

Chimie des radionucléides et des métaux lourds dans l'environnement

Programme de recherches dans le domaine de la radiochimie et de l'environnement à l'IN2P3



Mirella Del Nero, Maria Boltoeva
Gilles Montavon, Olivier Péron, Julie Champion
Bernard Lavielle, Claire Sergeant
Claire Le Naour

Plan

I. Introduction

II. Objectifs scientifiques (général)

III. Questions spécifiques et Verrous

IV. Description du programme

1. Structure du programme et stratégies

2. Descriptions détaillées des projets

V. Ressources et besoins, SWOT

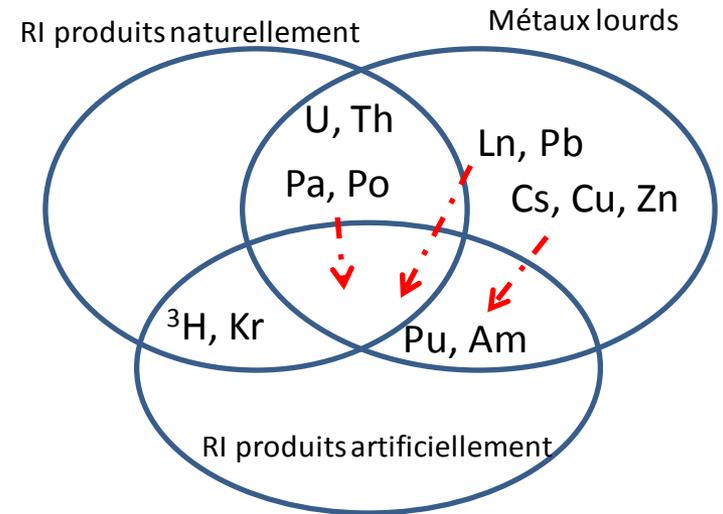
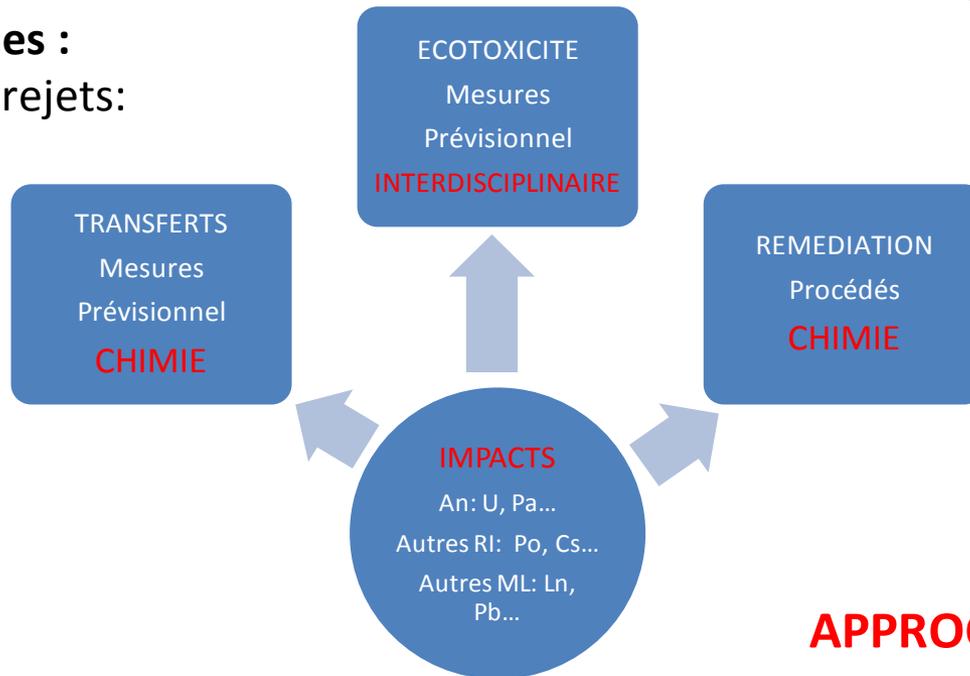
Introduction

Enjeux sociétaux - rejets anthropiques :

- Durabilité des ressources (eau, sol)
- Santé des écosystèmes

Problématiques :

- Impacts des rejets:

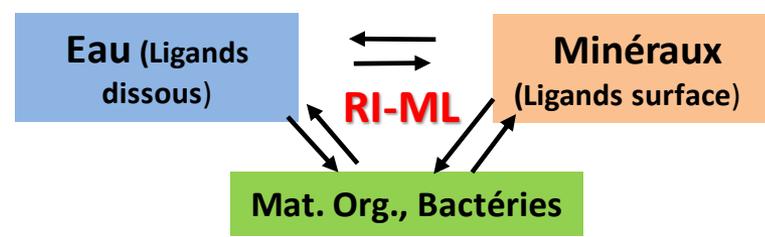


APPROCHE SPECIFIQUE DES RADIOCHIMISTES : MESURES ET SPECIATION

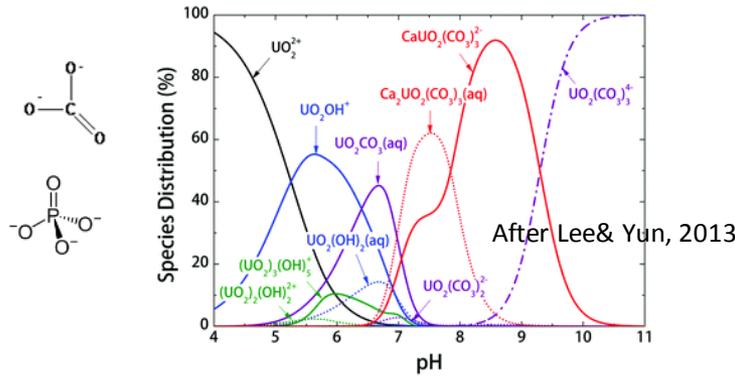
- Applications environnementales des RI

La spéciation chimique

- La distribution du RI / ML
- Sa mobilité (puis transport)
- Sa biodisponibilité et son écotoxicité



Espèces mobiles

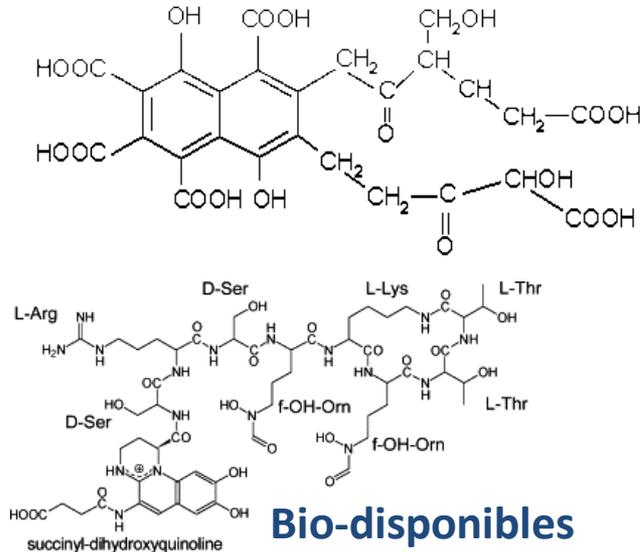


Mobiles à immobiles



Ecotoxiques

Complexation aqueuse

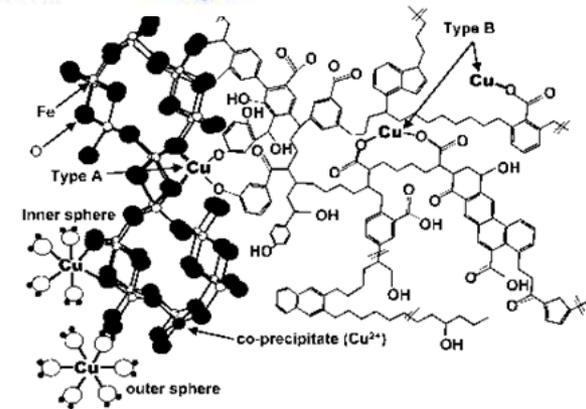


Bio-disponibles



Bioaccumulation

Sorption



Potentiel. non bio-disponibles

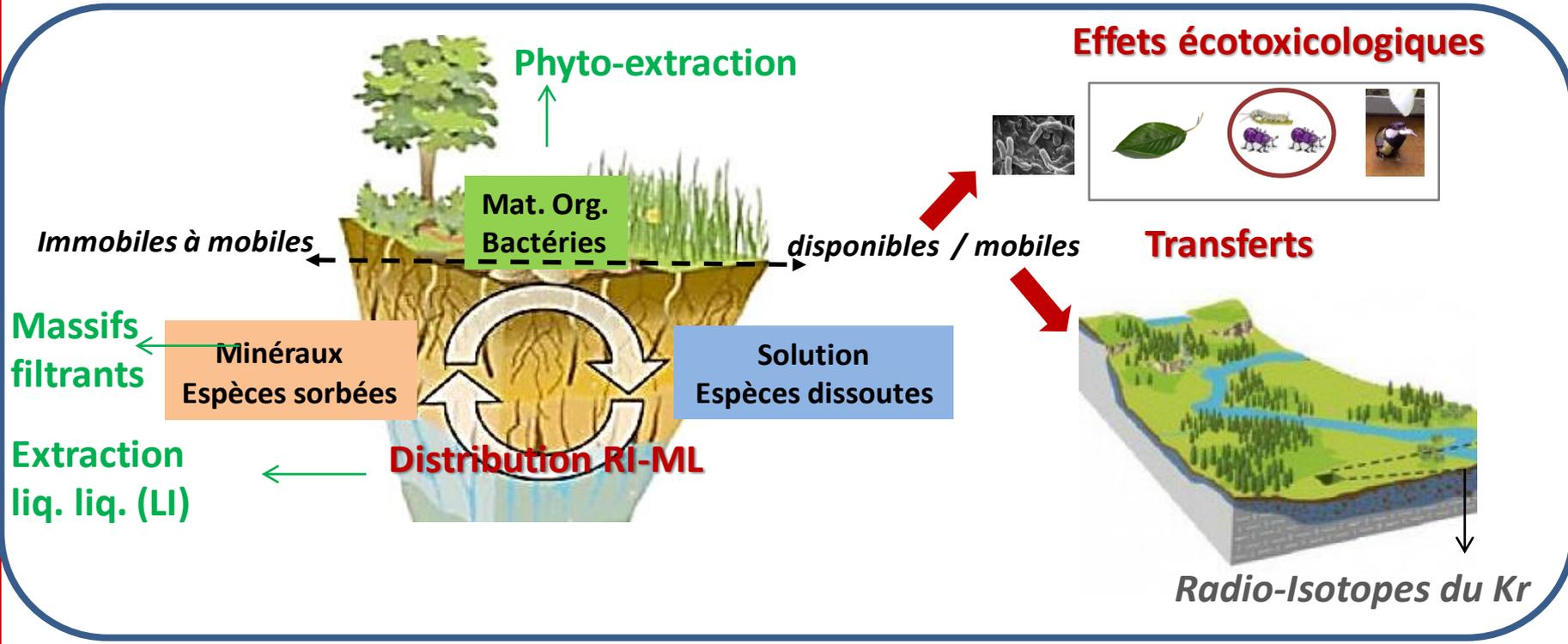
Objectifs scientifiques (général)

- **Comprendre et prévoir:** distribution, transferts, écotoxicité des RI/ML
- **Elaborer** des procédés innovants pour la remédiation et dépollution
- **Développer** des méthodes de datation et traçage

SPECIATION

MESURES

INTERDISCIPLINARITE



Diminution des impacts

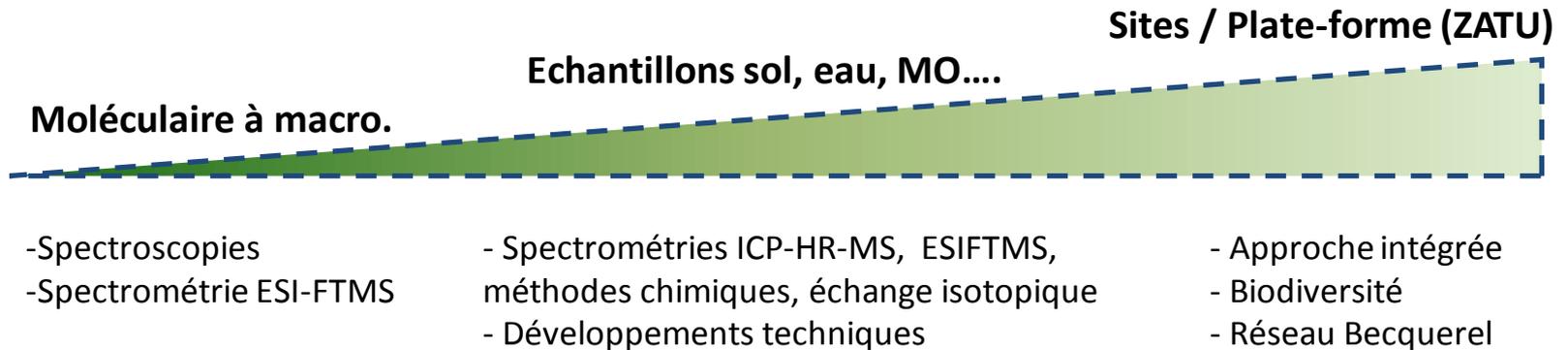
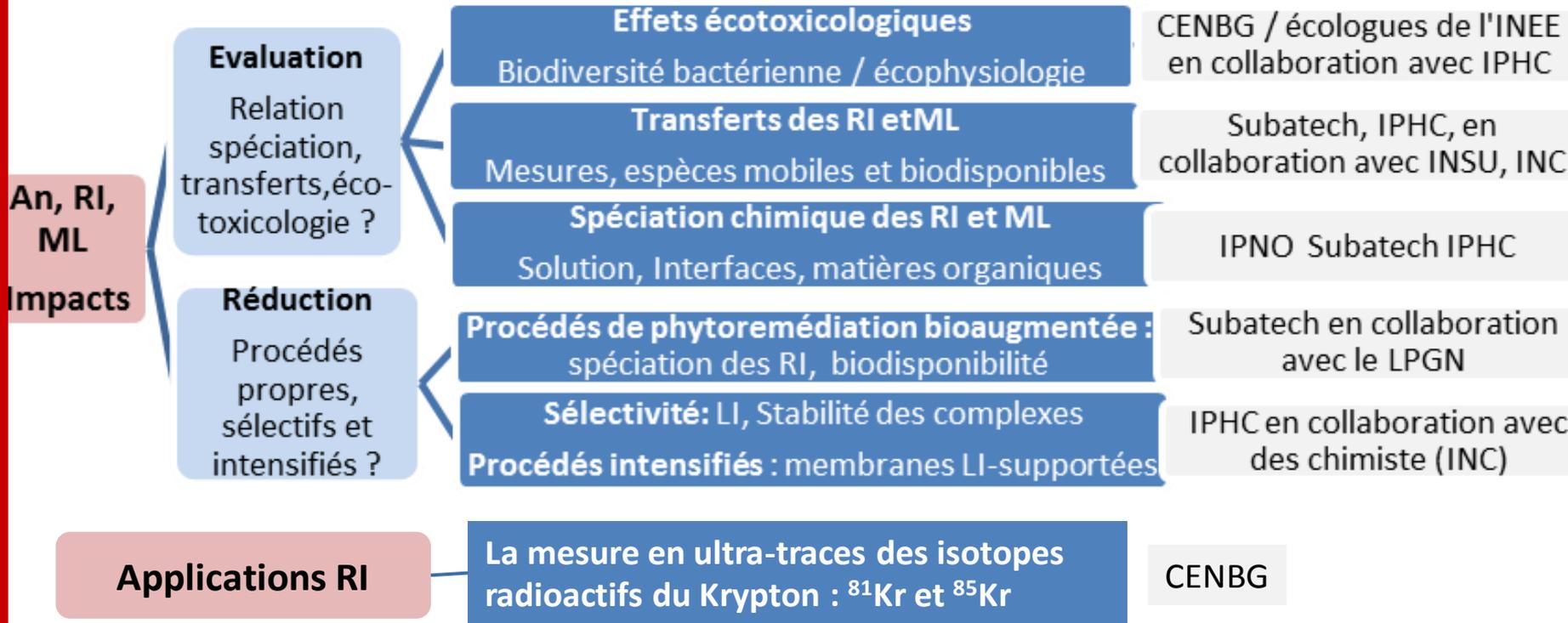
Evaluation des impacts

Applications environnementales

Questions spécifiques - Verrous

- Spéciation des RI - ML en solution et aux interfaces, effet des **ligands organiques** simples ou complexes ?
- Influence des **μorganismes** sur la spéciation des RI (spéciation ↔ diversité bactérienne) ?
- Relations **spéciation, transferts, effets** éco-toxicologiques ?
- **Sélectivité / efficacité** des procédés d'extraction (spéciation) ?
- **Mesure** des isotopes radioactifs du Krypton ?

Structure du programme et Stratégies



Description du programme

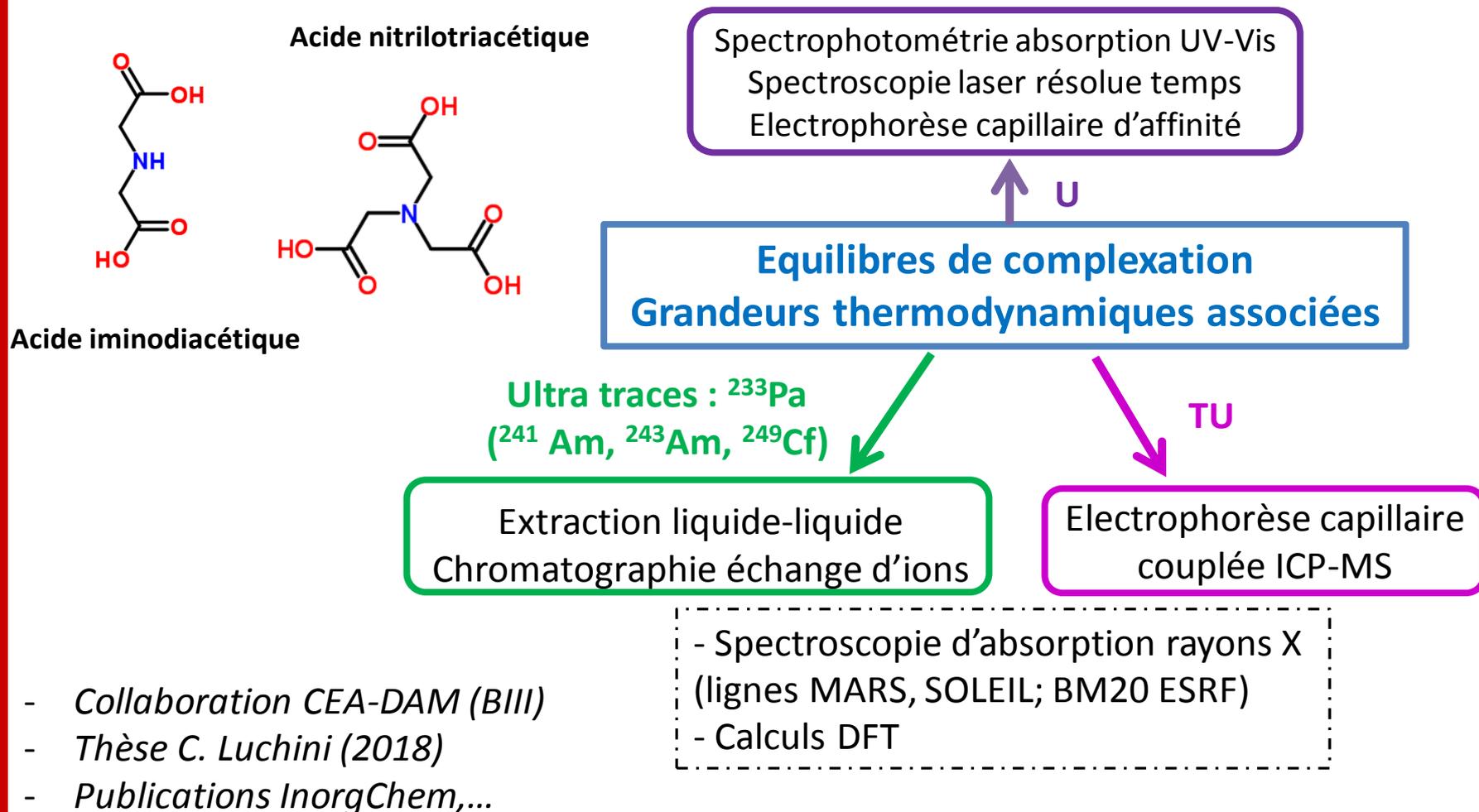
Description détaillée des projets

Volet 1 : Evaluation des Impacts

IPNO – Spéciation chimique

Complexation des actinides par des ligands organiques

- **Interactions** Pa(V), U(IV et VI) et transuraniens avec des ligands organiques
- **Composés modèles** MO: acides carboxyliques, polycarboxyliques (oxalique, succinique) et polyaminocarboxyliques (NTA, IDA, MIDA), dérivés d'acide hydroxamique



Description du programme

Description détaillée des projets

Volet 1 : Evaluation des Impacts

**SUBATECH – Spéciation, transferts,
toxicité**

Aspect
fondamental



Aspect
Mines

Le projet Polonium à Subatech



• Démarche scientifique/collaborations



Production Po-209

Etude de la chimie du
Po en solution

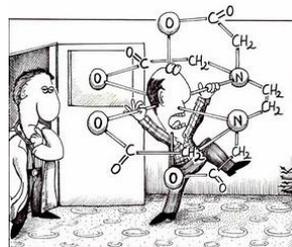
Identifier les espèces
et leurs grandeurs
thermodynamiques associées
(stœchiométrie, constantes
thermo. en solution-séparation
de phases, électrochimie)

Spectroscopie
d'absorption de
rayons X

Interprétation des
spectres de rayons X
par la modélisation
moléculaire



1^{ères} données
spectroscopiques sur le
polonium(IV)



• Résultats

- Mise au point d'une méthode de production du polonium-210 à Arronax
- Caractérisation de la spéciation du polonium en milieu HCl concentré (>1M)
- Calculs de modélisation moléculaire (UV-Vis):
→ l'espèce PoCl_6^{2-} prédomine dans ce milieu

• Valorisation

- Thèse Ali Younes, 2013
- Dépôt d'un brevet en 2016: agent complexant spécifique du polonium
- Publication: A route for polonium 210 production from alpha-particle irradiated bismuth-209 target », Younes A. *et al.*, [*Radiochimica Acta*, 102, 681-689 \(2014\)](#)

• Planning

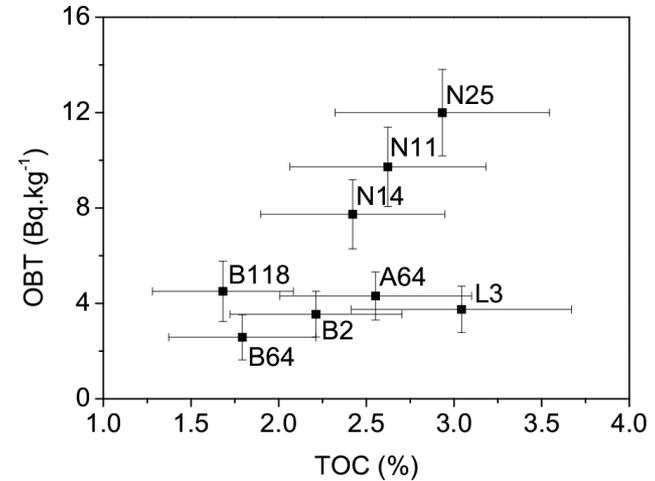
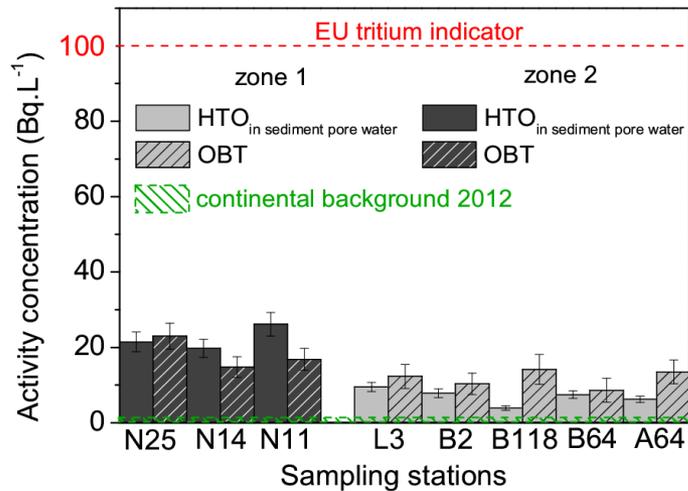
- EXAFS prévu fin 2017
- Modélisation du spectre XANES courant 2017

• Futur

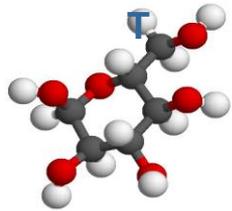
- Meilleure compréhension du polonium dans l'environnement

Tritium anthropique dans l'estuaire de La Loire

Vers les CNPE

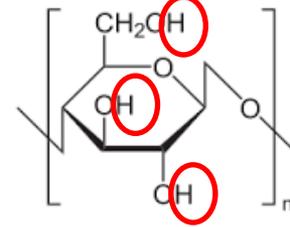


Spéciation du tritium organique dans l'environnement

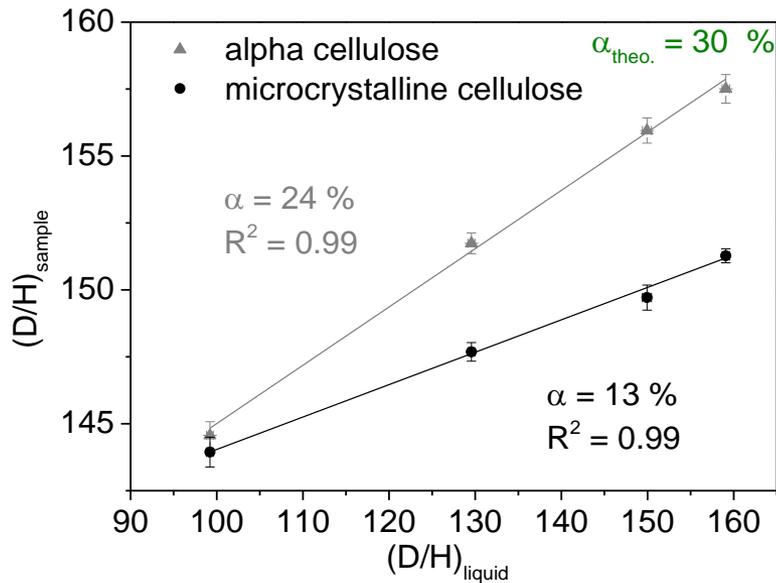


$$\left(\frac{T}{H}\right)_{NE-OBT}$$

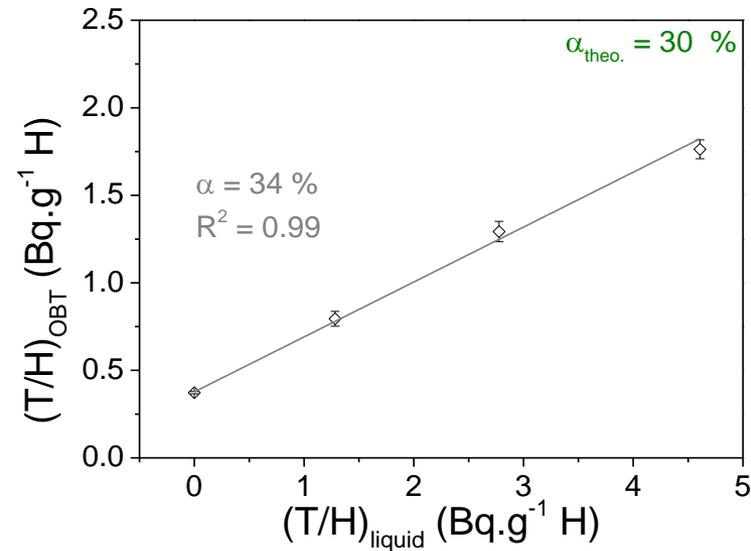
$$= \frac{\left[\left(\frac{T}{H}\right)_{OBT} - \alpha \times 0.9 \times \left(\frac{T}{H}\right)_{liquid}\right]}{1 - \alpha}$$



Système modèle: cellulose



Matrice environnementale: grains de blé $\alpha_{theo.} = 30\%$



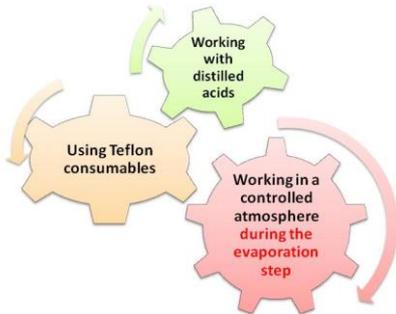
Perspective 2017: thèse Subatech / CEA DAM

Projet Mesure des actinides dans l'environnement à l'échelle des ultra-trace »/Collaboration avec SMART

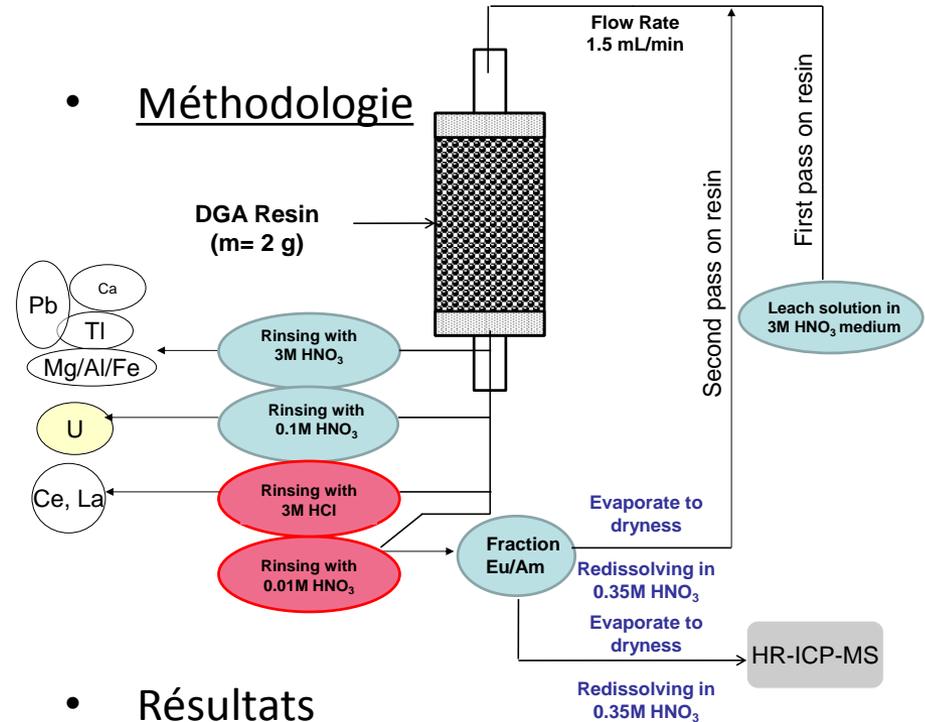
Contexte



Problématique à l'échelle des traces/ultra traces



Méthodologie



Résultats

- QUANTIFICATION AND DETECTION LIMITS OF ²⁴¹Am (USING APEX-Q/ACM)

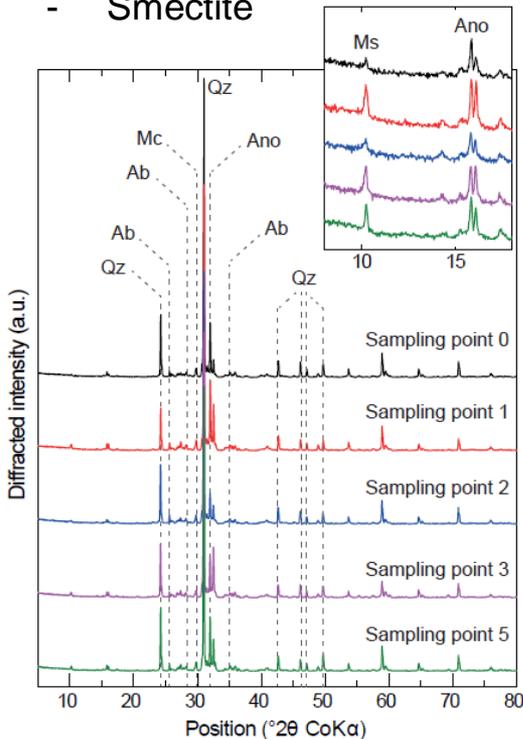
	LOD (3σ blank)	LOQ (10 σ blank)
ppq (fg/g)	0.10	0.34
mBq/ml	0.01	0.04
mBq/kg sediment	2.5	

Site de Rophin

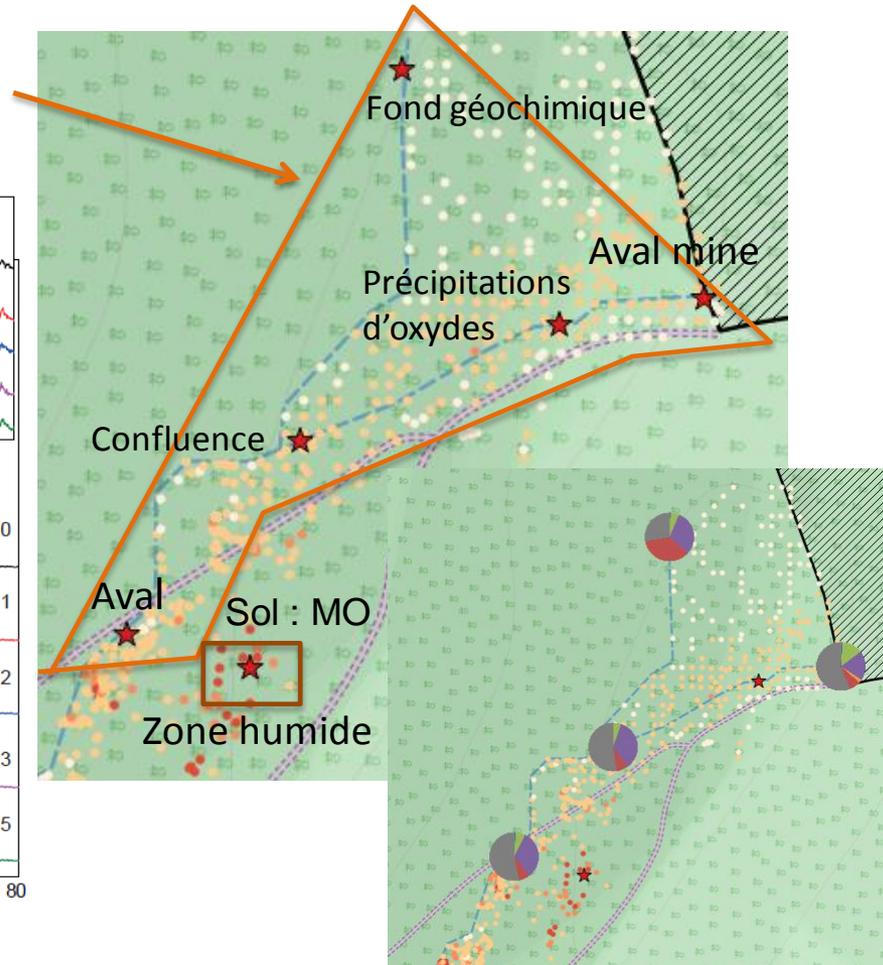
Caractérisation des échantillons – Identification des phases porteuses

Sédiments :

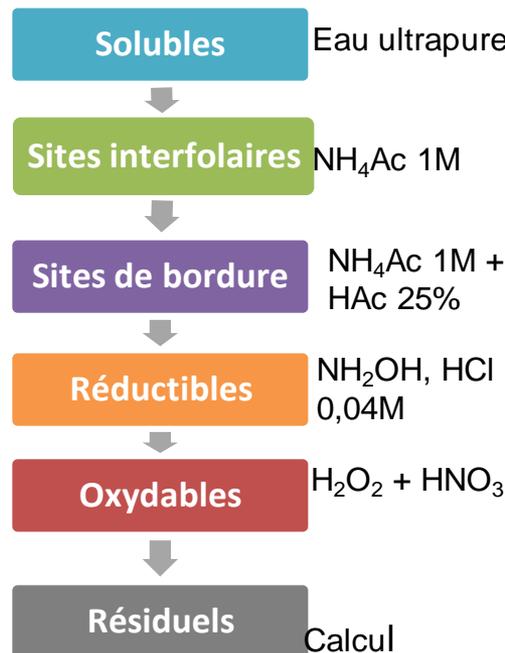
- Quartz
- Feldspaths (Albite, Microcline, Anortite)
- Smectite



S. Grangeon, BRGM



Extractions séquentielles



Description du programme

Description détaillée des projets

Volet 1 : Evaluation des Impacts

CENBG : Interactions RI-microorganismes

Transfert de RNs médiés par des μ organismes



CENBG, Groupe Radioactivité et Environnement, Claire SERGEANT

Certaines souches bactériennes accumulent des métaux et des radionucléides et transforment leur forme chimique, jouant ainsi un rôle important dans leur transfert vers l'environnement.

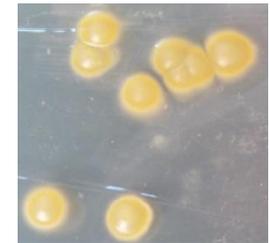
Très peu d'équipes sur cette thématique pluridisciplinaire en France, dont deux seulement susceptibles d'étudier l'interaction bactérienne avec des RNs en laboratoire.

Plusieurs types de sites liés au nucléaire déjà étudiés au CENBG:

• **Des labos souterrains de recherche pour le stockage des déchets nucléaires** MA et HAVL en couches géologiques profondes (sites et financements: ANDRA, Bure, France et Mont Terri, Suisse) au sein des GNR de PACEN : FORPRO et PARIS

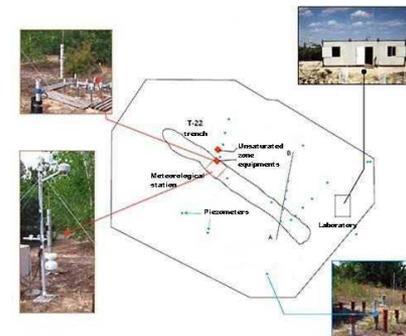
Recherche de souches autochtones et de souches apportées par l'activité humaine (étude d'eau et de carottes d'argile)

Etude des conditions limites de vie bactérienne en rapport avec la problématique du stockage



• **Accidentels:** Tchernobyl au sein du GNR TRASSE (CNRS-IRSN) 2008-2012
Prélèvements au sein de tranchées de sols contaminés pour inventaire bactérien (approches culturales et moléculaires)

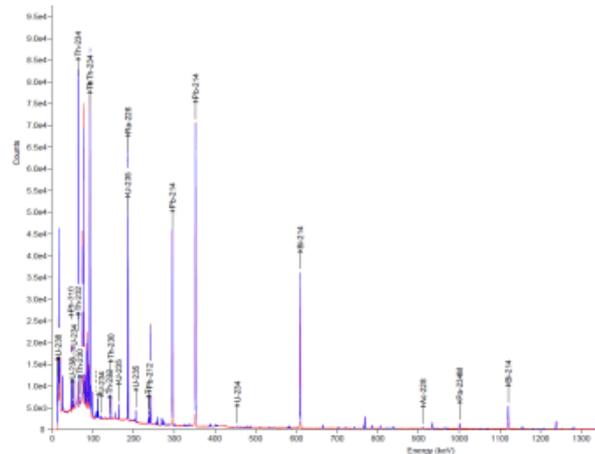
Souchothèque bactérienne élaborée à partir de sols contaminés en ^{137}Cs
Etudes des mécanismes d'interaction de certaines souches avec l'Uranium (thèse à Cadarache)



• Dans l'environnement d'anciens sites miniers d'Uranium français

(cadre de la Zone Atelier « Territoires Uranifères dans l'Arc Hercynien: Vie sous rayonnement ionisant d'origine naturelle », CNRS-INEE avec partenaire AREVA)

Etude préliminaire interdisciplinaire en cours, avec le LPC Clermont, Subatech Nantes, le réseau Becquerel, Chronoenvironnement Besançon et le LMGE Clermont, soutenue par la ZA et en 2015 par la MI (proposition IN2P3): « Biodiversité microbienne environnementale à proximité d'anciens sites miniers français ».



Résultats intéressants et prometteurs:

⇒ Dépôt conjoint d'un projet ANR (4 ans) en 2016: URECOL (Radiological and ecological impact of former uranium mines) ; pré-projet accepté et bonne évaluation globale du projet.

=> Nouveau projet commun rédigé pour dépôt le 27 octobre 2016.

Description du programme

Description détaillée des projets

Volet 1 : Evaluation des Impacts

IPHC : Spéciation, transferts, écotoxicité

Projet IPHC : spéciation de U(VI) dans les sols et les eaux

Objectif : Elucider la nature des espèces uranyle en solution et aux interfaces minéral-solution

Thème émergent : Effet des substances humiques (AF / AH) des sols et eaux

Valorisation

Del Nero et al. 2011. *Env. Sci. Tech.*, 45,3982.

Froideval et al. 2006.
GCA, 70, 5270.

Minéral – solution
+ Uranyl (trace)

Minéral – solution +
Ligands + U (trace)

Complexation à
précipitation surface:
min. – PO_4^{3-} – UO_2^{2+}

Del Nero et al. 2013.. *Coll. Surf*, 418,
165.

Minéral – solution +
Ligands (in-)organiques

Interactions surface minérale –
U/ML – solution naturelle

Minéral – solution +
AF/AH + ML (Pb, Ln...)

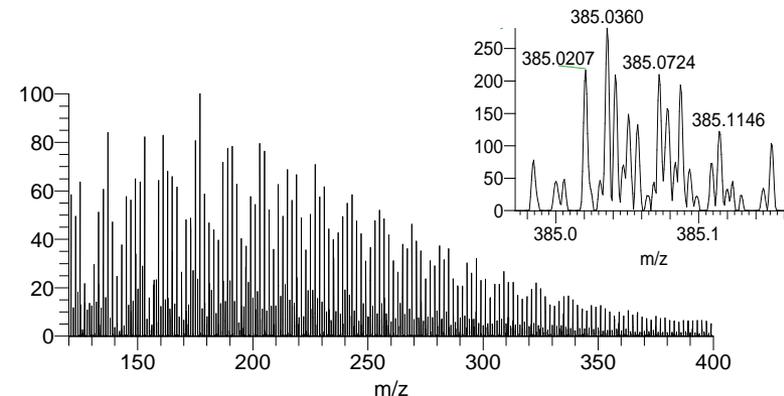
Galindo & Del Nero 2014. *Env. Sci. Tech.*
48 , 7401; 2015. *RSC Advances* 5, 73058;
Fleury et al., *GCA*, in press.

1^{eres} descriptions moléculaires
fractionnement AF

**Aucune description
moléculaire !**

Démarche: expériences / moléculaire

- Extraction AF/AH sols et eaux
- Analyses AF/AH (ESI-FTMS) et sorption
- **Complexation et sorption U : AF / AH /
molécules modèles–minéraux (thèse S. Georg)**



Résultats

- Fractionnement de sorption de AH/AF
- Molécules organiques modèles
- **ère Description moléculaire** – Identité des complexes U et grandeurs thermodynamiques

Perspectives : Comprendre et modéliser le cycle biogéochimique de U

Effet des substances humiques sur la spéciation et le transfert des ML dans des sols

Thèse G. Fleury

Systèmes modèles

Expériences sorption : Mx-ML-AFs
Données moléculaires AFs (ESI-FTMS)
Données macro. ML (ICP-MS, zétamétrie)



Systèmes sols

Composition minéralogique (DRX) et chimique
Bilans masses et extraction séquentielle des ML
Extraction SHs, Nature et distribution (ESI-FTMS)

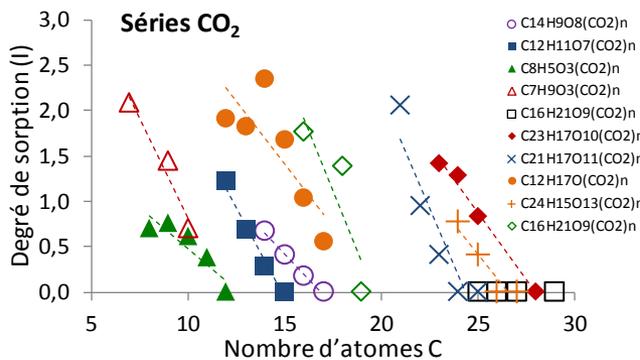


Acide fulvique

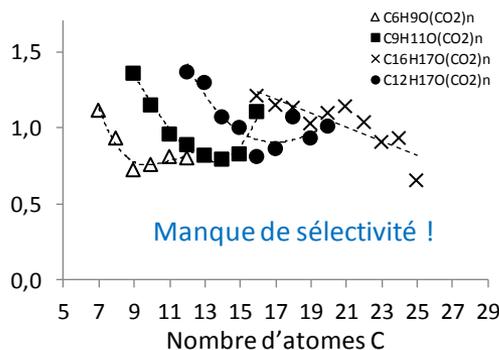
Oxyde Fe/Al

Argile

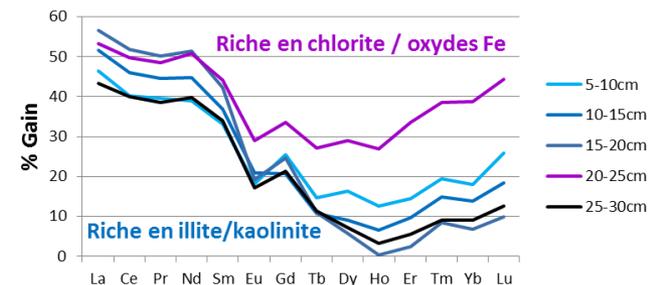
Bilans massiques - sols



Echange de ligands de surface:
Molécules + acides, O/C élevé
Affinité : Ln, Cu, Pb > Zn, Cd



Liaisons H (sites basaux):
Molécules O/C intermédiaires
Affinité: Zn, Cd > Ln, Cu, Pb



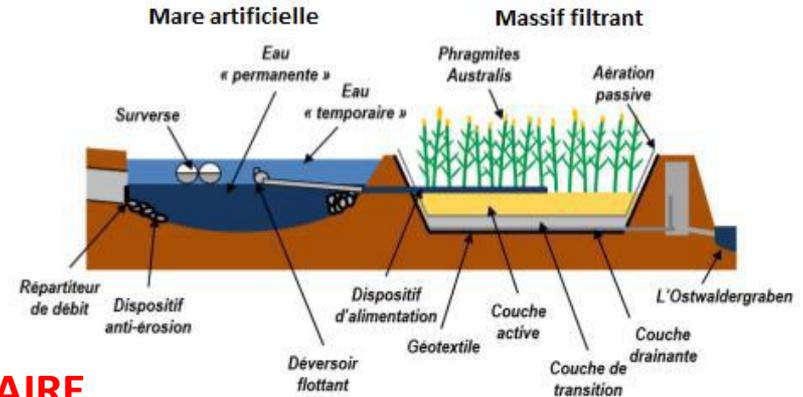
Compréhension des dynamiques couplées des ML et SH dans les systèmes sols

Valorisation : Fleury G. et al. (2017) Effect of mineral surface properties on the sorptive fractionation mechanisms of soil fulvic acids: molecular-scale ESI-MS studies. Geochim. Cosmochim. Acta, 1-17. 2 articles soumis à EST et Geoderma. Continuité : projet interdis. FaiDoRa

Un cours d'eau de qualité
médiocre: l'Ostwaldergraben



Création de filières de traitement des eaux de ruissellement urbain
par temps de pluie, RUTP (ENGEES/EMS/Projet LUMIEAU)



PROJET INTERDISCIPLINAIRE

Notre expertise : Remobilisation possible de Zn, Cu, Pb piégés dans le massif ?
→ processus de sorption, biodisponibilité et spéciation des métaux

Phases minérales à
l'origine de la
rétention ?

Extractions
séquentielles

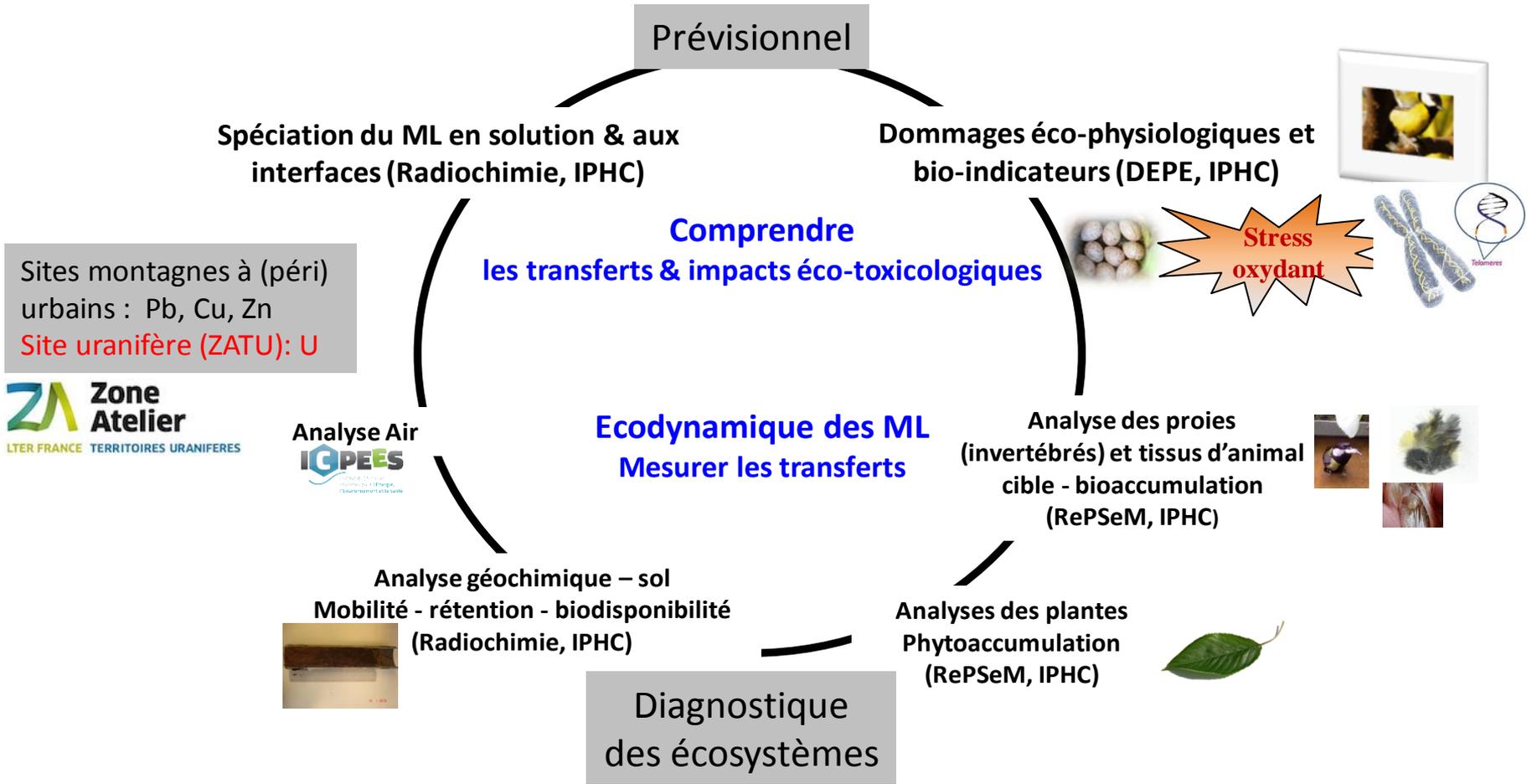
Processus de
rétention ?
Biodisponibilité ?

Expériences
(dé-)sorption

Echelle moléculaire ?
Spéciation ?

IRTF-RTA / ESI-MS

Projet interdisciplinaire porté par l'IPHC – Ecosystèmes : devenir et toxicité des micropolluants métalliques



Relations spéciation, bio-disponibilité, et dommages éco-physiologiques

Description du programme

Description détaillée des projets

Volet 1 : Réduction des Impacts

Subatech : Phytoextraction bio-augmentée

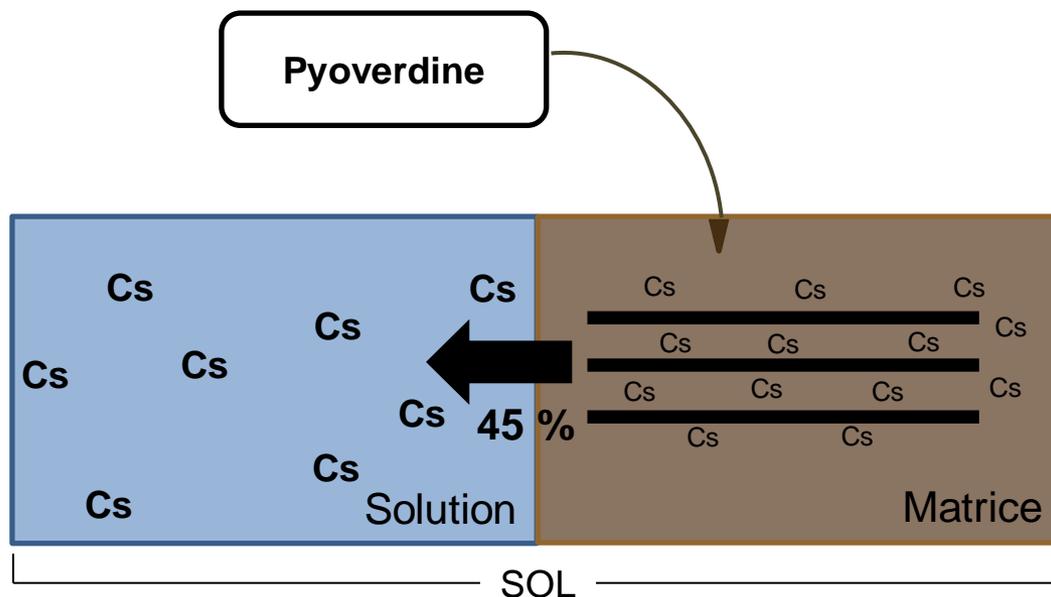
IPHC : Extraction liquide-liquide (LI)

Hazotte A.A., Péron O., Abdelouas A., Montavon G., Lebeau T.
 "Microbial mobilization of cesium from illite: the role of organic acids and siderophores", *Chemical Geology*, 428, 8-14 (2016)

A.A. Hazotte, O. Péron, A. Abdelouas, P. Gaudin, T. Lebeau,
 "Phytoextraction of cesium by red clover in hydroponics and soil systems"
 (in prep.) sera soumis fin 2016 dans *Journal of Hazardous Materials*

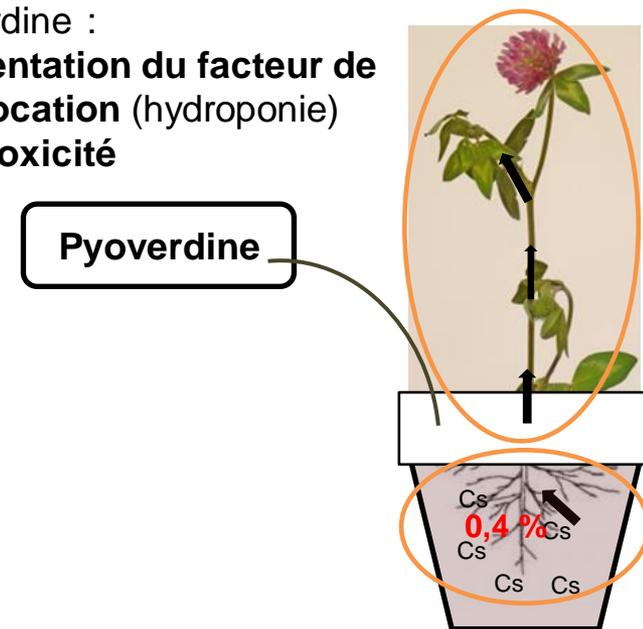
Mobilisation du Cs de l'illite

- Jusqu'à 10 % de **mobilisation du Cs** d'une illite par des acides organiques
- Jusqu'à 21 % de **mobilisation du Cs** d'une illite par ajout de *Pseudomonas fluorescens*
- Jusqu'à 45 % de **mobilisation du Cs** d'une illite par la **pyoverdine (250 $\mu\text{mol.L}^{-1}$)**



Phytoextraction du Cs

- **75 % du Cs consommé** par le trèfle violet en hydroponie (Cs entièrement biodisponible : **CsCl**)
- **Accumulation faible du Cs** sorbé sur l'illite (0,85 %)
- **Accumulation faible du Cs en pot de sol (0,4 %)**
- Pyoverdine :
 - **Augmentation du facteur de translocation** (hydroponie)
 - **Phytotoxicité**



Besoins croissants en matériaux



Salar de Atacama, Chili

Gisements complexes à exploiter

Matière première / exploitation de sites miniers : pollution

Matière secondaire / « mines urbaines », recyclage: à explorer

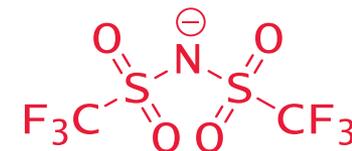
Développement de procédés hydrométallurgiques plus performants, plus sélectifs et respectueux de l'environnement

Liquides Ioniques pour la récupération/séparation de métaux

LIQUIDES IONIQUES : alternatives aux solvants classiques lors des procédés de séparation de métaux

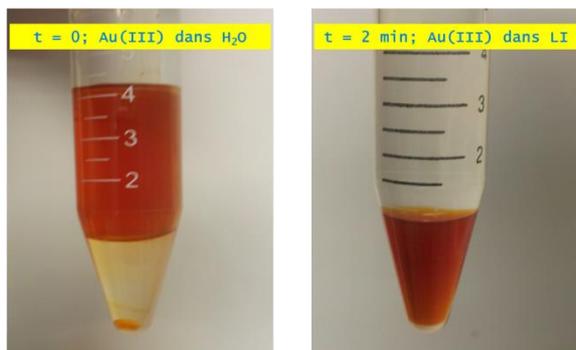
Liquid ionique (LI): sel avec Tf < 100°C $\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+\text{C}_3\text{H}_4-\text{N}-\text{R}$

$\text{AuCl}_4^-/\text{HCl}$ // $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{Tf}_2\text{N}]$



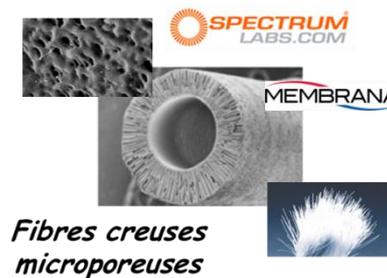
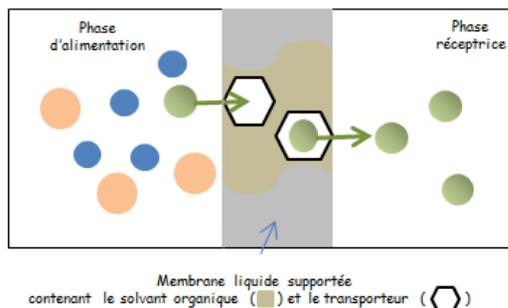
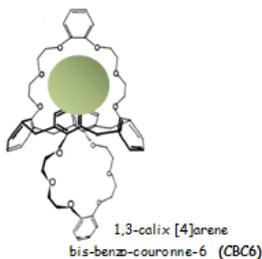
1-butyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide

Extraction liquide-liquide:
Ni, Tl, In, terres rares
Spéciation dans phases



Papaiconomou et al., Green Chem. 14(2012)2050

Technologie d'extraction liquide ionique supportée avec macrocycle



Projet prématuration du CNRS

Description du programme

Description détaillée des projets

Volet 2 : Applications environnementales

CENBG : *Mesure en Ultra Traces des Isotopes Radioactifs du Krypton : ^{81}Kr et ^{85}Kr*

La Mesure en Ultra Traces des Isotopes RAdioactifs du Krypton : ^{81}Kr et ^{85}Kr (MUTIRAK, CENBG)

Chercheurs participants (2,2 ETP):

- Bernard Lavielle (DR CNRS): responsable scientifique technique
- Eric Gilabert (CR1 CNRS)
- Gregory Canchel (CR1)
- Denis Horlait (CR2)

IT participants (0,9 ETP):

- Bertrand Thomas (IR1 CNRS): responsable
- Nicolas Devert (AI CDD IN2P3)

Financements (2012-2016) : 264,6 k€ HT (Région Aquitaine, CEA-DAM, Univ. Bordeaux, IN2P3)

OBJECTIFS :

Le krypton possède 6 isotopes stables (78, 80, 82, 83, 84, 86) et 2 isotopes radioactifs de longue période.

Les isotopes radioactifs permettent de mettre en œuvre différentes applications touchant des domaines variés:

Le ^{81}Kr (période 229 000 ans) est essentiellement produit sur Terre par l'interaction du rayonnement cosmique avec les isotopes stables du Kr présent dans l'atmosphère.

-Datation des eaux souterraines et des glaces polaires (gamme d'âges de 50 000 à 800 000 ans)

-Histoire des petits corps solides du système solaire (météorites, Astéroïdes) par la production du Kr induite par interaction avec le rayonnement cosmique galactique

Le ^{85}Kr (10,7 ans) produit de fission essentiellement issu du nucléaire civil et militaire

-Datation des eaux souterraines récentes (< 50 ans)

-Détection de ^{85}Kr dans l'environnement comme **traceur de l'activité nucléaire civile et militaire**

Principe et développements techniques

Isotopes très difficiles à mesurer en raison de leur très faible abondance

3 étapes sont mises en œuvre

1 - Extraction et purification

Développement d'une ligne dédiée à l'extraction du Kr de l'air et de l'eau

2 - Enrichissement isotopique ^{81}Kr et ^{85}Kr

Développement d'un spectromètre de masse à double focalisation (secteur électrostatique + secteur magnétique).

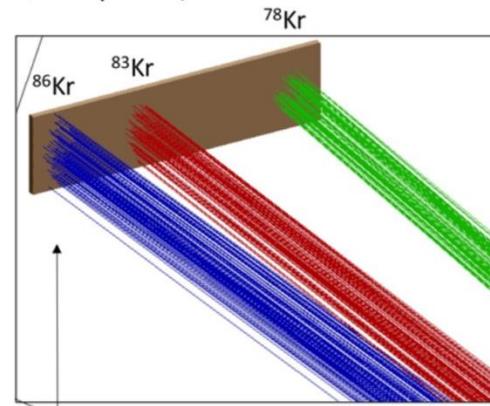
3 - Analyse isotopique du Kr

Développement du Spectromètre **FAKIR** : (Facility for Analysis of Kr Isotope Ratios)

- couplage source résonante par laser UV pulsé
- analyse en masse par temps de vol

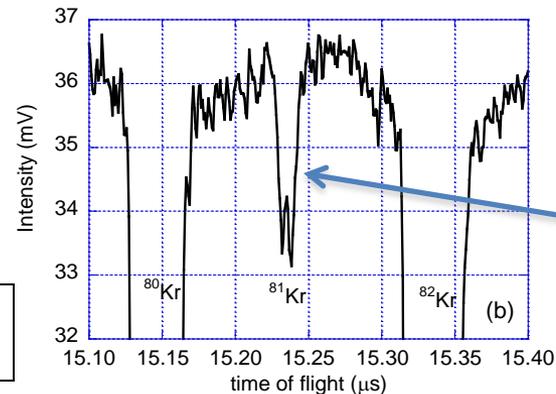
Limite de détection ~ 800 atomes - Seulement 2 spectromètres au monde à ce niveau de sensibilité

ABONDANCES	Krypton-81	Krypton-85
atmosphère	$^{81}\text{Kr}/\text{Kr} = 5.2 \cdot 10^{-13}$	$^{85}\text{Kr}/\text{Kr} = 1.3 \cdot 10^{-11}$
1 litre d'air	16 000 atomes	470 000 atomes
1 litre d'eau récente	1 200 atomes	35 000 atomes



• Les ions Kr^+ peuvent être récupérés sélectivement par ablation laser de la zone d'implantation correspondante.

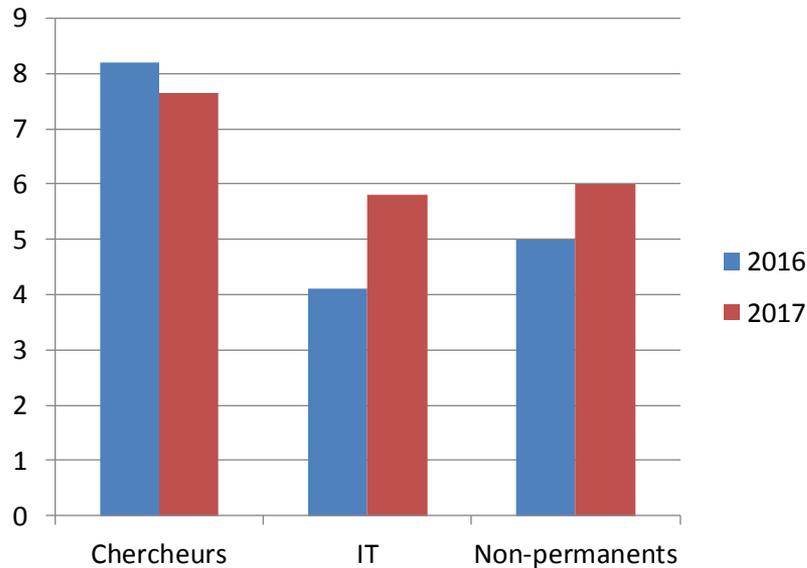
• 2 séquences sont nécessaires pour obtenir un facteur d'enrichissement suffisant pour permettre une analyse en ultra haute sensibilité



Exemple:
Spectre du Kr mesuré dans une météorite (Boguslavka)
6500 atomes de ^{81}Kr produits par le rayonnement cosmique.

Perspectives : toutes les étapes sont validées mais il y a nécessité d'utiliser un deuxième spectromètre de masse pour finaliser l'enrichissement isotopique. Un soutien est demandé à l'IN2P3 en complément d'autres financements en cours de négociation (CEA-DAM) pour le développement de cet instrument .

RESSOURCES



IPNO : C. Le Naour, V. Sladkov

SUBATECH: C. Roux, J. Champion , G. Montavon , R. Maurice , O. Peron, C. Landesman

CENBG : B. Lavielle, C. Sergeant, E. Gilibert, G. Canchel, D. Horlait , B. Thomas, M.-H. Vesvres

IPHC : M. Del Nero, M. Boltoeva, R. Barillon, O. Courson, S. Georg, C. Hoffmann, V. Mazan

- Des équipements performants : ICP-HR-MS, ESI-FTMS, FAKIR, Techniques Spectroscopiques...
- Accès à : Synchrotron, Cyclotron, Sites Observatoires (ZATU) : plate-forme instrumentée et fédérant biologistes, chimistes, géographes, écologues, géologues, médecins, physiciens, sociologues ...

BESOINS

- **Renforcement des ressources humaines**
- **Fonctionnement**
- **Maintenance ou remplacement d'équipements vieillissants**
- **Réalisations techniques envisagées :**
 - développement de capteurs passifs (DET/DGT) *in-situ* pour comprendre le lien entre spéciation des radionucléides et toxicité sur des organismes (Subatech) ;
 - techniques pour évaluer les formes chimiques du Po; expérience (inédite) de faisabilité prévue en 2017 par absorption-X au synchrotron Soleil à partir d'une quantité de Po produite à ARRONAX (Subatech) ;
 - adaptation de la technique de microscopie interférométrique CSI (Coherence Scanning Interferometry) aux interfaces solide/liquide pour fournir des informations morphologiques de l'interface à l'échelle nanométrique (IPHC, collaboration avec ICube, Strg) ;
 - procédé de membrane LI supporté pour la réalisation du tri ionique permettant d'atteindre un niveau 3 de maturité technologique (IPHC);
 - La construction d'un 2^{ème} spectromètre de masse dédié à l'enrichissement, pour la mesure des isotopes radioactifs ⁸¹Kr et ⁸⁵Kr (CENBG).

SWOT

Forces

- *Un lien fort avec les enjeux sociétaux*
- *Une reconnaissance scientifique à l'échelle internationale*
- *L'insertion dans des programmes nationaux / régionaux interdisciplinaires*
- *Des équipements analytiques performants et innovants*

Faiblesses

- *Une forte dépendance aux appels à projets spécifiques*

Opportunités

- *Créer un projet académique visible en lien avec plusieurs acteurs du CNRS (INEE, INSU, INC et IN2P3) à l'échelle européenne*

Menaces

Travail en sous – effectif

Perte des savoir-faire en chimie des actinides

Risque pour la ZATU portant sur la relation avec les différents acteurs du domaine du nucléaire en France.

MERCI DE VOTRE ATTENTION !