

Spéciation de l'uranium dans l'eau de mer et bioaccumulation dans l'éponge *A. cavernicola*

M. Maloubier, C. Moulin, M. Monfort, P. Moisy, P-L.
Solari, O. P. Thomas, M.Y. Dechraoui Bottein, C. Den
Auwer

Contexte

- Diverses sources de radionucléides : naturelle et anthropogénique
- Devenir des radionucléides (U, Th, Am, Np, Cs) dans le milieu marin en situation accidentelle ?
- Le milieu marin est complexe et peu étudié
- Eponge: modèle de biomarqueur cible à fort facteur d'accumulation

Maher, K., J.R. Bargar, and G.E. Brown, *Inorganic Chemistry*, 52, p. 3510-3532 (2013)
Genta-Jouve, G., et al., *Chemosphere*, 89, p.340-349 (2012)

Contexte

1 H																	2 He	
3 Li	4 B											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac (227)	104 (Rf)	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112			114			116	118
<p>ACTINIDES</p> <p>Thorium Protactinium Uranium Neptunium Plutonium Americium Curium Berkelium Californium Einsteinium Fermium Mendeleevium Nobelium Lawrencium</p>																		
90 Th (232)	91 Pa (231)	92 U (238)	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)					

- Peu de données
- Etude du degré d'oxydation VI via l'uranyle
- Possibilité d'utiliser deux techniques de spéciation

VI V IV III

Concentrations des RN dans l'eau de mer et méthodes spectroscopiques

- Difficultés analytiques et spectroscopiques à cause des très faibles concentrations dans l'eau de mer

Actinide	Concentration en Méditerranée (M)
^{232}Th	$< 3 \cdot 10^{-12}$
^{238}U	1,4 à $1,6 \cdot 10^{-8}$
$^{239,240}\text{Pu}$	$1 \cdot 10^{-17}$
^{241}Am	$5 \cdot 10^{-20}$ à $1 \cdot 10^{-19}$
^{137}Cs	$5,7 \cdot 10^{-18}$

Techniques spectroscopiques	Limites de détection (spéciation)
SLRT : Spectroscopie Laser Résolue en Temps	U (VI) 10^{-8} M Am(III) 10^{-6} M Eu(III) 10^{-8} M
XAS : Spectroscopie d'absorption X	10^{-1} à 10^{-5} M



Utilisation d'échantillons semi-naturels (dopés) : **$5 \cdot 10^{-5}$ M et 10^{-5} M**

Méthodologie

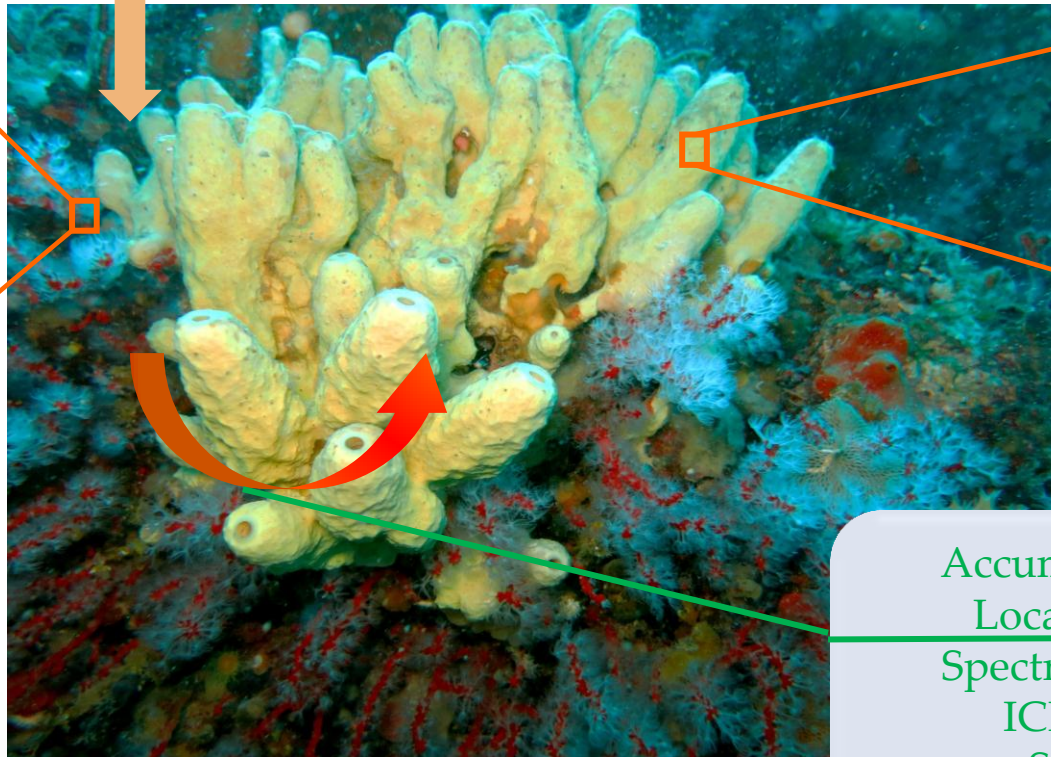
Spéciation théorique et expérimentale
Accumulation et localisation dans les organismes
Mécanismes de transfert

Concentrations naturelles ($[^{238}\text{U}] = 10^{-8} \text{ M}$)

A. cavernicola

Spéciation dans
l'eau de mer
 $[\text{U}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
et 10^{-5} M

JCHESS
EXAFS
SLRT



Spéciation dans
l'éponge

EXAFS
STXM
IR/ATR

Accumulation /
Localisation

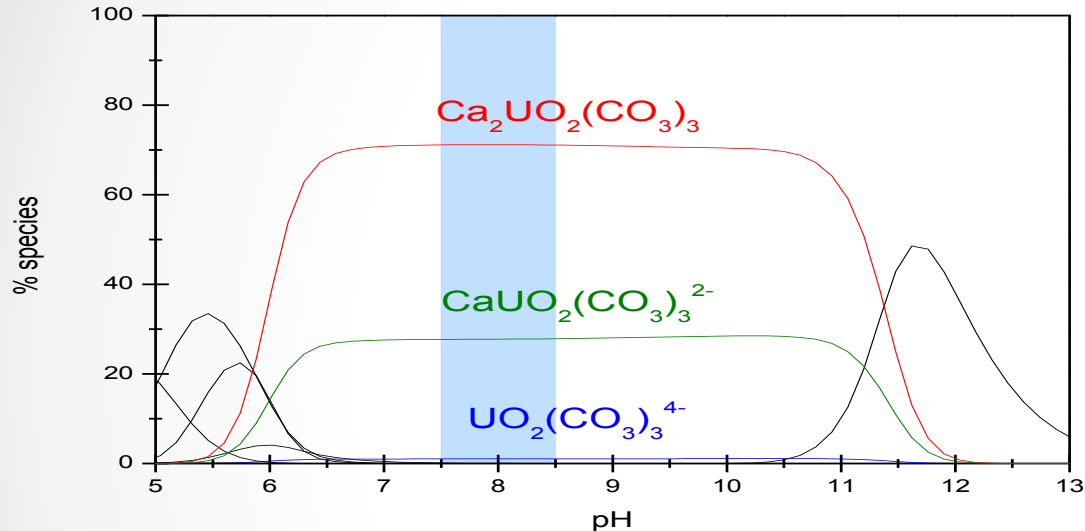
Spectrométrie γ
ICP - MS
STXM

STXM : Scanning Transmission X-ray Microscopy

SLRT : Spectroscopie Laser Résolue en Temps

EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure

Spéciation dans l'eau de mer : spéciation théorique



La spéciation théorique prédit la présence de complexe ternaire :

- $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (majoritaire)
- $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$

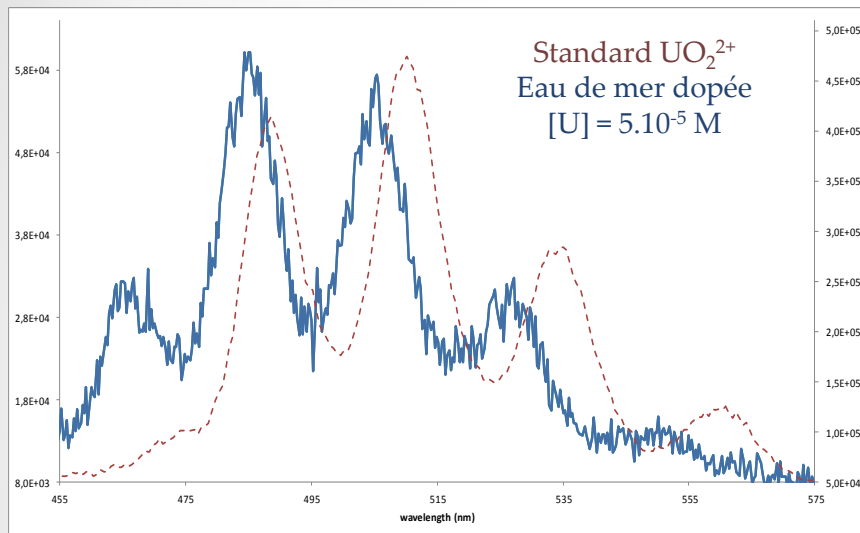
Même complexes déjà trouvé dans des eaux : eaux de ruissèlement et des eaux minérales

Complexes non toxiques et non biodisponibles

Speciation of U(VI) in seepage waters of mine tailing pile studied by TRLIF. Bernhard et al. **Radiochimica Acta** 74, 87 (1996)

Uranium speciation in drinking water from drilled wells in Finland and its potential links to health effects. Prat O, Vercouter T, Ansobolo E et al. **Envi. Sci. Technol.** 43, 3941 (2009)

Spéciation dans l'eau de mer : SLRT



Species	Fluorescence wavelngths (nm)	FWMH ^a (nm)	Lifetime (μs)	Ref
Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃	465-484-504-526-555	13	0.043 ± 0.012	Bernhard
"	465-484-505-526	13	0.040 ± 0.003	Vercouter
"	465-485-505-526-551	13	0.050 ± 0.010	This work
UO ₂ ²⁺	470-488-509-534-559	13	2 ± 0.1	X
UO ₂ OH ⁺	480-497-519-544-570	16	80 ± 5	X
UO ₂ (OH) ₂	488-508-534-558	21	15 ± 5	X
UO ₂ (OH) ₃ ⁻	482-499-519-543-567	24	0.8 ± 0.1	X
Complexing media (phosphate - sulphate)	494-516-540-565	13	200 (phosphate)	Y
	"	13	35 (sulphate)	Z

- Temps de vie court : < 50 ns
- Présence dans l'eau de mer de **Ca₂UO₂(CO₃)₃**

Speciation of U(VI) in seepage waters of mine tailing pile studied by TRLIF. Bernhard et al. **Radiochimica Acta** 74, 87 (1996)

Uranyl carbonate complex formation : validation of the Ca₂UO₂(CO₃)₃. Bernhard et al. **Radiochimica Acta** 74, 87 (2001)

Uranium speciation in drinking water from drilled wells in Finland and its potential links to health effects. Prat O, Vercouter T, Ansobolo E et al. **Envi. Sci. Technol.** 43, 3941 (2009)

Spéciation dans l'eau de mer : EXAFS

2 U - O_{ax} à **1.80(1)** Å, $\sigma^2=0.001$ Å²
 5.8(5) U - O_{eq} à **2.43** (1) Å, $\sigma^2=0.01$ Å²
 2.9(3) U-C à **2.90(1)** Å, $\sigma^2=0.002$ Å²

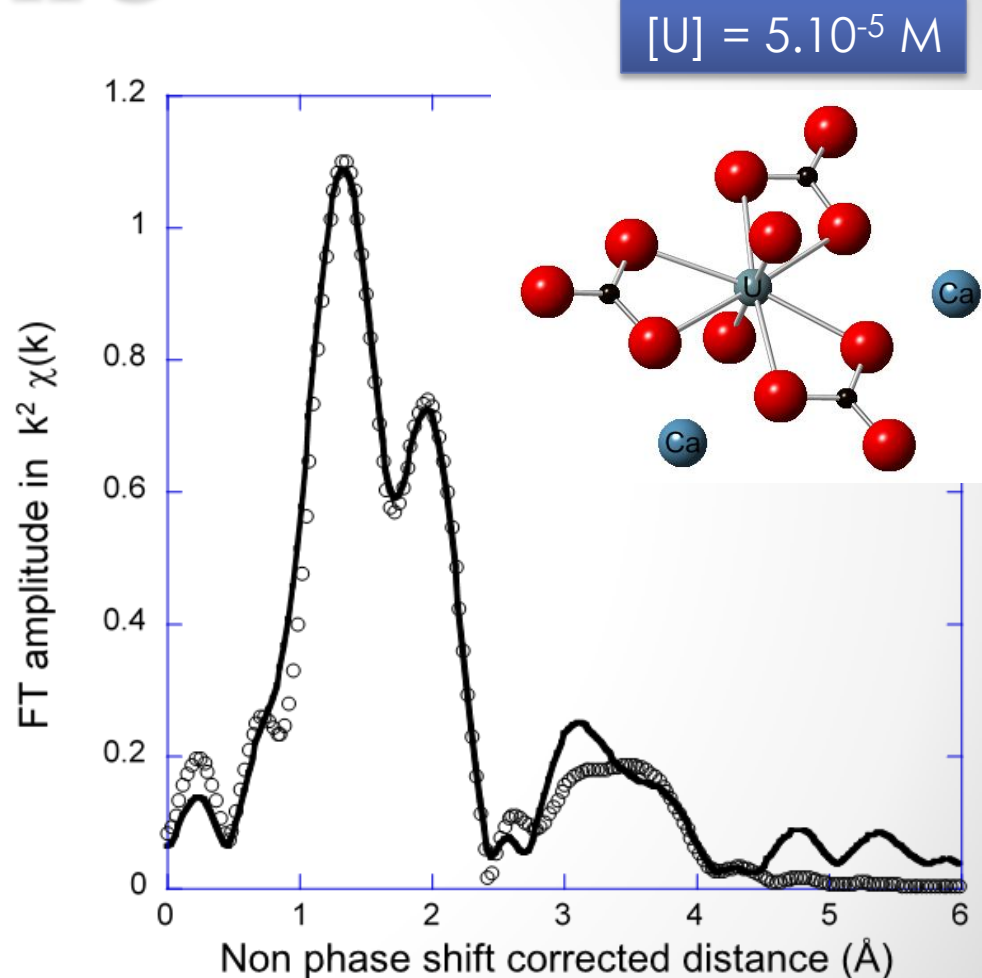
$S_0^2 = 1.0$, $e_0 = -1.70$ eV, R-factor = 1.5%

Ligne MARS (SOLEIL), seuil L_{III}

Modèle : Liebigite
Ca2UO2(CO3)3.11H2O

2 U - O_{ax} à **1.79(1)** Å, $\sigma^2=0.002$ Å²
 6 U-O_{eq} à **2.44(1)** Å, $\sigma^2=0.008$ Å²
 3 U-C à **2.88(3)** Å, $\sigma^2=0.009$ Å²

$S_0^2 = 0.92$, $e_0 = 0.32$ eV, R-factor = 1.1%

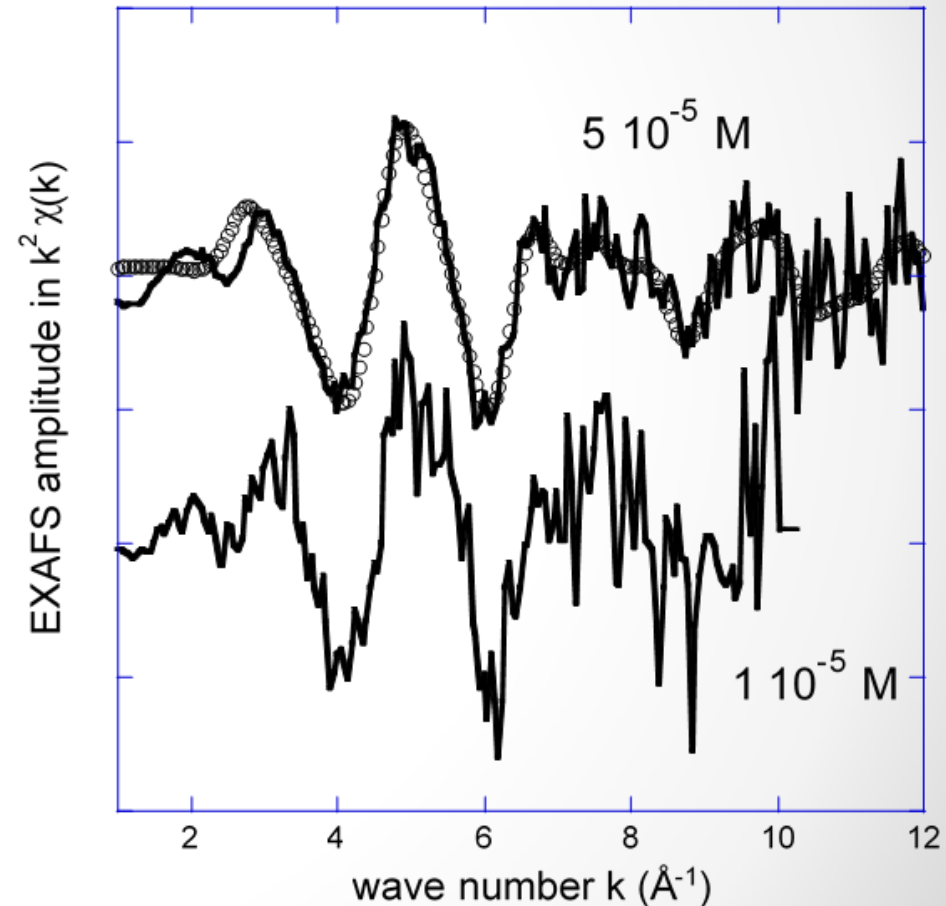


Uranyl carbonate complex formation : validation of the Ca2UO2(CO3)3. Bernhard et al. *Radiochimica Acta* 74, 87 (2001)

XAS identifies Ca-U-carbonate complexes at environmental concentrations. Kelly et al. *Geochim. Cosmo.* 71, 821 (2007)

Spéciation dans l'eau de mer : EXAFS

- Diminution de la concentration
 - De $5 \cdot 10^{-5}$ M à 10^{-5} M
 - Spectres EXAFS sont similaires
 - A priori pas de différences de spéciation

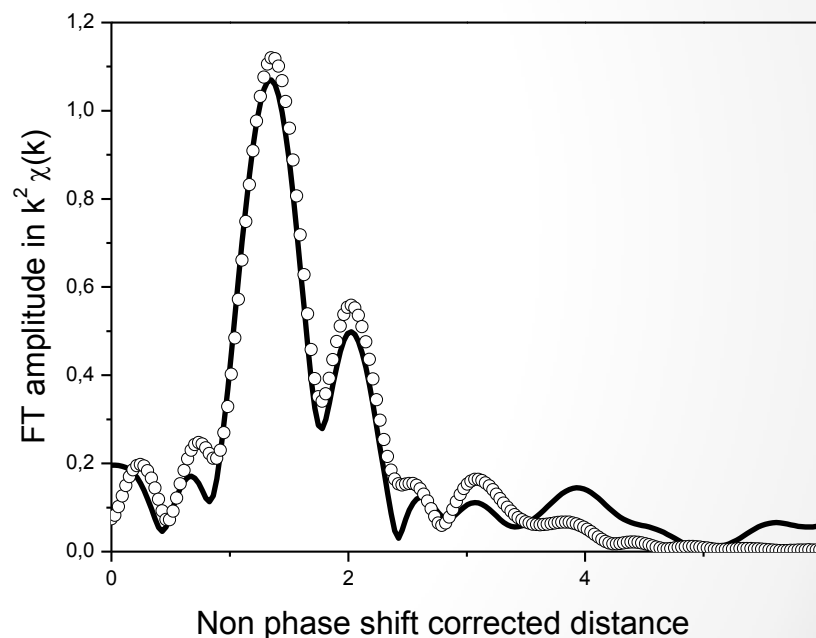
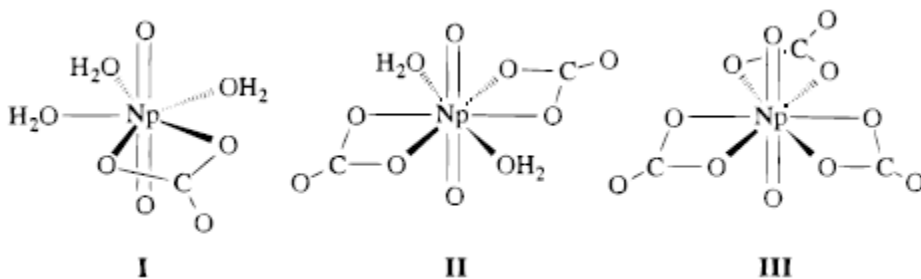


Spéciation dans l'eau de mer : EXAFS

[Np(V)] = $5 \cdot 10^{-5}$ M

2 Np - O_{ax} à **1.84(1)** Å, $\sigma^2=0.0003$ Å²
 6.0(1) Np- O_{eq} à **2.54** (2) Å, $\sigma^2=0.0168$ Å²
 2.0(2) Np-C à **2.99(7)** Å, $\sigma^2=0.0026$ Å²

$S_0^2 = 1.0$, $e_0 = -2.15$ eV, R-factor = 1.2 %



Seuil L_{II} car présence de Br
 Incertitudes sur le nombre de carbonate

Méthode de contamination dans les éponges

Spike : $91 \mu\text{g}^{\text{natU}}$
(UO_2^{2+})

$T_0 = 0 \text{ h} = 24 \text{ h}$
Système fermé

8 cycles

$T_1 = 15 \text{ h}$
Système ouvert

Echantillons d'eau

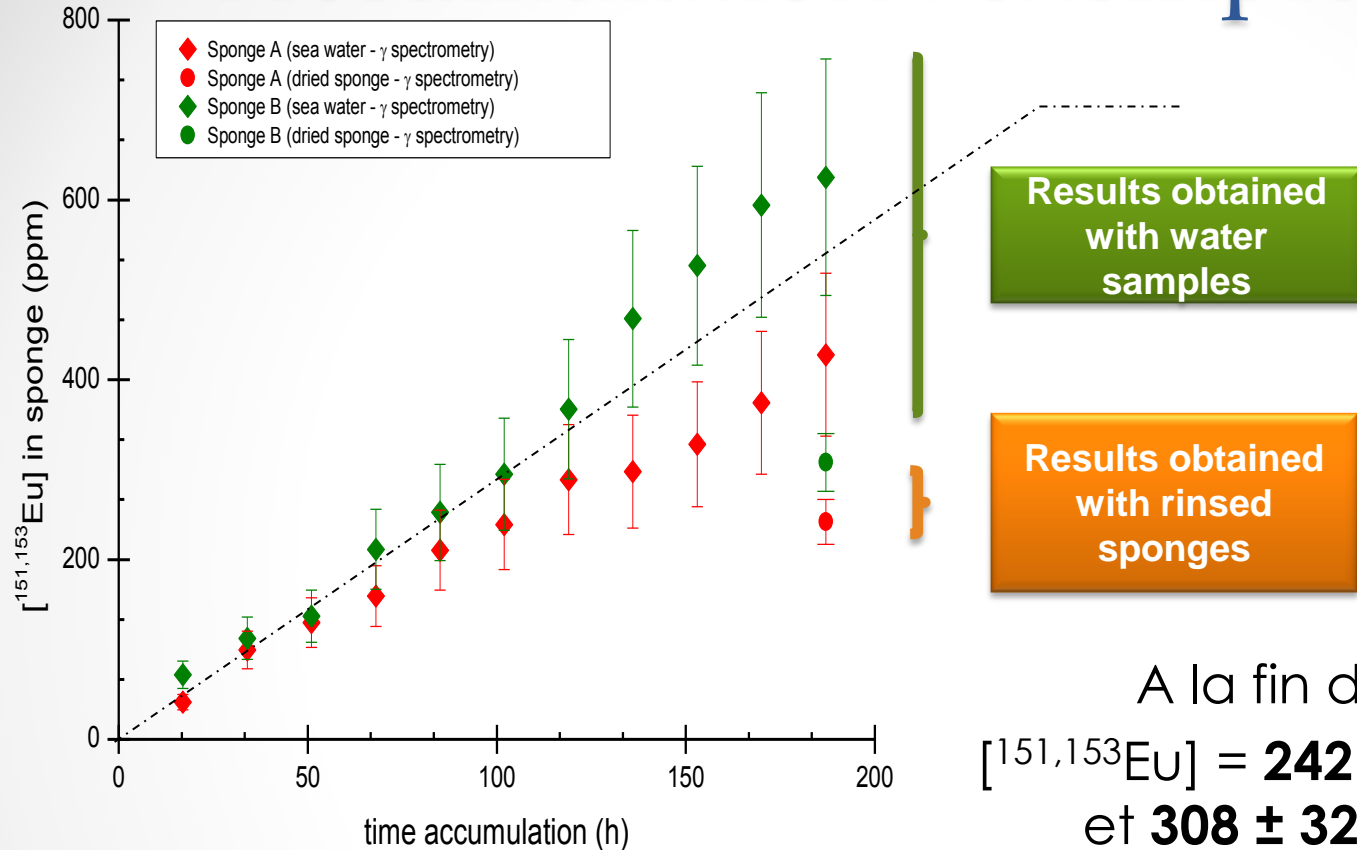
Suivi de l'accumulation

Concentration $^{\text{natU}}$ dans l'eau de mer

→ ICP-MS

AIEA Monaco

Accumulation : exemple de Eu



A la fin de l'expérience,
 $[^{151,153}\text{Eu}] = 242 \pm 25$ ppm (éponge A)
et 308 ± 32 ppm (éponge B)

• **Tendance linéaire** avec un taux d'accumulation d'environ 1 ppm/h



Les éponges pourraient accumuler **plus**.

Conclusions et perspectives

- **Spéciation dans l'eau de mer** : complexation avec carbonates $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$
 - Mesures SLRT à plus basses concentrations
 - Même comportement avec le Np : complexation avec carbonates
- **Accumulation** :
 - Vérification de l'accumulation dans les éponges : spectrométrie alpha
 - Mesures ICP-MS à réaliser sur échantillons d'eau de mer pour obtenir la courbe d'accumulation
- **Localisation / Spéciation** :
 - STXM sur coupes d'éponges (ALS Berkeley)
 - EXAFS sur pastille d'éponge (Soleil ligne MARS)

Remerciements



H. Michel
J.P. Goudour



J.L. Teyssie
F.R. Oberhaensli
Y. Bottein



Financement : CNRS/ INC et CEA DAM

Merci pour votre attention