

Du système modèle au terrain

Une approche interdisciplinaire et inter-organismes (CNRS, CEA, IRSN)

Un contexte Européen avec implication du CNRS: RADONORM (2020-2024)



PROJET STRUCTURANT NEEDS

MP TERROIR (ZATU)

« INSPECT » : INteractions, SPéciation et Effets des radionuCléides (U, Th, Ra, Po) d'une zone humide anThropisée (Rophin)

- Zone d'accumulation naturelle des RN
- Recyclage des matières organiques, RN - ETM
- Sources potentielles accrus chroniques de RN-ETM aux microorganismes et plantes dont l'effet cocktail reste à évaluer

Approche mécaniste
Pluridisciplinaire



LELI
LR2T

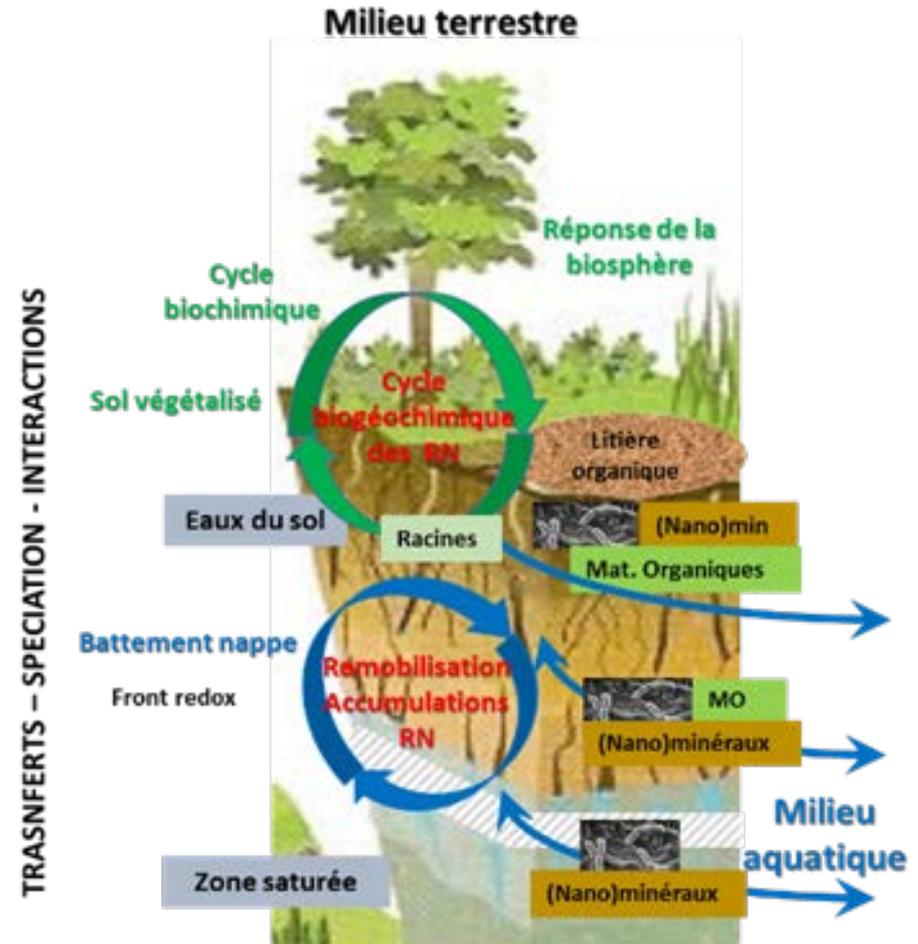


Objectifs scientifiques

Etablir les relations, dans le continuum eau-sol-plantes d'un milieu complexe (une zone humide), en territoire TENORM, entre :

- **Les interactions** (RN-interfaces-Minéral-MO-microorganismes - plantes)
- **La spéciation des RN** (sols végétalisés, zone battement de nappe),
- **Les transferts eau-sol-plantes** (origine, (re)mobilisations, labilité, biodisponibilité)
- **Les effets** (microorganismes - plantes)

Base de données
Mesures, expériences,
études moléculaires,
Chimie - microbiologie



Objectifs scientifiques

La spéciation des RN,

Les interactions,

Les transferts eau-sol-plantes,

Les effets.

Un fonctionnement spécifique de ces biotopes en territoires uranifères ?

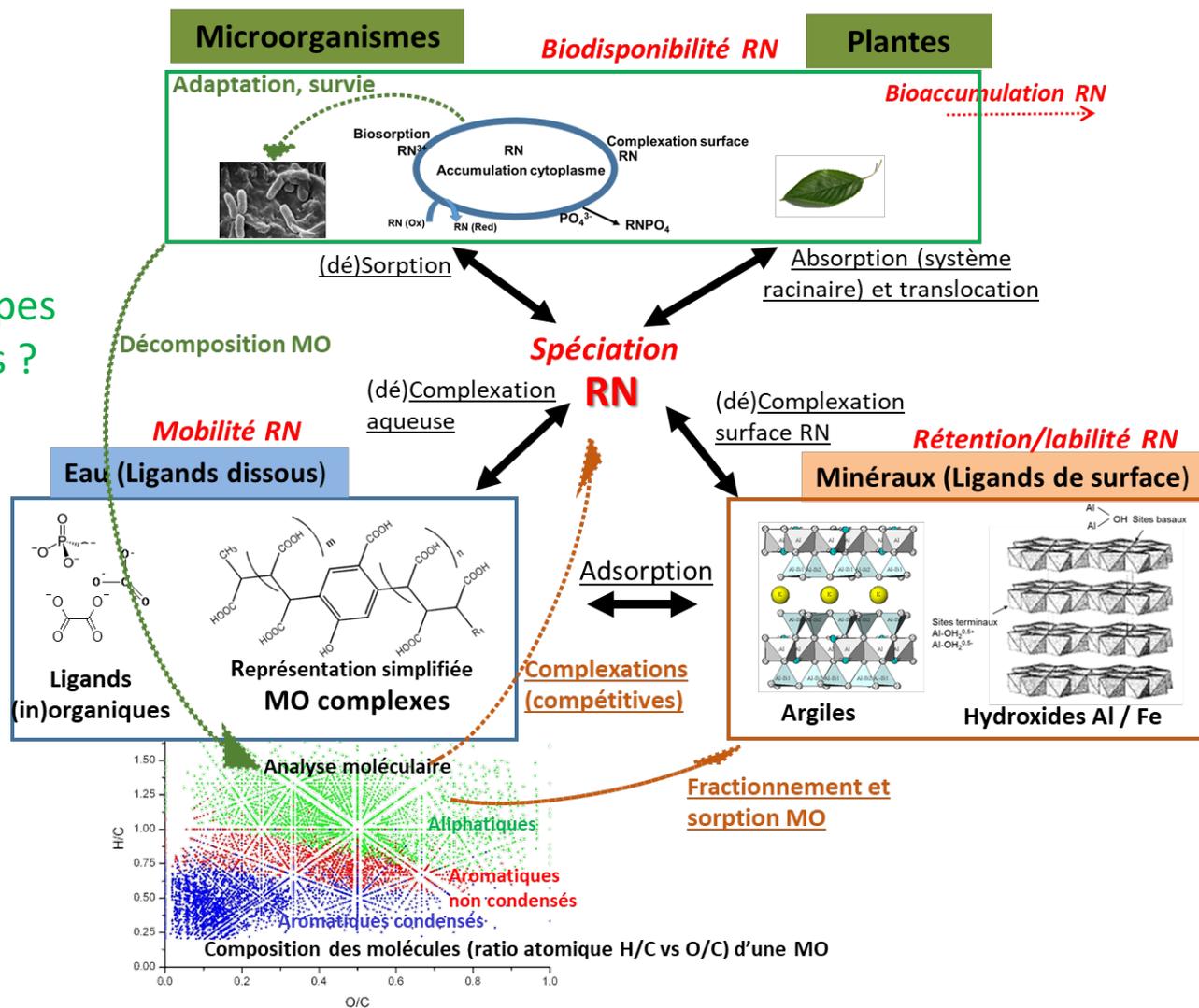
Base de données
Mesures, expériences,
études moléculaires,
Chimie - microbiologie



Verrous scientifiques :

Actions- rétroactions RN
– Microorganismes (MO)

Effets Matière Organique (nature –
variabilité -fractionnement de sorption)



Site d'étude : le site de Rophin

Socle granitique

Minerai paronsite ($2PbO, UO_3, P_2O_5, H_2O$)

Couvert forestier mixte

Ruisseau Le Gourgeat

Zone Humide

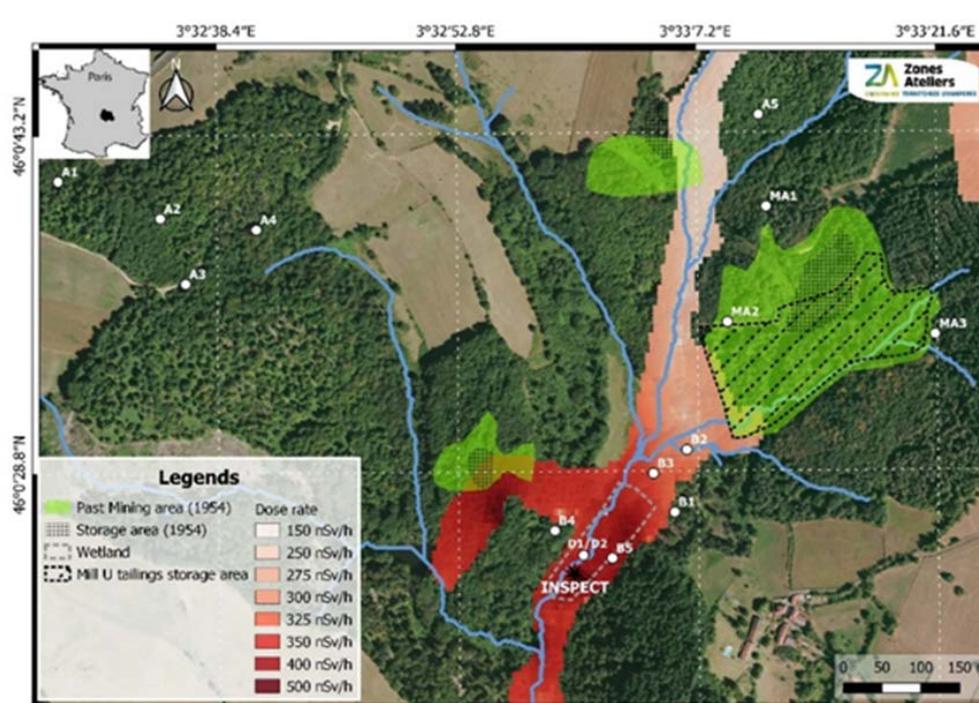


Puy-de-Dôme (63), Lachaux, Ris

Altitude 535m - Climat continental

Température moyenne 14°C

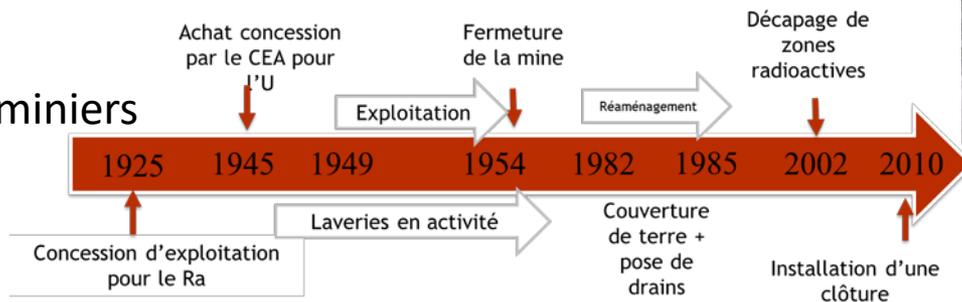
Précipitation moyenne 750mm / m²



Activité minière passée

Zone ICPE :

Stockage stériles miniers



<https://zatu.org/sites-detude/site-de-rophin/>



Vue de la laverie chimique de Rophin
en août 1950 (fond Orcel, MNHN)

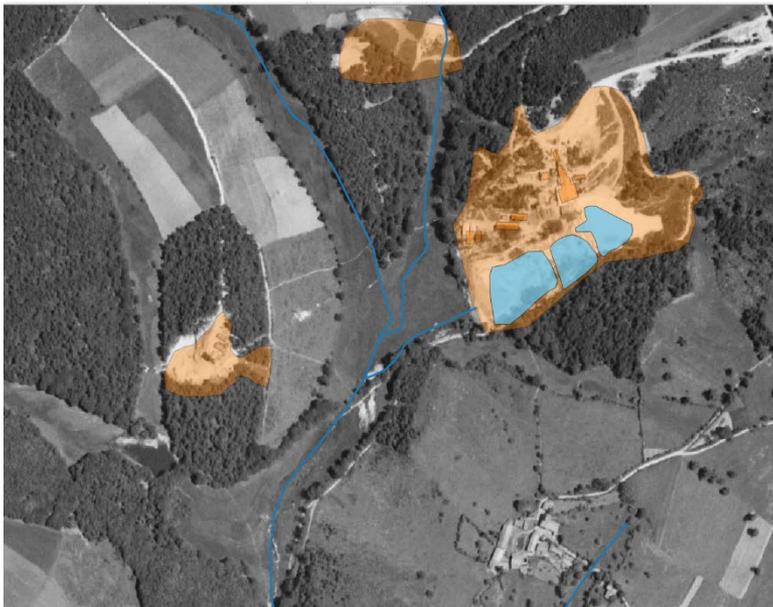


Vue générale de la laverie mécanique de Rophin
en 1953 (photo CEA)

- Ponds rejected downstream **white and contaminated argillaceous residues** during floodings events

Martin et al. 2020, STOTEN

Since storage, the vegetation is left to grow on the storage site, **potentially recycling** radionuclides and heavy metals



During exploitation

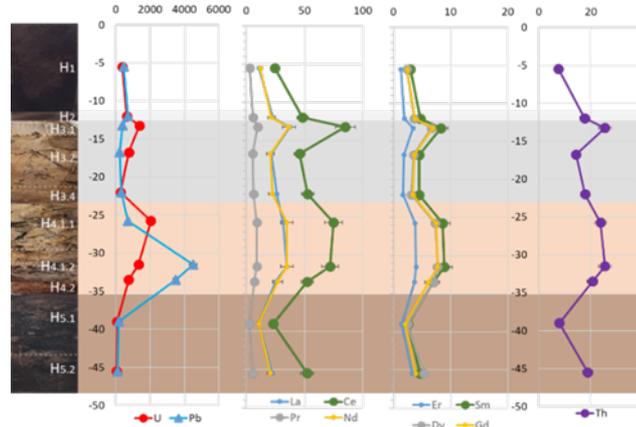


In 2015

Zone-humide → plantes



Zone-humide ↔ ruisseau



- Minéralogie, chimie, analyses radiologiques, isotopiques

- Populations bactériennes, analyses (méta)génomiques

- Spéciation métallo-organique (moléculaire)

- Labilité (expériences)

- Association minéral-plante
- Diversité Populations bactériennes rhizosphère, analyses (méta)génomiques



- Labilité in-situ (eaux porales)

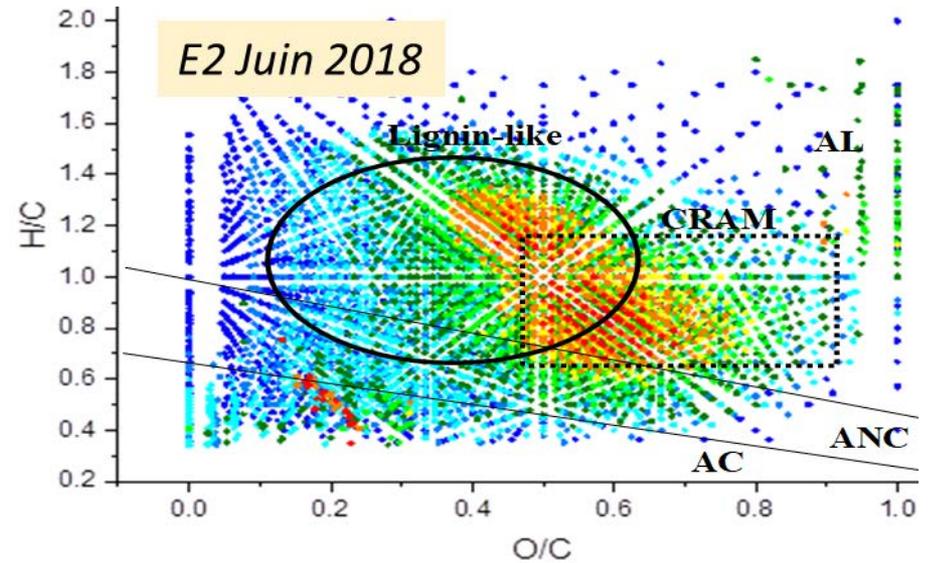
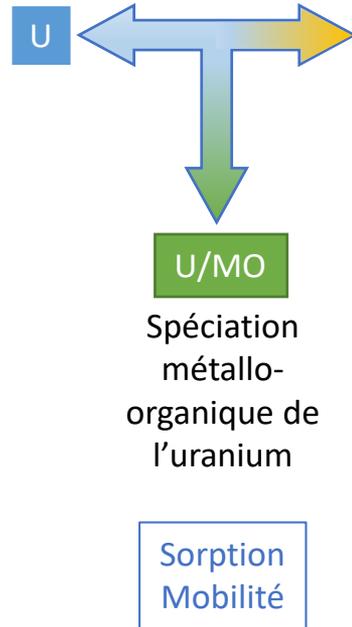
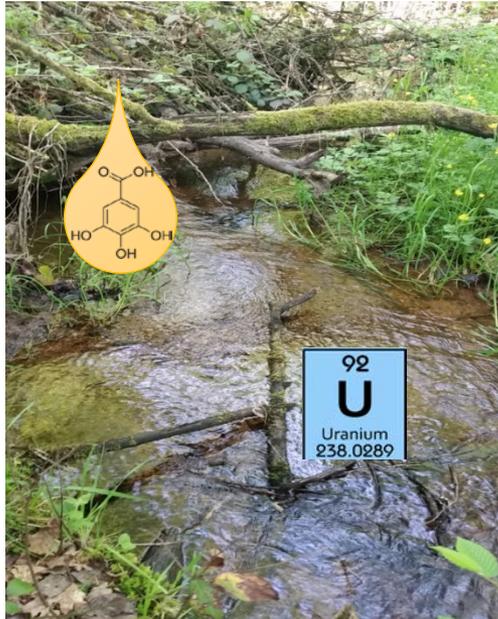
- Spéciation métallo-organique
- Analyses plantes (réponse, transferts)



- Mobilité U (eaux du ruisseau)
- Spéciation :
Matières organiques, Colloïdes

Objectif

établir le lien entre **mobilité** et **spéciation** de l'**uranium** dans les eaux naturelles de surface (Thèse S. Georg, IPHC, 2021)



Verrous scientifiques :

Effet de la **Matière Organique** (nature – distribution – fractionnement) sur la **spéciation de U**

Matière Organique Naturelle

Matière Organique Dissoute (*MOD*)
complexes en solution U/MOD (Novotnik et al., 2018)

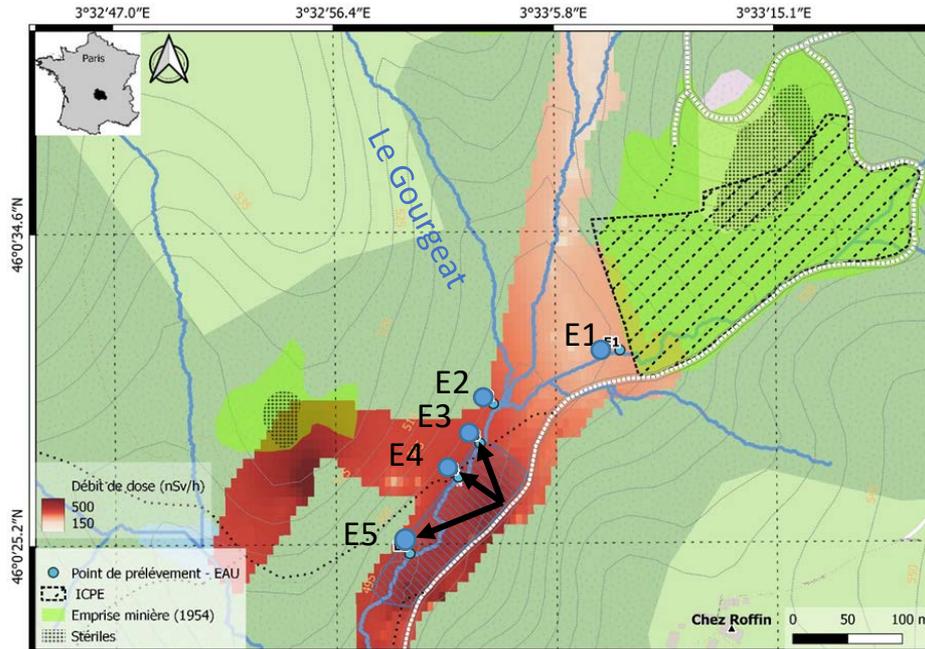
Colloïdes Organiques (*CO*)
formation de (pseudo)colloïdes U/organique

Matière Organique Sorbée (*MOS*)
se sorbe (fractionne) à la surface des (nano)minéraux

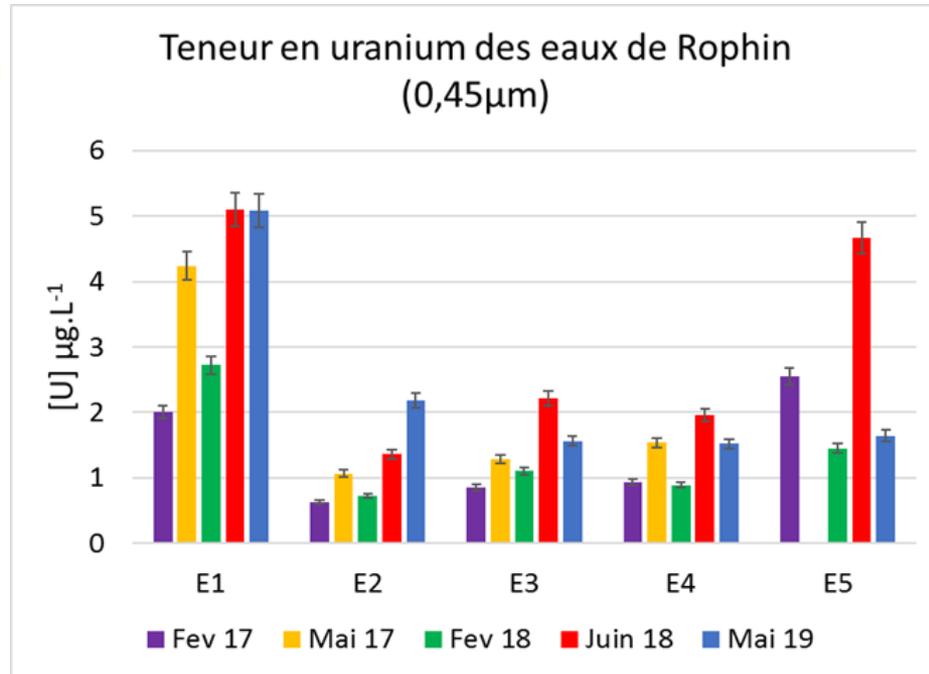
→ Différentes réactivités entre MOD, CO et MOS

Dynamique spatiale et saisonnière de l'uranium

5 campagnes de prélèvements
(mai 2019, hiver et printemps)



- E1 sortie de la *zone ICPE*
- E2 ruisseau « le Gourgeat » *amont*
- E3 – E4 et E5 *zone humide* aval du BV
- pH 5-7; CIT : < 4 mg.L-1



Variation saisonnière

[U] plus élevée au printemps

→ dynamique de mobilisation (COT : 2-10mgC/L, CIT, MO et [Fe] : 10 – 200 ppb)

Variation spatiale

Sortie Zone ICPE

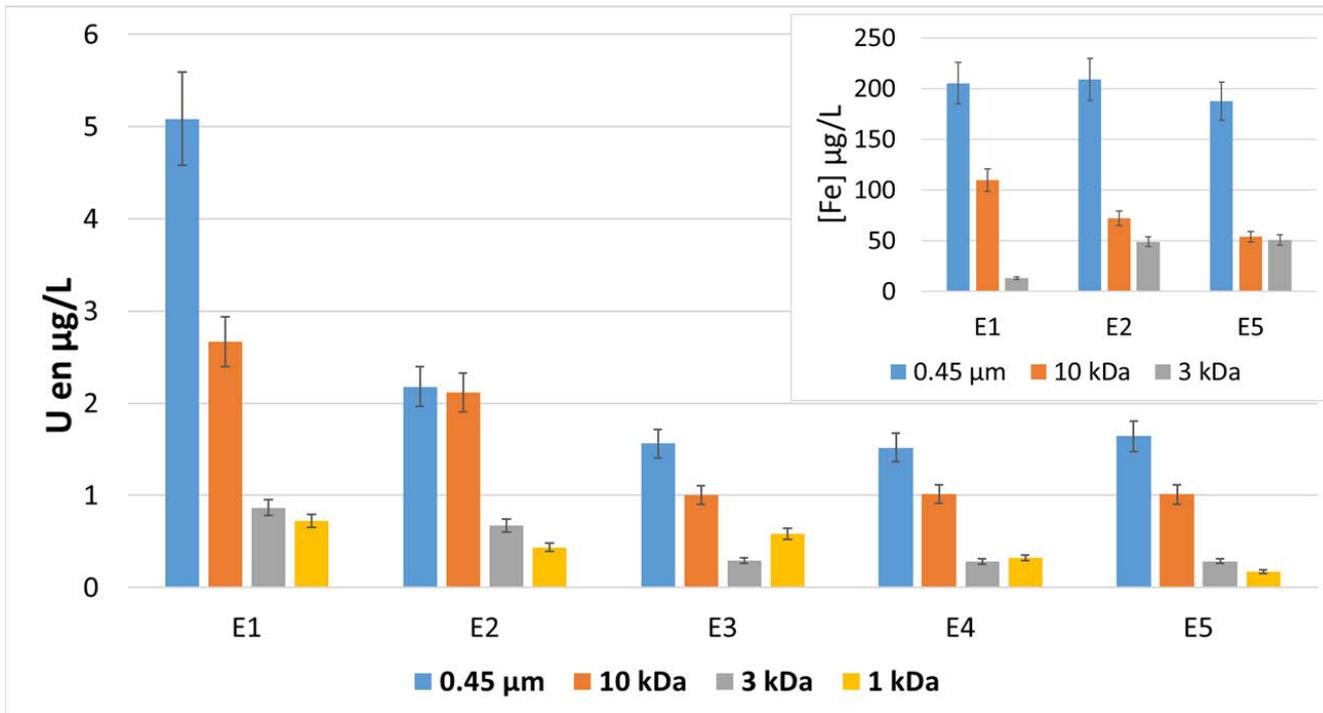
Zone Humide

→ sources secondaires de U

→ Quelles formes dissoutes / colloïdales ?

Identification chimique de colloïdes

Résultats : échantillons E1 à E5, Mai 2019



Le fer : colloïdes oxyhydroxydes de Fe
de 450-5nm →
échantillons ICPE - ZH
De 5-3nm → E1 > E2 > E5

L'uranium : Faible [U] dans les filtrats < 1-3 kDa
→ U essentiellement associé aux formes colloïdales

Zone sortie ICPE (E1) :

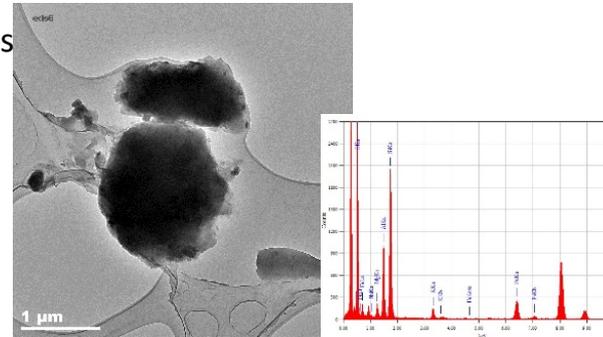
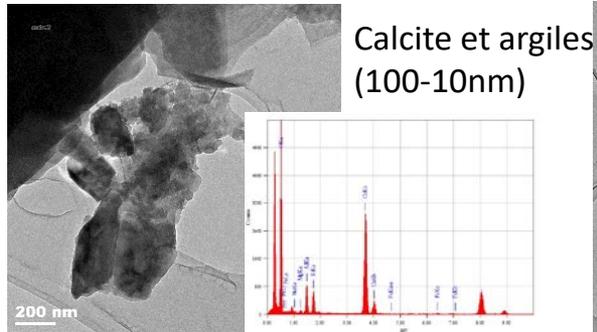
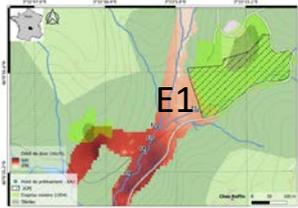
→ U associé à des **colloïdes d'oxyhydroxydes de Fe ?**

Ruisseau le Gourgeat, ICPE et zone humide :

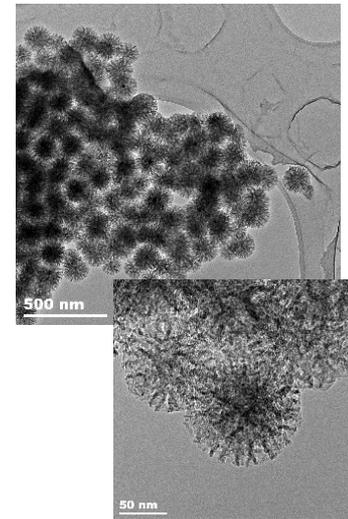
→ U associé avec (**pseudo**)colloïdes de petite taille (< 5nm) → **Colloïdes Organiques ?**

Observation MET des colloïdes

Observation : Mai 2019, échantillons eau brute (0,45 μ m) sortie de zone ICPE E1



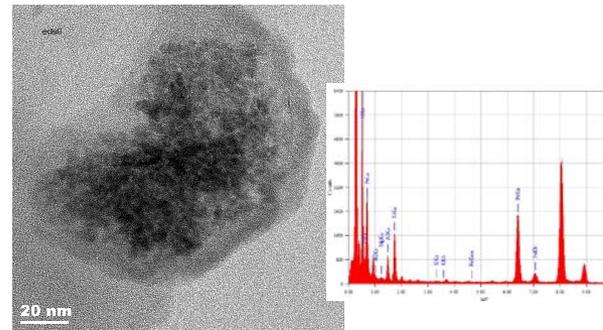
Billes silice (50-70 nm)



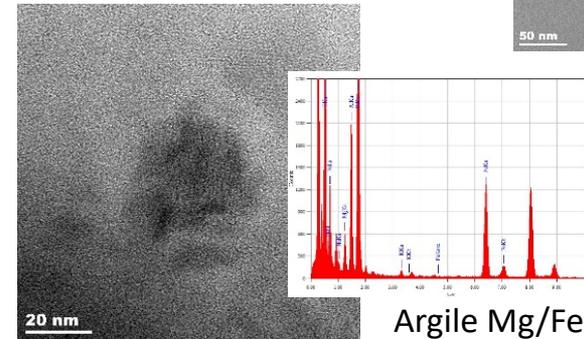
Zooms

Variété de composition et tailles des colloïdes

- Silice amorphe
- Argiles et oxyhydroxydes-Fe
- Gangue de MO associée au Fe/oxy-hydroxydes



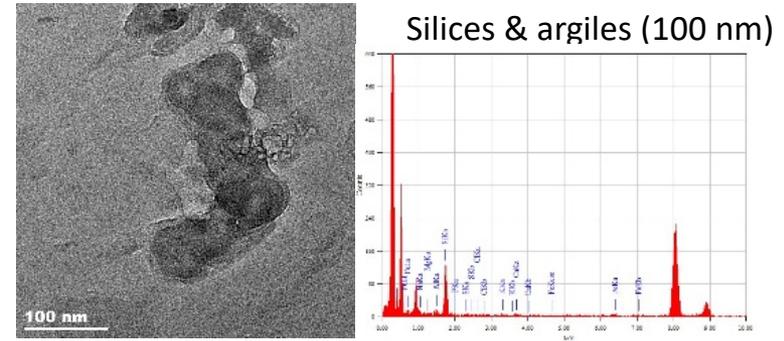
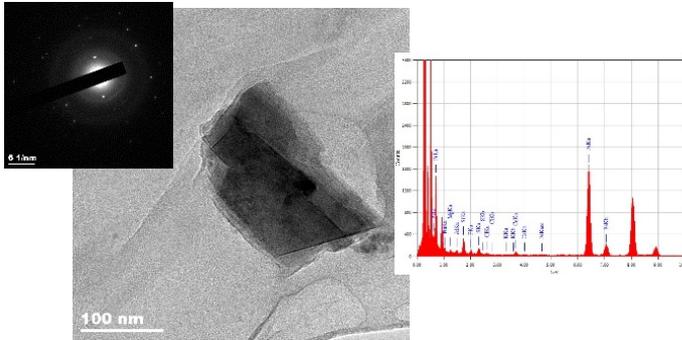
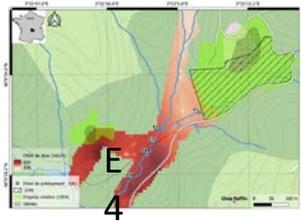
Nanoparticules Fe amorphe (nm) sur argile - Gangue MO



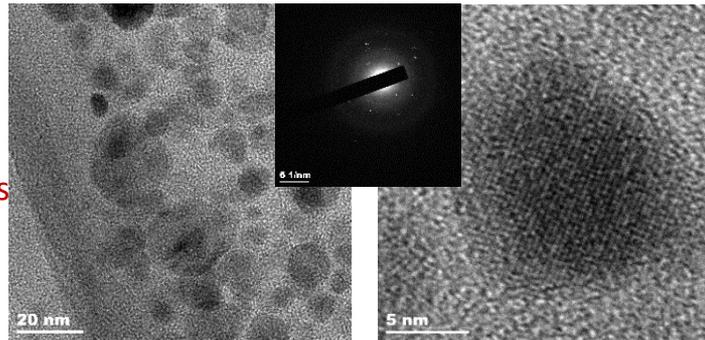
Argile Mg/Fe et nanoparticules Fe

Observation MET des colloïdes

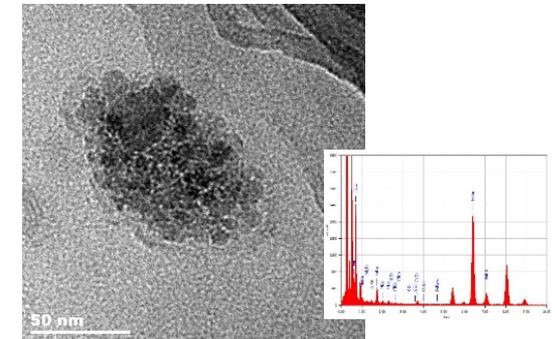
Observation : Mai 2019, échantillons eau brute (0,45µm) zone humide E4



Oxyde de Fer cristallisé (100 nm)



Nanoparticules d'oxydes
Fer
(20-10 nm) Cristallisés



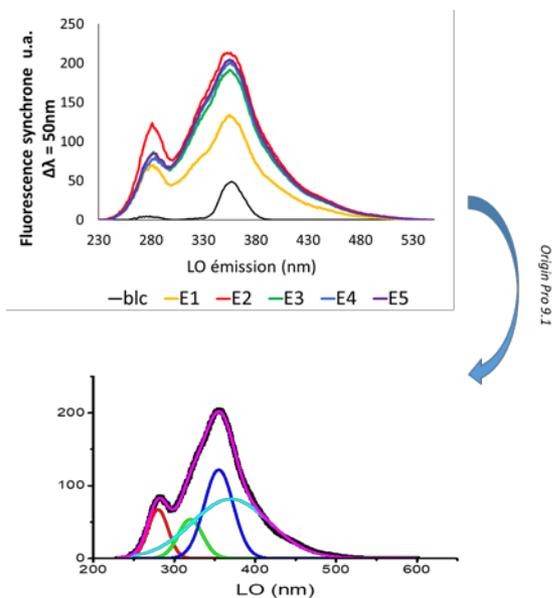
Agrégat (5-10 nm amorphes) -
Gangue MO

Riche en colloïdes
- Oxydes de fer de petites tailles
- Associés à de la MO

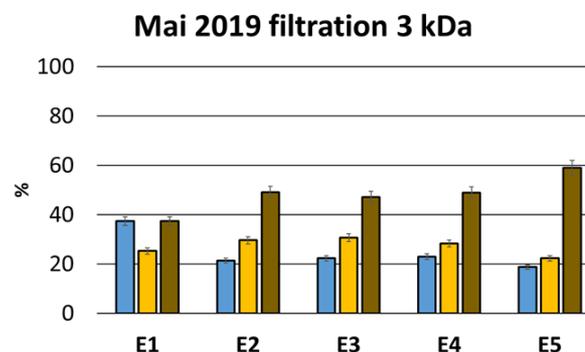
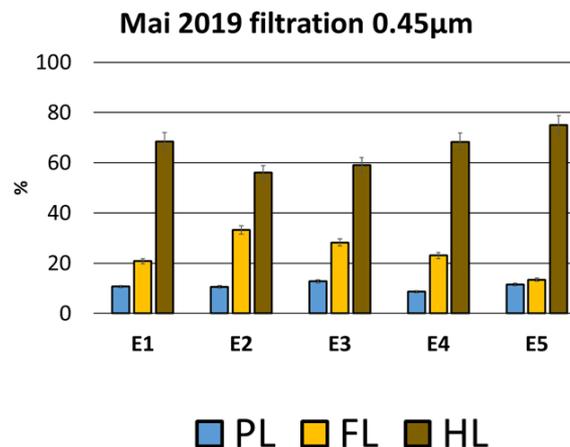
Analyse moléculaire des MO : Fractionnement des MO

Matériels et méthodes

- Emission de fluorescence (synchrone, $\Delta\lambda = 50$ nm entre excitation et émission)
- Analyse non destructive directe des échantillons d'eau)



Résultats fluorescence



Colloïdes de grandes tailles (450-5nm) enrichis en une « composante Humique (MOS) » et colloïdes 5-3nm enrichis en « composantes humiques + fulviques »

Analyse moléculaire des MO : Fractionnement des MO

Matériels et méthodes

Spectrométrie de masse

ESI

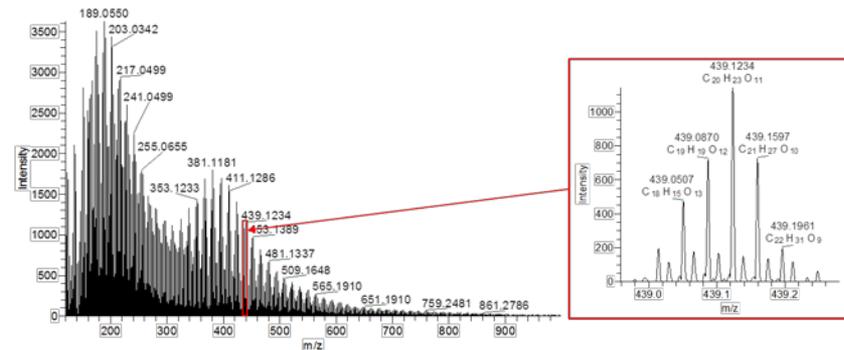
Peu intrusif : ionisation douce
introduction directe de solutions aqueuses (*mode ESI-*)

Analyseur Orbitrap

Résolution $R = 100\,000$ ($m/z = 400$)

Précision de masse 3 ppm (*étalonnage externe*)

Assignation d'une formule chimique *par m/z précise*



Xcalibur™

Molécules C,H,O et N



Extraits MO
*Avant / Après
filtration*



Courant d'ion (*intensité - I*) diminué
Calcul du « facteur de fractionnement » *

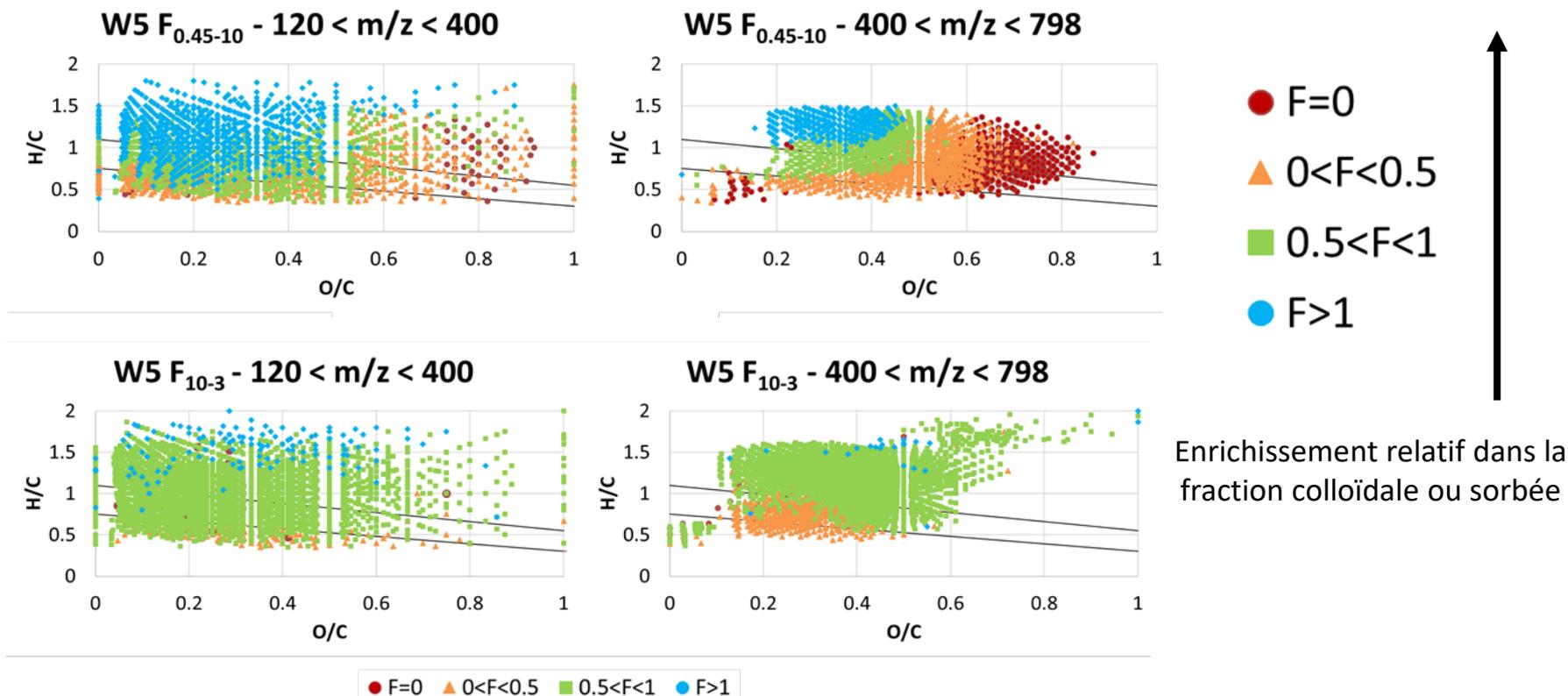
$$F = I_{ap} / I_{av}$$

- $F = 0 \rightarrow$ molécule absente de la solution filtrée
- $F = 1 \rightarrow$ molécule présente dans la solution filtrée

* Galindo and Del Nero 2014,2015,
Fleury et al., 2017 a,b

Analyse moléculaire des MO : Fractionnement des MO

Résultats ESI-FTMS



Fort fractionnement chimique de la MO - filtration 10 kDa (adsorption sur colloïdes minéraux 450-5 nm, oxyhydroxydes de fer) pour E5 et E1 : MOS composée de molécules CRAM et AC

Fractionnement chimique - filtration 3 kDa (5-3 nm) : colloïdes organiques (pour tous les échantillons) : CO enrichis en AC

Transport de L'uranium - Rophin

→ Essentiellement régit par des **colloïdes de petites tailles de nature purement organique (CO)**, enrichie en molécules aromatiques condensés → **forte réactivité / U(VI)**

→ Régit en partie par des **colloïdes minéraux de tailles 450 nm – 5nm**, à la sortie de la zone ICPE et de la Zone humide, qui sont associés à une MOS enrichie en molécules aliphatiques à fonctionnalités oxygénées multiples (-CO₂) et AC en (molécules acides)

→ **forte réactivité / surfaces minérales et U(VI)**

Continuité – ZH – eaux porales – ruisseau ?

Focus sur les interactions RN / colloïdes pour la modélisation du transport des RN

Focus sur les interactions MO-minéral-microorganismes sur les transferts de U(VI)

aux plantes (Thèse S. Ferreres, NEEDS-MITI)

MERCI DE VOTRE ATTENTION !



MP TERROIR (ZATU)

Remerciements à NEEDS, à la ZATU et à tous participant.e.s au consortium INSPECT !

« INSPECT » : INteractions, SPéciation et Effets des radionuCléides (U, Th, Ra, Po) d'une zone humide anThropisée (Rophin)

