or. En 2015, l'industrie minière a contribué 56 milliards de dollars au produit intérieur brut (PIB) canadien et représentait 19 % des exportations <sup>5</sup>. En 2014, il y avait 72 installations minières pour les métaux, dont 24 au Québec <sup>6</sup>.



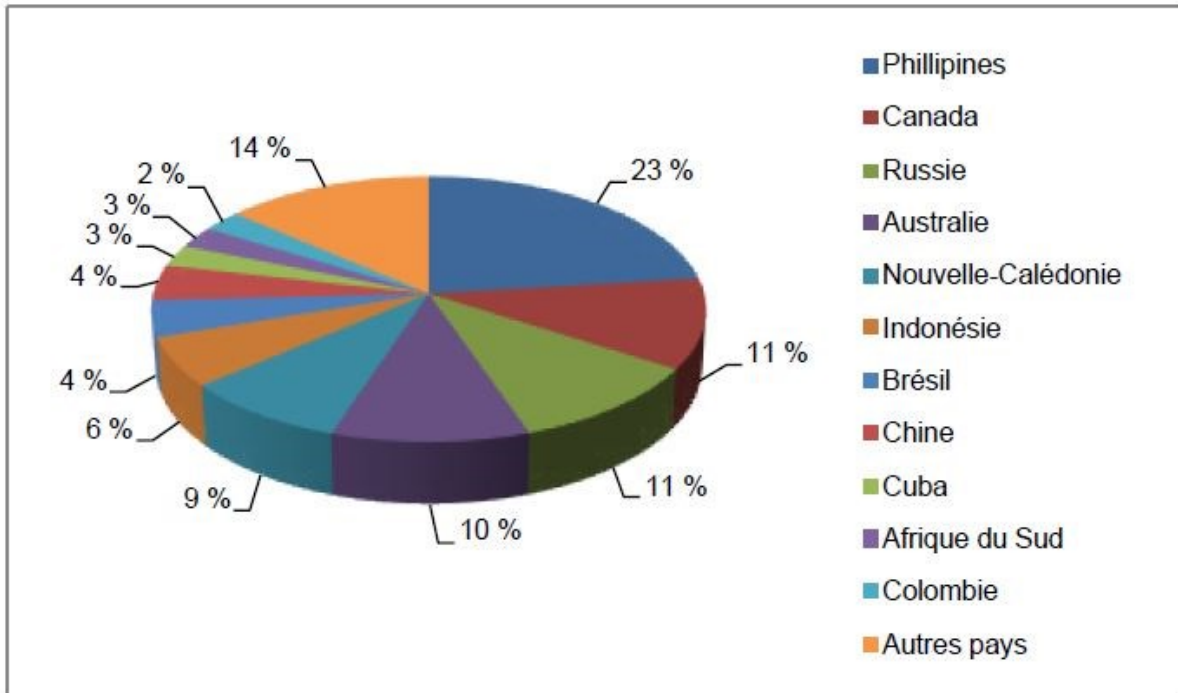
Sources : Ressources naturelles Canada; Association internationale de l'industrie des engrais; statistiques et rapports annuels des producteurs.

**Figure 3.** Production minière mondiale de potasse, en 2015 <sup>7</sup>.



Source : World Nuclear Association.

**Figure 4.** Production mondiale d'uranium, par pays, en 2015 <sup>7</sup>.



Source : Groupe d'étude international du nickel.

**Figure 5.** Production minière mondiale de nickel, par pays, en 2015 <sup>7</sup>.

Pour le thorium, les principales ressources de thorium du monde se trouvent dans les gisements de placers, de carbonatites et de veines <sup>8</sup>. Certains minéraux, y compris la monazite, la thorite et la thorianite, sont des sources plus concentrées de thorium. Les ressources mondiales de thorium ont été estimées à plus de 6 millions de tonnes, elles sont notamment présentes en Australie, au Brésil et en Inde. L'uranium est principalement utilisé pour produire du carburant pour les centrales nucléaires (>99%) <sup>7</sup>. De son côté, les ressources sont principalement présentes en Australie, au Kazakhstan, en Russie et au Canada. Au Canada, toute la production d'uranium provient du Nord de la Saskatchewan - les mines principales sont aux installations de McArthur River, Key Lake, Cigar Lake, McClean Lake et Rabbit Lake <sup>7</sup>.

### 1.3. L'impact de l'exploitation de mines

La mine Niobec de Saint-Honoré, située au Saguenay-Lac-Saint-Jean à environ 200 kilomètres au nord de la ville de Québec, est la seule exploitation souterraine de niobium dans le monde et l'un des trois principaux producteurs mondiaux de ce minerai <sup>9</sup>. Environ 89% de la consommation mondiale de niobium se retrouve dans la fabrication de l'acier, 9% dans la production de superalliages et 2% dans des applications de super-conductivité et médicales. Le minerai de Niobec contient 0,55% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et entre 7000 et 8000 tonnes de minerai sont extraites chaque jour, mais 99% sont les rejets de mine. Les résidus de mine sont constitués principalement de carbonates, donc, ils ne sont pas générateurs d'acides, mais ils contiennent des métaux toxiques.

L'activité minière améliore nos vies, mais amène aussi des impacts sur l'environnement. Par exemple, les rejets de mines peuvent contaminer l'eau, le sol et l'air et la chaîne trophique dans la région de la mine. Les impacts majeurs de l'exploitation minière peuvent se produire avant, pendant et après l'opération et peuvent inclure: (i) le dégageant de la végétation; (ii) la construction de routes d'accès, d'infrastructures, de lignes d'enquête, de sites de forage et de rail d'exploration; (iii) la création de grands trous, des tas de déchets et des barrages de résidus; (iv) affaissement de la surface; (v) utilisation excessive de l'eau; (vi) destruction ou perturbation des habitats naturels ou des sites d'importance culturelle; (vii) émission de chaleur, radioactivité et bruit; (viii) la libération accidentelle ou délibérée de contaminants solides, liquides ou gazeux dans les écosystèmes environnants <sup>10</sup>. Aux États-Unis, 2000 Mt de déchets de solides de mines sont produits annuellement, dépassant dix fois la production de déchets municipaux <sup>11</sup>. Par exemple, la mine d'*Iron Mountain* en Californie a opéré de 1879-1963, les opérations minières pour le cuivre, l'or, l'argent et le zinc ont fracturé la montagne et changé l'hydrologie, avec le résultat que de nombreux poissons ont été tués et le risque pour la santé via une contamination de l'eau potable a été accru <sup>12</sup>. Par ailleurs, la distribution spatiale de certains métaux toxiques et des éléments des terres rares a été étudiée pour les sédiments, les sols et les plantes d'un écosystème fluvial à la proximité des mines abandonnées <sup>13</sup>. Ils ont montré que la plupart des sédiments et sols échantillonnés étaient extrêmement pollués par Cu, Co et Pb et étaient modérément à fortement pollués par d'autres métaux tels que Zn, As, Cd, Cr, Th et U. Pour la mine Barruecopardo (Espagne), qui est un gisement de tungstène, la caractérisation

environnementale d'une zone de pâturage impactée par l'exploitation minière indiquait la présence de fortes concentrations d'As ( $138\text{-}854\text{ mg kg}^{-1}$ )<sup>14</sup>. Et le sol, l'eau et les sédiments dans la région de la vallée de la rivière San Tirso (Mieres, Espagne) ont largement été contaminés par l'activité minière et métallurgique développée dans le passé (toutes les exploitations ont été fermées en 1974)<sup>15</sup>. La zone affectée par l'exploitation du gisement Salave (or) (Asturies, Espagne) a aussi été contaminée par des métaux, même après plusieurs siècles<sup>16</sup>. Selon Alekseenko et al.<sup>17</sup>, les sols échantillonnés dans la zone directement affectée par les activités minières étaient caractérisés par les concentrations élevées de Mn, Cu, V, Cr, Zn, Pb, Mo et Ba. Par ailleurs, les apports atmosphériques et hydriques des bouts de déblais changent l'état des sols dans un rayon de 1 km et ont conduit à une augmentation de la concentration en métaux lourds de ces sols. Herrera et al.<sup>18</sup> ont trouvé que vivre à proximité des mines à ciel ouvert pourrait augmenter le fardeau des maladies respiratoires chez les enfants vivant dans une communauté au nord du Chili. En effet, la production de métaux toxiques affectait négativement la santé des populations et des écosystèmes. Il est à noter qu'une grande partie de l'industrie minière moderne applique les nouvelles connaissances et la technologie avancée pour limiter la production de déchets, recycler les déchets et réduire les risques de contamination qui sont reliés aux déchets miniers<sup>10</sup>.

#### **1.4. Le traitement des rejets de mines**

La gestion des mines au Canada est encadrée par un code de bonnes pratiques écologiques<sup>19</sup>. Selon ce code, l'eau, les boues, les stériles, les résidus miniers et les particules des sites miniers ne doivent pas contaminer l'environnement. Avant et pendant l'exploitation des mines, la gestion des mines doit être faite de manière à minimiser l'impact à l'environnement. Après la fermeture de la mine, toutes les zones qui ont été perturbées doivent être remises en état afin de permettre un rétablissement de la végétation.

Pour les contaminants des sites miniers, plusieurs types de remédiations peuvent être utilisés pour minimiser l'impact sur l'environnement- les méthodes physique, chimique et biologique (plant, champignon et bactérie) sont les plus fréquentes. Les techniques sont utilisées de manière individuelle ou combinée, selon les conditions physicochimiques et géographiques du site contaminé, tels que le climat, la fertilité de sol, le type de contamination, le coût, etc. Les

techniques physiques sont souvent combinées avec les processus chimiques de remédiation en profitant de la grande capacité d'adsorption de la matière organique ou inorganique pour les métaux. Par exemple, Bertocchi et al. <sup>20</sup> ont trouvé qu'une boue rouge produite d'un traitement de bauxite et les cendres d'une centrale électrique avaient la capacité d'adsorber de grandes quantités de métaux. De même, Cele et Maboeta <sup>21</sup> ont démontré que l'application de bio solide a amélioré la capacité d'échange de cations dans les sols d'un site minier. Plaza et al. <sup>22</sup> ont vu que l'argile alcaline a été une matière efficace pour la remédiation des métaux d'un site minier. Le biochar, traité ou non traité, peut utiliser pour la remédiation les sites contaminés. Lu et al. <sup>23</sup> ont montré que le biochar pouvait modifier la spéciation des métaux lourds (Pb, Cd, Cu et Zn) dans les sols et influencer la mobilité de métaux toxiques entre les sols et les plants. Wu et al. <sup>24</sup> ont observé qu'un nouveau biochar magnétique à base de calcium avait une grande capacité d'absorption pour l'arsenic et le cadmium dans un système d'aqueux contaminé. Nejad et Jung <sup>25</sup> ont remarqué que l'ajout de boue rouge et la scorie d'acier (SS='steel slag') comme amendements inorganiques a favorisé immobilisation des métaux dans le sol. L'absorption et l'accumulation végétale de Cd, Cu, Pb et Zn ont diminué de 66-79%, 13-19%, 86-87% et 36-37%, respectivement, dans les sols traités au biochar à la base de riz ou de feuilles d'érable. Wan et al. <sup>26</sup> ont démontré que le rhamnolipide/nanochlorapatite pouvait transférer plus efficacement le métal de la fraction labile à une fraction stable par des processus de précipitation ou d'adsorption et a effectivement immobilisé Pb et Cd. De leur part, Rodriguez et al. <sup>27</sup> ont montré que l'application de différents amendements organiques et inorganiques (les mousses de sucre, les boues de traitement d'eau potable, les déchets d'oléagineux et les boues de papeterie) à base de sous-produits et de déchets pouvait constituer une alternative réalisable pour la restauration des sols autour des mines abandonnées par les précipitations, les adsorptions et les complexations entre les métaux et les amendements.

Beaucoup d'études récentes sont dans le domaine de la bioremédiation. Par exemple, Ma et al. <sup>28</sup> ont montré que les cultures intercalaires de *Pteris vittata* L. (fougère) et de maïs diminuent la concentration d'arsenic dans le sol et augmentent simultanément l'accumulation d'arsenic et biomasse de *Pteris vittata* L. cependant, très peu d'arsenic a accumulé dans les grains de maïs. Kersten et al. <sup>29</sup> ont démontré que certaines espèces de saules accumulent le Cd et le Pb avec une grande tolérance (et donc était susceptible d'être utile pour la bioremédiation).

Chamba et al. <sup>30</sup> ont montré qu'*Erato polymnioides* (famille des Asteraceae) est une plante hyperaccumulatrice de Hg avec une grande utilité pour la remédiation des zones minières d'or. Bacchetta et al. <sup>31</sup> ont montré que les plantes indigènes de *Pistacia lentiscus* et *Phragmites australis* sont utiles pour la phytoremédiation, car ils sont tolérants aux niveaux élevés de métaux et capables de restreindre l'accumulation des métaux aux racines. Lin et al. <sup>32</sup> ont démontré que trois bactéries résistantes au Cd ont pu réduire de manière significative l'accumulation de Cd dans les grains de riz à partir des sols contaminés.

Une combinaison des méthodes de remédiation chimique, physique et biologique est souvent utilisée. Par exemple, Willscher et al. <sup>33</sup> ont remarqué qu'une combinaison de phytostabilisation et de phyto-extraction qui utilise des techniques microbiennes (champignons, bactéries), physiques (augmentation du pH et de la matière organique, ajout d'engrais) et biologiques (*Triticale*, *Helianthus annuus* et *Brassica juncea*) a résulté en une réduction significative de la contamination des eaux souterraines. Babu et al. <sup>34</sup> ont montré que l'inoculation de résidus miniers par le champignon *Trichoderma virens* PDR-28 a significativement augmenté la biomasse végétale et absorption des métaux. Callender et al. <sup>35</sup> ont démontré que la revégétalisation et la phytostabilisation des contaminants métalliques provenant des stériles des mines d'or pouvaient être réalisées avec succès en utilisant la combinaison de plante-bactéries-champignons. Lam et al. <sup>36</sup> ont montré l'élimination du Cu dans les résidus de mine de cuivre en combinant plusieurs traitements de type CaCO<sub>3</sub> / compost et CaCO<sub>3</sub> / compost / mycorhizes. Mwandira et al. <sup>37</sup> ont démontré que la bio-immobilisation du plomb par la précipitation du CaCO<sub>3</sub>, induite par la bactérie *Pararhodobacter* sp., a le potentiel d'être une méthode peu coûteuse et écologique pour l'assainissement des métaux. Finalement, l'étude d'Adlassnig et al. <sup>38</sup> a montré que les plantes vasculaires, mousses et hépatiques pouvaient faire l'autonettoyage spontané des ruisseaux contaminés.

## **1.5. La mobilité des métaux**

Même si les concentrations de métaux et de métalloïdes sont souvent fortement élevées dans les déchets de mine, ces éléments ne sont parfois pas biodisponibles pour les organismes dans l'environnement <sup>39</sup>. Un facteur important qui influence l'impact des rejets de mines est la

mobilité des métaux qui résulte de l'érosion, de la lixiviation de pluie ou des mouvements de l'eau souterraine, du transport par le vent et de l'activité humaine (p. ex. l'irrigation <sup>40</sup>). Elle est fortement liée aux propriétés de la matrice dans laquelle retrouvent les métaux, y compris la stabilité des minéraux plutôt que la concentration totale des métaux <sup>41</sup>. Le degré de mobilisation dépend du type de minerai et le traitement d'extraction, ainsi que la perméabilité des couches sous-jacentes à l'étang de résidus et les processus potentiels de sorption ou de précipitation <sup>42</sup>. De plus, quand les rejets des mines rentrent en contact avec la pluie ou l'eau souterraine, la capacité de lixiviation dépend aussi du pH et le temps de contact de l'eau avec les résidus <sup>43</sup>. La matière organique naturelle (MON) peut augmenter la mobilité du zinc dans les sols <sup>44</sup> tandis que l'augmentation de la salinité peut entraîner une mobilité élevée du Cd, du Cu, du Mn et du Pb dans les sédiments <sup>45</sup>. La mobilité des métaux (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mn, Ni, Pb, Sc, Th, V) dans les sols est contrôlée par les caractéristiques du sol (particulièrement la concentration et les espèces de fer) qui sont contrôlées par la roche-mère et les processus d'érosion <sup>46</sup>. De plus, les amendements par le biochar ont un effet global positif sur les sols en termes de rétention des métaux, de protection des eaux souterraines et d'une libération de certains nutriments tels que les micronutriments <sup>47</sup>. L'utilisation de biochar a montré un potentiel clair pour diminuer la mobilisation des métaux traces du sol, y compris les métaux de transition, les terres rares et les métaux toxiques comme le cadmium (Cd) et le plomb (Pb), tout en augmentant les quantités de nutriments essentiels (K) et molybdène (Mo).

La libération d'uranium des résidus miniers est clairement influencée par les propriétés de l'eau et la nature des résidus. Par exemple, un temps de contact plus long, une teneur en liquide plus élevée, des plus petites particules dans les résidus et des pH extrêmes faciliteraient la libération de l'uranium des résidus miniers <sup>48</sup>. Dans la zone hyporhéique (sédiments saturés en eau), le transport de l'U est augmenté par les hauts débits causés par la pluie et la fonte des neiges tandis que des particules sédimentaires plus petits et la teneur de matières organiques dans la zone humide ont tendance à faciliter la rétention de l'U <sup>49</sup>. Bali et al. <sup>50</sup> ont observé qu'une augmentation de la fugacité d'oxygène et de la salinité dans les fluides de la zone de subduction avait pour résultat d'augmenter la mobilité d'uranium, mais pas pour le thorium. Dans les sols, les oxyhydroxydes de fer dans le sol peuvent adsorber l'U(VI), l'As(V) et divers métaux <sup>51</sup> et le drainage minier acide est un facteur important qui peut influencer la lixiviation



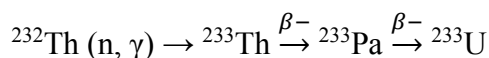
de l'U<sup>52</sup>. L'uranium peut être modérément réduit dans les sols (i.e. mélange de U(VI) et U(IV)) et adsorbé sur différents composants. Par exemple, Rout et al.<sup>53</sup> ont observé 71% U(IV) et 29% U(VI) qui étaient adsorbés sur l'argile minérale (49%), les oxydes et de l'hydroxyde de Fe / Mn (20%), la matière organique (11%) et les carbonates (10%) (le reste, i.e. 10% étant dans la fraction échangeable). Il est donc probable qu'un niveau élevé de NO<sub>3</sub> dans les eaux souterraines pourrait mobiliser le U(VI) en modifiant le potentiel redox de l'environnement<sup>53</sup>. L'uranium est mobilisé en présence de biochar, indiquant un risque d'augmentation de la lixiviation dans les sols amendés au biochar<sup>47</sup>. Par contre, la présence des acides humiques (HA) peut augmenter l'immobilisation des ions U(VI) sur l'attapulgite, dû à un des changements de spéciation induits en solution et à la surface de l'attapulgite<sup>54</sup>. La présence de bactéries en solution (0,01-10 g L<sup>-1</sup>), quelle que soit leur phase de croissance, augmente la précipitation d'U de 55% à 70-90%, l'uranium s'accumule à l'intérieur des cellules et sur les parois cellulaires sous forme d'uranyle de phosphate avec des tailles de particules de 0,2 µm<sup>55</sup>. La capacité de sorption de l'uranium, en tant qu'ion uranyle, par *Coniochaeta fodinicola* (champignon) dépend fortement de la viabilité des cellules<sup>56</sup>.

L'adsorption de thorium par les phases solides influence sa mobilité. Une diminution du pH pourrait augmenter la mobilité du thorium dans le sol, tandis qu'une augmentation de la teneur en matière organique diminuera la biodisponibilité du thorium<sup>57</sup>. L'adsorption de thorium sur le sol est principalement due à son affinité pour les ligands des groupes fonctionnels de la matière organique du sol. Dans l'étude de Reiller et al.<sup>58</sup>, une augmentation de la rétention de Th(IV) sur l'hématite a été attribuée au revêtement organique partiel de la surface minérale à pH ≤ 3. Par ailleurs, une inhibition de la sorption de Th(IV) en présence d'acides humiques a aussi été observée. L'observation d'une forte diminution de sorption de Th(IV) dans la plage de pH 3,5-9,5 a été attribué à une compétition pour le Th(IV) par les sites d'hématite, d'acides humiques adsorbés et d'acides humiques «libres». Pour les pH neutres à légèrement alcalin, des sites HA étaient en excès par rapport aux sites de surface de l'hématite. De plus, la complexation avec les agents complexant organiques, tels que l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide nitrilotriacétique (NTA) et l'acide picolinique a augmenté le taux d'adsorption de Th à la silice, puisque le complexe Th-ligand est adsorbé par la silice plus rapidement que les espèces ion libre de Th. Par contre, à l'équilibre, la sorption de Th n'a pas été affectée par la présence des ligands

<sup>59</sup>. La majorité de Th semble être irréversiblement liée au sol, tandis que l'uranium est potentiellement plus mobile, car il est associé à des composants du sol qui sont sensibles au pH, sensibles à l'oxydoréduction ou aux organiques <sup>60</sup>.

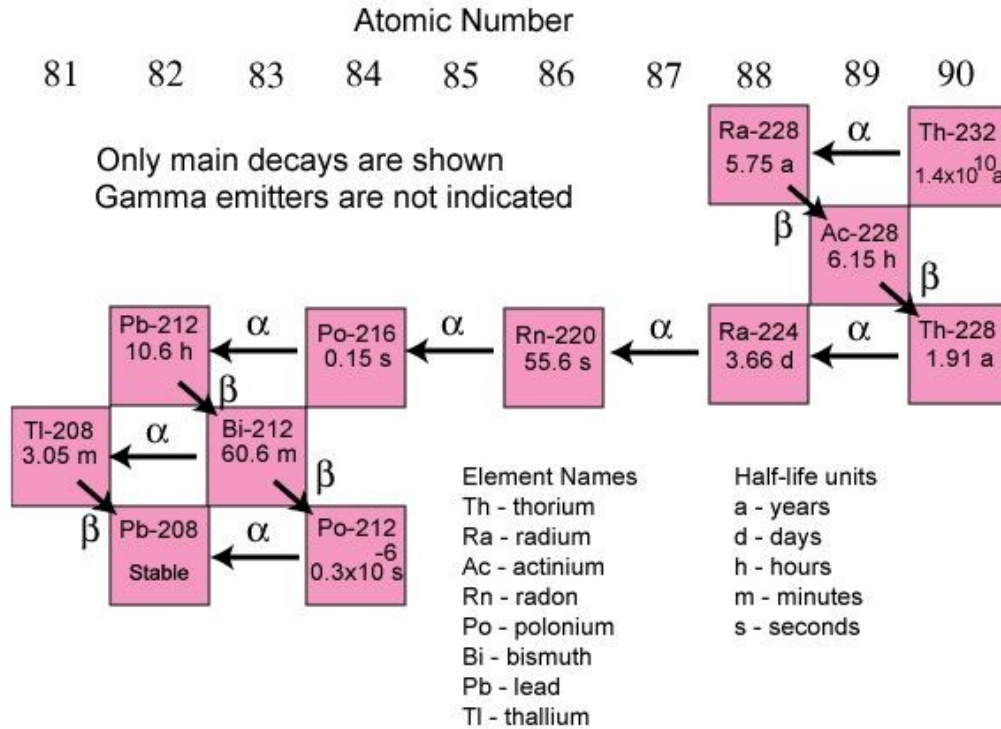
## 1.6. La chimie et radiochimie de l'uranium et du thorium

Le thorium, le 90e élément du tableau périodique, a été découvert en 1828 par Jöns Jakob Berzelius, qui est un des fondateurs de la chimie moderne <sup>61</sup>. Le thorium a commencé être utilisé depuis l'invention du manchon à incandescence en 1885. Initialement, il était utilisé dans la production des électrodes, cathodes, verres optiques, alliages, produits réfractaires, catalyseurs, etc. <sup>62</sup>. Cependant, le nombre d'applications du thorium a diminué dans la dernière décennie à cause de sa radioactivité, qui est une source de contamination pour les systèmes environnementaux. Le thorium est un membre de la famille des actinides qui comprend 15 éléments, de l'actinium (Z = 89) au lawrencium (Z = 103). Le thorium possède 30 isotopes entre la masse de 209 et 238, cependant, seulement six isotopes : <sup>227</sup>Th, <sup>228</sup>Th, <sup>230</sup>Th, <sup>231</sup>Th, <sup>232</sup>Th, et <sup>234</sup>Th sont obtenus par les processus naturels; d'autres isotopes sont produits par bombardement nucléaire <sup>61</sup>. Les isotopes du thorium existent pendant des temps très différents, avec des demi-vies de quelques microsecondes jusqu'à quelques milliards années. Parmi les isotopes du thorium, le plus abondant est le <sup>232</sup>Th, qui est présent à 99.99%. Il est instable et radioactif, mais la désintégration est très lente, soit une demi-vie de 14 milliards d'années. La désintégration radioactive du thorium est complexe et produit des rayonnements alpha, bêta et gamma <sup>63</sup>. La désintégration comprend onze éléments à partir de <sup>232</sup>Th qui termine par le <sup>208</sup>Pb qui est stable dans les conditions naturelles (Figure 6). L'utilisation récente la plus importante du thorium est donc sûrement comme combustible nucléaire. En effet, le <sup>232</sup>Th peut devenir l'isotope d'uranium fissible <sup>233</sup>U par la réaction <sup>64</sup> :



Par la suite, la fission de <sup>233</sup>U peut produire <sup>232</sup>Th.

## The Thorium-232 Decay Chain



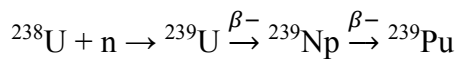
**Figure 6.** Chaîne de désintégration du thorium <sup>63</sup>.

Le thorium naturel est présent dans pratiquement tous les roches, sols, eaux, plantes et animaux à concentration faible, les concentrations les plus élevées étant dans les roches ou le sable <sup>62</sup>. La source la plus fréquente de thorium dans l'environnement est dans les minéraux de phosphate contenant aussi des terres rares comme la monazite, qui contient du phosphate de thorium jusqu'à environ 12%, 6-7% en moyenne <sup>65</sup>. La monazite se trouve dans les roches ignées et autres roches, mais les concentrations les plus élevées sont dans les gisements de placers, concentrés par l'action des vagues et le courant avec d'autres minéraux. La monazite peut être dissoute par l'acide fort, l'anion phosphate devenant  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et les ions métalliques se transformant en sels solubles dans l'eau <sup>61</sup>. La monazite peut aussi être dissoute par la base forte, dans ce cas, les phosphates insolubles deviennent les hydroxydes de métaux insolubles qui peuvent facilement être dissous dans l'acide après la séparation de la surnageante de phosphates alcalins.

La thorite ( $\text{ThSiO}_4$ ) est un autre minéral commun de thorium qui résulte du remplacement de  $\text{PO}_4^{3-}$  par  $\text{SiO}_4^{4-}$  et un remplacement supplémentaire de  $\text{Th}^{4+}$  par les terres

rare trivalentes pour compenser la charge. Les ions  $\text{SiO}_4^{4-}$  peuvent également être remplacés par l'anion  $\text{OH}^-$  selon la formule  $\text{Th}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$  qui est un nouveau minéral, la thorogummite <sup>61</sup>.

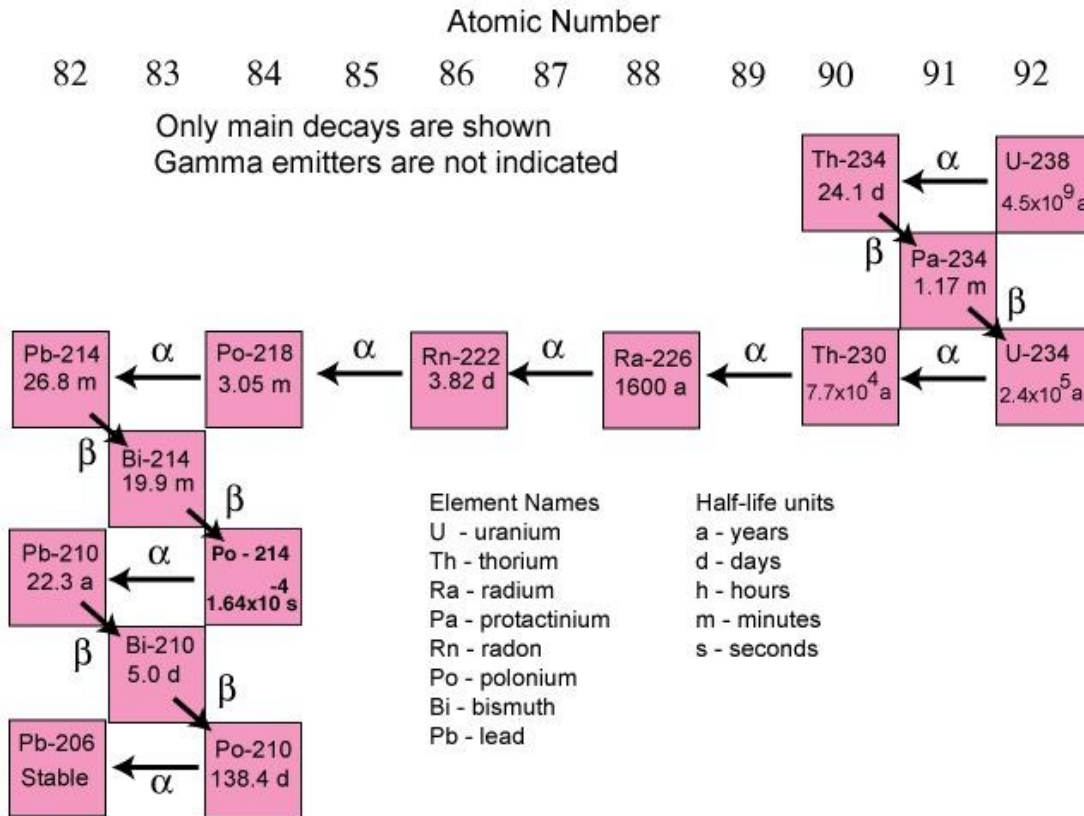
L'uranium, le 92e élément du tableau périodique, a été découvert en 1789 par Martin Heinrich Klaproth qui est un chimiste allemand <sup>66</sup>. L'uranium fait aussi parti de la famille des actinides. Initialement, l'application principale de l'uranium était comme colorant pour les céramiques et verres <sup>67</sup>. Présentement, l'uranium est surtout utilisé dans les armes nucléaires et comme combustible nucléaire à cause de sa chaîne de désintégration:



Le  $^{239}\text{Pu}$  ressemble beaucoup au  $^{235}\text{U}$  et environ un tiers du rendement énergétique provient généralement de la combustion du  $^{239}\text{Pu}$  <sup>66</sup>.

L'uranium possède plus de 20 isotopes avec des masses de 217 à 242 <sup>67</sup>. Seuls trois isotopes,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ , sont les isotopes naturels. Tous les isotopes de l'uranium sont instables et radioactifs <sup>68</sup>. Les isotopes, les plus abondantes sont le  $^{235}\text{U}$  et le  $^{238}\text{U}$ ;  $^{238}\text{U}$  est présent à une proportion de 99.25% et  $^{235}\text{U}$  est à 0.75%. La série de désintégration radioactive de l'uranium est complexe et produit des rayonnements alpha, bêta et gamma, la désintégration comprend quatorze éléments, à partir de  $^{238}\text{U}$  qui terminent par le  $^{206}\text{Pb}$  qui est stable dans les conditions naturelles (Figure 7).

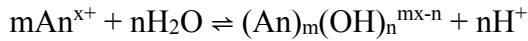
## The Uranium-238 Decay Chain



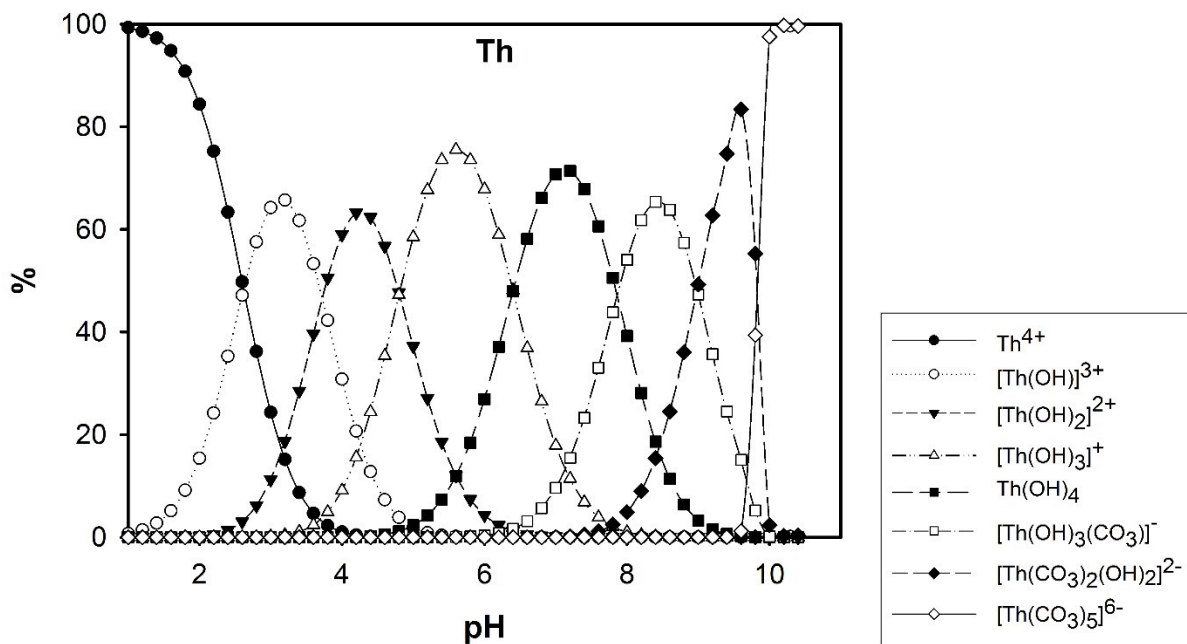
**Figure 7.** Chaîne de désintégration de l'uranium <sup>68</sup>.

L'uranium a été utilisé dans les énergies nucléaires commerciales depuis 55 ans. L'uranium enrichi produit des quantités importantes d'énergie: un kilogramme d'uranium équivaut approximativement à 1500000 kilogrammes de charbon. Par ailleurs, le thorium est le combustible primaire pour les réacteurs de thorium et utilisé dans plusieurs types de réacteurs nucléaires. Il est environ trois fois plus abondant que l'uranium dans la croûte terrestre et généralement plus concentrée dans les mines. On considère que l'énergie potentielle associée au thorium est supérieure à celle disponible pour l'ensemble du pétrole, du charbon et d'uranium dans le monde. Donc, le thorium a des avantages sur l'uranium comme l'énergie nucléaire <sup>69</sup>.

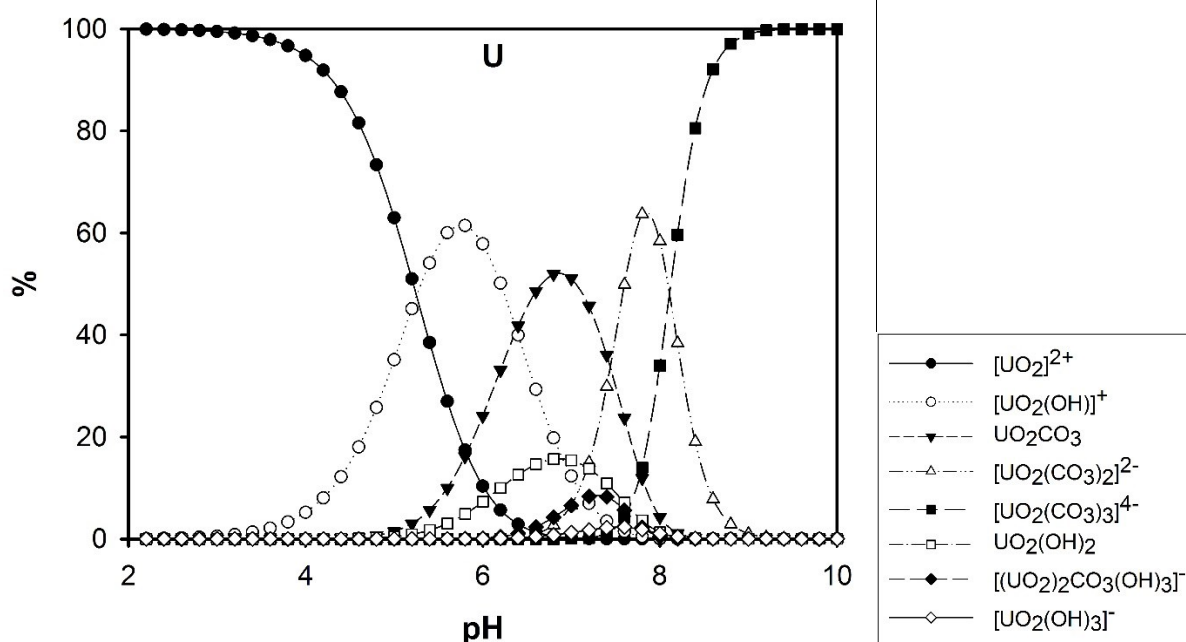
Dans l'environnement, les ligands inorganiques les plus importants pour l'uranium et le thorium sont les hydroxydes et les carbonates. Le pH de l'eau naturelle est généralement assez élevé pour favoriser les réactions d'hydrolyse des actinides <sup>70</sup>:



L'interaction des ions actinides avec l'hydroxyde peut générer des espèces monomères et polynucléaires, ainsi que des oxydes, hydroxydes ou oxyhydroxydes de faible solubilité <sup>71</sup>. En général, les espèces polynucléaires en solution sont très stables et ne se décomposent pas facilement en monomères. Aux pH circumneutres, aux concentrations élevées en An(VI) et en carbonates, le carbonate d'An(VI) peut former, éventuellement, des complexes polynucléaires. Par exemple, Allen et al. <sup>72</sup> a étudié et identifié  $(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$  en solution aqueuse neutre. Altmaier et al. <sup>73</sup> ont déterminé les  $K_{\text{sp}}$  pour les complexes ternaires Th(IV) de l'hydroxyde-carbonate,  $\text{Th}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{4-y-2z}$ . Évidemment, la proportion des hydroxydes, des carbonates et des hydroxo-carbonates varie en fonction de pH (Fig. 8, 9).

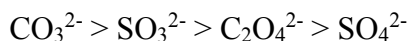
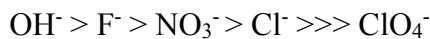


**Figure 8.** Distribution des espèces de thorium inorganique en solution aqueuse dans un système ouverte à une faible concentration de Th ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Les courbes ont été calculées avec le programme Visual MINTEQ, version 3.1.



**Figure 9.** Distribution des espèces d'uranium inorganique en solution aqueuse dans un système ouverte à une faible concentration de U (1 µg L<sup>-1</sup>). Les courbes ont été calculées avec le programme Visual MINTEQ, version 3.1.

L'environnement naturel contient non seulement des hydroxydes et des carbonates, mais aussi présente beaucoup d'autres ligands potentiels, y compris Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et la matière organique naturelle (MON)<sup>71</sup>. Comme cations durs, les actinides forment, de préférence, les complexes forts avec les ligands qui sont les donneurs d'oxygène durs, tels qu'OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> avec une affinité pour les ligands monovalents ou bivalents selon les tendances :



La MON est un ligand très important pour le thorium et l'uranium. Trenfield et al.<sup>74, 75</sup> ont démontré que l'uranium forme des complexes avec différentes sources de MON, y compris les acides fulviques (FA) de la rivière Suwannee (SRFA) qui complexaient environ 88% de l'uranium (pH = 6.0, FA = 22.5 µmol L<sup>-1</sup>). Les constantes de stabilité de l'uranium avec différentes substances humiques ont été évaluées par Kautenburger et al.<sup>76</sup> qui ont rapporté des log β (pour l'uranium UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) de 5.2-6.4. Ils ont postulé que l'uranium préfère les sites de liaison

faibles des acides humiques pour former des complexes. Singhal et al. <sup>77</sup> ont aussi montré que le thorium était complexé avec la MON, notamment avec des composés de petite taille qui ont de nombreux sites de liaison disponibles. La formation de complexes avec la MON peut aussi influencer l'adsorption de thorium ou d'uranium aux surfaces. Par exemple, Hongxia et al. <sup>78</sup> ont observé que la présence d'acide fulvique en solution a augmenté l'adsorption de thorium à la surface de gibbsite. Chen et Wang <sup>79</sup> ont démontré que l'augmentation de l'adsorption de thorium à la surface de SiO<sub>2</sub> était plus grande en présence d'un acide fulvique qu'un acide humique (HA) et que l'adsorption de thorium dépendait fortement des concentrations de FA et HA. Cependant, Guo et al. <sup>80</sup> n'ont vu qu'une faible influence de l'acide fulvique vis-à-vis de l'adsorption de l'uranium à la surface de goethite.

Dans les systèmes aquatiques naturels, le comportement des actinides est fortement influencé par la présence des colloïdes et particules. L'adsorption sur les colloïdes minéraux a été reconnue comme une voie de transport importante pour les actinides dans la géosphère <sup>71</sup>. Certaines espèces colloïdales sont intrinsèques, i.e. elles sont produites par l'agrégation des oxydes, hydroxydes et carbonates. D'autres colloïdes (inorganique ou organique) sont produits par l'érosion de sols, les matériaux artificiels, les déchets, les combustibles nucléaires usés ou le ciment. Car les colloïdes sont très petits (par définition, diamètre < 1 µm), ils ont une très grande surface spécifique et un grand nombre de sites réactifs par rapport à leur faible masse. On s'attend donc à ce qu'ils augmentent la mobilité des actinides suivant leur adsorption ou leur complexation par ces surfaces. Néanmoins, la stabilité des colloïdes dépendra de la nature chimique des colloïdes et de l'eau dans laquelle ils se trouvent <sup>81</sup>. Par exemple, la présence de MON et une faible teneur en ions (i.e. force ionique) peuvent augmenter la stabilité et la concentration des colloïdes. Généralement, les conditions transitoires telles que les changements de T, de débit, de conditions chimiques (pH, sel ou potentiel redox) dans l'eau peuvent déstabiliser le système colloïdal.

Tel que mentionné ci-haut, l'hydrolyse des actinides peut donner lieu à des colloïdes intrinsèques. Par exemple, Neck et al. <sup>82</sup> ont étudié la solubilité des hydroxydes et des oxydes de plutonium dans différentes conditions d'oxydoréduction. Ils ont montré que des colloïdes (polymères) de Pu(IV) se forment en solution neutre et alcaline et que le Pu(OH)<sub>3</sub>(s) n'est pas stable car il peut former facilement le PuO<sub>2</sub>(s) dans la condition réductrice. Altmaier et al. <sup>83</sup> ont



trouvé que la formation de colloïdes de thorium (hydroxydes) augmentait sa solubilité totale puisqu'ils étaient présents en petite taille (environ 10 nm), étaient stables jusqu'à 400 jours et n'avaient pas de tendance à s'agglomérer ou précipiter <sup>84</sup>. De même, l'uranium est connu pour former des petits colloïdes (diamètre  $\leq 20$  nm) en solution neutre ou légèrement alcaline <sup>85</sup>. Ces colloïdes contiennent des silicates substances de nature géogénique (i.e. carbonates, silicates) et sont stables pendant des années.

Les actinides peuvent aussi s'adsorber sur des colloïdes inorganiques naturels. La composition de ces colloïdes dépend de la composition de l'eau et l'environnement géologique et inclut des fragments d'argile, de zéolithe, de carbonate ou de (oxy)hydroxydes de fer <sup>71</sup>. Ils peuvent se former suite à des réactions de condensation des plus petites molécules ou fragments (i.e. carbonates, oxydes) ou par les processus d'érosion des roches ou des sédiments. Ces colloïdes adsorbent le thorium et l'uranium, avec une capacité de l'adsorption pour l'uranium qui est plus forte que celle du thorium (pour des pH de 3.74 à 5.74; <sup>86</sup>). L'argile rouge et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sont aussi des bons adsorbants pour l'uranyle et leur désorption est faible <sup>87, 88</sup>. Finalement, Dreissig et al. <sup>89</sup> ont démontré que les colloïdes de l'U(IV) sont présents dans les solutions contenant les silicates.

La matière organique naturelle existe partout dans l'environnement. Elle peut augmenter la mobilité des actinides par la formation de complexes organiques ou pseudo colloïdes. Par exemple, dans les sédiments ayant une forte teneur en matière organique, l'uranium est étroitement lié aux fractions organiques et carbonatées <sup>90</sup>. De même, Lin et al. <sup>91</sup> ont indiqué que dans l'eau de mer, l'effet de la matière organique sur le thorium était probablement dû à la formation d'un revêtement organique sur les colloïdes qui avait pour résultat de modifier les propriétés de surface ou augmenter le nombre de sites de sorption des phases porteuses. En présence des oxyhydroxydes de fer, l'effet de MON pour l'uranium est moins important que pour d'autres éléments (par exemple, Pb, V, Cr, Cu et As) <sup>92</sup>. Notamment, dans le système ternaire- uranyle – ferrihydrite - MON, environ 60% de l'uranyle est complexé avec MON à pH 4.6 <sup>93</sup>. En présence de plus fortes concentrations de MON, l'adsorption de l'uranyle a augmenté, mais il était probable que le mécanisme de sorption était différent par rapport aux basses concentrations, à pH 4,6, un complexe ternaire de type B d'uranyle (uranyle – MON –

ferrihydrate) est formé et renforce l'adsorption de l'uranyle, par contre, à pH 7.0, l'uranyle est principalement associé à ferrihydrate en présence ou en absence de MON.

## 1.7. L'ICP-MS et le SP-ICP-MS

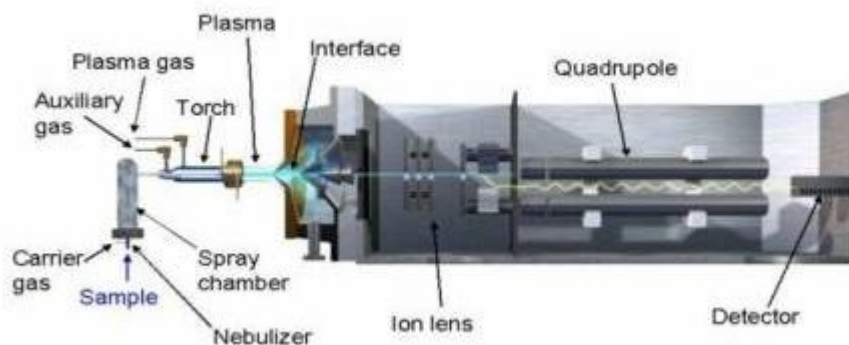
Dans notre étude, nous avons utilisé l'ICP-MS pour déterminer la concentration des métaux dans les lixiviats des rejets de mine, alors que le DLS et la SP-ICP-MS ont été utilisés pour analyser les nanoparticules du thorium et de l'uranium.

Le DLS est une technique d'analyse pour déterminer la distribution de tailles d'une suspension de particules colloïdales en solution. En effet, les particules subissent un mouvement brownien<sup>94, 95</sup> qui entraîne des fluctuations de distances entre les particules; du nombre de particules dans un volume de diffusion défini ainsi que des fluctuations dans la relation de phase de la lumière diffusée. Comme la lumière est dispersée à partir des particules en mouvement, leur mouvement confère un caractère aléatoire à la phase de la lumière diffusée, de sorte qu'il y aura une interférence destructive ou constructive changeante. Cela conduit à des fluctuations qui dépendent du temps et de l'intensité de la lumière diffusée. Les fluctuations sont directement liées au taux de diffusion de la particule à travers le solvant, qui est, à son tour, lié aux rayons hydrodynamiques des particules.

La technique ICP-MS a été développée il y a plus que 30 ans<sup>96</sup>. Elle offre des limites de détection très basses (jusqu'à  $\text{ng L}^{-1}$ ) pour une grande partie du tableau périodique et une grande plage de travail analytique (jusqu'à neuf ordres de grandeur), etc. Comme la technique a un haut niveau de productivité, l'ICP-MS est utilisé pour l'analyse des métaux traces pour un très grand nombre d'applications.

L'appareil de type ICP-MS est composé de plusieurs parties (figure 10) : (i) système d'introduction des échantillons; (ii) torche ICP et bobine RF; (iii) interface; (iv) système de pompage; (v) cellule de collision / réaction; (vi) optique ionique; (vii) spectromètre de masse; (viii) détecteur; (ix) système de gestion des données et contrôleurs de système<sup>96, 97</sup>. Pour les analyses, les échantillons sont d'abord nébulisés sous forme d'un aérosol de gouttelettes fines afin de les introduire dans un plasma d'argon. Le plasma sèche l'aérosol, dissocie les molécules,

puis les ionise pour ainsi former des ions (surtout à charge unique) qui sont dirigés vers un filtre de masse (ici quadrupolaire). Après leur séparation, les ions arrivent sur le détecteur. En comparant le signal de l'échantillon avec celui des étalons, on peut déterminer la concentration d'un élément (surtout les métaux).



**Figure 10.** Schéma d'un ICP-MS (à simple quadrupole) <sup>98</sup>

Le SP-ICP-MS est une nouvelle technique utilisée pour la détection, caractérisation et quantification des nanoparticules en solution. La technique fournit l'information sur la taille moyenne, la distribution de taille, la concentration de nanoparticules en suspension et la concentration d'analyte dissous <sup>99</sup>. Elle a été développée par Degueldre et Favarger <sup>100</sup>; et nous l'avons utilisé ici pour l'analyse de nanoparticules à base de Au <sup>101</sup>, Ag <sup>102</sup>, Zn <sup>103</sup>, Ti <sup>104</sup>, U <sup>105</sup> et Th <sup>106</sup>, etc.

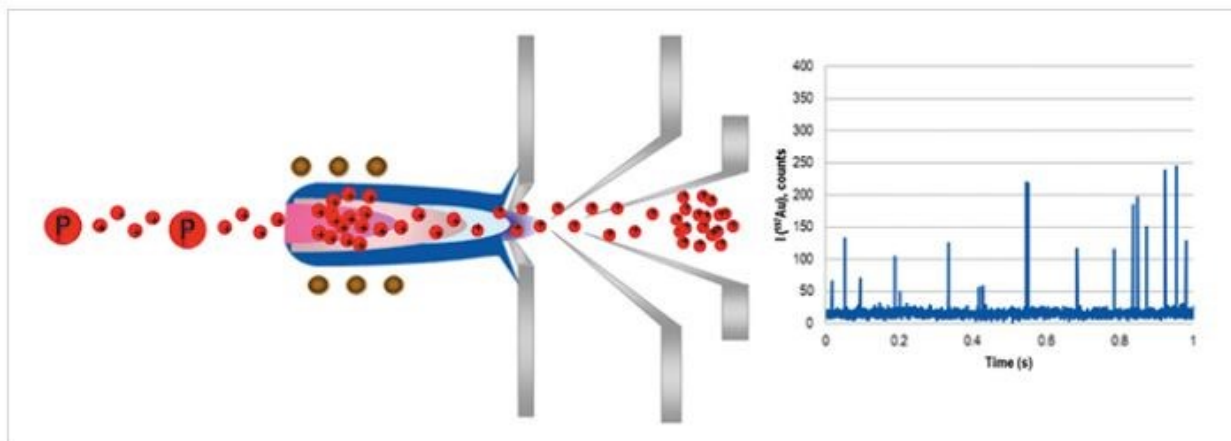
Le SP-ICP-MS est simplement une modification d'une analyse par ICP-MS pour laquelle les signaux générés sont mesurés sur des courts temps. En effet, quand la solution est aspirée par l'ICP-MS, pour des très courts temps (O  $\mu$ sec), l'analyte dissous génère un signal continu tandis que les nanoparticules génèrent les pulses (figure 11). Pour un événement (une particule), la masse d'une nanoparticule peut être calculée selon l'équation <sup>107</sup> :

$$m_p = \frac{(I_p - I_{bgd})}{I_{ion}} t_{dwell} N_{eff} M_R \quad (1)$$

Où  $m_p$  est la masse de particule,  $I_p$  est l'intensité de l'événement (cps),  $I_{bgd}$  est l'intensité du bruit de fond correspondant au métal dissous (cps),  $I_{ion}$  est la pente de la courbe d'étalonnage obtenue pour les ions métalliques (cps  $\mu$ g<sup>-1</sup> L),  $t_{dwell}$  est le temps de mesure ( $\mu$ s),  $N_{eff}$  est l'efficacité du

transport ( $\mu\text{L s}^{-1}$ ),  $M_R$  est le rapport masse molaire (particule / analyte). Sur l'hypothèse que les nanoparticules étaient sphériques, il était alors possible de calculer leurs diamètres  $d_p$  à partir de densité particulaire donnée  $\rho$ :

$$d_p = \left(\frac{6m_p}{\pi\rho}\right)^{1/3} \quad (2)$$



**Figure 11.** Schéma de la technique SP-ICP-MS avec le signal généré par une solution contenant des nanoparticules <sup>108</sup>

Pour l'analyse de particules uniques, la détection des NP dépend donc de deux facteurs: (i) leur concentration en nombre, qui doit être suffisamment élevée pour permettre la quantification d'un nombre minimum d'événements, et (ii) la taille ou la masse élémentaire par NP, qui doit être suffisamment grande pour générer une impulsion d'ions détectable par le spectromètre <sup>109</sup>. Cependant, le temps d'acquisition (i.e. dwell time), l'efficacité du transport (TE) et la sensibilité de l'appareil peuvent tous influencer l'analyse des nanoparticules. Par exemple, l'acquisition de données plus rapide (temps d'acquisition de 100  $\mu\text{s}$  ou moins) permet de mesurer des particules plus petites par rapport à des données obtenues avec des temps d'acquisition plus longs <sup>110</sup>. Il a récemment été démontré que l'utilisation de la taille des particules (masse) pour la mesure de l'efficacité du transport donnait des valeurs d'efficacité de transport qui était plus précise que l'utilisation de la fréquence des particules <sup>102</sup>. Et un changement dans la sensibilité de l'instrument ICP-MS après l'étalonnage peut induire un biais

dans les distributions de tailles NP mesurées et dans les tailles moyennes dérivées de ces distributions <sup>111</sup>.

## 2. Publication

### **Conditions affecting the release of thorium and uranium from the tailings of a Niobium mine**

Zhizhong Li, Madjid Hadioui, Kevin J. Wilkinson\*

Biophysical Environmental Chemistry Group, Department of Chemistry, University of Montreal, C.P. 6128 Succursale Centre-ville, Montreal, H3C 3J7, Canada.

\*Corresponding author: Phone +1-514 343 6741; fax: +1-514 343 7586; e-mail:

[kj.wilkinson@umontreal.ca](mailto:kj.wilkinson@umontreal.ca)

Zhizhong Li performed all experiments and analysis related to this chapter. Furthermore, he prepared the first draft of the paper. Madjid Hadioui provided scientific expertise on the project, especially with respect to the use of the ICP-MS. He also commented all versions of the paper. Kevin Wilkinson provided overall scientific expertise for the project in addition to providing assistance with the paper writing.

## Abstract

Determinations of the mobility of metals from tailings is a critical part of any assessment of the environmental impacts of mining activities. The leaching of thorium and uranium from the tailings of different processing stages of a niobium mine was investigated for several pH, ionic strengths and natural organic matter (NOM) contents. The pH of the leaching solution did not have a noticeable impact on the extraction of Th, however, for pH values below 4, increased U mobilization was observed. Similarly, only a small fraction of Th (0.05%) and U (1.22%), corresponding to  $\leq 15 \mu\text{g kg}^{-1}$ , were mobilized from the tailings in the presence of environmentally relevant concentrations of Ca, Mg or Na. However, in the presence of  $10 \text{ mg L}^{-1}$  of fulvic acid, much higher concentrations of ca.  $700 \mu\text{g kg}^{-1}$  of Th and  $35 \mu\text{g kg}^{-1}$  of U could be extracted from the tailings. Generally, colloidal forms of Th and dissolved forms of U were mobilized from the tailings, however, in the presence of the fulvic acid, both dissolved and colloidal forms of the actinides were observed. Single Particle ICP-MS was used to confirm the presence of Th (and U) containing colloids where significant numbers (up to  $10^7 \text{ mL}^{-1}$ ) of Th and U containing colloids were found, even in  $0.2 \mu\text{m}$  filtered extracts. Although mass equivalent diameters in the range of 6-13 nm Th and 6-9 nm for U could be estimated (based upon the presence of an oxyhydroxide), most of the colloidal mass was attributed to larger ( $>200 \text{ nm}$ ) heterocomposite particles.

**Keywords:** mobility, thorium, uranium, pH, ions, fulvic acid

## Introduction

Numerous high technology industries require metals, many of which (e.g. niobium, rare earth elements (REE), indium) have been identified as being of high strategic importance and for which their production and use is increasing. The risk of contamination from metals in the mine waste cannot be ignored, especially when tailings are subjected to weathering or human activities. Metal mobilization from the tailings is more closely related to the stability of the minerals and the properties of the matrix rather than the total metal concentration<sup>41</sup>. This implies that it will depend both on the type of ore (mineralogy, depositional environment, host rock, etc.) and the milling process (acid or carbonate leaching, ore roasting, etc.). Contaminant migration will also depend on the permeability of the strata underlying the tailings, and the relevant sorption or precipitation equilibria<sup>42</sup>. The pH, ionic strength (salinity), concentration of natural organic matter (NOM), oxygen fugacity and temperature of water coming into contact with the tailings are also important factors influencing metal mobility from the tailings<sup>41, 43-45, 50, 112-115</sup>.

Niobium and the REE and are generally associated with carbonate or phosphate minerals. Extensive crushing, milling and processing are used to extract the metals, with the potential for increased oxidation and dissolution of the ores. In contrast to mainly other widely used metals, the tailings are mainly composed of carbonates and are not acid generating- of principal concern is the mobilization of radioactive thorium or uranium. Under reducing conditions, most actinides are found as poorly soluble, tetravalent forms, which were until recently not considered to be very mobile in the environment<sup>83, 116</sup>. Although increased mobilization is predicted under oxidizing conditions<sup>117</sup>, in the case of Th, colloidal Th(IV) generally remains as the thermodynamically stable form of Th under most environmentally relevant conditions. Indeed, Th is well documented to form metastable polymers or colloidal species, largely attributed to amorphous oxyhydroxides or silica containing colloidal particles<sup>117</sup>. Since the colloids are small- typically between a few nanometers and a few hundred nanometers<sup>84</sup>- they are may be (mis)classified as being part of the dissolved phase or as contributing to an increase in the apparent solubility of Th in natural waters. Furthermore, under conditions of alkaline pH, Th



solubility may increase further due to the formation of carbonate, hydroxo-carbonate or calcium hydroxide complexes.

In oxic waters, the transformation of U(IV) to U(VI) will increase its solubility due to the presence of ionic forms such as  $\text{UO}_2^{2+}$  and their complexes. In the presence of strong ligands (i.e. mainly high concentrations of carbonate or natural organic matter<sup>90, 118-120</sup>) or extreme pH<sup>48, 121</sup>, U(VI) solubility will increase in natural waters. While the precipitation<sup>122</sup> or sorption of the dissolved forms to the solid phase can reduce their mobility, their association to natural colloidal carriers such as clays, iron oxyhydroxides or humic substances can greatly enhance their migration in the environment<sup>123</sup>. In addition, U (and Th) are easily associated with silica colloids, which can facilitate their migration in saturated porous media<sup>124</sup>. In experiments on soils, Th was considered to be irreversibly bound to soil particles, while U was associated with pH-sensitive soil phases, redox-sensitive amorphous soil phases and soil organic compounds<sup>60</sup>.

Given the growing importance of the mining of high technology metals, this study examined the role of the water physicochemistry on the mobilization of U and Th from some pH neutral tailings of a niobium mine. The effect of major ions, pH and NOM on the mobilization of U and Th from tailings of different processing stages of the mine were evaluated. The ability of reconstituted waters to extract U and Th was also compared with a natural rain and a snow meltwater. Given the importance of the colloidal phases, colloidal thorium and uranium species were further characterized by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (SP-ICP-MS), in the presence of Ca or NOM.

## **Experimental Section**

### **Chemicals**

Ultrapure nitric acid (65%, Aristar Ultra) was purchased from BDH and used for the acidification of samples prior to quantitative analysis. ACS reagent grade  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  was purchased from Sigma-Aldrich;  $\text{NaNO}_3$  (>99%) was obtained from Fisher Scientific and  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (>99%) was provided by Fluka. A standard fulvic acid (Suwannee River fulvic acid standard II, 2S101F) was obtained from the International Humic Substances Society. The

National Institute of Standards and Technology (NIST) reference material (Montana I soil, SRM 2710a) was used for quality controls of the microwave digestions and ICP-MS analysis. All leaching solutions and calibration standards were prepared using ultrapure water (Milli-Q; R>18.2 MΩ cm; total organic carbon < 2 μg L<sup>-1</sup>).

## Collection of the tailings

Tailings were collected from five different processing stages of the Niobec niobium mine in Saguenay-Lac-Saint-Jean (QC, Canada). In addition, two consolidated wastes were collected: fine particles, which were produced in the sliming and dewatering cyclones and coarse particles, which were collected from the flotation basins (carbonate, pyrite and pyrochlore). The fine particles were collected using a 2 μm sieve whereas a 10 μm sieve was used to collect particles released by the flotation steps. All samples were dried at 150 °C. The principal characteristics of the tailings are given in Table 1.

**Table 1.** Dominant chemical composition of the tailings collected from a Niobium mine in Saguenay (QC). Sample fractions F1-F5 were collected in November 2015 whereas fractions C1-C2 were collected in July 2015.

<i>Sample ID</i>	<i>Mine processing step</i>	<i>Primary composition</i>
F1	Schlamm	Carbonates (ca. 75%), silicates (ca. 10%), other minerals
F2	Dewatering	Mainly silicates
F3	Carbonate	Calcite, dolomite, fluorapatite
F4	Pyrite	Pyrite, carbonates, other minerals
F5	Pyrochlore	Carbonates, silicates, magnetite
C1	Fine	Mixture of 30% F1, 10% F2 and 60% F3
C2	Coarse	Mixture of 4% F4 and 96% F5

## Leaching tests

Experiments designed to determine the mobilization of Th and U from a series of mine tailings were carried out using a standard leaching procedure<sup>125</sup>. Solutions with different pH values, ion (Ca, Mg, Na) or fulvic acid concentrations were used in the initial leaching tests. A

rainwater (December 2016) and a snow water melt (January 2017) sample were also collected for comparison. In each case, 12 mL of solution were added to 0.6 g of tailing in a 15 mL polypropylene centrifuge tube. The mixture was rotated on a tube rotator (05-450-200, Fisher Scientific) at 30 rpm for 18 hours. The leachate was then separated from the solid phase by centrifugation (3000 rpm, 1882 x g; 5 min.; Heraeus Multifuge 1 S-R, Kendro, Germany). In order to gain some insight into the nature of the metals that were being mobilized, the leachate was split into two aliquots. The first leachate fraction was acidified with nitric acid (to 1.5% HNO<sub>3</sub> v/v) and then filtered with a 0.2 µm nylon membrane syringe filter (“colloidal + dissolved”). The second fraction was filtered (0.2 µm) prior to acidification (1.5% HNO<sub>3</sub> v/v) (“dissolved”). Metal concentrations were determined in fractions 1 and 2 by ICP-MS and the colloidal metal fraction was obtained by difference. Although in the results and discussion below, we refer to the second fraction as ‘dissolved’ and the difference between fractions 1 and 2 as ‘colloidal’, we do recognize the operational nature of these definitions. Thus, in order to further increase our insight into the nature of these complex samples, single particle inductively coupled plasma mass spectrometry<sup>103, 105, 106, 126</sup> was also used to quantify the dissolved and colloidal metals in non-acidified samples. SP-ICP-MS uses microsecond acquisition times in order to distinguish between dissolved (continuous signal recorded during the transient detection of ions) and colloidal forms of the metals (intensity spikes). All leaching tests were conducted in triplicate.

## **ICP-MS and Single Particle ICP-MS analyses**

A PerkinElmer NexION 300x Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) was used for the quantification of Th and U. Thorium (CGTH1-1) and uranium (CGU-1) standards were purchased from Inorganic Ventures. SP-ICP-MS was performed directly on the supernatants of the leachates following centrifugation. SP-ICP-MS data was acquired in fast scan mode using a magnetic sector field high resolution ICP-MS (AttoM ES, Nu Instruments). A suspension of citrate stabilized ultrauniform gold nanoparticles with a nominal diameter of 30 nm (nanoComposix, US) was used to determine the transport efficiency, which was required for particle size and concentration determinations<sup>127</sup>. SP-ICP-MS data were processed by

NuQuant<sup>128, 129</sup> (version 2.1.2273.2). All ICP-MS and SP-ICP-MS data acquisition parameters are given in Table 2.

**Table 2.** Instrumental parameters for data acquisition by ICP-MS and SP-ICP-MS.

<i>Parameter</i>	<i>ICP-MS</i>	<i>SP-ICP-MS</i>
Instrument	NexION 300x	AttoM ES
Nebulizer gas flow (L min <sup>-1</sup> )	0.98 - 1.02	0.7 - 1.0
Auxiliary gas flow (L min <sup>-1</sup> )	1.2	1.2
Coolant gas flow (L min <sup>-1</sup> )	18	13
ICP RF power (W)	1600	1300
Sample intake flow (mL min <sup>-1</sup> )	1	0.2
Dwell time (ms)	50	0.05
Total scanning time per replicate (s)	1	50
Peltier cooling temperature (°C)	-	5

## Digestion of the tailings

Total concentrations of Th and U in the tailings were determined after microwave assisted digestion of the samples following US EPA method 3051A<sup>130</sup>. Nine mL of concentrated nitric acid and 3.0 mL of concentrated hydrochloric acid were added to 0.50 g of a tailing that was pre-weighed into a digestion vessel. The sealed vessels were then placed in a CEM Mars 5 oven and the digestion was performed using the parameters provided in Table 5. After digestion, the vessels were cooled to room temperature and diluted to levels of 1.5% v/v nitric acid for ICP-MS analysis.

## Results and Discussion

### Total concentrations of Th and U in the tailings

Th and U concentrations were determined in each of the digested tailing samples (Table 3). Recoveries exceeding 80% were obtained using the standard reference material, SRM 2710A, under identical conditions.

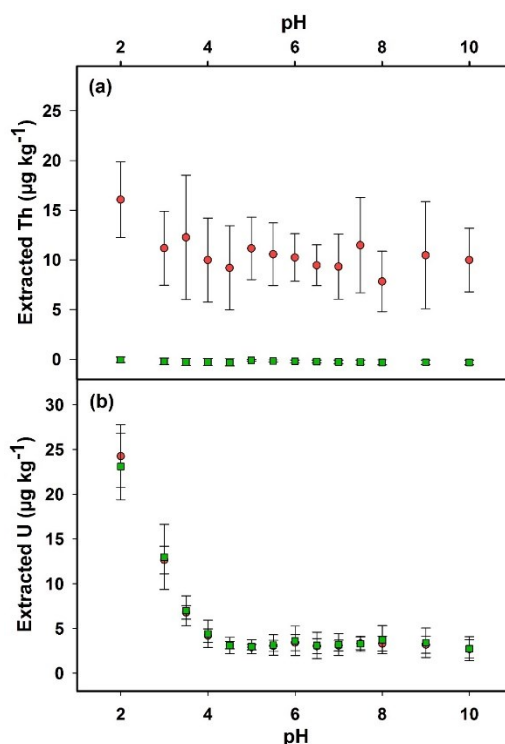
**Table 3.** Total concentrations of Th and U in the tailings measured after microwave assisted digestion. See Table 1 for a description of samples.

Sample	Concentration (mg kg <sup>-1</sup> )	
	Th	U
F1	323.3 ± 6.3	13.4 ± 0.3
F2	104.1 ± 1.4	5.6 ± 0.1
F3	67.0 ± 1.2	3.4 ± 0.2
F4	617.3 ± 15.1	39.6 ± 5.6
F5	81.4 ± 3.0	3.0 ± 0.1
C1	118.5 ± 3.4	6.7 ± 0.7
C2	49.6 ± 1.8	2.2 ± 0.2
QC recovery (%)		
SRM 2710A	87.7 ± 5.6	83.5 ± 1.9

### Effect of pH on the leaching of Th and U

The role of the aqueous pH on the release of Th and U from both the fine and coarse tailings (C1, C2) was studied in the pH range 2-10 for two different concentrations of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.1 and 2 mmol L<sup>-1</sup>) (Fig. 12, Fig. 17, 18). A very similar trend in the data was obtained for each of the tailings and for both concentrations of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. While there was no noticeable effect of pH on the extraction of Th (Fig. 12a), a decrease in pH below 4 led to an 8x increase in extracted U (Fig. 12b). Based upon the difference between the ‘colloidal + dissolved’ (red

circles) and ‘dissolved’ curves (green squares), thorium was mobilized mainly as colloidal species (species not sedimented by centrifugation but larger than the pore size of the filtration membrane, i.e. 0.2  $\mu\text{m}$ ) across the entire pH range, whereas uranium was mobilized in the ‘dissolved’ fraction (free ion, complexes and/or small colloids below 200 nm in size). For both Th and U, only a small proportion of the metals were extracted, (maximum of 0.045% for Th and 1.22% for U). There was a strong pH buffering effect of the tailings since following contact, the pH of leachates was in the range 6.9 – 8.3, regardless of the initial value.



**Figure 12.** Leached concentrations of (a) Th and (b) U from the C2 tailing as a function of the pH of a 2.0 mmol L<sup>-1</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution. Colloidal + dissolved (●) and dissolved (■) concentrations of Th and U are given in  $\mu\text{g}$  per kg of dried coarse tailing. The pH is that of the extracting solution, prior to its equilibration with the tailing.

Based upon a species distribution diagram for thorium (Figure 19), Th(OH)<sub>4</sub> or ThO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O is likely to dominate in water that has been equilibrated with atmospheric CO<sub>2</sub> at pH 7. However, thorium also tends to form (metastable) polynuclear complexes and colloids because of the low solubility of the hydroxides and oxides<sup>61</sup>. In the presence of carbonate,

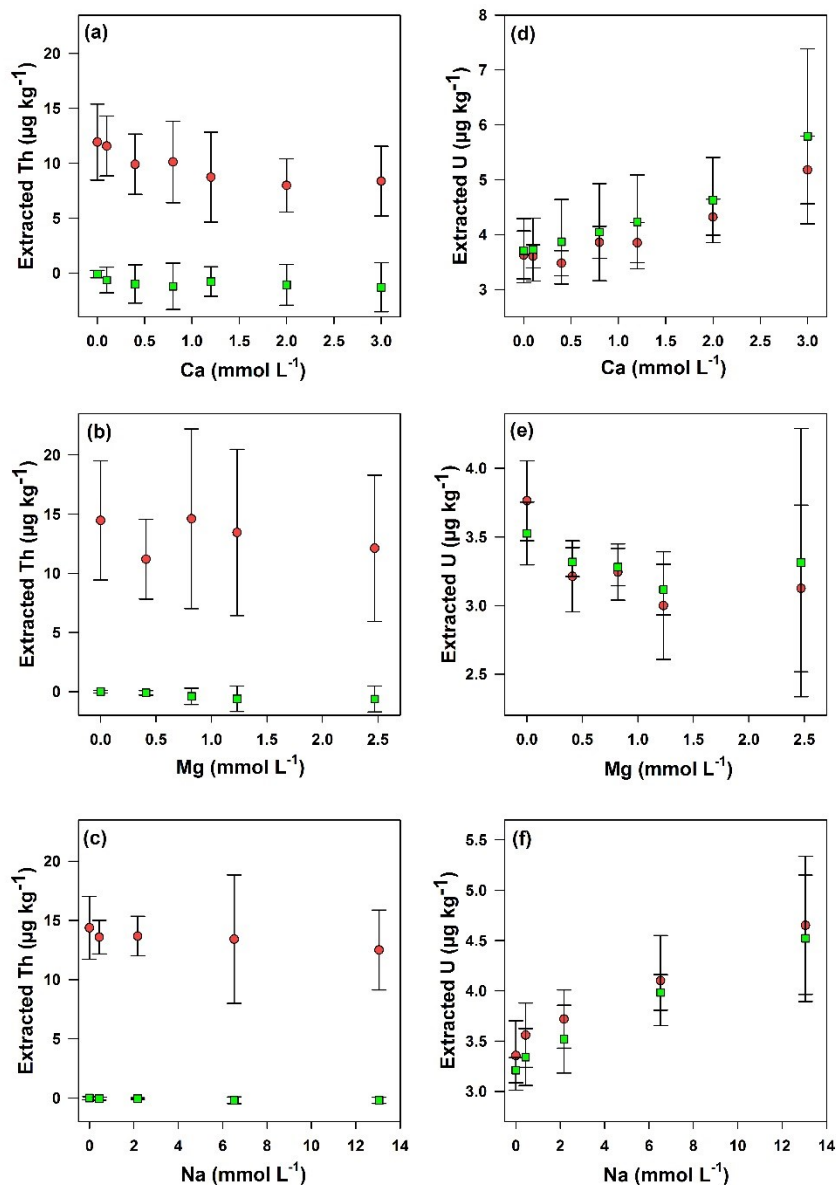
ternary colloidal species,  $\text{Th}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{4x-y-2z}$ , may also form (Figures 19 and 20), especially at higher pH. For example, when investigating the dissolution of  $\text{ThO}_2$  in media containing carbonates, Östhols et al.<sup>131</sup> and Altmaier et al.<sup>118, 132</sup> reported an increased solubility of  $\text{ThO}_2$  in alkaline pH that was attributed to the formation of stable ternary thorium-hydroxide-carbonate complexes ( $\text{Th}:\text{OH}:\text{CO}_3$ ), mainly 1:1:4 and 1:2:2<sup>118, 132</sup> (in addition to 1:2:1, 1:4:1 and 1:3:1 complexes). A carbonate complex  $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$  (with a formation constant of  $\log K = 42.12$  in 0.5 M  $\text{NaClO}_4$ ) was also proposed by Östhols et al.<sup>131</sup>, however, it should be noted that there were some discrepancies between data reported by Östhols et al.<sup>131</sup> and Altmaier et al.<sup>118, 132</sup>, likely due to the formation of colloidal species in the 1.2 nm - 300 nm size range.

Some further insight into the role of the carbonates on the formation of the colloidal Th species was obtained by SP-ICP-MS by comparing the colloidal composition of: (i) solutions of  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  Th (equilibrated with atmospheric  $\text{CO}_2$ ); (ii) solutions of  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  Th with 1 mmol  $\text{L}^{-1}$  of added  $\text{NaHCO}_3$  and (iii) solutions of  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  Th prepared in Milli-Q water from which  $\text{CO}_2$  was removed by heating the solution to 100 °C for 60 min, followed by cooling in closed vessel. In all three solutions, the pH of the test solution was adjusted to 7 prior to analysis. The results of SP-ICP-MS analysis (Table 6) indicated that even though a very low concentration ( $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) of dissolved Th was added to a simple electrolyte solution containing few ligands, small (ca. 10-15 nm) colloidal species could be identified. The observation of colloidal particles, under conditions where only inorganic Th was added, is evidence for the formation of intrinsic (polymerized forms of the Th) colloids rather as opposed to the adsorption of Th(IV) on natural colloidal surfaces (pseudocolloids)<sup>117</sup>. Colloidal Th species were at a maximum concentration for solutions that were equilibrated with atmospheric  $\text{CO}_2$  (i.e. 32% of added Th), whereas higher or lower concentrations of carbonates led to lower, but significant proportions of the Th containing colloids. For higher concentrations of carbonates (ii), soluble thorium carbonate complexes (such as  $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$ ) were postulated<sup>131</sup> whereas in the absence of added carbonate (iii), the particles were likely hydroxides or oxides (7%).

## Effect of $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ and $\text{Na}^+$ salts on the leaching of Th and U

The role of water hardness/ionic strength was evaluated by varying the concentrations of calcium, magnesium and sodium (nitrate salts) at either pH 4.0 or pH 7.0. For Th, no significant effect was observed for any of the major ions (Figures 13 and 22), while for U, some small, but significant increases in exchangeable U were observed with increasing  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  at pH 4.0 (Ca:  $p < 0.001$ ; Na: total only,  $p = 0.007$ ) and for increasing  $\text{Ca}^{2+}$  at pH 7.0 (Ca:  $p = 0.003$ ). The effect of Ca and Na were nonetheless small (e.g. 1.55  $\mu\text{g U/kg}$  for an augmentation from 0 to 3 mM Ca as compared to 20  $\mu\text{g U/kg}$  for a decrease in pH from 4.0 to 2.0), although increases were in line with those observed (i.e. 1.1  $\mu\text{g U/kg}$ ) when pH was decreased from 7.0 to 4.0. Given that  $\text{NO}_3^-$  was the counter ion for all three cations, the increased solubility cannot be attributed to U complexation by nitrates. On the other hand, given that the  $\text{pK}_{\text{sp}}$  values for the Ca, Mg and  $\text{UO}_2$  carbonates are similar (8.4, 5 and 11.7<sup>61, 133</sup>, respectively), it is reasonable to hypothesize that a small excess of  $\text{Ca}^{2+}$  could displace the  $\text{UO}_2^{2+}$  in the tailings by ion exchange.



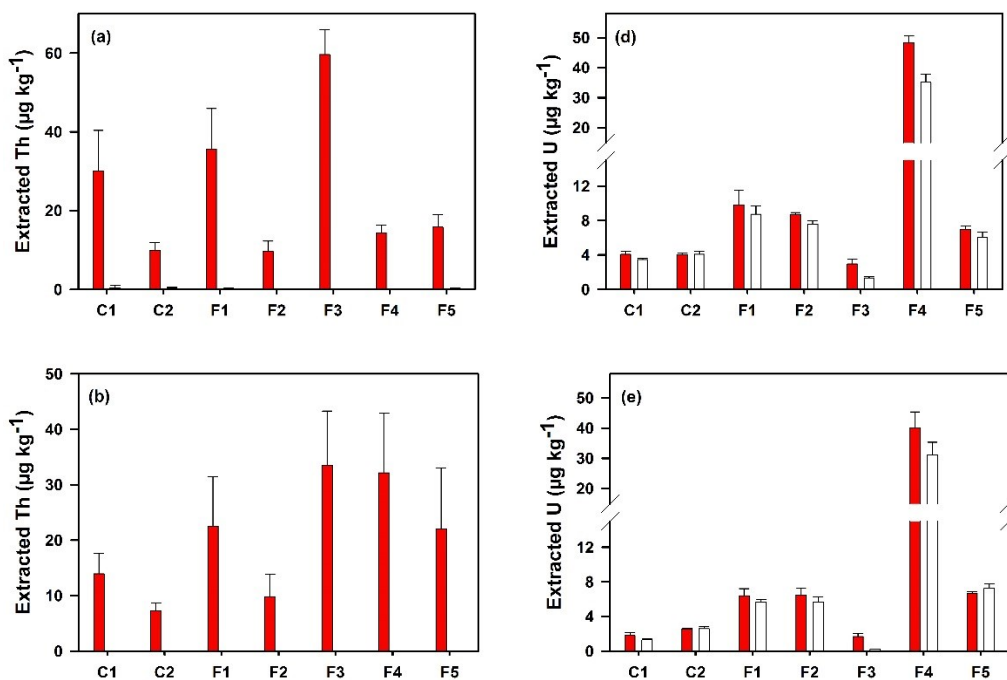


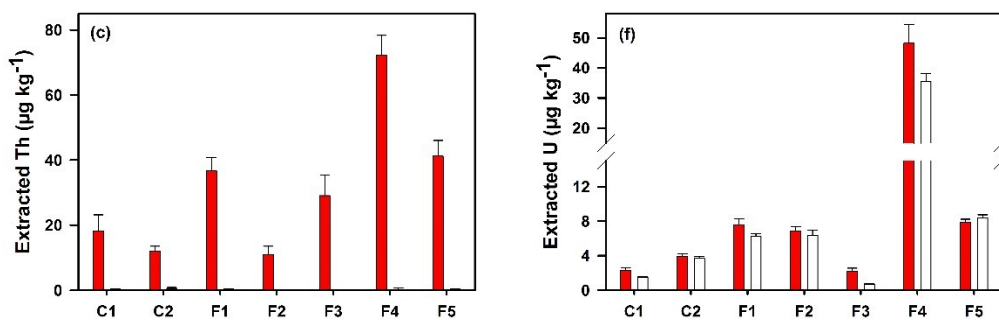
**Figure 13.** Leached concentrations of Th and U as a function of the concentration of nitrate salts of the major cations (Ca, Mg and Na) for the coarse tailings (C2) at pH 4.0. Colloidal+ dissolved (●) and dissolved (■) concentrations of Th and U are given in  $\mu\text{g}$  per kg of dried soil. Similar results were obtained for the fine tailings and for leachates collected at pH 7.0 (Fig. 22).

In order to gain greater insight into the effect of Ca, Mg and Na (and pH) on thorium desorption, 5 tailing fractions generated in the Nb extraction process were also examined. Dissolved Th concentrations were near background levels for extractions performed at pH 4.0

and 7.0. Furthermore, as observed above, Th was mainly in the colloidal fraction and there were no major differences among the effects of the three cations. The carbonate (F3) and pyrite (F4) fractions contributed the highest concentrations of extracted Th (Fig. 14a, 14b, 14c), but the largest proportion of thorium (normalized to total concentrations in the solid phase) came from the carbonate fraction (Fig. 24). Higher Th concentrations were extracted at pH 4.0 as opposed to pH 7.0, however, overall, only a very small proportion of the metal was mobile due to the interactions with  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  or  $Mg^{2+}$ , i.e.  $\leq 0.1\%$ .

In contrast, for U, the pyrite fraction (F4) contributed to the highest exchangeable U, with concentrations reaching ca.  $50 \mu g U kg^{-1}$  of tailing at pH 4.0 (Fig. 14d, 14e, 14f). Nonetheless,  $\leq 0.15\%$  of the U was extracted from this fraction whereas up to  $0.3\%$  of the U was extracted from the pyrochlore fraction (F16; Fig. 24d, 24e, 24f). In all cases, the vast majority of U was found in the dissolved fraction.





**Figure 14.** Comparison of Th (a, b, c) and U (d, e, f) leaching from the different tailing fractions at pH 4.0 in the presence of 1.5 mmol L<sup>-1</sup> Ca (a, d), 1.2 mmol L<sup>-1</sup> Mg (b, e) or 6.5 mmol L<sup>-1</sup> Na (c, f): C1 - Fine tailings: July 2015; C2 - Coarse tailings: July 2015; Fractions obtained from the different steps of the process (November 2015): F1 – Schlamm; F2 – Dewatering; F3 – Carbonate; F4 – Pyrite; F5 – Pyrochlore. Colloidal + dissolved (red) and dissolved (white) concentrations are given in µg per kg of dried soil. Results for pH 7.0 are presented in Fig. 23.

## Effect of natural organic matter

In the presence of environmentally relevant concentrations of fulvic acid ( $\leq 20 \text{ mg L}^{-1}$  of fulvic acid or  $\leq 9.2 \text{ mg L}^{-1} \text{ C L}^{-1}$  of organic carbon), much higher concentrations of Th were extracted from the tailings (ca.  $600 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  tailing, Fig. 15a) as compared to what was observed above for the extractions by acid or hardness ions (ca.  $10\text{-}15 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  tailing, Fig. 13 a, b, c). Comparative results of extracted thorium and uranium using FA or  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  at pH 7 are summarized in Table 7 for sample F5 (pyrochlore), where a significant increase in mobilization can be seen in the presence of the FA. Both thorium and uranium concentrations in the leachate increased as a function of the NOM concentration, but appeared to near a maximum for fulvic acid concentrations above  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Furthermore, **both dissolved and colloidal fractions increased**. While nearly all Th extracted by the inorganic ions was colloidal and nearly all U was dissolved, this clearly was not the case in the presence of NOM, where at high NOM concentrations, half of the Th was dissolved and half of the U was colloidal.

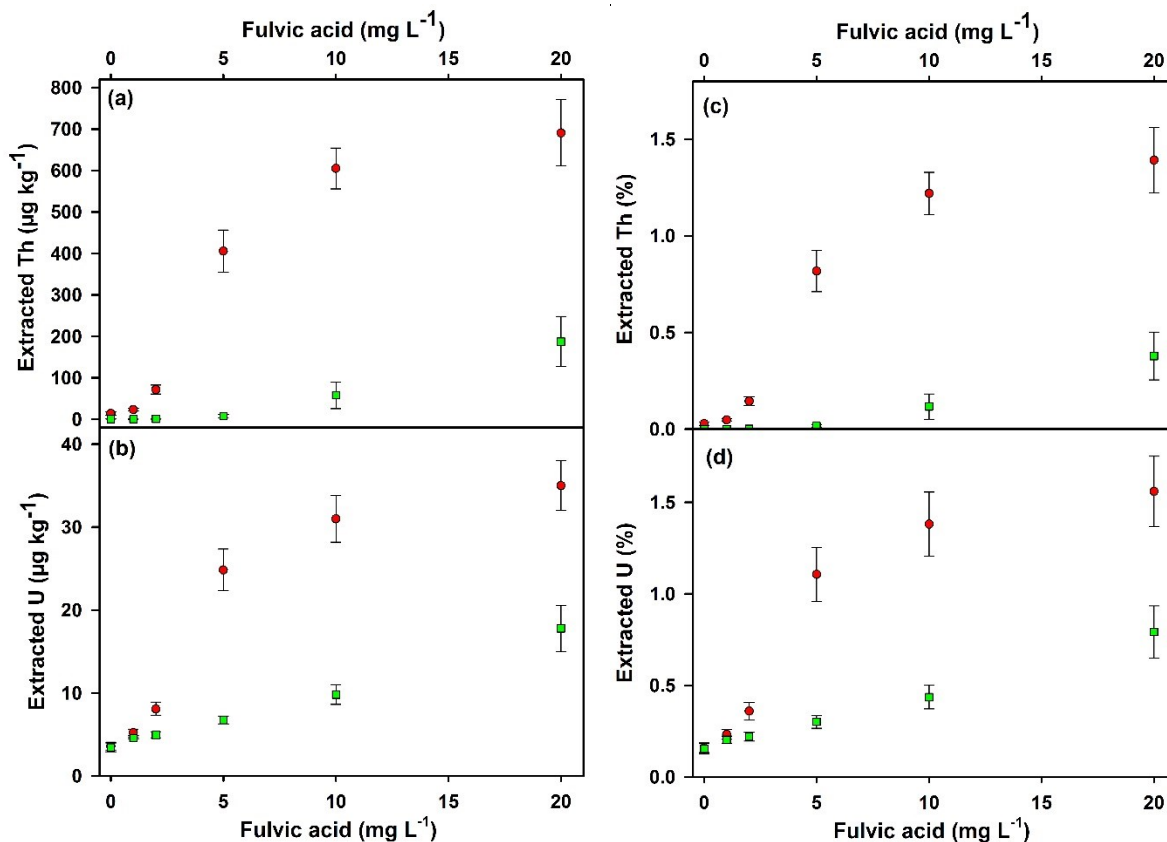
Interpretation of the role(s) of NOM on the mobilization of the actinides is not straightforward, given its ability: (i) to complex the cationic actinides (via Coulombic attraction

and direct site-specific binding); (ii) to modify the stability of the colloidal phase<sup>134</sup> and (iii) to reduce the actinides<sup>135, 136</sup>, i.e. U(VI) to its insoluble (IV) form. Given that Th is likely already in its IV oxidation state, even in the absence of NOM, the observed increase of colloidal Th strongly suggests that some colloidal particles are being stabilized and mobilized by the NOM. Although they are considered to be colloidal particles, the standard Suwannee River fulvic acid used here has a diameter of ca. 1.2-1.5 nm, undergoes limited agglomeration and would not be expected to be found in our operationally defined colloidal fraction<sup>137</sup>. In addition, the concurrent increase in ‘dissolved’ Th (e.g. for 20 mg L<sup>-1</sup> of added fulvic acid, 27% of the extracted Th passed through the 0.2 µm filter) shows that either Th(IV)-NOM complexes are being formed or that the colloidal particles are small enough to pass through the 0.2 µm membrane. Published stability constants for Th-FA complexes indicate that binding is strong (log K<sub>1</sub> = 9.80 and log K<sub>2</sub> = 13.50<sup>138</sup>) and thus complexation is likely occurring and increasing Th mobilization. Furthermore, the pH of the solution had little effect on the efficiency of the extraction, with solutions at pH 4.0 and 7.0 extracting nearly equivalent Th concentrations (cf. Fig. 15a and Fig. 26). Although this result might seem counter-intuitive, the pK<sub>a</sub> of 3.76 of the fulvic acid<sup>139</sup> indicates that little protonation of the fulvic acid will occur at pH 4 (ca. 63% deprotonation of the carboxylic functional groups at pH 4; 100% deprotonation at pH 7), resulting in a relatively small effect on the efficiency of the complexation reaction.

The addition of fulvic acid also resulted in a substantially increased extraction of the U (ca. 30 µg kg<sup>-1</sup> tailing for 10 mg L<sup>-1</sup> of FA, Fig. 15b) as compared to the inorganic conditions where 5-7 x less U was extracted (i.e. 4-6 µg kg<sup>-1</sup> tailing) (Fig. 13 d, e, f). A substantial part of this increase was due to an increase in the dissolved U fraction, consistent with an increased solubilization of UO<sub>2</sub>-FA complexes that is feasible given their published stability constants (log K<sub>1</sub> = 7.43 and log K<sub>2</sub> = 5.56<sup>140</sup>). However, substantial colloidal U (ca. 60%) was also detected in the tailings’ extract (Fig. 15). Indeed, in the presence of FA, similar proportions of Th and U (ca. 1.5%) were mobilized from the tailings (in spite of the vastly different solid phase concentrations), which might support the contention that electrostatically stabilized colloidal particles were being mobilised to a greater extent than dissolved U complexes. Furthermore, it is reasonable to assume that many of the colloidal particles contain both Th and U and thus if they are mobilized via electrostatic stabilization then that effect should be observed similarly

for both actinides. In addition, it is possible that the largely ionic U(VI) species that are observed in the absence of FA may be reduced to largely colloidal U(IV) in its presence<sup>135, 141</sup>. Such explanations would be qualitatively consistent with the work of Mikutta et al.<sup>142</sup>, who postulated that in peat enriched waters, U(VI) was first complexed by organic ligands before being reduced to U(IV), although in that case, the presence of inner sphere, mononuclear U(IV) complexes were put forward.

It is most likely that the greatly increased mobilization of Th and U from the tailings should be attributed to all three mechanisms: increased complexation of the actinides by FA leading to an increase of the dissolved fraction; reduction of U(VI) to U(IV) leading to an increase in colloidal U and the adsorption of FA onto the colloidal surfaces (containing Th and U) with a resulting electrostatic enhancement of their stability. Nonetheless, given the operational nature of the dissolved phase ( $\leq 200$  nm) and the likelihood that small (1-200 nm) (likely polynuclear<sup>117</sup>) colloidal species may be present in the supernatants, SP-ICP-MS was performed in order to get greater insight into the nature of the ‘colloidal’ fraction.



**Figure 15.** Leached concentrations of Th and U as a function of the concentration of the Suwannee River standard fulvic acid for the coarse tailings at pH 4.0. Colloidal + dissolved (●) and dissolved (■) concentrations of Th and U are given in µg per kg of dried soil (a, b), or as a proportion of the total acid extracted metal (c, d). Results for pH 7.0 are provided in Fig. 26.

## **Single particle ICP-MS on colloidal Th and U fractions in the presence of Ca or NOM**

SP-ICP-MS was performed on non-filtered supernatants obtained after extraction of the tailings with 1.5 mmol L<sup>-1</sup> Ca or 10 mg L<sup>-1</sup> FA, both at pH 7.0. For the leachates prepared with FA, samples were also re-analysed after a 0.2 µm filtration. In contrast to the operational definition of colloidal fraction defined above, i.e. small enough to remain in solution following 5 min. of 1882 x g centrifugation but larger than 0.2 µm (i.e. roughly 200 -1000 nm), SP-ICP-MS will indicate the presence of colloidal forms of the metals when they are above the minimum size detection limit of the technique (under the conditions used here ca. 3 nm of U/Th). In other words, SP-ICP-MS is able to identify colloidal forms of U and Th that would have been placed in the ‘dissolved’ fraction using the filtration methodology. On the other hand, the SP-ICP-MS technique requires information on the density and shape of the colloidal particles in order to precisely elucidate particle distributions (for simplicity, initial calculations were based upon the assumption that the colloids were spherical and composed of pure U(OH)<sub>4</sub> or Th(OH)<sub>4</sub>).

In the presence of the FA, colloidal Th increased by 600x and colloidal U increased by 40x as compared to values obtained using Ca (Table 4). In addition, dissolved Th increased by 2000x and dissolved U increased by 30x when extractions were performed in the presence of the FA. Furthermore, when FA samples were filtered prior to analysis by SP-ICP-MS, particle numbers decreased by 10x for Th (8.9x10<sup>8</sup> mL<sup>-1</sup> or 10% of observations without filtration) or by 9x for U (6.5x10<sup>6</sup> mL<sup>-1</sup> or 11% of observations without filtration), suggesting that most of the mobilized colloidal particles were, in fact, larger than 200 nm. Similar to above, the observation that filtration decreased both Th and U by a similar proportion is suggestive of the presence of large colloidal particles containing both actinides. Independent TOF-ICP-MS

(Tofwerk) results were consistent with the large observed increase in colloidal U in the presence of FA, with approximately one-third of the detected U particles containing both U and Th. Although some colloidal loss to the membranes is possible, it is unlikely that the particle sizes obtained on the assumption of a pure oxide/hydroxide (i.e. in the range of 6 - 13 nm; Table 4) can be justified. Rather the results are more consistent with presence of larger colloidal particles (i.e. those removed by 0.2  $\mu\text{m}$  filtration), containing a smaller proportion of actinides (TOF ICP-MS also detected Al, Fe, Nb, La, Ce and Pb in the colloidal particles).

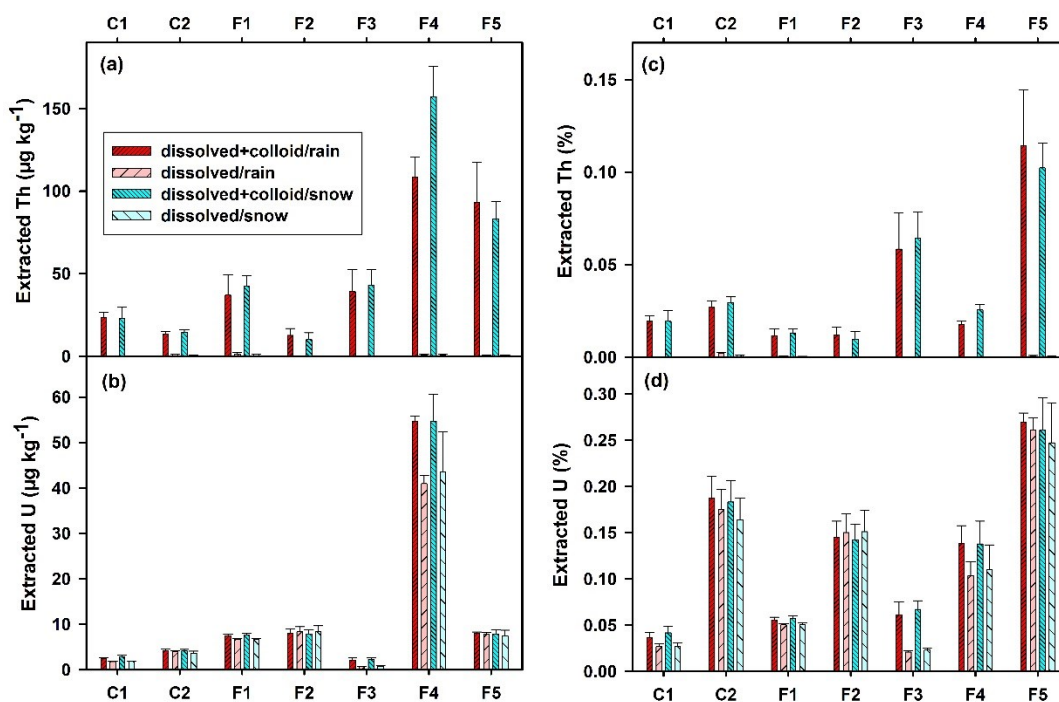
Overall, the SP-ICP-MS results were very consistent with the filtration results, indicating that (i) the addition of FA greatly increased the extraction of both Th and U; (ii) the increased extraction observed for Th in the presence of FA was due to the concurrent increase of colloidal particles and dissolved complexes; (iii) the mobilization of U in the presence of FA could also be attributed to a simultaneous increase of colloidal particles and dissolved U; (iv) FA appeared to stabilize large ( $\geq 0.2 \mu\text{m}$ ) colloidal particles, at times containing both actinides.

**Table 4.** Analysis of colloidal thorium and uranium by SP-ICP-MS. Diameters are equivalent sizes corresponding to a spherical colloidal particle (CP) of  $\text{U}(\text{OH})_4$  or  $\text{Th}(\text{OH})_4$ . Measurements were performed on solutions obtained following the extraction of sample F5 (pyrochlore) using either 1.5 mM Ca or 10 mg  $\text{L}^{-1}$  of FA at pH 7.0. Errors correspond to the standard deviations obtained from triplicate analyses. The calculated size detection limit based upon (pure) colloidal hydroxides was 2.8 nm for Th and 2.6 nm for U.

Extraction	Diameter (nm)		CP ( $10^7 \times \text{mL}^{-1}$ )		Dissolved (ppt)		CP (%)	
	Ca	FA	Ca	FA	Ca	FA	Ca	FA
Th	13.2 $\pm$ 0.5	6.2 $\pm$ 0.1	1.5 $\pm$ 0.3	879 $\pm$ 92	21 $\pm$ 3	40400 $\pm$ 2100	41 $\pm$ 4	19 $\pm$ 1
U	5.9 $\pm$ 0.1	8.5 $\pm$ 0.2	0.38 $\pm$ 0.04	5.9 $\pm$ 0.1	26 $\pm$ 1	748 $\pm$ 18	4.7 $\pm$ 0.6	42 $\pm$ 4

## Leaching of Th and U by rain and snow meltwaters

Finally, the tailings were extracted with rainwater and a snow meltwater. Dissolved organic carbon in the samples was  $0.14 \text{ mg C L}^{-1}$  (i.e. about  $0.28 \text{ mg L}^{-1}$  NOM) for the rainwater and  $0.21 \text{ mg C L}^{-1}$  (i.e. about  $0.4 \text{ mg L}^{-1}$  NOM) for the meltwater. In both cases, results were similar to those observed above for the inorganic extractions, i.e. thorium was found predominantly in the colloidal fractions and U was predominantly found in the dissolved fraction. Indeed, the highest concentrations of thorium were extracted from the pyrochlore and pyrite fractions (Fig. 16), which was again similar to what was observed for extractions performed under inorganic conditions. Furthermore, extracted concentrations were low, more consistent with the waters containing no organic matter. When extracted concentrations were normalized by the total concentration in the tailing, the carbonate fraction was also quantitatively important for Th, whereas the dewatering fraction was most important for U (Fig. 16). As above, about 0.2% of the U was extracted in the presence of the rainwater or snow melt, whereas about 1% was extracted in the presence of the fulvic acid.



**Figure 16.** Comparison of Th (a, c) and U (b, d) leaching from the different tailing fractions in the presence of either rainwater or snow meltwater: C1 - Fine tailings: July 2015; C2 - Coarse



tailings: July 2015; Fractions obtained from the different steps of the process: F1 – Schlamm; F2 – Dewatering; F3 – Carbonate; F4 – Pyrite; F5 – Pyrochlore. Results are presented either as a concentration ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; a, b) or as a proportion of the total acid extracted metal (c, d).

## **Environmental relevance**

Extractions from the tailings of a niobium mine demonstrated clearly that the potential for mobilization of both U and Th increased greatly in the presence of water soluble humic substances. Such a result could have important implications for the remediation or revalorization of the tailings, where strategies such as replantation might end up increasing the NOM to levels where U and Th mobilization becomes important. Furthermore, tailings exposed to runoff from organic rich watersheds are another potential area of concern. Nonetheless, at the NOM levels present in our rainwater and snowmelt samples, mobilization was limited to relatively low concentrations of the colloidal forms of the Th and dissolved forms of the U.

## **Acknowledgments**

Project funding from Environment and Climate Change Canada and the Fonds de Recherche – Nature et Technologies du Québec is greatly appreciated. Tailings samples and physicochemical information on the tailings were graciously provided by Niobec (St. Honoré, QC).

**Supporting information for: Conditions affecting the release of thorium and uranium  
from the tailings of a Niobium mine**

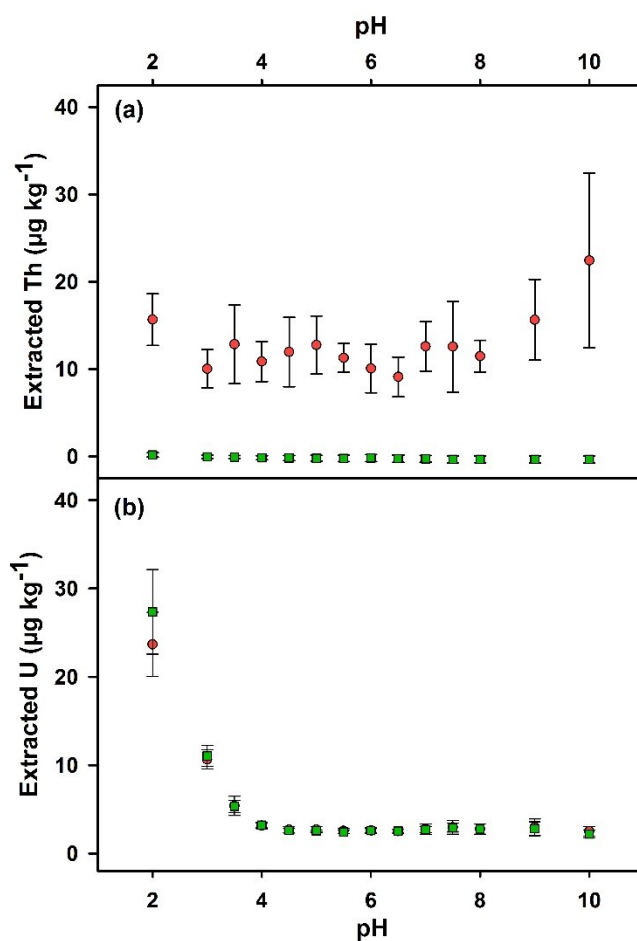
Zhizhong Li, Madjid Hadioui, Kevin J. Wilkinson\*

Biophysical Environmental Chemistry Group, Department of Chemistry, University of  
Montreal, C.P. 6128 Succursale Centre-ville, Montreal, H3C 3J7, Canada.

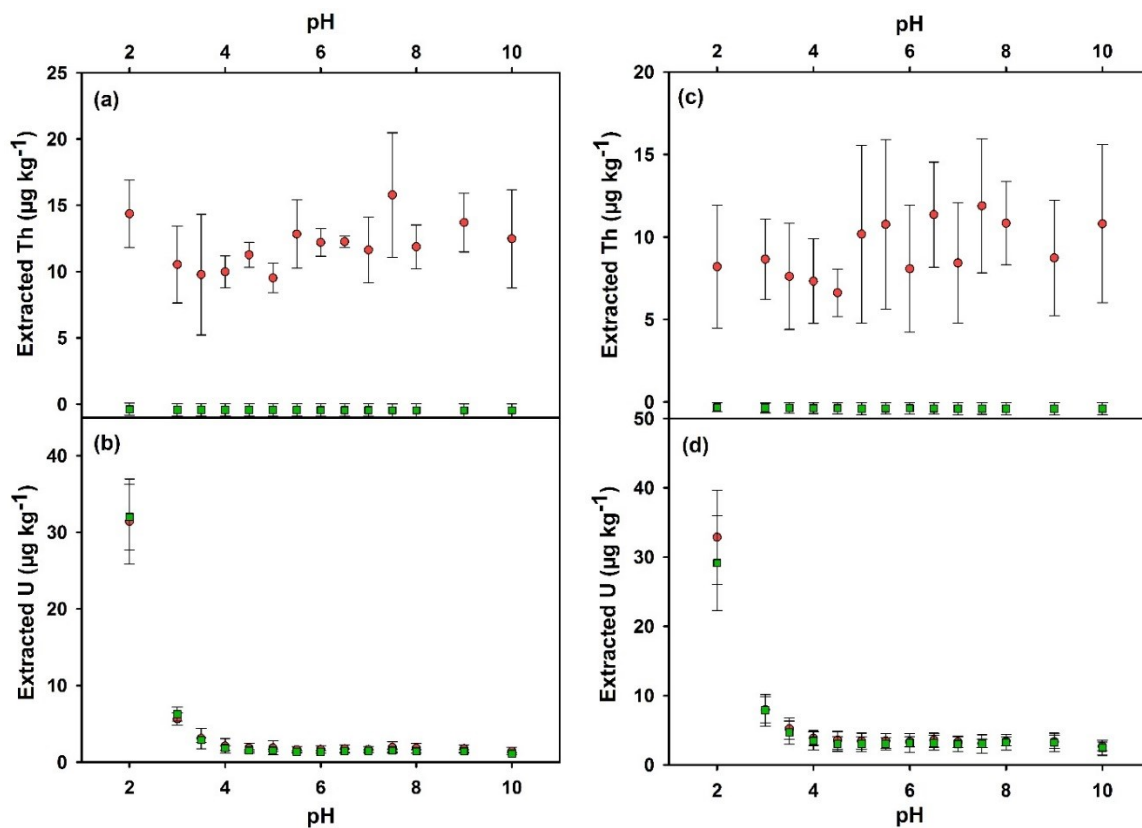
\*Corresponding author: Phone +1-514 343 6741; fax: +1-514 343 7586; e-mail:  
[kj.wilkinson@umontreal.ca](mailto:kj.wilkinson@umontreal.ca)

**Table 5.** Microwave assisted digestion parameters.

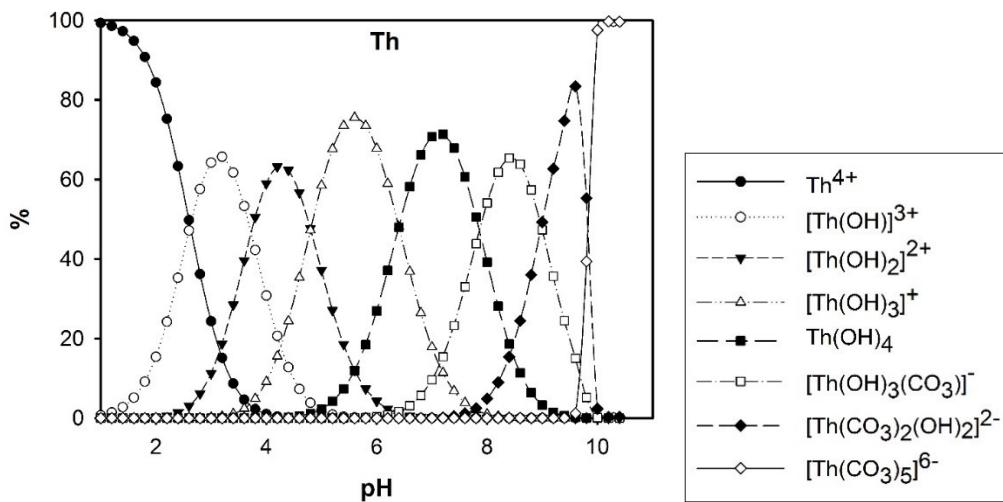
Stage	Power (W)		Ramp time (min)	Temperature (°C)	Hold time (min)
	Max	%			
1	1600	80	5.5	175	-
2	1600	80	-	175	4.5



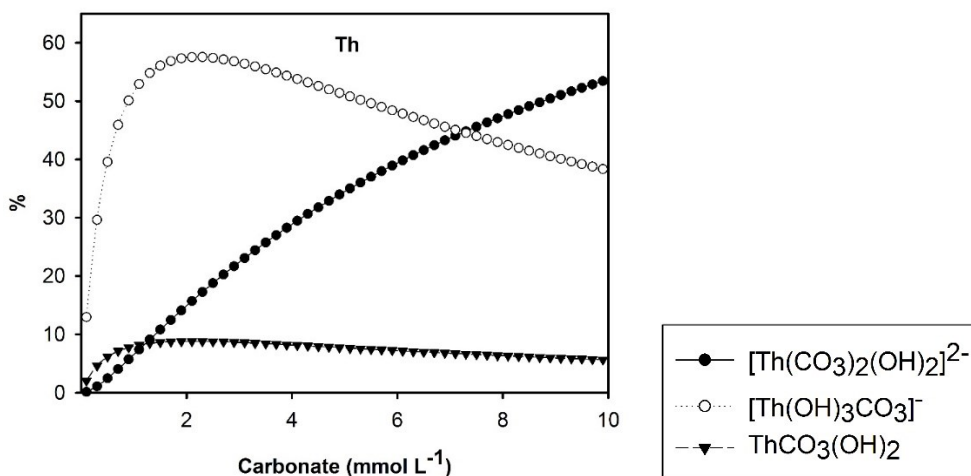
**Figure 17.** Leached concentrations of (a) Th and (b) U as a function of pH when extracting with a solution of  $0.1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ca(NO}_3)_2$ . Colloidal + dissolved (●) and dissolved (■) concentrations of Th and U are given in  $\mu\text{g}$  per kg of dried tailing. The pH is that of the extracting solution prior to its equilibration with the coarse tailing (C2).



**Figure 18.** Leached concentrations of Th (a, c) and U (b, d) as a function of pH when extracting with the solution of  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$  (a, b) and  $2 \text{ mmol L}^{-1}$  (c, d)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Colloidal + dissolved (●) and dissolved (■) concentrations of Th and U are given in  $\mu\text{g}$  per kg of dried tailing. The pH is that of the extracting solution prior to its equilibration with the fine tailing (C1).



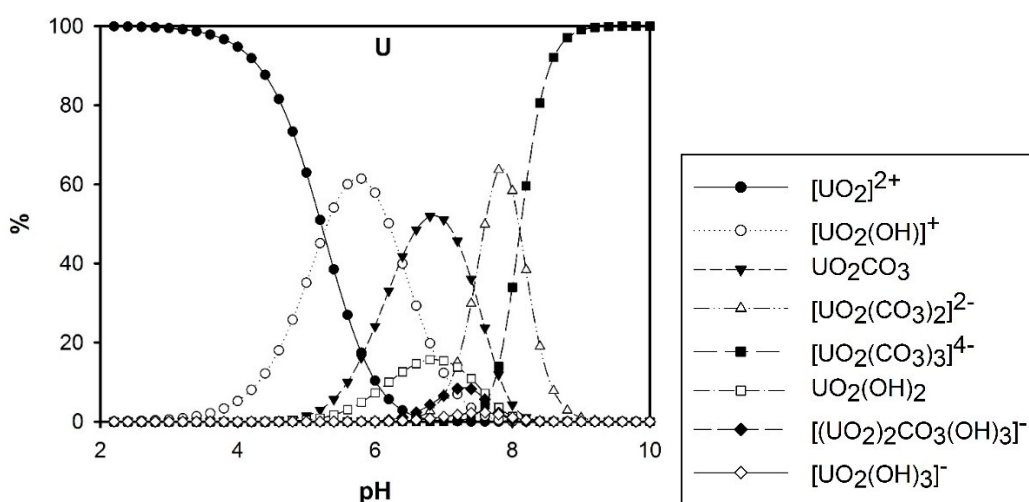
**Figure 19.** Species distribution diagram for  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  Th(IV) in the presence of a low concentration of  $\text{CO}_3^{2-}$  (generated by the equilibration of atmospheric  $\text{CO}_2$  with the water). Calculations were performed using Visual MINTEQ program (version 3.1) and based on the following complex formation constants:  $[\text{Th}(\text{OH})]^{3+}$ ,  $\log K = -2.5$ ;  $[\text{Th}(\text{OH})_2]^{2+}$ ,  $\log K = -6.2$ ;  $[\text{Th}(\text{OH})_3]^+$ ,  $\log K = -11$ ;  $\text{Th}(\text{OH})_4$ ,  $\log K = -17.4$ ;  $[\text{Th}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)]^-$ ,  $\log K = -3.7$ ;  $[\text{Th}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]^{2-}$ ,  $\log K = 8.8$ ;  $[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ ,  $\log K = 31$ .



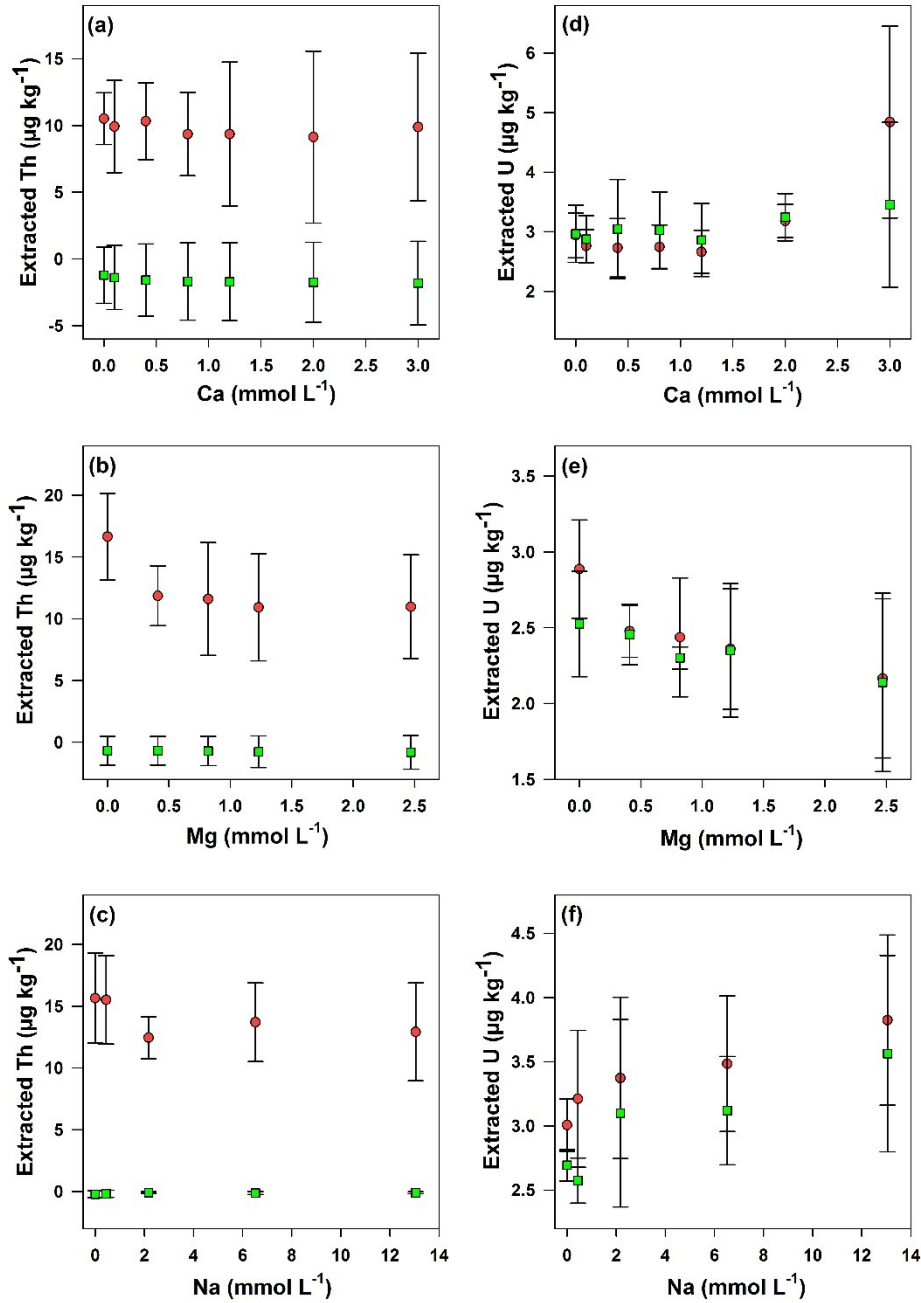
**Figure 20.** Carbonate containing Th species in aqueous solution for  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  of Th at pH 7 (calculated using Visual MINTEQ program, version 3.1).  $[\text{Th}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]^{2-}$ ,  $\log K = 8.8$ ;  $[\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3]^-$ ,  $\log K = -3.7$ ;  $\text{ThCO}_3(\text{OH})_2$ ,  $\log K = 2.5$ .

**Table 6.** SP-ICP-MS results of colloidal Th in Milli-Q water; 1 mmol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> and water for which CO<sub>2</sub> had been removed. For all solutions, the pH was adjusted to 7.0. Nominal colloidal sizes were determined by assuming that the particles were spherical and composed of Th(OH)<sub>4</sub>. %CP: proportion of colloidal particles.

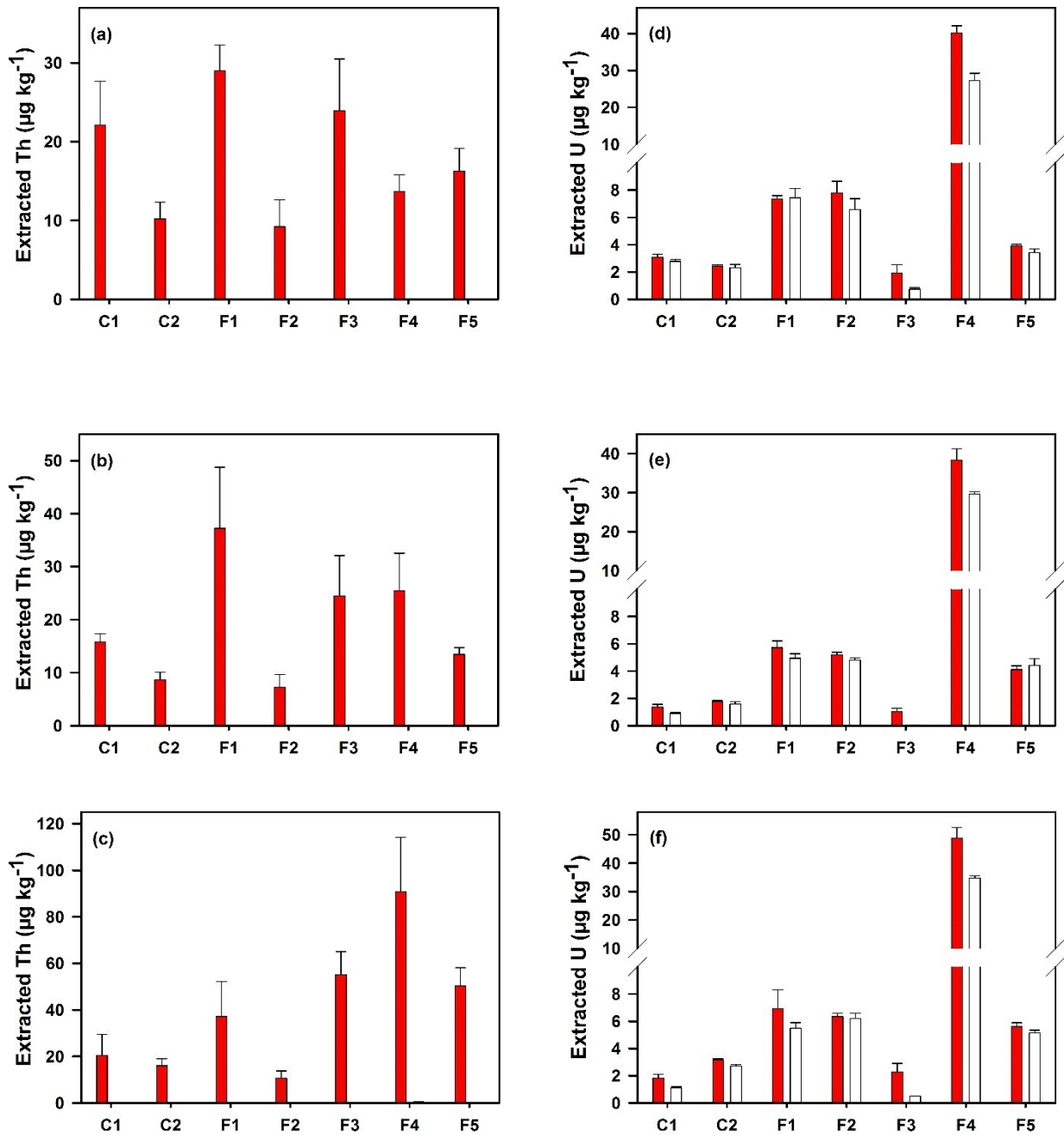
Medium	Colloid size (nm)	Colloid concentration (x 10 <sup>6</sup> mL <sup>-1</sup> )	% CP
Milli-Q water	13.0±0.3	11.8±2.1	32.1±2.9
1 mM NaHCO <sub>3</sub>	11.8±0.2	5.3±0.1	10.4±1.0
CO <sub>2</sub> free water	14.8±0.2	2.0±0.3	7.0±0.8



**Figure 21.** Species distribution diagram for 1 µg L<sup>-1</sup> uranium in the presence of a low concentration of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in aqueous solution (produced by CO<sub>2</sub> in air under atmospheric pressure). Calculations were performed using Visual MINTEQ program (version 3.1) and based on the following complex formation constants: [UO<sub>2</sub>(OH)]<sup>+</sup>, log K = -5.25; UO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, log K = 9.94; [UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, log K = 16.61; [UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup>, log K = 21.84; UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, log K = -12.15; [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, log K = -0.86; [UO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, log K = -20.25.

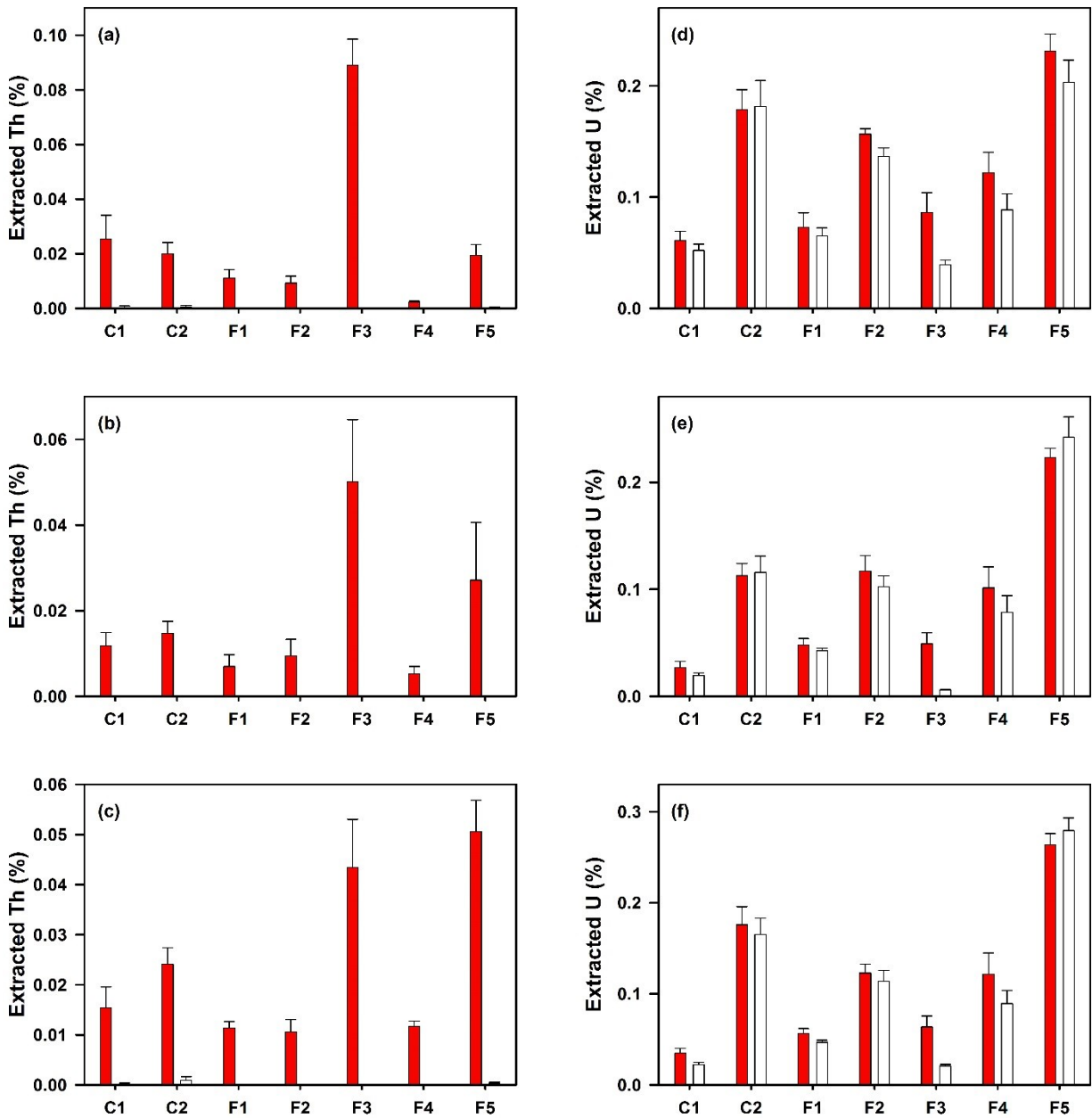


**Figure 22.** Leached concentrations of (a, b, c) Th and (d, e, f) U as a function of the concentration of Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> for the coarse tailings (C2) at pH 7. Colloidal + dissolved (●) and dissolved (■) concentrations of Th and U are given in μg per kg of dried tailing.

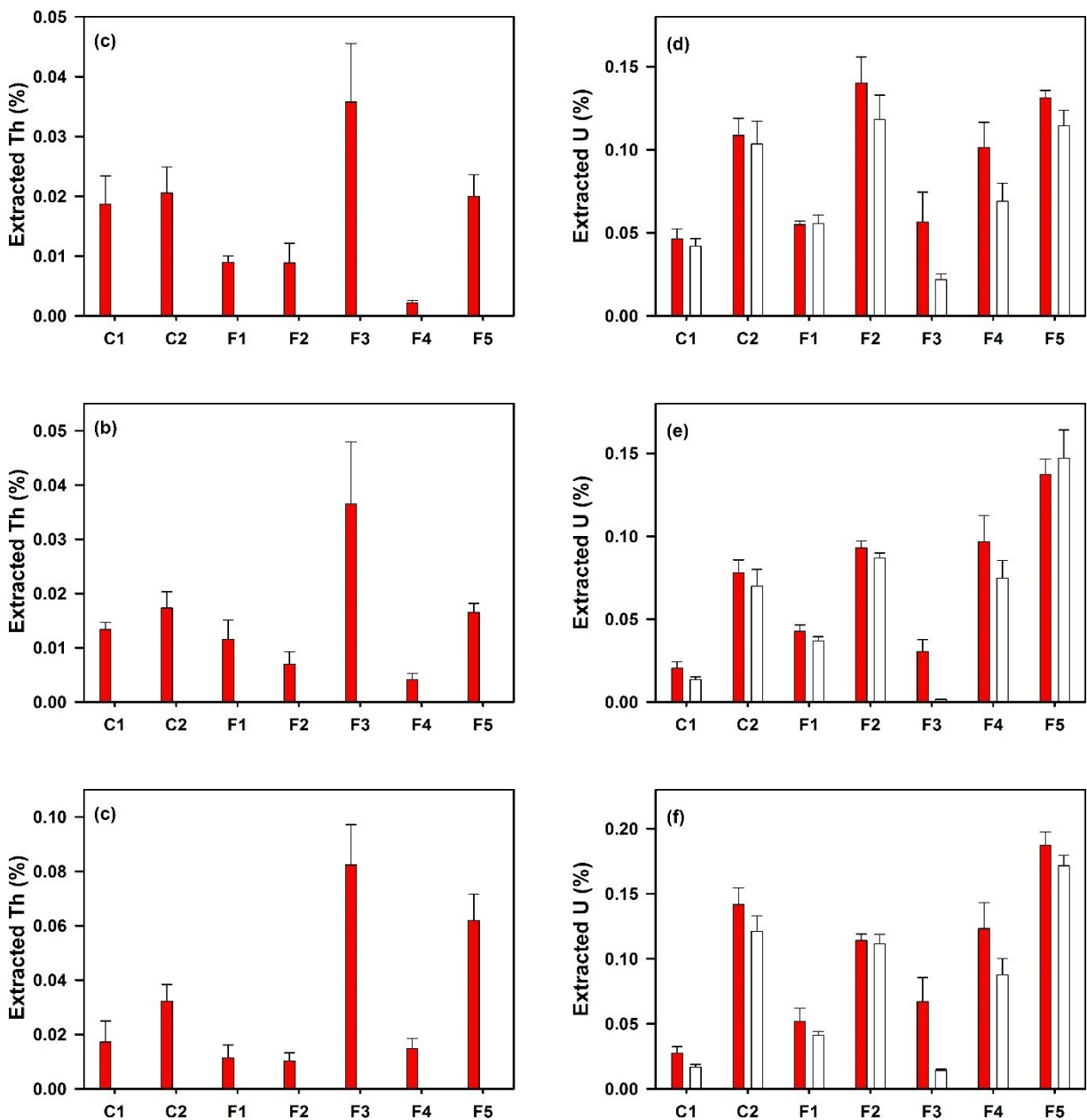


**Figure 23.** Comparison of Th (a, b, c) and U (d, e, f) leaching from the different tailing fractions at pH 7 in the presence of Ca ( $1.5 \text{ mmol L}^{-1}$ )(a, d), Mg ( $1.2 \text{ mmol L}^{-1}$ )(b, e), Na ( $6.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) (c, f): C1 - Fine tailings: July 2015; C2 - Coarse tailings: July 2015; Fractions obtained from the different steps of the process (November 2015): F1 – Schlamm; F2 – Dewatering; F3 – Carbonate; F4 – Pyrite; F5 – Pyrochlore. Total (red) and dissolved (white) concentrations of Th and U are given in  $\mu\text{g}$  per kg of dried tailing.

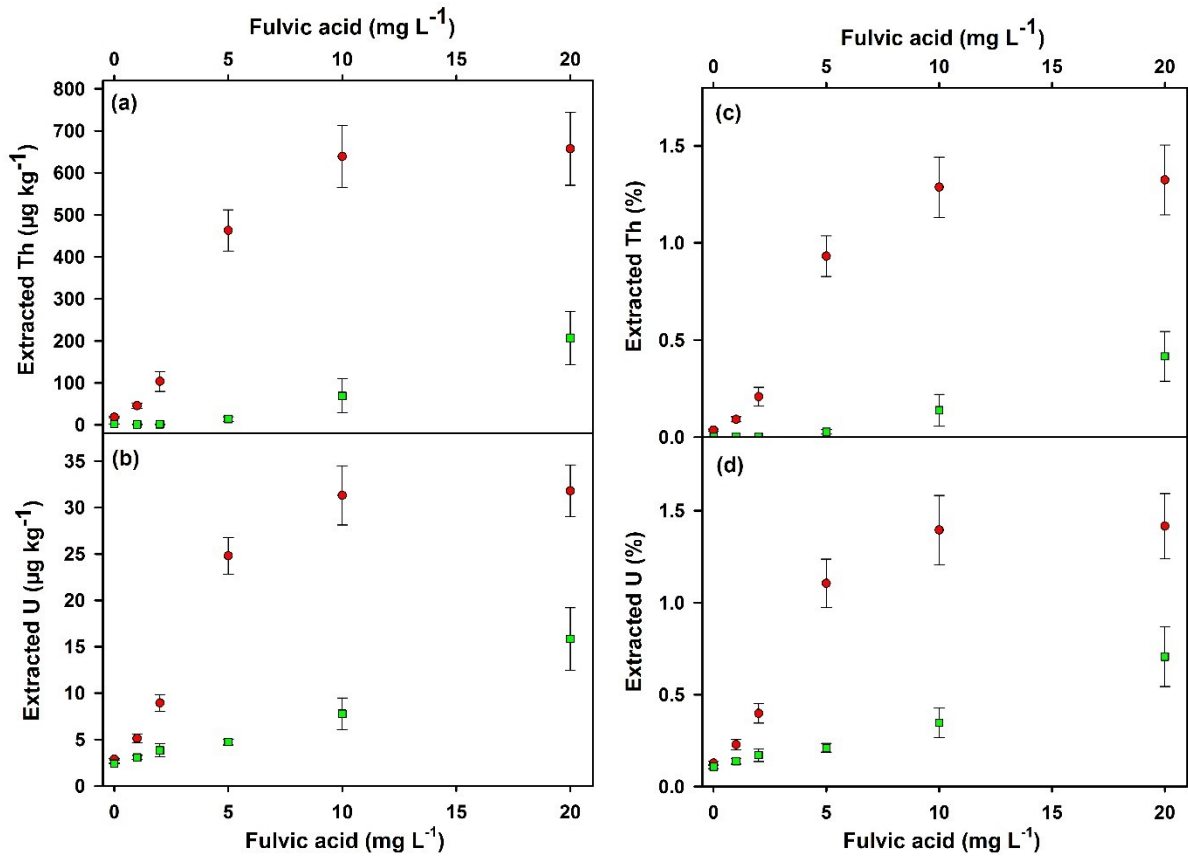




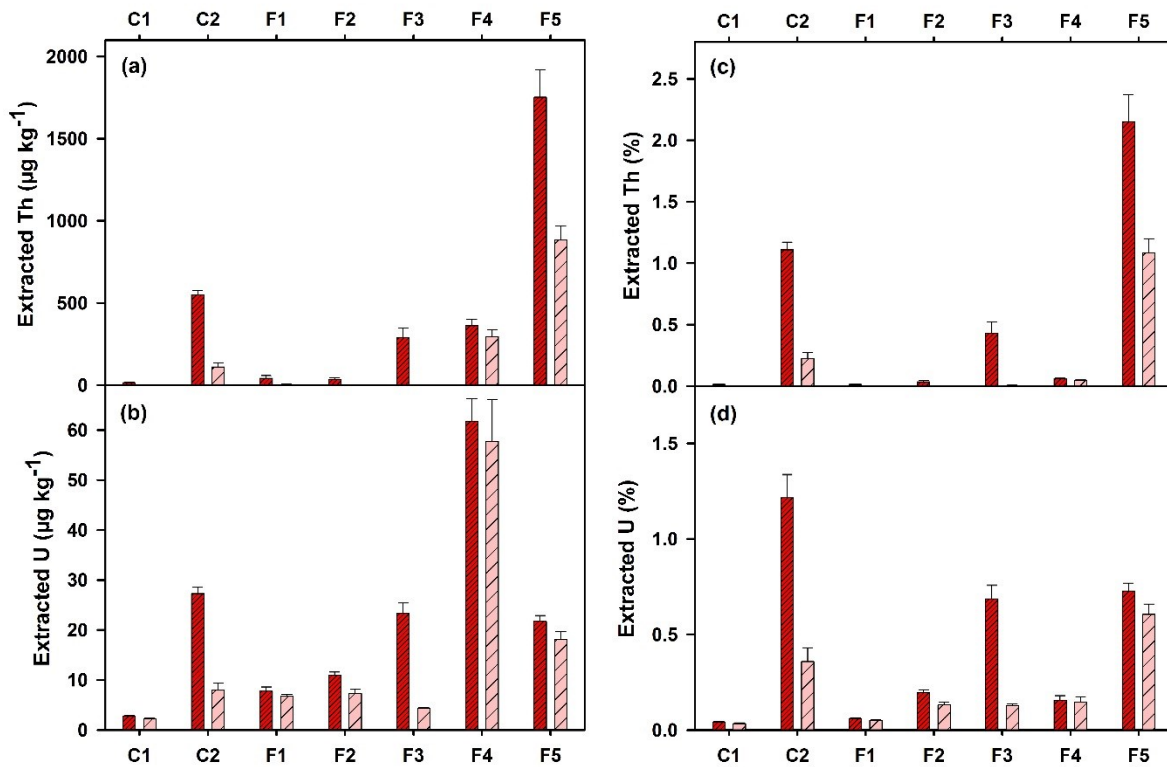
**Figure 24.** Comparison of Th (a, b, c) and U (d, e, f) leaching from the different tailing fractions at pH 4.0 in the presence of Ca ( $1.5 \text{ mmol L}^{-1}$ )(a, d), Mg ( $1.2 \text{ mmol L}^{-1}$ )(b, e), Na ( $6.5 \text{ mmol L}^{-1}$ )(c, f): C1 - Fine tailings: July 2015; C2 - Coarse tailings: July 2015; Fractions obtained from the different steps of the process (November 2015): F1 – Schlamm; F2 – Dewatering; F3 – Carbonate; F4 – Pyrite; F5 – Pyrochlore. Colloidal + dissolved (red) and dissolved (white) concentrations of Th and U are given as a proportion of the total acid extracted metal.



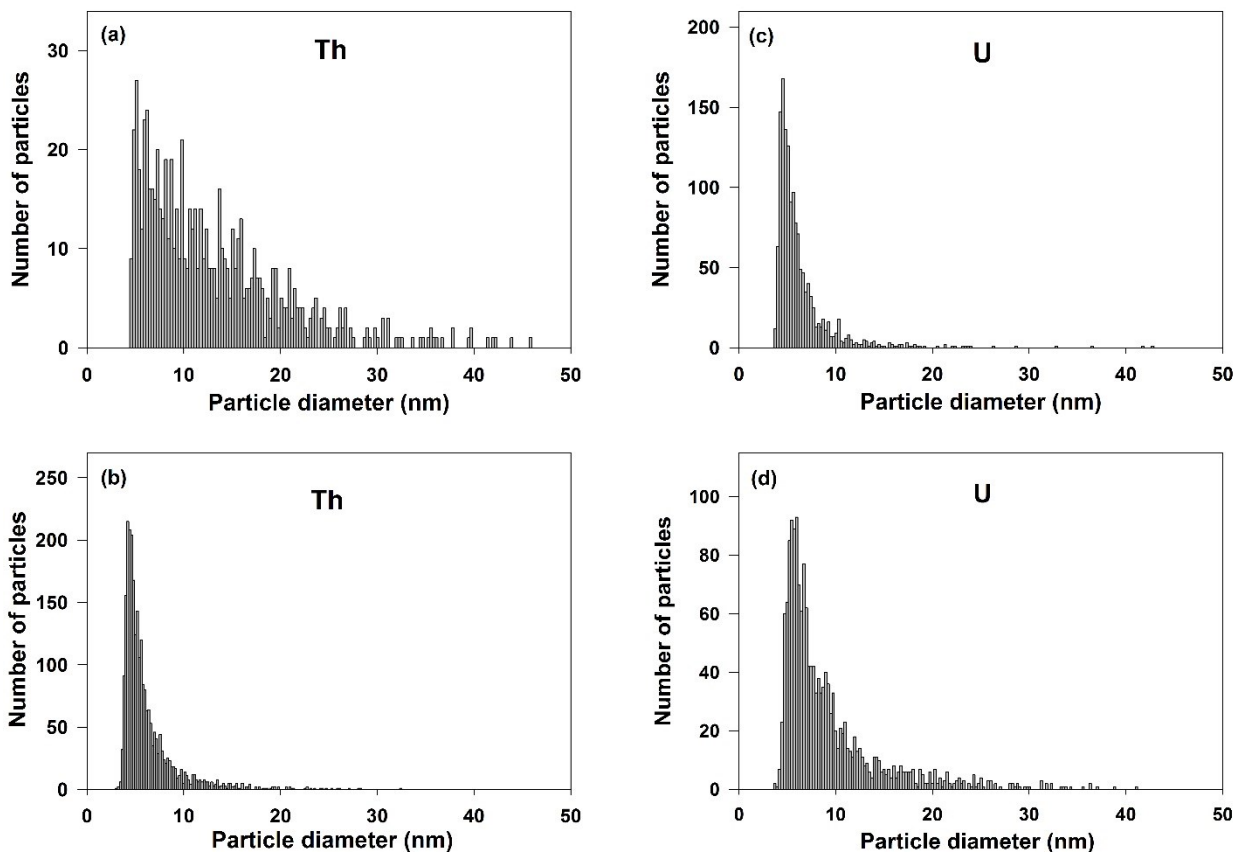
**Figure 25.** Comparison of Th (a, b, c) and U (d, e, f) leaching from the different tailing fractions at pH 7 in the presence of Ca ( $1.5 \text{ mmol L}^{-1}$ )(a, d), Mg ( $1.2 \text{ mmol L}^{-1}$ )(b, e), Na ( $6.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) (c, f): C1 - Fine tailings: July 2015; C2 - Coarse tailings: July 2015; Fractions obtained from the different steps of the process (November 2015): F1 – Schlamm; F2 – Dewatering; F3 – Carbonate; F4 – Pyrite; F5 – Pyrochlore. Colloidal + dissolved (red) and dissolved (blank) concentrations of Th and U are given as a proportion of the total acid extracted metal.



**Figure 26.** Leached concentrations of Th and U as a function of the concentration of the Suwannee River standard fulvic acid for the coarse tailings at pH 7. Colloidal + dissolved (●) and dissolved (■) concentrations of Th and U are given in µg per kg of dried tailing (a, b), or as a proportion of the total acid extracted metal (c, d).



**Figure 27.** Comparison of Th (a, c) and U (b, d) leaching from the different tailing fractions in the presence of the Suwannee River standard fulvic acid ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) at pH 7.0: C1 - Fine tailings: July 2015; C2 - Coarse tailings: July 2015; Fractions obtained from the different steps of the process: F1 – Schlamm; F2 – Dewatering; F3 – Carbonate; F4 – Pyrite; F5 – Pyrochlore. Colloidal + dissolved (red hatched) and dissolved (pink hatched) concentrations of Th and U are presented either as a concentration ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; a, b) or as a proportion of the total acid extracted metal (c, d).



**Figure 28.** Size distributions for the Th and U colloidal particles under the assumption that the colloids are spherical, pure particles with the composition:  $\text{Th}(\text{OH})_4$  or  $\text{U}(\text{OH})_4$ . (a) and (c) represent colloidal particles determined by SP-ICP-MS following extraction with  $1.5 \text{ mmol L}^{-1}$  Ca at pH 7.0 whereas (b) and (d) represent colloidal particles obtained following extraction with  $10 \text{ mg L}^{-1}$  of FA at pH 7.0. (a) 100x dilution; (b) 10000x dilution; (c) 10x dilution; (d) 100x dilution.

**Table 7.** Results of extracted thorium and uranium determined by ICP-MS at pH 7.0 for sample F5 (pyrochlore).

extract	Th		U	
	Ca	FA	Ca	FA
Dissolved ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	0	883	3.4	18.1
Dissolved + colloidal ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	16.2	1752	3.9	21.7
Colloidal (%)	100	49.6	12.8	16.6

### 3. Expériences supplémentaires

#### 3.1. La mobilité de baryum, manganèse et chrome

##### 3.1.1. La concentration totale des métaux après digestion par microonde

Après la digestion acide ( $\text{HNO}_3$  et  $\text{HCl}$  concentrés <sup>130</sup>) en microonde, les concentrations de baryum, de manganèse et de chrome ont été analysées par ICP-MS.

**Table 8.** La concentration totale de Ba, de Mn et de Cr dans les déchets miniers ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

Échantillon	Concentration ( $\text{mg kg}^{-1}$ )		
	Ba	Mn	Cr
C1	$822.8 \pm 36.8$	$6029.0 \pm 121.7$	$44.1 \pm 4.3$
C2	$274.8 \pm 8.4$	$6095.0 \pm 49.4$	$6.3 \pm 0.2$
F1	$1321.3 \pm 27.0$	$6414.7 \pm 29.5$	$82.8 \pm 4.4$
F2	$65.9 \pm 4.2$	$1391.4 \pm 72.0$	$21.2 \pm 2.8$
F3	$1246.5 \pm 27.6$	$7454.4 \pm 116.8$	$5.7 \pm 0.1$
F4	$90.0 \pm 3.5$	$787.4 \pm 22.4$	$1.0 \pm 0.2$
F5	$485.9 \pm 14.1$	$7035.9 \pm 53.0$	$4.6 \pm 0.3$
SRM 2710A	$555 \pm 15$	$1834 \pm 48$	$9.5 \pm 2.1$
SRM 2710A <sup>a</sup>	$792 \pm 36$	$2140 \pm 60$	$23 \pm 6$
SRM 2710A <sup>b</sup>	490 - 540	1500 - 1800	9.2 - 11

a: les valeurs certifiées de SRM 2710A pour une digestion complète (digestion avec HF).

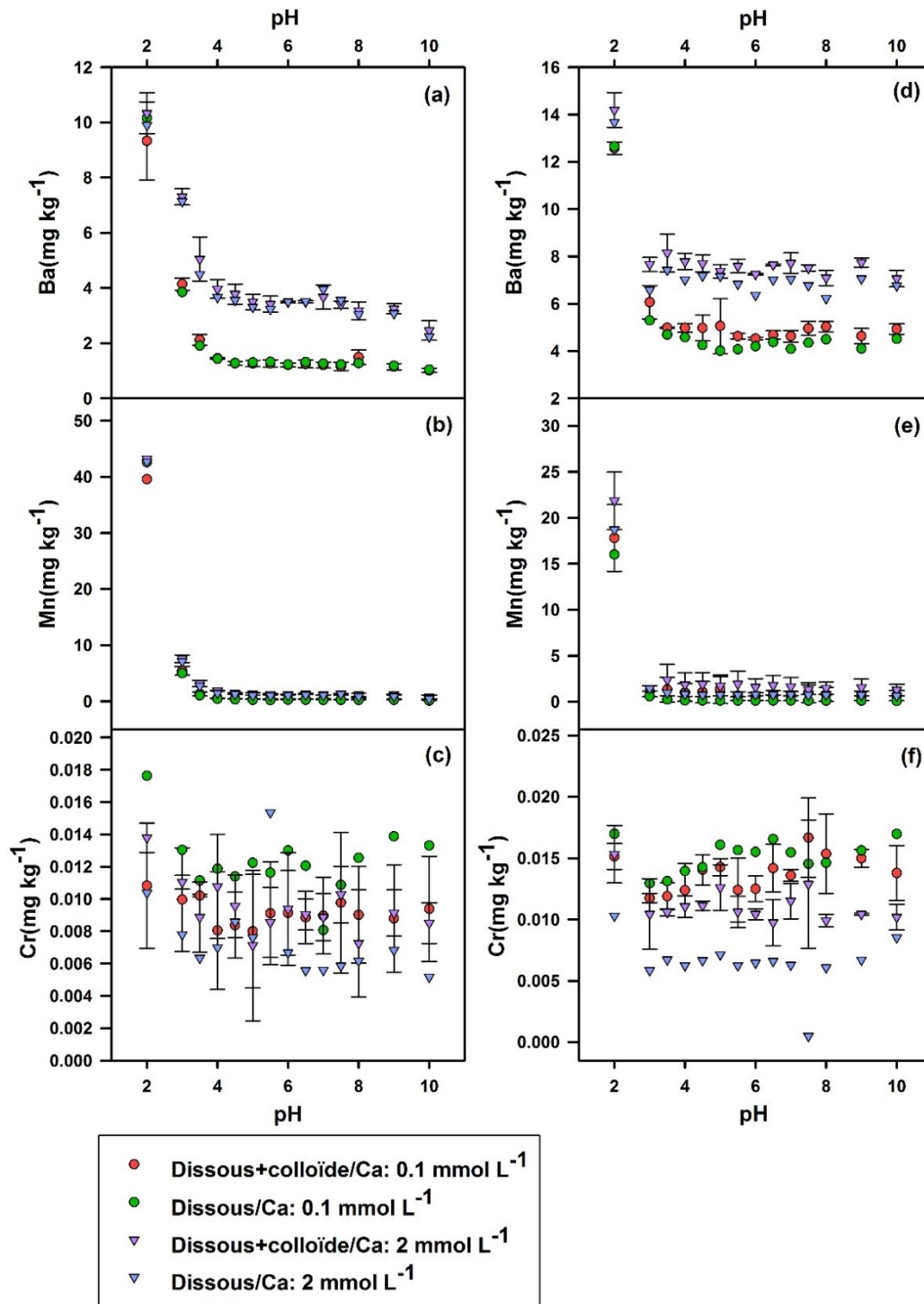
b: les valeurs certifiées de SRM 2710A pour les éléments extractibles à l'acide (digestion sans HF).

### 3.1.2. L'effet de pH

En diminuant le pH de pH 10 à pH 2, la concentration de baryum et de manganèse a augmenté, mais la concentration de chrome était variable (figure 29). L'effet s'est vu surtout aux pH les plus acides ( $< \text{pH } 4$ ), où l'extraction de baryum et de manganèse était la plus efficace (figures 29a, b, d, e); pour les pH plus élevés (pH 4 à pH 10), il n'y avait pas d'effet significatif du pH pour le baryum et le manganèse. D'une part, les échantillons contenaient beaucoup de carbonates qui sont un tampon de pH naturel. En effet, dans les solutions d'extraction, l'hydrolyse des carbonates :  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$  est responsable de la production de bicarbonate qui peut neutraliser les solutions acides. Même si la présence d'une capacité tampon importante diminue l'effet de pH, pour les métaux  $\text{M}^{2+}$ , la solubilité de  $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$  est plus élevée que celle de  $\text{MCO}_3$ . D'autre part, le proton peut s'échanger avec les métaux sur les phases solides:  $2\text{H}^+ + \text{MA}_2 \rightleftharpoons 2\text{HA} + \text{M}^{2+}$ , ce qui peut générer les ions en solution. Selon les résultats, le manganèse est plus sensible que le baryum aux changements de pH. Par exemple, quand le pH a diminué de pH 7 à pH 2 ( $0.1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Ca}$ ), l'extraction de manganèse a augmenté de  $0.62 \text{ mg kg}^{-1}$  (pH 7) à  $17.8 \text{ mg kg}^{-1}$  (pH 2) pour l'échantillon C1 et  $0.38 \text{ mg kg}^{-1}$  (pH 7) à  $39.6 \text{ mg kg}^{-1}$  (pH 2) pour l'échantillon C2. Si l'on compare avec le baryum dans les solutions d'extraction, pour les mêmes changements de pH, le baryum a augmenté de  $4.6 \text{ mg kg}^{-1}$  (pH 7) à  $12.6 \text{ mg kg}^{-1}$  (pH 2) pour l'échantillon C1 et  $1.2 \text{ mg kg}^{-1}$  (pH 7) à  $9.3 \text{ mg kg}^{-1}$  (pH 2) pour l'échantillon C2. La concentration totale de manganèse (environ  $6000 \text{ mg kg}^{-1}$  pour C1 et C2) était plus élevée que celle de baryum ( $822 \text{ mg kg}^{-1}$  pour C1 et  $275 \text{ mg kg}^{-1}$  pour C2) (table 8) et la concentration de manganèse extraite est plus élevée que celle de baryum pour les pH les plus acides. Ces résultats sont en accord avec les valeurs de  $\text{pK}_{\text{sp}}$  des deux carbonates. Le  $\text{pK}_{\text{sp}}$  de  $\text{BaCO}_3$  (8.6) est plus petit que celui pour le  $\text{MnCO}_3$  (10.6), ce qui implique moins de dissolution pour le baryum.



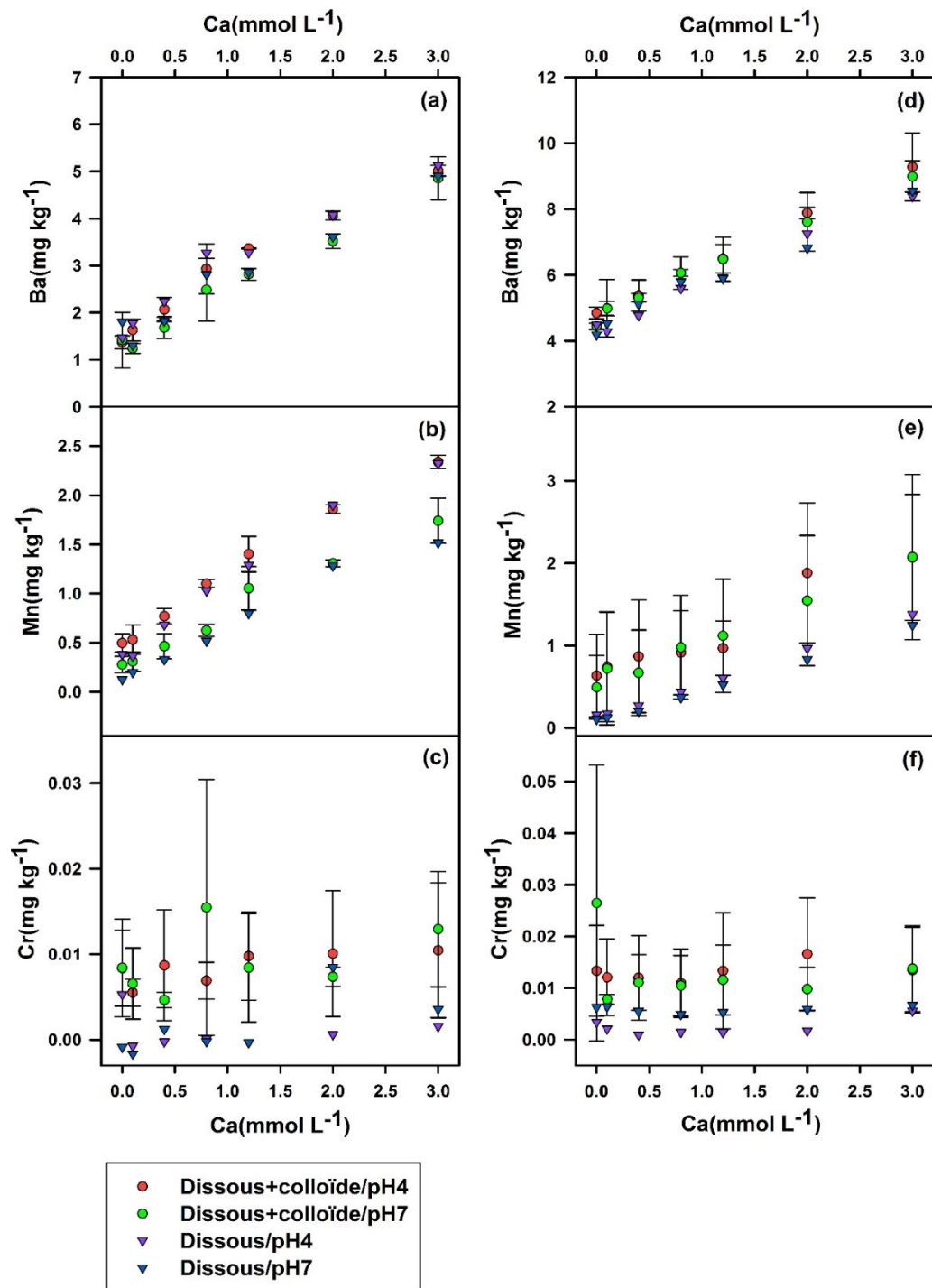
Les résultats montrent qu'il y a légère différence entre les deux concentrations de calcium pour l'extraction de baryum, mais pas pour le manganèse. Les  $pK_{sp}$  pour  $CaCO_3$ ,  $BaCO_3$  et  $MnCO_3$  sont 8.4, 8.6 et 10.6<sup>133</sup>, respectivement- le  $CaCO_3$  et le  $BaCO_3$  ont presque la même solubilité. Donc, l'effet de Ca pour l'échange de baryum devrait être plus élevé que l'effet pour le manganèse. Dans le lixiviat, le métal 'total' et le métal 'dissous' sont presque la même, ce qui suggère fortement que pour les échantillons de C1 et C2, le baryum et le manganèse se retrouvent en solution sous forme dissoute (taille moins que 0.2  $\mu m$ ). Selon les résultats, ils semblent que ces deux métaux ont des comportements similaires. Pour le chrome, les concentrations qui ont été extraites sont presque les mêmes que les limites de quantification de la technique et donc il y a eu beaucoup de variabilité lors de l'extraction.



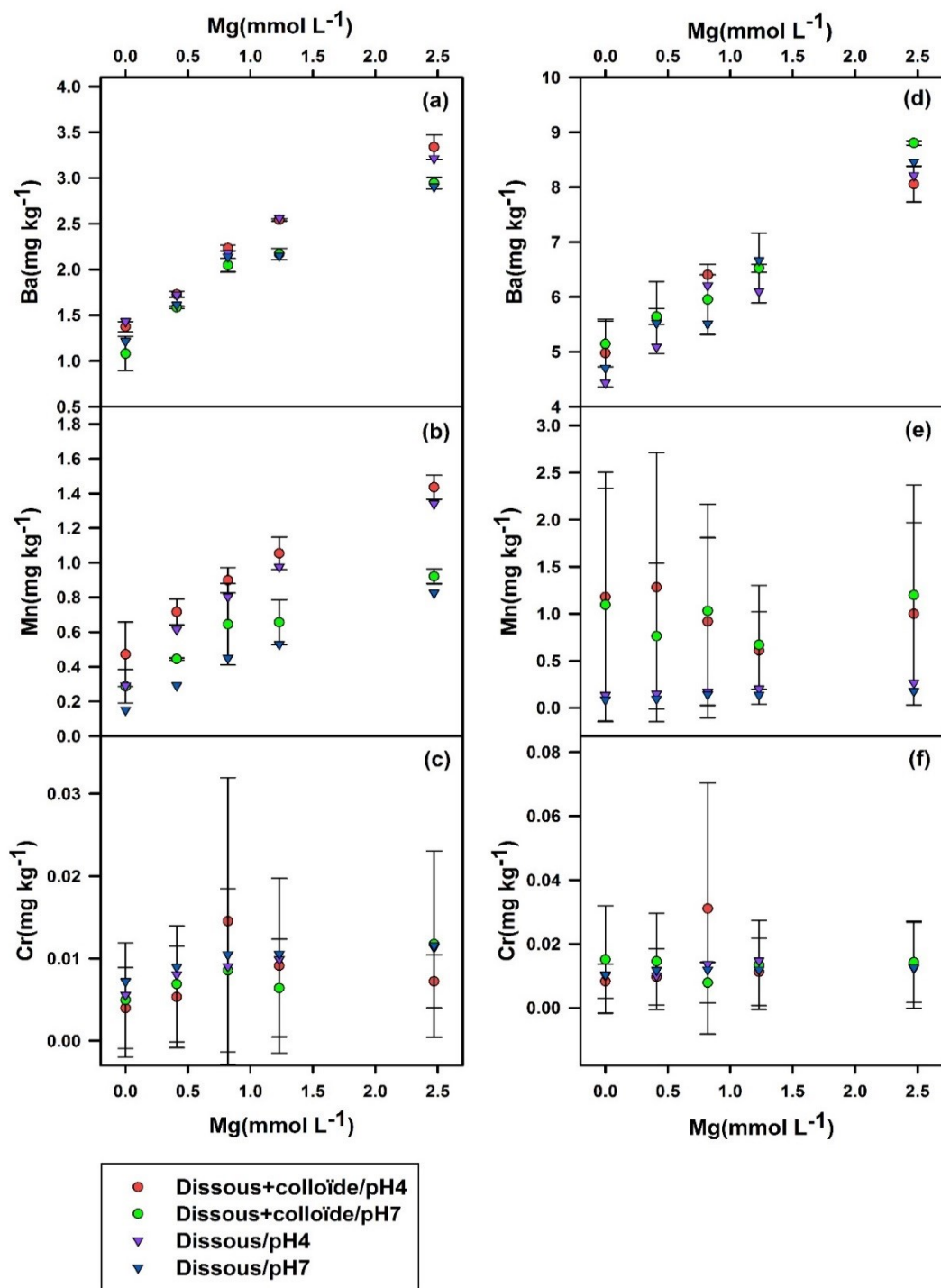
**Figure 29.** La concentration de Ba, de Mn et de Cr extrait des déchets en fonction du pH. (a), (b) et (c) correspond au rejet grossier du juillet 2015 (C2); (d), (e) et (f) correspond ai rejet fin prélevé en juillet 2015 (C1). Les résultats sont présents pour des analyses simples ou en duplicata.

### 3.1.3. L'effet des ions

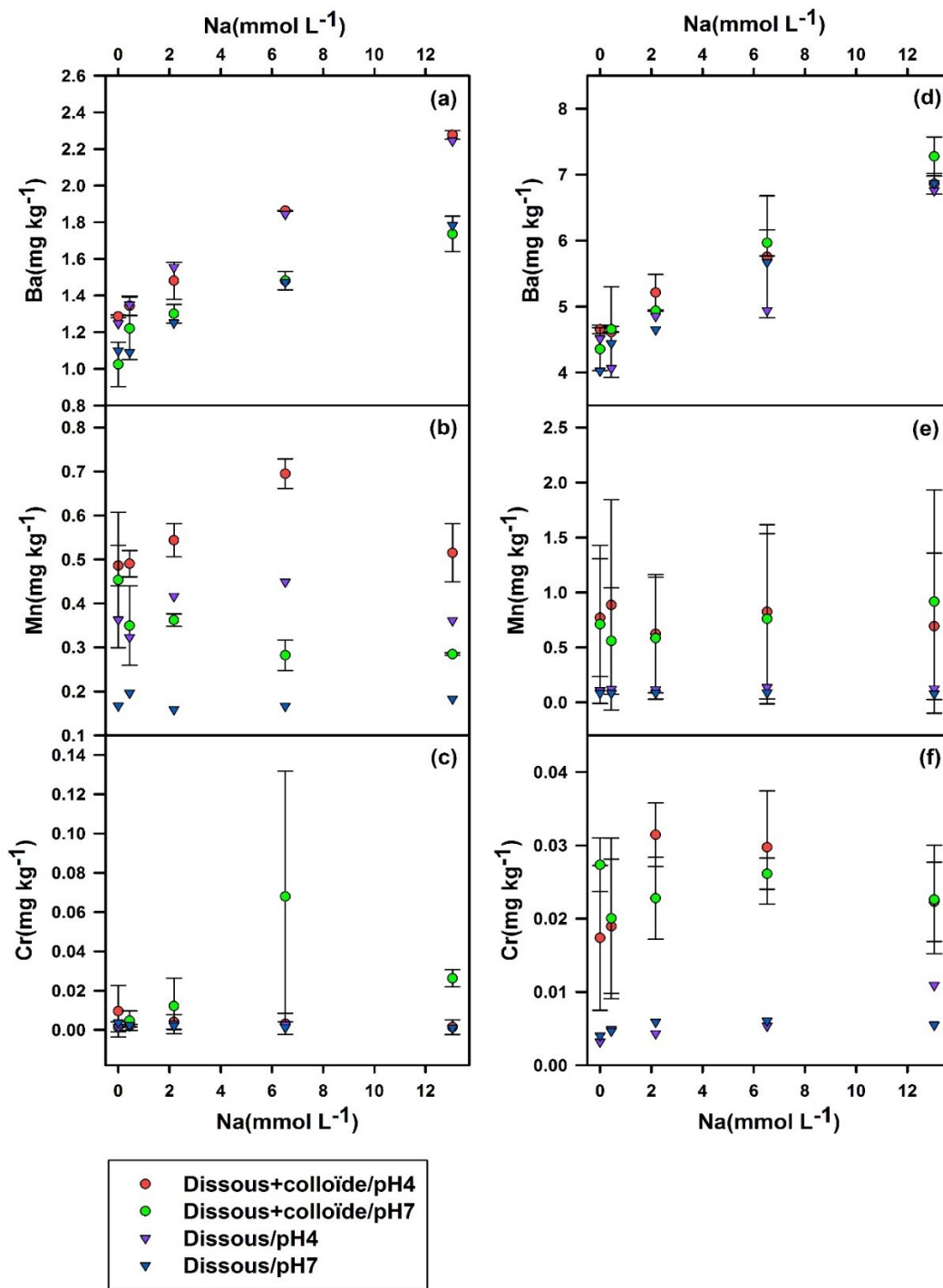
En augmentant la concentration de calcium, les concentrations extraites de baryum et de manganèse ont augmenté pour les échantillons C1 et C2 (figure 30a, b, d, e). Une fois de plus, pour le chrome, la concentration dans les lixiviats était variable (figure 30c, f). Avec une augmentation de la concentration de magnésium, la concentration de baryum extraite a augmenté pour les deux échantillons (figure 31a, d). Cependant, la concentration extraite de manganèse a augmenté pour l'échantillon C2, mais pas pour échantillon C1 (figure 31b, e). Enfin, pour le chrome, sa concentration était variable (figure 31c, f). Finalement, en augmentant la concentration de sodium dans les solutions d'extraction, la concentration de baryum a clairement augmenté pour les deux échantillons, mais les concentrations de manganèse et de chrome extraites étaient variables (figure 32). À pH 4 et pH 7, la concentration 'totale' (dissous + colloïde) et la concentration dissoute se ressemblaient pour les deux échantillons, ce qui implique que le baryum, le manganèse et le chrome étaient présents sous forme dissoute dans les conditions d'extraction. Le changement des trois ions en solution était plus variable pour l'échantillon C2 que l'échantillon C1. Selon l'analyse semi-quantitative, l'échantillon C1 contenait plus de phosphate (P mesuré) que l'échantillon C2 (1.7% pour C1 vs 0.7 % pour C2). Les complexes de phosphate sont plus stables que des autres complexes, par exemple, les complexes avec le carbonate<sup>133</sup>. De plus, les particules dans l'échantillon C1 sont plus petites que celles de l'échantillon C2. En général, les échantillons sont plus homogènes quand les tailles sont plus petites. Cependant, ce n'était pas le cas ici puisque les résultats ont montré que la variabilité dans l'échantillon C1 était plus grande, possiblement parce que les particules suspendues d'échantillon C1 étaient plus nombreuses que pour l'échantillon C2, ce qui pourrait influencer la reproductibilité de l'expérience.



**Figure 30.** La concentration de Ba, Mn et Cr extraite des déchets miniers en fonction du Ca. (a), (b) et (c) correspond à l'échantillon de rejet grossier de juillet 2015 (C2); (d), (e) et (f) correspond à l'échantillon de rejet fin de juillet 2015 (C1). Les résultats sont présents pour des analyses simples ou en duplicata.



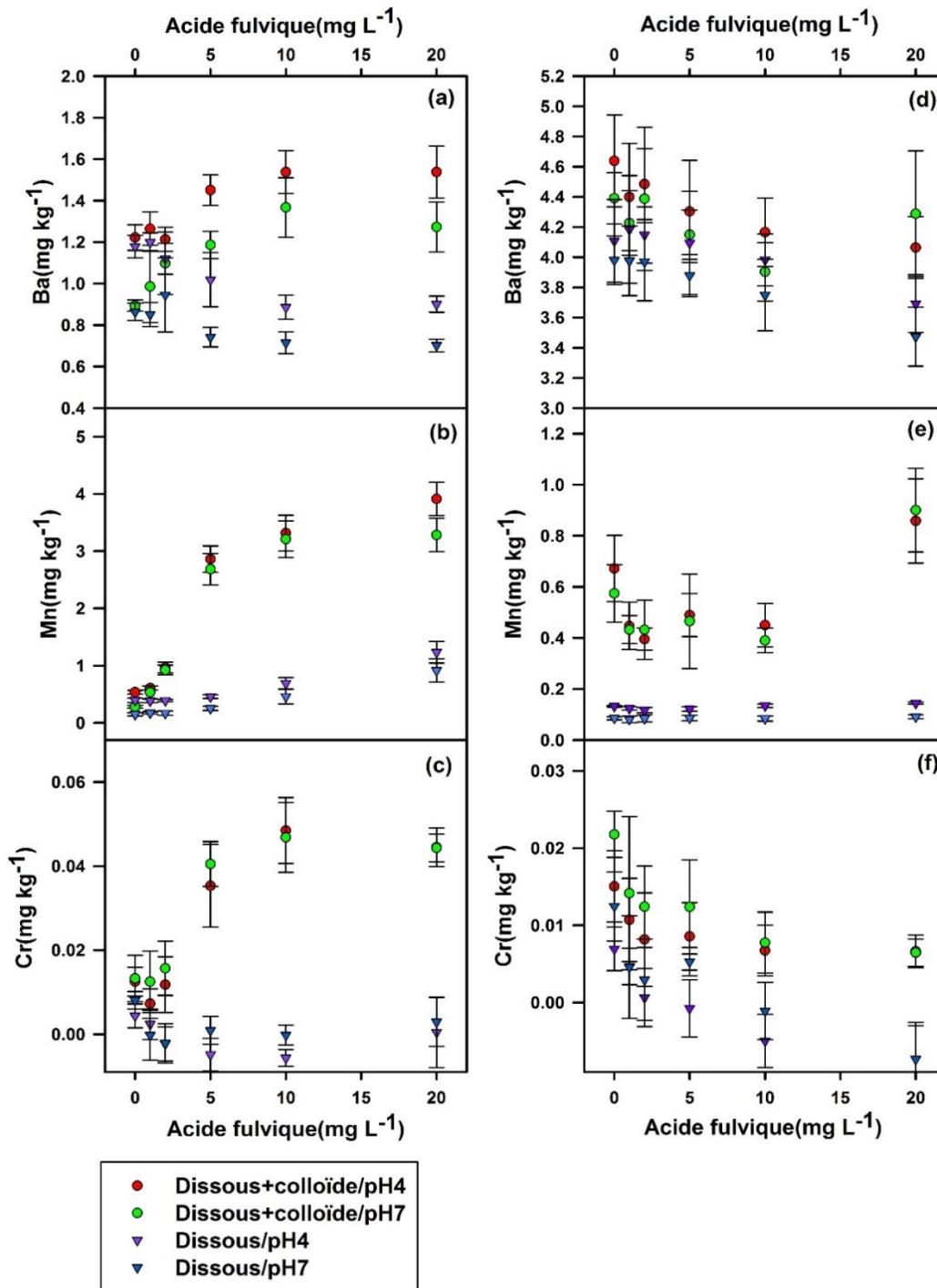
**Figure 31.** La concentration de Ba, Mn et Cr extraite des déchets miniers en fonction du Mg. (a), (b) et (c) correspond à l'échantillon de rejet grossier de juillet 2015 (C2); (d), (e) et (f) correspond à l'échantillon de rejet fin de juillet 2015 (C1). Les résultats sont présents pour des analyses simples ou en duplicata.



**Figure 32.** La concentration de Ba, Mn et Cr extraite des déchets miniers en fonction du Na. (a), (b) et (c) correspond à l'échantillon de rejet grossier de juillet 2015 (C2); (d), (e) et (f) correspond à l'échantillon de rejet fin de juillet 2015 (C1). Les résultats sont présents pour des analyses simples ou en duplicata.

### 3.1.4. L'effet de la matière organique naturelle

En augmentant la concentration d'acide fulvique dans les solutions d'extraction, le baryum, le manganèse et le chrome ont augmenté pour l'échantillon C2, mais pas pour l'échantillon C1 (figure 33). Pour l'échantillon C2, il y a une grande différence entre la concentration 'totale' (dissous + colloïde) et la concentration des métaux dissous, peut-être due à l'acide fulvique d'augmenter la capacité d'adsorption sur la surface de la particule colloïdale<sup>141</sup>. Par contre, pour l'échantillon C1, une augmentation de la concentration d'acide fulvique en solution n'a pas influencé la capacité de lixiviation pour le baryum, manganèse ou chrome. Comme vu précédemment, il est probable que l'acide fulvique augmente la concentration de métaux dans la solution par sa complexation avec les métaux et en stabilisant les surfaces colloïdales par une augmentation de la répulsion électrostatique. La concentration finale de métaux dépend de ces deux interactions, ce qui dépend en grande partie de la capacité de former des complexes. Dans le cas de baryum, l'effet est moins prononcé puisqu'il est attendu qu'il ne forme pas des complexes forts avec l'acide fulvique. Par exemple, la constante de formation pour le baryum ( $\log K_{MY}$  avec EDTA est 7.78) est moins importante que la constante pour décrire la complexation de manganèse ( $\log K_{MY}$  avec EDTA est 13.8)<sup>133</sup>. De plus, l'adsorption des différents éléments sur la surface de solide n'est pas la même en présence de la matière organique naturelle<sup>143</sup>. Comme discuté précédemment, l'échantillon C1 et l'échantillon C2 contiennent différents composants qui ont différentes solubilités. Selon l'analyse de semi-quantitative (ICP-MS), dans les échantillons C1 et C2, il y a non seulement le baryum, manganèse et chrome, mais il y a aussi beaucoup d'autres ions tels que Mg, Al, K, Ca et Fe qui peuvent agir comme compétiteurs pour la complexation de la matière organique.



**Figure 33.** La concentration de Ba, Mn et Cr dans les lixiviats des déchets en fonction de la concentration de l'acide fulvique. (a), (b) et (c) sont les échantillons de déchets grossiers de juillet 2015 (C2); (d), (e) et (f) sont les échantillons de déchets fins de juillet 2015 (C1). Les expériences ont été répétées (n = 5 ou 6).



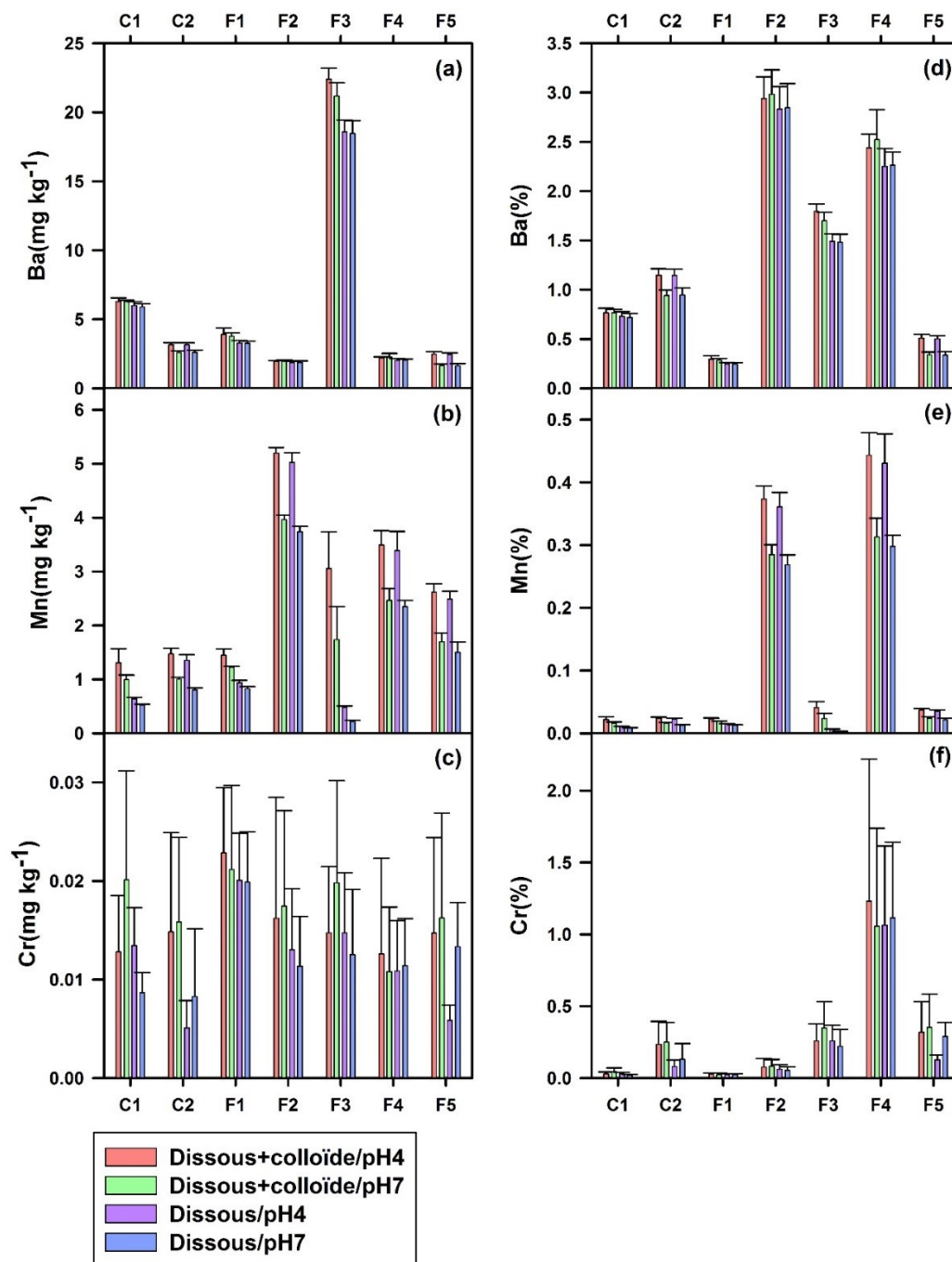
### 3.1.5. Comparaison des échantillons

Pour le baryum, la plus forte concentration a été extraite de l'échantillon F3 (déchet carbonate) (figures 34a, 35a, 36a, 37a, 38a). Les concentrations de baryum qui ont été extraites de l'échantillon F3 étaient 22 mg kg<sup>-1</sup> par le Ca (1.5 mmol L<sup>-1</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19 mg kg<sup>-1</sup> par le Mg (1.23 mmol L<sup>-1</sup> Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17 mg kg<sup>-1</sup> par le Na (6.5 mmol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>), 9 mg kg<sup>-1</sup> par les FA (10 mg L<sup>-1</sup> de FA) et 13 mg kg<sup>-1</sup> par l'eau de pluie et l'eau de la fonte de neige. Dans les autres fractions des déchets, on retrouvait 0.5 mg kg<sup>-1</sup> à 6.5 mg kg<sup>-1</sup>. Cependant, quand on a normalisé les données par rapport à la concentration totale de baryum obtenu par digestion acide, la concentration la plus élevée était pour l'échantillon F2 (dewatering), soit 3%, suivi de l'échantillon F4 (rejet pyrite) à 2.5% (figures 34d, 35d, 36d, 37d, 38d). Pour les autres échantillons, leurs concentrations normalisées étaient moins que 1.8%. Comme l'échantillon F3 est fait en grande partie (60%) à partir de l'échantillon C1, les résultats sont similaires, la concentration extraite par l'acide fulvique est moins importante que les concentrations extraites par le Ca, Mg et Na.

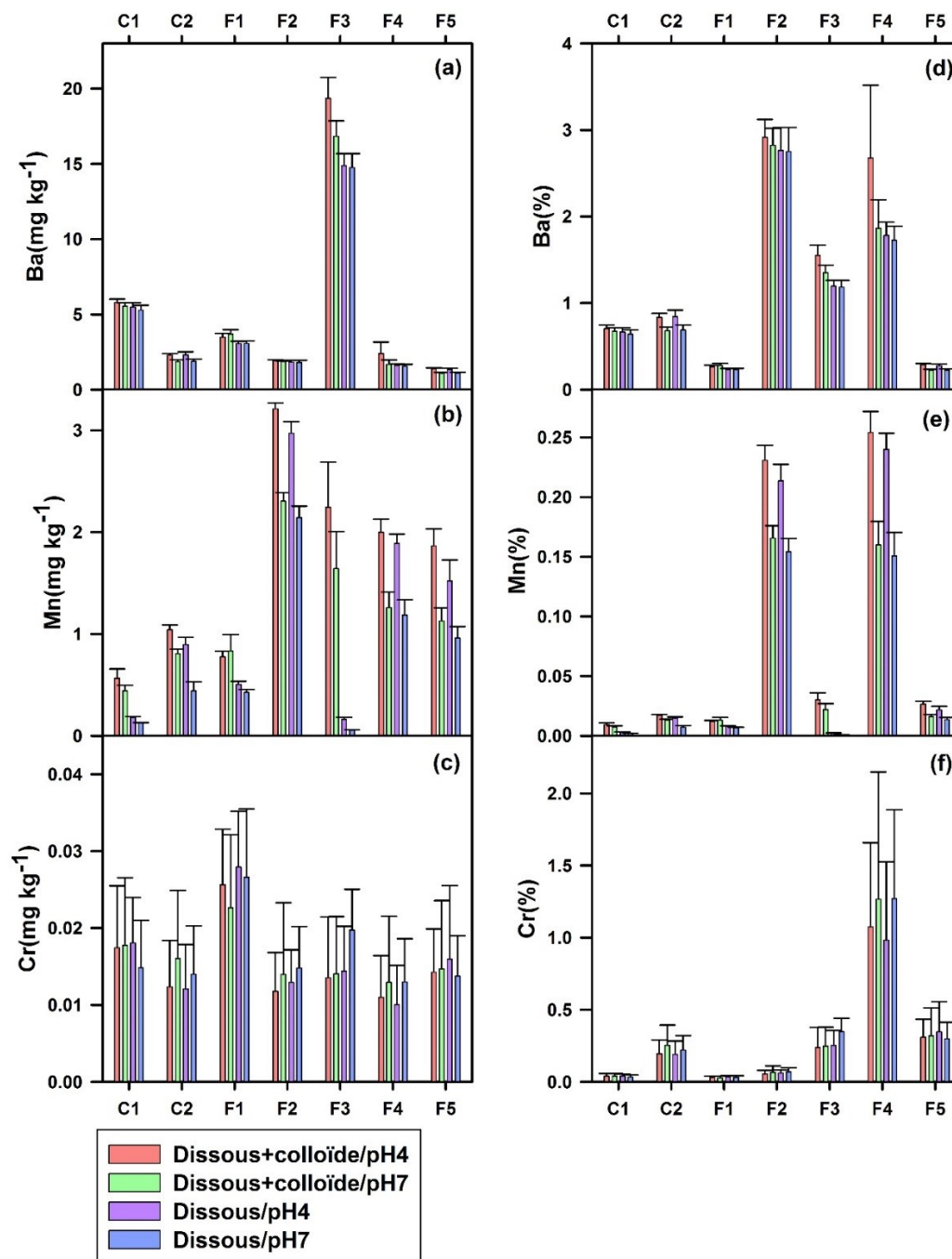
Pour le manganèse, les concentrations qui sont extraites avec le Ca, Mg, Na, la pluie ou la neige sont similaires- les concentrations extraites dans les échantillons F2, F3, F4 et F5 sont plus élevées que celles extraites dans les échantillons C1, C2 et F1 (figures 34b, 35b, 36b, 38b). Pour l'extraction avec FA, les concentrations les plus élevées sont dans les échantillons C2, F2, F3, F4 et F5 (figure 37b). Pour les échantillons normalisés, les proportions les plus élevées sont trouvées pour les fractions F2 et F4, soient 0,37 % et 0,44 %, par rapport aux autres fractions ou moins que 0.04% a été extraite (ex. l'extraction avec Ca) (figures 34e, 35e, 36e, 37e, 38e). Pour l'échantillon F3 (rejet carbonate), la plupart du manganèse existait sous forme colloïdale pour toutes les conditions d'extraction (Ca, Mg, Na, FA, pluie et neige). Dans la solution d'extraction avec Ca, 85% du manganèse existait sous forme colloïdale. Ce résultat peut éventuellement être attribué à la nature de l'échantillon F3 qui contient beaucoup de calcite qui forme colloïdale puisque les colloïdes adsorbent les ions de manganèse et les carbonates de manganèse peuvent former des colloïdes à cause de leur petite pK<sub>sp</sub> (pK<sub>sp</sub>(MnCO<sub>3</sub>)= 10.63) <sup>133</sup>.

Pour le chrome, les résultats des extractions se ressemblent pour toutes les conditions (Ca, Mg, Na, FA, pluie et neige) et tous les échantillons- les concentrations sont toujours moins que  $0.06 \text{ mg kg}^{-1}$  (figures 34c, 35c, 36c, 37c, 38c). Quand la concentration est normalisée, on constate que l'échantillon F4 (rejet pyrite) fournit en solution la concentration la plus élevée, soit 1.2%, par rapport aux autres échantillons où moins que 0.3% est extrait (figures 34f, 35f, 36f, 37f, 38f).

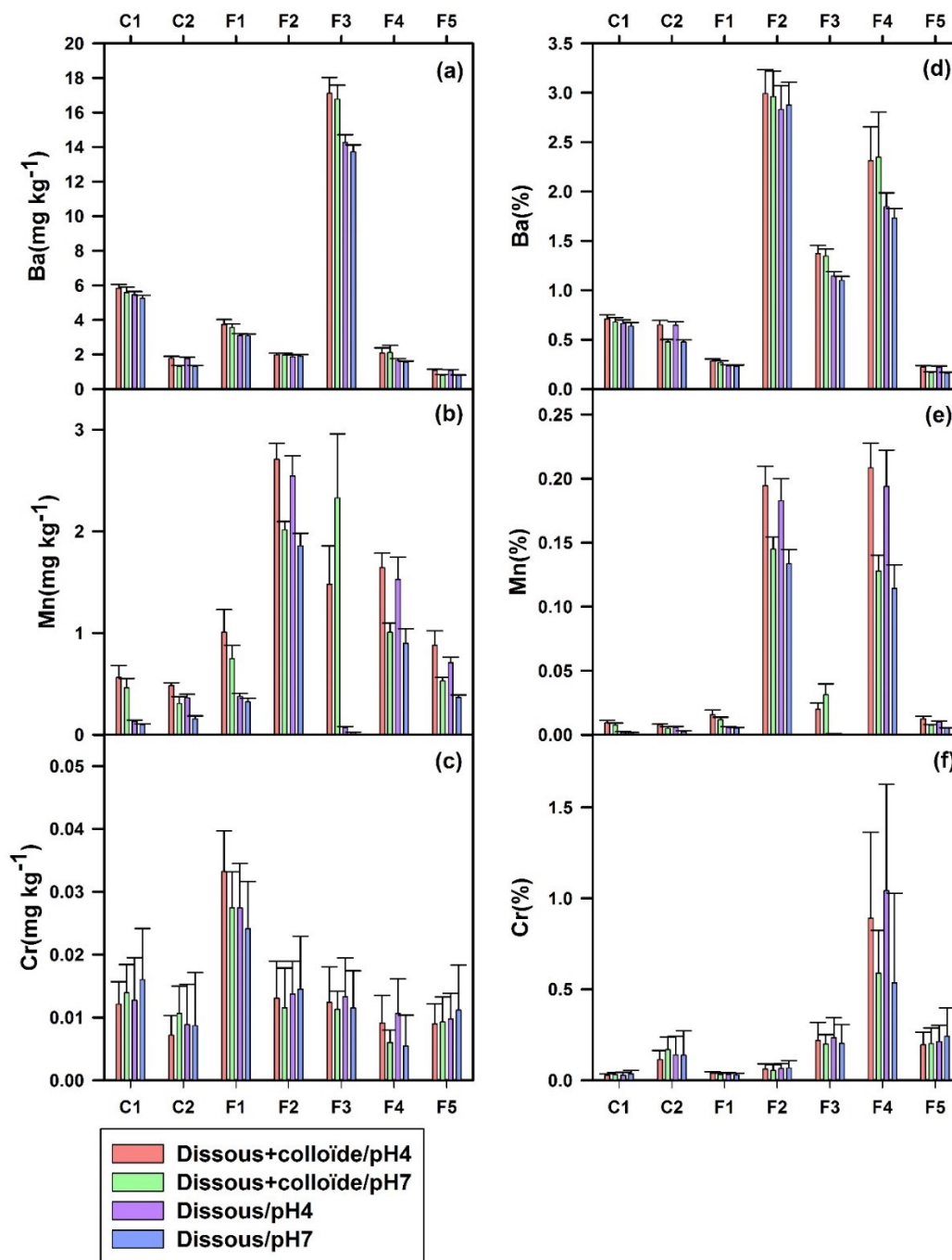
La concentration de baryum extraite des échantillons est la plus élevée; suivi du manganèse; puis le chrome. Par exemple, pour l'extraction de l'échantillon F3 par le Ca, la concentration extraite est  $22 \text{ mg Ba kg}^{-1}$ ,  $3.1 \text{ mg Mn kg}^{-1}$  et  $0.015 \text{ Cr mg kg}^{-1}$ . Cependant, quand les concentrations sont normalisées, on retrouve 1.4 % du Ba, 0.041 % de Mn et 0.26 % de Cr. Ces résultats suggèrent que le baryum est plus mobile et le manganèse est le moins mobile. La variation des concentrations normalisées suggère aussi que la mobilité dépend de la nature de l'échantillon.



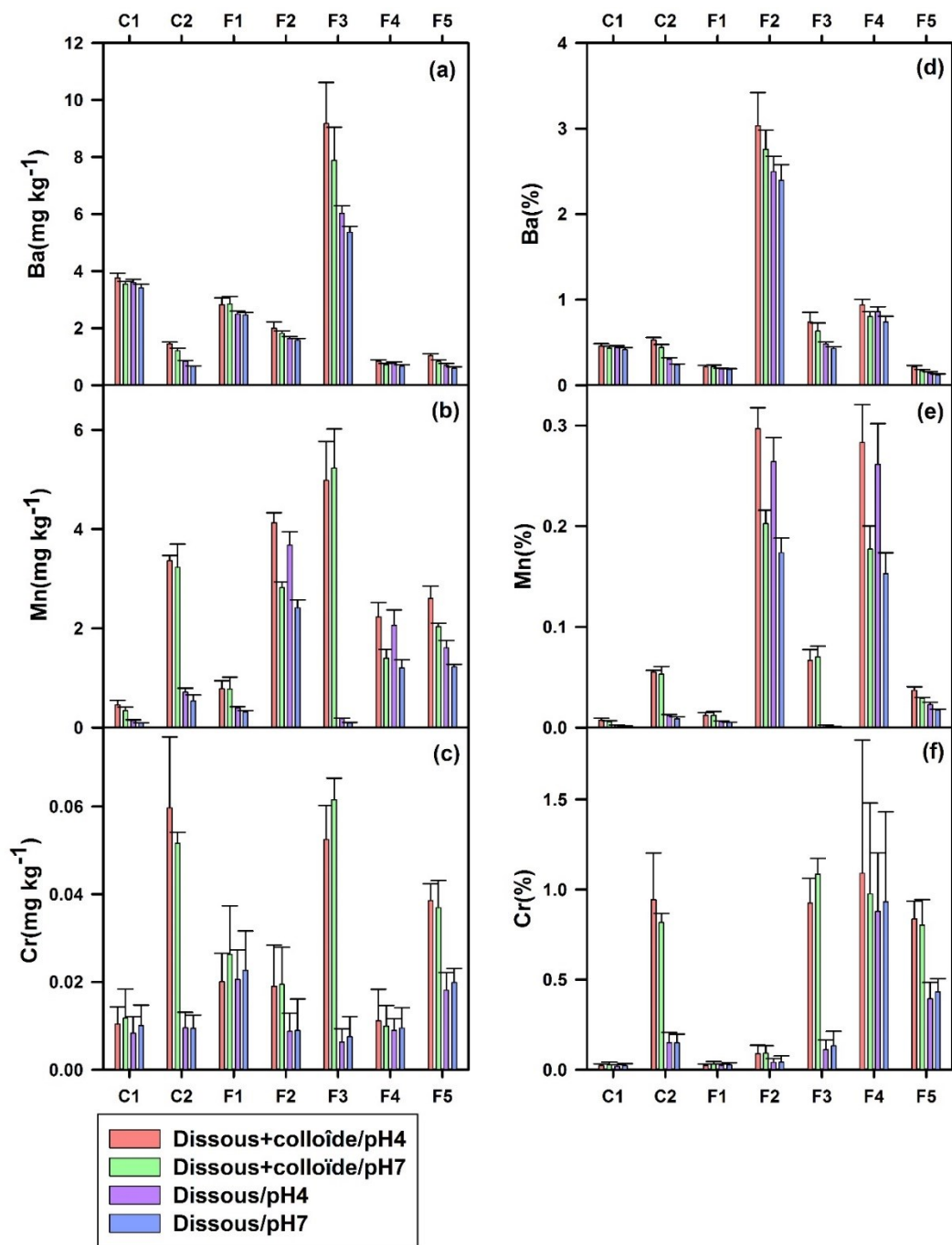
**Figure 34.** Comparaison de Ba, Mn et Cr dans les lixiviats de différents échantillons en présence de 1.5 mmol L<sup>-1</sup> de Ca. C1 – rejet fin juillet 2015; C2 – rejet grossier juillet 2015; F1 – Schlamm; F2 – Dewatering; F3 – rejet carbonate; F4 – rejet pyrite; F5 – rejet pyrochlore. Les résultats sont présentés en concentration (mg kg<sup>-1</sup>; a, b, c) ou en proportion par rapport à la concentration totale de métaux obtenue par digestion (d, e, f).



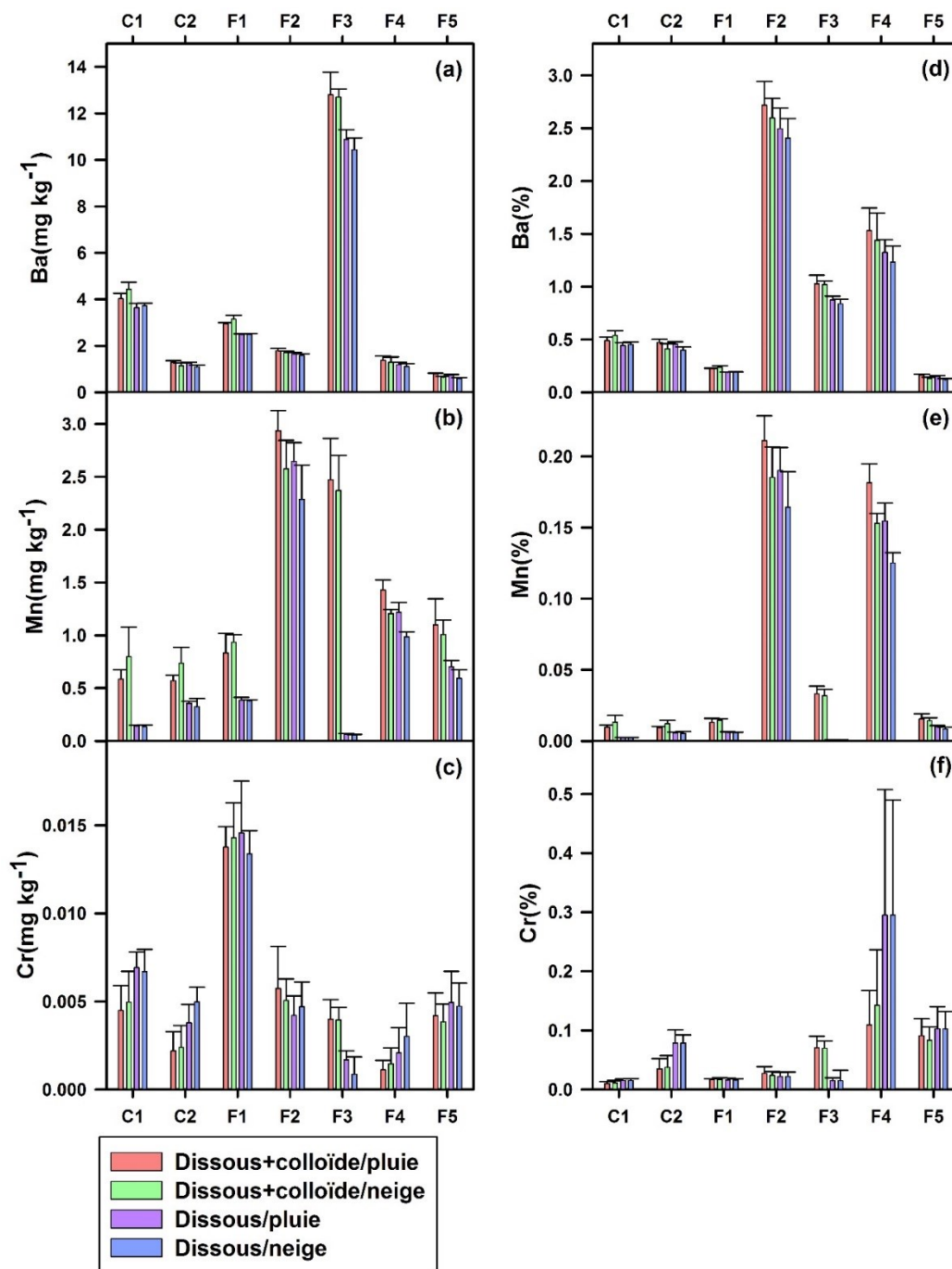
**Figure 35.** Comparaison de Ba, Mn et Cr dans les lixiviats de différents échantillons en présence de 1.23 mmol L<sup>-1</sup> de Mg. C1 – rejet fin juillet 2015; C2 – rejet grossier juillet 2015; F1 – Schlamm; F2 – Dewatering; F3 – rejet carbonate; F4 – rejet pyrite; F5 – rejet pyrochlore. Les résultats sont présentés en concentration (mg kg<sup>-1</sup>; a, b, c) ou en proportion par rapport à la concentration totale de métaux obtenue par digestion (d, e, f).



**Figure 36.** Comparaison de Ba, Mn et Cr dans les lixiviats de différents échantillons en présence de 6.5 mmol L<sup>-1</sup> de Na. C1 – rejet fin juillet 2015; C2 – rejet grossier juillet 2015; F1 – Schlamm; F2 – Dewatering; F3 – rejet carbonate; F4 – rejet pyrite; F5 – rejet pyrochlore. Les résultats sont présentés en concentration (mg kg<sup>-1</sup>; a, b, c) ou en proportion par rapport à la concentration totale de métaux obtenue par digestion (d, e, f).



**Figure 37.** Comparaison de Ba, Mn et Cr dans les lixiviats de différents échantillons en présence de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de FA. C1 – rejet fin juillet 2015; C2 – rejet grossier juillet 2015; F1 – Schlamm; F2 – Dewatering; F3 – rejet carbonat; F4 – rejet pyrite; F5 – rejet pyrochlore. Les résultats sont présentés en concentration ( $\text{mg kg}^{-1}$ ; a, b, c) ou en proportion par rapport à la concentration totale de métaux obtenue par digestion (d, e, f).



**Figure 38.** Comparaison de Ba, Mn et Cr dans les lixiviats de différents échantillons en présence de l'eau de pluie et des eaux de fonte de neige. C1 – rejet fin juillet 2015; C2 – rejet grossier juillet 2015; F1 – Schlamm; F2 – Dewatering; F3 – rejet carbonate; F4 – rejet pyrite; F5 – rejet pyrochlore. Les résultats sont présentés en concentration ( $\text{mg kg}^{-1}$ ; a, b, c) ou en proportion par rapport à la concentration totale de métaux obtenue par digestion (d, e, f).

## 4. Conclusion

Notre étude s'est focalisée sur les effets du changement de la physicochimie de l'eau de lessivage sur la lixiviation des métaux toxiques à partir des rejets d'une mine de Niobium. Nous avons étudié la mobilité des métaux toxiques (Th, U, Ba, Mn et Cr) en variant les conditions de l'extraction ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ , acide fulvique, pluie et neige). Nous avons trouvé que le pH, la force ionique et la concentration de MON pouvaient influencer la mobilité de métaux toxiques. De plus, quoique certains déchets de mine avaient une plus grande disposition à relarguer les métaux, les différences étaient relativement faibles par rapport aux différences résultant des changements de la physicochimie de l'eau de lessivage.

Les changements de pH ont fortement influencé l'extraction d'uranium, de baryum et de manganèse, surtout pour les pH très acides ( $\text{pH} \leq 4$ ), tandis qu'ils n'ont pas influencé l'extraction de thorium et chrome. Cependant, pour une diminution de pH de 4 à 2, il a été observé que l'extraction de manganèse était beaucoup plus importante que celle d'uranium et de baryum. Comme les rejets de mine étudiés contenaient beaucoup de carbonate, qui est aussi un tampon de pH naturel, les changements dans le pH de l'eau entre pH 4 et pH 10 n'ont pas beaucoup influencé l'extraction des métaux.

Les ions de Ca, de Mg et de Na ont influencé l'extraction de métaux. Par exemple, la présence de Ca a augmenté l'extraction d'uranium, de baryum et de manganèse, mais pas l'extraction de thorium ni de chrome. La présence de Mg n'a pas influencé l'extraction de différents métaux, sauf pour le baryum qui a augmenté en présence de Mg. La présence de Na a augmenté l'extraction d'uranium et de baryum, mais pas le thorium, le manganèse, ni le chrome. Cependant, les effets de ces ions étaient faibles en raison d'un faible pouvoir de compétition pour les sites sur les carbonates et/ou un faible effet de force ionique (essentiellement écrantage de charge et diminution de l'attraction Coulombiques).

Le MON, en particulier l'acide fulvique, a influencé l'extraction des métaux. En effet, la présence d'acide fulvique a fortement augmenté l'extraction de l'uranium et du thorium,



tandis que l'effet de l'acide fulvique pour le baryum, le manganèse et le chrome était variable, et très dépendant de la nature du déchet.

L'extraction des métaux était faible lorsque les déchets ont été mis en présence de la pluie ou l'eau de la fonte de neige. La relation entre la mobilité du baryum, du manganèse et du chrome et les conditions d'extraction (Ca, Mg, Na, acide fulvique, pluie et neige) était faible, mais elle était fortement liée au comportement du déchet; le baryum et le chrome étaient plus mobiles que le manganèse. La relation entre la mobilité du thorium et de l'uranium et la condition d'extraction était aussi faible, sauf pour l'acide fulvique où la mobilité de ces deux actinides en présence d'acide fulvique était très élevée.

Dans les conditions de l'extraction, la majorité du thorium existait sous forme colloïdale; au contraire, l'uranium, le baryum, le manganèse et le chrome existaient sous forme de dissous. En supposant la formation des colloïdes purs d'hydroxyde des actinides, la taille de nanoparticules de thorium et d'uranium était petite, soit 4 – 40 nm. Cependant, selon les expériences de filtration, il semble que la plupart de ces métaux se retrouvaient sous forme de colloïdes avec des tailles  $\geq 200$  nm.

Nous avons étudié la mobilité du thorium et de l'uranium en mode batch, cependant, on pourrait aussi l'étudier en mode dynamique (par l'utilisation des colonnes). Par ailleurs, plus de détails sur la nature des nanoparticules de thorium et d'uranium pourraient être recueillis en les analysant par TEM, NTA, DLS et SP-ICP-MS (TOF), etc. Ces aspects pourraient être abordés dans l'avenir afin de mieux comprendre la nature et la mobilité de ces systèmes colloïdaux importants.

## Bibliographie

1. USGS, Do We Take Minerals for Granted? <https://minerals.usgs.gov/granted.html> (08 august),
2. Comité sectoriel de main-d'oeuvre de l'industrie des mines, Minéraux. <http://exploreslesmines.com/secteur-minier/mineraux.html> (08 august),
3. IMFBlog, Metals and oil: A tale of two commodities. <https://blogs.imf.org/2015/09/14/metals-and-oil-a-tale-of-two-commodities/>
4. Kaiser research online, Global Metal Production and Prices. <https://secure.kaiserresearch.com/s4/SectoralTrends.asp?ReportID=300826>
5. L'association minière du Canada, Faits et chiffres 2016. <http://mining.ca/sites/default/files/documents/Faits-et-chiffres-2016.pdf> (20 septembre 2017),
6. L'association minière du Canada, À propos de l'industrie minière. <http://mining.ca/fr/ressources/%C3%A0-propos-de-l%E2%80%99industrie-mini%C3%A8re> (08 august),
7. Ressources naturelles Canada, Cahier d'information sur les minéraux et les métaux - 2016. [https://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/mineralsmetals/pdf/mms-smm/Minerals%20and%20Metals\\_factbook\\_Fr.pdf](https://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/mineralsmetals/pdf/mms-smm/Minerals%20and%20Metals_factbook_Fr.pdf)
8. USGA, Thorium. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/thorium/mcs-2018-thori.pdf>
9. Niobec., En bref. <http://niobec.com/a-propos/en-bref/>
10. Lottermoser, B. G., Mine Wastes Characterization, Treatment and Environmental Impacts. In Third Edition ed.; 2010.
11. Boger, D. V., Rheology and the resource industries. *Chemical Engineering Science* **2009**, *64*, (22), 4525-4536.
12. pollution issues, Disasters: Environmental Mining Accidents <http://www.pollutionissues.com/Co-Ea/Disasters-Environmental-Mining-Accidents.html> (08 august, 2017),
13. Atibu, E. K.; Lacroix, P.; Sivalingam, P.; Ray, N.; Giuliani, G.; Mulaji, C. K.; Otamonga, J. P.; Mpiana, P. T.; Slaveykova, V. I.; Pote, J., High contamination in the areas surrounding abandoned mines and mining activities: An impact assessment of the Dilala, Luilu and Mpingiri Rivers, Democratic Republic of the Congo. *Chemosphere* **2018**, *191*, 1008-1020.
14. Abad-Valle, P.; Alvarez-Ayuso, E.; Murciego, A.; Munoz-Centeno, L. M.; Alonso-Rojo, P.; Villar-Alonso, P., Arsenic distribution in a pasture area impacted by past mining activities. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2018**, *147*, 228-237.
15. Gonzalez-Fernandez, B.; Rodriguez-Valdes, E.; Boente, C.; Menendez-Casares, E.; Fernandez-Brana, A.; Gallego, J. R., Long-term ongoing impact of arsenic contamination on the environmental compartments of a former mining-metallurgy area. *Sci Total Environ* **2018**, *610-611*, 820-830.
16. Alvarez-Ayuso, E.; Abad-Valle, P., Trace element levels in an area impacted by old mining operations and their relationship with beehive products. *Science of the Total Environment* **2017**, *599*, 671-678.
17. Alekseenko, V. A.; Bech, J.; Alekseenko, A. V.; Shvydkaya, N. V.; Roca, N., Environmental impact of disposal of coal mining wastes on soils and plants in Rostov Oblast, Russia. *Journal of Geochemical Exploration* **2018**, *184*, 261-270.

18. Herrera, R.; Berger, U.; von Ehrenstein, O. S.; Diaz, I.; Huber, S.; Moraga Munoz, D.; Radon, K., Estimating the Causal Impact of Proximity to Gold and Copper Mines on Respiratory Diseases in Chilean Children: An Application of Targeted Maximum Likelihood Estimation. *Int J Environ Res Public Health* **2017**, *15*, (1).
19. Publications du gouvernement du Canada, Code de pratiques écologiques pour les mines de métaux. [http://publications.gc.ca/collections/collection\\_2009/ec/En4-107-2009F.pdf](http://publications.gc.ca/collections/collection_2009/ec/En4-107-2009F.pdf) (07 septembre),
20. Bertocchi, A. F.; Ghiani, M.; Peretti, R.; Zucca, A., Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. *J Hazard Mater* **2006**, *134*, (1-3), 112-9.
21. Cele, E. N.; Maboeta, M., A greenhouse trial to investigate the ameliorative properties of biosolids and plants on physicochemical conditions of iron ore tailings: Implications for an iron ore mine site remediation. *J Environ Manage* **2016**, *165*, 167-174.
22. Plaza, F.; Wen, Y.; Perone, H.; Xu, Y.; Liang, X., Acid rock drainage passive remediation: Potential use of alkaline clay, optimal mixing ratio and long-term impacts. *Sci Total Environ* **2017**, *576*, 572-585.
23. Lu, H. P.; Li, Z. A.; Gasco, G.; Mendez, A.; Shen, Y.; Paz-Ferreiro, J., Use of magnetic biochars for the immobilization of heavy metals in a multi-contaminated soil. *Sci Total Environ* **2018**, *622-623*, 892-899.
24. Wu, J.; Huang, D.; Liu, X.; Meng, J.; Tang, C.; Xu, J., Remediation of As(III) and Cd(II) co-contamination and its mechanism in aqueous systems by a novel calcium-based magnetic biochar. *J Hazard Mater* **2018**, *348*, 10-19.
25. Nejad, Z. D.; Jung, M. C., The effects of biochar and inorganic amendments on soil remediation in the presence of hyperaccumulator plant. *International Journal of Energy and Environmental Engineering* **2017**, *8*, (4), 317-329.
26. Wan, J.; Zeng, G.; Huang, D.; Hu, L.; Xu, P.; Huang, C.; Deng, R.; Xue, W.; Lai, C.; Zhou, C.; Zheng, K.; Ren, X.; Gong, X., Rhamnolipid stabilized nano-chlorapatite: Synthesis and enhancement effect on Pb-and Cd-immobilization in polluted sediment. *J Hazard Mater* **2018**, *343*, 332-339.
27. Rodriguez, L.; Gomez, R.; Sanchez, V.; Villasenor, J.; Alonso-Azcarate, J., Performance of waste-based amendments to reduce metal release from mine tailings: One-year leaching behaviour. *J Environ Manage* **2018**, *209*, 1-8.
28. Ma, J.; Lei, E.; Lei, M.; Liu, Y.; Chen, T., Remediation of Arsenic contaminated soil using malposed intercropping of *Pteris vittata* L. and maize. *Chemosphere* **2018**, *194*, 737-744.
29. Kersten, G.; Majestic, B.; Quigley, M., Phytoremediation of cadmium and lead-polluted watersheds. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2017**, *137*, 225-232.
30. Chamba, I.; Rosado, D.; Kalinhoff, C.; Thangaswamy, S.; Sanchez-Rodriguez, A.; Gazquez, M. J., *Erato polymnioides* - A novel Hg hyperaccumulator plant in ecuadorian rainforest acid soils with potential of microbe-associated phytoremediation. *Chemosphere* **2017**, *188*, 633-641.
31. Bacchetta, G.; Cappai, G.; Carucci, A.; Tamburini, E., Use of native plants for the remediation of abandoned mine sites in Mediterranean semiarid environments. *Bull Environ Contam Toxicol* **2015**, *94*, (3), 326-33.
32. Lin, X. Y.; Mou, R. X.; Cao, Z. Y.; Xu, P.; Wu, X. L.; Zhu, Z. W.; Chen, M. X., Characterization of cadmium-resistant bacteria and their potential for reducing accumulation of cadmium in rice grains. *Science of the Total Environment* **2016**, *569*, 97-104.

33. Willscher, S.; Mirgorodsky, D.; Jablonski, L.; Ollivier, D.; Merten, D.; Buchel, G.; Wittig, J.; Werner, P., Field scale phytoremediation experiments on a heavy metal and uranium contaminated site, and further utilization of the plant residues. *Hydrometallurgy* **2013**, *131*, 46-53.
34. Babu, A. G.; Shim, J.; Bang, K. S.; Shea, P. J.; Oh, B. T., Trichoderma virens PDR-28: a heavy metal-tolerant and plant growth-promoting fungus for remediation and bioenergy crop production on mine tailing soil. *J Environ Manage* **2014**, *132*, 129-34.
35. Callender, K. L.; Roy, S.; Khasa, D. P.; Whyte, L. G.; Greer, C. W., Actinorhizal Alder Phytostabilization Alters Microbial Community Dynamics in Gold Mine Waste Rock from Northern Quebec: A Greenhouse Study. *Plos One* **2016**, *11*, (2).
36. Lam, E. J.; Canovas, M.; Galvez, M. E.; Montofre, I. L.; Keith, B. F.; Faz, A., Evaluation of the phytoremediation potential of native plants growing on a copper mine tailing in northern Chile. *Journal of Geochemical Exploration* **2017**, *182*, 210-217.
37. Mwandira, W.; Nakashima, K.; Kawasaki, S., Bioremediation of lead-contaminated mine waste by Pararhodobacter sp based on the microbially induced calcium carbonate precipitation technique and its effects on strength of coarse and fine grained sand. *Ecological Engineering* **2017**, *109*, 57-64.
38. Adlassnig, W.; Sassmann, S.; Lendl, T.; Wernitznig, S.; Hofhansl, F.; Lang, I.; Lichtscheidl, I. K., Metal contamination and retention of the former mining site Schwarzwand (Salzburg, Austria). *Applied Geochemistry* **2013**, *35*, 196-206.
39. Williams, M. P. A.; Seddon, K. D.; Csú, Csú, *Thickened tailings discharge: A review of Australian experience*. 1999; p 125-135.
40. Salmazadeh, M.; Schipper, L. A.; Balks, M. R.; Hartland, A.; Mudge, P. L.; Littler, R., The effect of irrigation on cadmium, uranium, and phosphorus contents in agricultural soils. *Agriculture Ecosystems & Environment* **2017**, *247*, 84-90.
41. Dang, Z.; Liu, C.; Haigh, M. J., Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils. *Environmental Pollution* **2002**, *118*, 419-426.
42. Dreesen, D. R.; Williams, J. M.; Marpie, M. L.; Gladney, E. S.; Perrln, D. R., Mobility and Bioavailability of Uranium Mill Tailings Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **1982**, *16*, 702-709.
43. Guo, Y.-g.; Huang, P.; Zhang, W.-g.; Yuan, X.-w.; Fan, F.-x.; Wang, H.-l.; Liu, J.-s.; Wang, Z.-h., Leaching of heavy metals from Dexing copper mine tailings pond. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2013**, *23*, (10), 3068-3075.
44. Gungör, E. B. Ö.; Bekbölet, M., Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption. *Geoderma* **2010**, *159*, (1-2), 131-138.
45. Zhao, S.; Feng, C.; Wang, D.; Liu, Y.; Shen, Z., Salinity increases the mobility of Cd, Cu, Mn, and Pb in the sediments of Yangtze Estuary: relative role of sediments' properties and metal speciation. *Chemosphere* **2013**, *91*, (7), 977-84.
46. Pinto, M.; Silva, M.; da Silva, E. A. F.; Dinis, P. A.; Rocha, F., Transfer processes of potentially toxic elements (PTE) from rocks to soils and the origin of PTE in soils: A case study on the island of Santiago (Cape Verde). *Journal of Geochemical Exploration* **2017**, *183*, 140-151.
47. Riedel, T.; Hennessy, P.; Iden, S. C.; Koschinsky, A., Leaching of soil-derived major and trace elements in an arable topsoil after the addition of biochar. *European Journal of Soil Science* **2015**, *66*, (4), 823-834.

48. Liu, B.; Peng, T. J.; Sun, H. J.; Yue, H. J., Release behavior of uranium in uranium mill tailings under environmental conditions. *Journal of Environmental Radioactivity* **2017**, *171*, 160-168.
49. Blake, J. M.; De Vore, C. L.; Avasarala, S.; Ali, A. M.; Roldan, C.; Bowers, F.; Spilde, M. N.; Artyushkova, K.; Kirk, M. F.; Peterson, E.; Rodriguez-Freire, L.; Cerrato, J. M., Uranium mobility and accumulation along the Rio Paguete, Jackpile Mine in Laguna Pueblo, NM. *Environmental Science-Processes & Impacts* **2017**, *19*, (4), 605-621.
50. Bali, E.; Audétat, A.; Keppler, H., The mobility of U and Th in subduction zone fluids: an indicator of oxygen fugacity and fluid salinity. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **2010**, *161*, (4), 597-613.
51. Neiva, A. M. R.; de Carvalho, P. C. S.; Antunes, I.; Pinto, M.; dos Santos, A. C. T.; Cunha, P. P.; Costa, M. M., Spatial variability of soils and stream sediments and the remediation effects in a Portuguese uranium mine area. *Chemie Der Erde-Geochemistry* **2016**, *76*, (4), 501-518.
52. Galhardi, J. A.; Garcia-Tenorio, R.; Bonotto, D. M.; Frances, I. D.; Motta, J. G., Natural radionuclides in plants, soils and sediments affected by U-rich coal mining activities in Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity* **2017**, *177*, 37-47.
53. Rout, S.; Ravi, P. M.; Kumar, A.; Tripathi, R. M., Study on speciation and salinity-induced mobility of uranium from soil. *Environmental Earth Sciences* **2015**, *74*, (3), 2273-2281.
54. Tan, L. Q.; Wang, X. X.; Tan, X. L.; Mei, H. Y.; Chen, C. L.; Hayat, T.; Alsaedi, A.; Wen, T.; Lu, S. S.; Wang, X. K., Bonding properties of humic acid with attapulgite and its influence on U(VI) sorption. *Chemical Geology* **2017**, *464*, 91-100.
55. Kenney, J. P. L.; Ellis, T.; Nicol, F. S.; Porter, A. E.; Weiss, D. J., The effect of bacterial growth phase and culture concentration on U(VI) removal from aqueous solution. *Chemical Geology* **2018**, *482*, 61-71.
56. Vazquez-Campos, X.; Kinsela, A. S.; Collins, R. N.; Neilan, B. A.; Aoyagi, N.; Waite, T. D., Uranium Binding Mechanisms of the Acid-Tolerant Fungus *Coniochaeta fodinicola*. *Environmental Science & Technology* **2015**, *49*, (14), 8487-8496.
57. Guo, P. R.; Duan, T. C.; Song, X. J.; Xua, J. W.; Chen, H. T., Effects of soil pH and organic matter on distribution of thorium fractions in soil contaminated by rare-earth industries. *Talanta* **2008**, *77*, (2), 624-627.
58. Reiller, P.; Moulin, V.; Casanova, F.; Dautel, C., Retention behaviour of humic substances onto mineral surfaces and consequences upon thorium (IV) mobility: case of iron oxides. *Applied Geochemistry* **2002**, *17*, (12), 1551-1562.
59. Reinoso-Maset, E.; Worsfold, P. J.; Keith-Roach, M. J., The effect of EDTA, NTA and picolinic acid on Th(IV) mobility in a ternary system with natural sand. *Environmental Pollution* **2012**, *162*, 399-405.
60. Popic, J. M.; Meland, S.; Salbu, B.; Skipperud, L., Mobility of radionuclides and trace elements in soil from legacy NORM and undisturbed naturally Th-232-rich sites. *Environmental Science-Processes & Impacts* **2014**, *16*, (5), 1124-1134.
61. Wickleder, M. S.; Fourest, B.; Dorhout, P. K., Thorium. In *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, Fourth ed.; Morss, L. R.; Edelstein, N. M.; Fuger, J., Eds. Springer: 2010.
62. United States Environmental Protection Agency (EPA), Radionuclide Basics: Thorium. <https://www.epa.gov/radiation/radionuclide-basics-thorium#thoriumenvironment>
63. USGS, Thorium. <https://pubs.usgs.gov/of/2004/1050/thorium.htm>

64. Seaborg, G. T.; Gofman, J. W.; Stoughton, R. W., Nuclear properties of U-233 – A new fissionable isotope of uranium. *Physical Review* **1947**, *71*, (6), 378-378.
65. World Nuclear Association, Thorium. <http://www.world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/thorium.aspx>
66. World nuclear association, Uranium and Depleted Uranium. <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/uranium-resources/uranium-and-depleted-uranium.aspx>
67. Grenthe, I.; ski, J. D. d. y.; Fujino, T.; Buck, E. C.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Wolf, S. F., Uranium. In *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, Fourth ed.; Morss, L. R.; Edelstein, N. M.; Fuger, J., Eds. Springer: 2010.
68. USGS, Uranium. <https://pubs.usgs.gov/of/2004/1050/uranium.htm>
69. Thorium Power Canada Inc., Thorium vs. Uranium Fuels. <http://www.thoriumpowercanada.com/technology/the-fuel/thorium-vs-uranium-fuels/> (08 august 2017),
70. Allard, B.; Kipatsi, H.; J.O., L., Expected species of uranium, neptunium and plutonium in neutral aqueous solutions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1980**, *42*, 1015-1027.
71. Runde, W.; Neu, M. P., Actinides in the geosphere. In *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, Fourth ed.; Morss, L. R.; Edelstein, N. M.; Fuger, J., Eds. Springer: 2010.
72. Allen, P. G.; Bucher, J. J.; Clark, D. L.; Edelstein, N. M.; Ekberg, S. A.; Gohdes, J. W.; Hudson, E. A.; Kaltsoyannis, N.; Lukens, W. W.; Neu, M. P.; Palmer, P. D.; Reich, T.; Shuh, D. K.; Tait, C. D.; Zwick, B. D., Multinuclear NMR, Raman, EXAFS, and X-ray Diffraction Studies of Uranyl Carbonate Complexes in Near-Neutral Aqueous Solution. X-ray Structure of  $[C(NH_2)_3]_6[(UO_2)_3(CO_3)_6] \cdot 6.5H_2O$ . *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, (19), 4797-4807.
73. Altmaier, M.; Neck, V.; Müller, R.; Fanghänel, T., solubility of  $ThO_2 \cdot xH_2O(am)$  in carbonate solution and the formation of ternary th(IV) hydroxide carbonate complexes. *Radiochim.* **2005**, *93*, 83-92.
74. Trenfield, M. A.; McDonald, S.; Kovacs, K.; Leshner, E. K.; Pringle, J. M.; Markich, S. J.; Ng, J. C.; Noller, B.; Brown, P. L.; van Dam, R. A., Dissolved organic carbon reduces uranium bioavailability and toxicity. 1. Characterization of an aquatic fulvic acid and its complexation with uranium[VI]. *Environ Sci Technol* **2011**, *45*, (7), 3075-81.
75. Trenfield, M. A.; Ng, J. C.; Noller, B. N.; Markich, S. J.; Dam, R. A., Dissolved organic carbon reduces uranium bioavailability and toxicity. 2. Uranium[VI] speciation and toxicity to three tropical freshwater organisms. *Environ Sci Technol* **2011**, *45*, (7), 3082-9.
76. Kautenburger, R.; Sander, J. M.; Hein, C., Europium (III) and Uranium (VI) complexation by natural organic matter (NOM): Effect of source. *Electrophoresis* **2017**, *38*, (6), 930-937.
77. Singhal, R. K.; Basu, H.; Pimple, M. V.; Manisha, V.; Bassan, M. K. T.; Reddy, A. V. R., Use of ultra-filtration in organic-rich groundwater for the physical separation of thorium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2014**, *301*, (3), 805-810.
78. Hongxia, Z.; Zheng, D.; Zuyi, T., Sorption of thorium(IV) ions on gibbsite: Effects of contact time, pH, ionic strength, concentration, phosphate and fulvic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *278*, (1-3), 46-52.
79. Chen, C.; Wang, X., Sorption of Th (IV) to silica as a function of pH, humic/fulvic acid, ionic strength, electrolyte type. *Appl Radiat Isot* **2007**, *65*, (2), 155-63.

80. Guo, Z.; Li, Y.; Wu, W., Sorption of U(VI) on goethite: effects of pH, ionic strength, phosphate, carbonate and fulvic acid. *Appl Radiat Isot* **2009**, *67*, (6), 996-1000.
81. Claude Deguedre; Ines Triay; Jae-Il Kim; Peter Vilks; Marcus Laaksoharju; Miekeley, N., Groundwater colloid properties – a global approach. *Applied Geochemistry* **2000**, *15*, 1043-1051.
82. Neck, V.; Altmaier, M.; Fanghanel, T., Solubility of plutonium hydroxides/hydrous oxides under reducing conditions and in the presence of oxygen. *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, (10-11), 959-977.
83. Altmaier, M.; Neck, V.; Fanghanel, T., Solubility and colloid formation of Th(IV) in concentrated NaCl and MgCl<sub>2</sub> solution. *Radiochimica Acta* **2004**, *92*, (9-11), 537-543.
84. Bitea, C.; Müller, R.; Neck, V.; Walther, C.; Kim, J. I., Study of the generation and stability of thorium(IV) colloids by LIBD combined with ultrafiltration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, *217*, (1-3), 63-70.
85. Dreissig, I.; Weiss, S.; Hennig, C.; Bernhard, G.; Zänker, H., Formation of uranium(IV)-silica colloids at near-neutral pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2011**, *75*, (2), 352-367.
86. Syed, H. S., Comparison studies adsorption of thorium and uranium on pure clay minerals and local Malaysian soil sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1999**, *241*, (1), 11-14.
87. Gładysz-Płaska, A.; Grabias, E.; Majdan, M., Simultaneous adsorption of uranium(VI) and phosphate on red clay. *Progress in Nuclear Energy* **2018**, *104*, 150-159.
88. Morrison, S. J.; Spangler, R. R.; Tripathi, V. S., Adsorption of uranium (VI) on amorphous ferric oxyhydroxide at high – concentrations of dissolved carbon (IV) and sulfur (VI). *Journal of Contaminant Hydrology* **1995**, *17*, (4), 333-346.
89. Dreissig, I.; Weiss, S.; Hennig, C.; Bernhard, G.; Zänker, H., Formation of uranium(IV)-silica colloids at near-neutral pH. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2011**, *75*, (2), 352-367.
90. Siddeeg, S. M.; Bryan, N. D.; Livens, F. R., Behaviour and mobility of U and Ra in sediments near an abandoned uranium mine, Cornwall, UK. *Environmental Science-Processes & Impacts* **2015**, *17*, (1), 235-245.
91. Lin, P.; Chen, M.; Guo, L. D., Effect of natural organic matter on the adsorption and fractionation of thorium and protactinium on nanoparticles in seawater. *Marine Chemistry* **2015**, *173*, 291-301.
92. Peng, C. Y.; Ferguson, J. F.; Korshin, G. V., Effects of chloride, sulfate and natural organic matter (NOM) on the accumulation and release of trace-level inorganic contaminants from corroding iron. *Water Research* **2013**, *47*, (14), 5257-5269.
93. Dublet, G.; Pacheco, J. L.; Bargar, J. R.; Fendorf, S.; Kumar, N.; Lowry, G. V.; Brown, G. E., Partitioning of uranyl between ferrihydrite and humic substances at acidic and circum-neutral pH. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **2017**, *215*, 122-140.
94. LSI instruments, Dynamic Light Scattering: Theory. [https://www.lsinstruments.ch/technology/dynamic\\_light\\_scattering\\_dls/dynamic\\_light\\_scattering\\_theory/](https://www.lsinstruments.ch/technology/dynamic_light_scattering_dls/dynamic_light_scattering_theory/)
95. WYATT technology, Understanding Dynamic Light Scattering. <https://www.wyatt.com/library/theory/dynamic-light-scattering-theory.html>
96. PerkinElmer, The 30-Minute Guide to ICP-MS. [http://www.perkinelmer.ca/CMSResources/Images/44-74849tch\\_icpmsthirtyminuteguide.pdf](http://www.perkinelmer.ca/CMSResources/Images/44-74849tch_icpmsthirtyminuteguide.pdf)
97. Houk, R. S.; Thompson, J. J., Inductively coupled plasma mass – spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* **1988**, *7*, (4), 425-461.

98. UC Davis Interdisciplinary Center for Inductively - Coupled Plasma Mass Spectrometry, Mission Statement. <http://icpms.ucdavis.edu/>
99. PerkinElmer, Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Understanding How and Why. <https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-157257NanoSingleParticleICPMSTheory.pdf>
100. Degueldre, C.; Favarger, P. Y., Colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectroscopy: a feasibility study. *Colloid Surface A* **2003**, *217*, (1-3), 137-142.
101. Degueldre, C.; Favarger, P. Y.; Wold, S., Gold colloid analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry in a single particle mode. *Anal Chim Acta* **2006**, *555*, (2), 263-268.
102. Liu, J. Y.; Murphy, K. E.; Winchester, M. R.; Hackley, V. A., Overcoming challenges in single particle inductively coupled plasma mass spectrometry measurement of silver nanoparticles. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2017**, *409*, (25), 6027-6039.
103. Hadioui, M.; Merdzan, V.; Wilkinson, K. J., Detection and Characterization of ZnO Nanoparticles in Surface and Waste Waters Using Single Particle ICPMS. *Environ Sci Technol* **2015**, *49*, (10), 6141-8.
104. Tharaud, M.; Gondikas, A. P.; Benedetti, M. F.; von der Kammer, F.; Hofmann, T.; Cornelis, G., TiO<sub>2</sub> nanomaterial detection in calcium rich matrices by spICPMS. A matter of resolution and treatment. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2017**, *32*, (7), 1400-1411.
105. Degueldre, C.; Favarger, P. Y.; Rosse, R.; Wold, S., Uranium colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Talanta* **2006**, *68*, (3), 623-628.
106. Degueldre, C.; Favarger, P. Y., Thorium colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Talanta* **2004**, *62*, (5), 1051-1054.
107. Hadioui, M.; Peyrot, C.; Wilkinson, K. J., Improvements to single particle ICPMS by the online coupling of ion exchange resins. *Anal Chem* **2014**, *86*, (10), 4668-74.
108. The Analytical Scientist, Shifting the Landscape of Nanomaterial Measurement. <https://theanalyticalscientist.com/issues/1114/shifting-the-landscape-of-nanomaterial-measurement/>
109. Laborda, F.; Bolea, E.; Jimenez-Lamana, J., Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A Powerful Tool for Nanoanalysis. *Analytical Chemistry* **2014**, *86*, (5), 2270-2278.
110. Hineman, A.; Stephan, C., Effect of dwell time on single particle inductively coupled plasma mass spectrometry data acquisition quality. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2014**, *29*, (7), 1252-1257.
111. El Hadri, H.; Petersen, E. J.; Winchester, M. R., Impact of and correction for instrument sensitivity drift on nanoparticle size measurements by single-particle ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2016**, *408*, (19), 5099-5108.
112. Hur, J.; Schlautman, M. A.; Yim, S., Effects of organic ligands and pH on the leaching of copper from brake wear debris in model environmental solutions. *J Environ Monit* **2004**, *6*, (1), 89-94.
113. Vítková, M.; Ettler, V.; Hyks, J.; Astrup, T.; Křibek, B., Leaching of metals from copper smelter flue dust (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Applied Geochemistry* **2011**, *26*, S263-S266.
114. Luo, X.-p.; Feng, B.; Wang, P.-c.; Zhou, H.-p.; Chen, X.-m., The Effect of Fulvic Acid on the Leaching of a Weathered Rare-Earth Ore. *Metallurgical and Materials Transactions B* **2015**, *46*, (6), 2405-2407.
115. Lu, H.; Wei, F.; Tang, J.; Giesy, J. P., Leaching of metals from cement under simulated environmental conditions. *J Environ Manage* **2016**, *169*, 319-27.



116. Neck, V.; Kim, J. I., Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides. *Radiochimica Acta* **2001**, *89*, (1), 1-16.
117. Zanker, H.; Hennig, C., Colloid-borne forms of tetravalent actinides: A brief review. *Journal of Contaminant Hydrology* **2014**, *157*, 87-105.
118. Altmaier, M.; Neck, V.; Muller, R.; Fanghanel, T., Solubility of ThO<sub>2</sub> center dot xH<sub>2</sub>O(am) in carbonate solution and the formation of ternary Th(IV) hydroxide-carbonate complexes. *Radiochim Acta* **2005**, *93*, (2), 83-92.
119. Geckeis, H.; Rabung, T.; Manh, T. N.; Kim, J. I.; Beck, H. P., Humic colloid-borne natural polyvalent metal ions: Dissociation experiment. *Environmental Science & Technology* **2002**, *36*, (13), 2946-2952.
120. Emerson, H. P.; Hickok, K. A.; Powell, B. A., Experimental evidence for ternary colloid-facilitated transport of Th(IV) with hematite (alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) colloids and Suwannee River fulvic acid. *J Environ Radioact* **2016**, *165*, 168-181.
121. Avasarala, S.; Lichtner, P. C.; Ali, A. M. S.; Gonzalez-Pinzon, R.; Blake, J. M.; Cerrato, J. M., Reactive Transport of U and V from Abandoned Uranium Mine Wastes. *Environmental Science & Technology* **2017**, *51*, (21), 12385-12393.
122. Wang, G. H.; Um, W.; Wang, Z. M.; Reinoso-Maset, E.; Washton, N. M.; Mueller, K. T.; Perdrial, N.; O'Day, P. A.; Chorover, J., Uranium Release from Acidic Weathered Hanford Sediments: Single-Pass Flow-Through and Column Experiments. *Environmental Science & Technology* **2017**, *51*, (19), 11011-11019.
123. Malkovsky, V. I.; Petrov, V. A.; Dikov, Y. P.; Alexandrova, E. V.; Bychkova, Y. V.; Shulik, L. S., Colloid-facilitated transport of uranium by groundwater at the U-Mo ore field in eastern Transbaikalia. *Environmental Earth Sciences* **2015**, *73*, (10), 6145-6152.
124. Basu, H.; Singhal, R. K.; Pimple, M. V.; Kumar, A.; Reddy, A. V. R., Association and migration of uranium and thorium with silica colloidal particles in saturated subsurface zone. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2015**, *303*, (3), 2283-2290.
125. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques. In 2012.
126. Aznar, R.; Barahona, F.; Geiss, O.; Ponti, J.; Luis, T. J.; Barrero-Moreno, J., Quantification and size characterisation of silver nanoparticles in environmental aqueous samples and consumer products by single particle-ICPMS. *Talanta* **2017**, *175*, 200-208.
127. Pace, H. E.; Rogers, N. J.; Jarolimek, C.; Coleman, V. A.; Higgins, C. P.; Ranville, J. F., Determining Transport Efficiency for the Purpose of Counting and Sizing Nanoparticles via Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Anal Chem* **2011**, *83*, (24), 9361-9369.
128. Shaw, P.; Donard, A., Nano-particle analysis using dwell times between 10 μs and 70 μs with an upper counting limit of greater than 3 × 10<sup>7</sup>cps and a gold nanoparticle detection limit of less than 10 nm diameter. *J. Anal. At. Spectrom.* **2016**, *31*, (6), 1234-1242.
129. Newman, K.; Metcalfe, C.; Martin, J.; Hintelmann, H.; Shaw, P.; Donard, A., Improved single particle ICP-MS characterization of silver nanoparticles at environmentally relevant concentrations. *J Anal Atom Spectrom* **2016**, *31*, (10), 2069-2077.
130. United States Environmental Protection Agency, Method 3015A Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. **2007**.
131. Östhols, E.; Bruno, J.; Grenthe, I., On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O media. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1994**, *58*, (2), 613-623.

132. Altmaier, M.; Neck, V.; Denecke, M. A.; Yin, R.; Fanghanel, T., Solubility of ThO<sub>2</sub> center dot xH<sub>2</sub>O(am) and the formation of ternary Th(IV) hydroxide-carbonate complexes in NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solutions containing 0-4 M NaCl. *Radiochim Acta* **2006**, *94*, (9-11), 495-500.
133. Dean, J. A., Lange's handbook of chemistry. In Fifteenth Edition ed.; McGRAW-HILL, I., Ed. 1999.
134. Buffle, J.; Wilkinson, K. J.; Stoll, S.; Filella, M.; Zhang, J., A Generalized Description of Aquatic Colloidal Interactions: The Three-colloidal Component Approach. *Environmental Science & Technology* **1998**, *32*, (19), 2887-2899.
135. Choppin, G. R., Actinide speciation in the environment. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2007**, *273*, (3), 695-703.
136. Vazquez, G. J.; Dodge, C. J.; Francis, A. J., Bioreduction of U(VI)-Phthalate to a Polymeric U(IV)-Phthalate Colloid. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, (19), 9485-9490.
137. Lead, J. R.; Wilkinson, K. J.; Starchev, K.; Canonica, S.; Buffle, J., Determination of Diffusion Coefficients of Humic Substances by Fluorescence Correlation Spectroscopy: Role of Solution Conditions. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, (7), 1365-1369.
138. Nash, K. L.; Choppin, G. R., Interaction of Humic and Fulvic-Acids with Th(IV). *J Inorg Nucl Chem* **1980**, *42*, (7), 1045-1050.
139. International Humic Substances Society, Acidic Functional Groups of IHSS Samples. <http://humic-substances.org/acidic-functional-groups-of-ihss-samples/>
140. Li, W. C.; Victor, D. M.; Chakrabarti, C. L., Effect of Ph and Uranium Concentration on Interaction of Uranium(VI) and Uranium(IV) with Organic-Ligands in Aqueous-Solutions. *Anal Chem* **1980**, *52*, (3), 520-523.
141. Dong, H.; Ahmad, K.; Zeng, G.; Li, Z.; Chen, G.; He, Q.; Xie, Y.; Wu, Y.; Zhao, F.; Zeng, Y., Influence of fulvic acid on the colloidal stability and reactivity of nanoscale zero-valent iron. *Environ Pollut* **2016**, *211*, 363-9.
142. Mikutta, C.; Langner, P.; Bargar, J. R.; Kretzschmar, R., Tetra- and Hexavalent Uranium Forms Bidentate-Mononuclear Complexes with Particulate Organic Matter in a Naturally Uranium Enriched Peatland. *Environmental Science & Technology* **2016**, *50*, (19), 10465-10475.
143. Lee, S. S.; Nagy, K. L.; Park, C.; Fenter, P., Heavy metal sorption at the muscovite (001)-fulvic acid interface. *Environ Sci Technol* **2011**, *45*, (22), 9574-81.