



Mesure de la fraction biodisponible de l'uranium dans les eaux en contexte minier : optimisation de l'outil DGT

(Diffusive Gradients in Thin films)



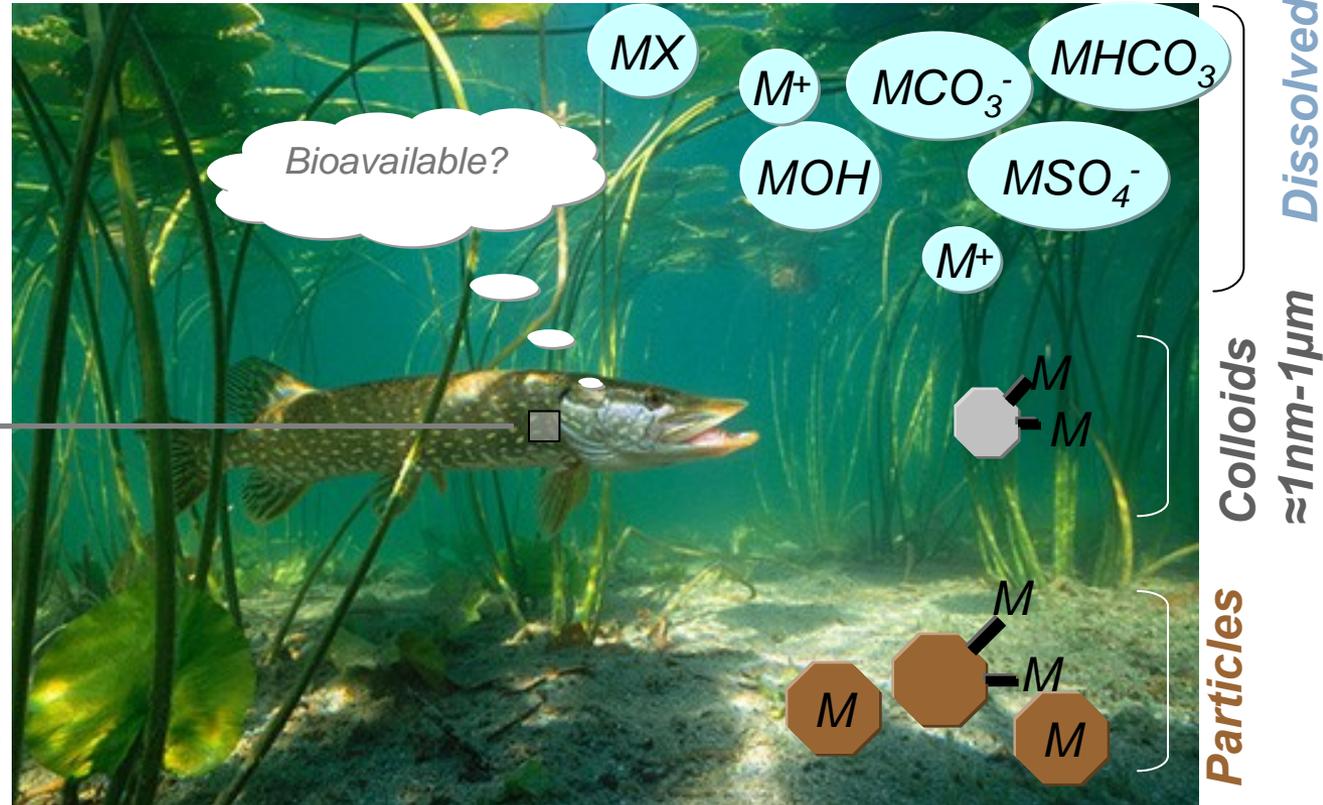
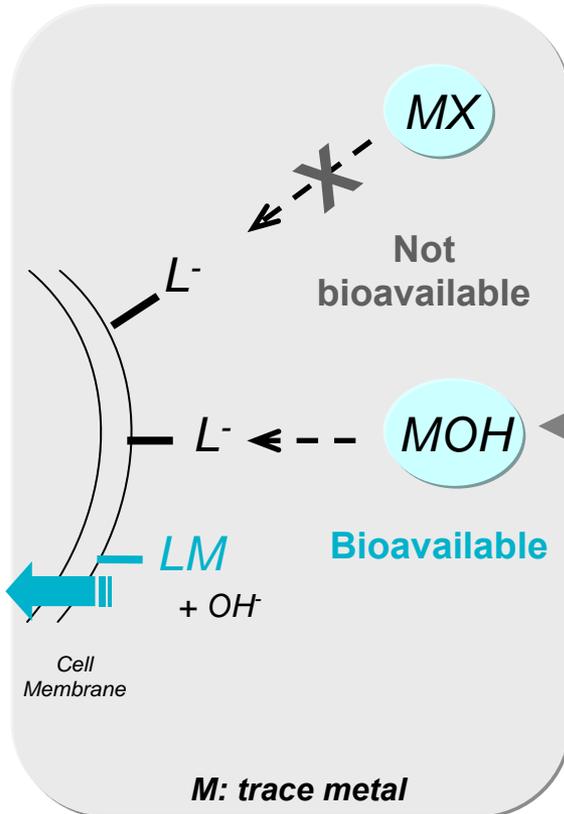
Jagoda DROZDZAK¹, Vannapha PHROMMAVANH², Martine LEERMAKERS¹, Michael DESCOSTES²

¹ ANCH Analytical and Environmental Chemistry, Vrije Universiteit Brussel

² AREVA Mines – R&D, Paris La Défense



Fraction biodisponible



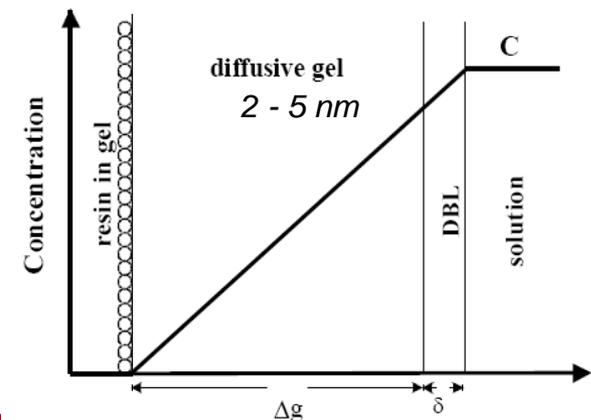
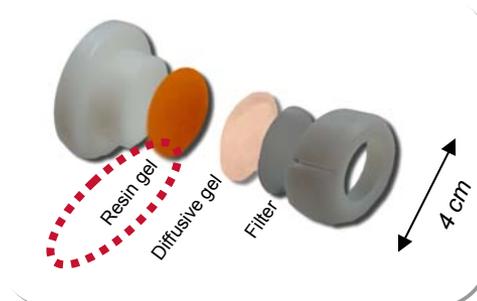
Fraction biodisponible

► Concept de biodisponibilité

- ◆ [U] bio. \neq [U] total dissous
- Formes dissoutes d'U absorbables par le vivant
- Définition IRSN : UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ et UO_2CO_3

► Comment mesurer U biodisponible ?

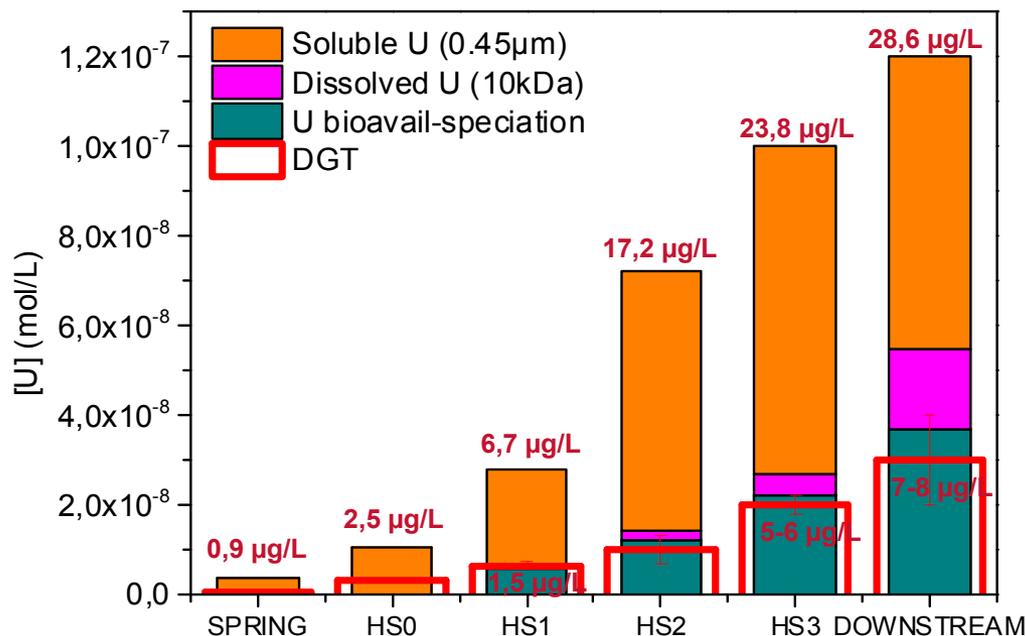
- ◆ L'outil DGT permettrait « d'imiter » cette interface membranaire où les espèces biodisponibles se dissocient puis sont absorbées par les organismes



Tests en environnement minier

Résine Chelex-100

► Ruisseau des Sagnes (contexte tourbière / Mine Fanay)



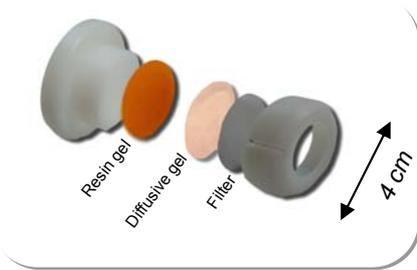
- Dureté tot. : 6-18 mg de CaCO₃/L
- pH : 5,7 - 6,5
- CIT : 0,63 - 1,70 mg de C/L
- COT : 1,08 - 2,75 mg de C/L

Seulement 25% de U soluble est biodisponible

$$[U]_{UF/Spéciation} = [U]_{DGT}$$

DGT-Chelex100 validé pour une eau de surface de milieu granitique (faiblement minéralisée et pH = 5-6)

Qu'en est-il pour d'autres spéciations de U ?



Problématique

► Problématique DGT :

En faisant varier la spéciation de U, déterminer les résines apportant une réponse la plus représentative de la fraction biodisponible de U

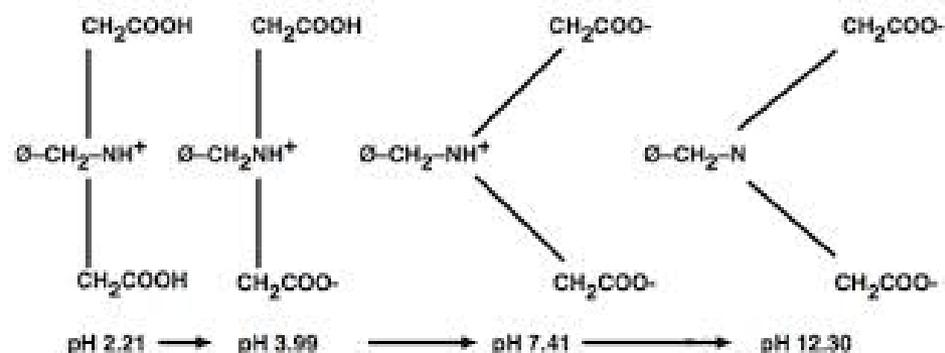
► Autres éléments étudiés (non présentés ici) :

- ◆ ^{226}Ra
- ◆ Métaux traces typiques d'environnements miniers (As, Fe, Al, Cu, Zn, Mn...)

Résines étudiées

► Chelex®-100

- ◆ Groupes fonctionnels iminodiacétate (IDA) ≡ chélatants d'ions métalliques
- ◆ Fonction du pH (gamme opérationnelle de pH : 5-9)



[www.bio-rad.com]

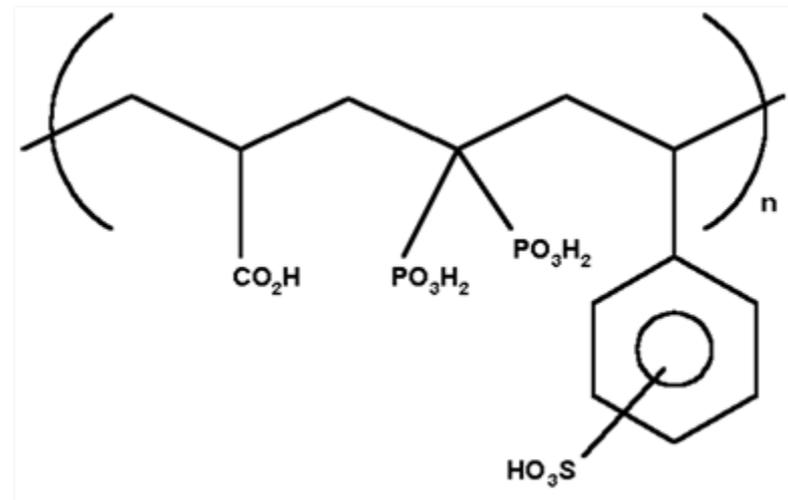
► Metsorb™

- ◆ Adsorbant à base d'oxyde de Ti (anatase)
- ◆ Propriétés amphotères liées aux charges positives et négatives de la surface
- ◆ Gamme opérationnelle de pH étendue
- ◆ Rétention quantitative de As, PO_4^{3-} , Se, V, Al et U

Résines étudiées

► Diphonix®

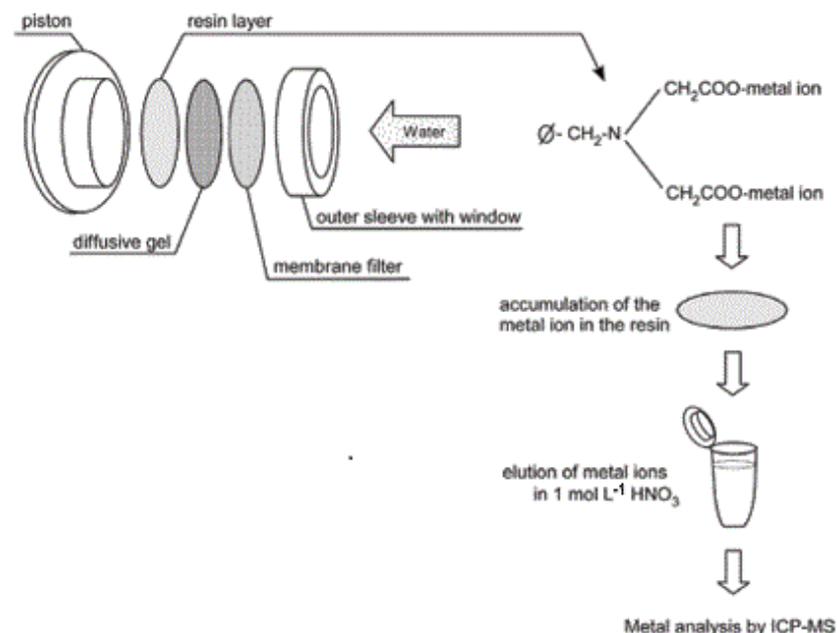
- ◆ Deux groupes fonctionnels : acide diphosphonique et acide sulphonique
- ◆ Grande affinité vis-à-vis des actinides
- ◆ Meilleure efficacité de rétention à pH acide et neutre
- ◆ Rétention quantitative d'actinides tri/tétra/hexavalents, Sr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Fe(III), Al, Cr(III)



[www.eichrom.com]

Rétention d'U et efficacité d'éluion

- ◆ **Rétention très importante de U par toutes les résines ($\geq 90\%$)**
- ◆ **Détermination de la solution éluante optimale eluent pour chaque résine**
 - **1M HNO₃ pour Chelex®-100 et Metsorb™**
 - **1 M HEDPA pour Diphonix®**



DGT assembly, metal accumulation and elution procedure of Chelex®-100 [Kersnach et al. (2009)]

Blancs des résines en gel et limites de détection de DGT

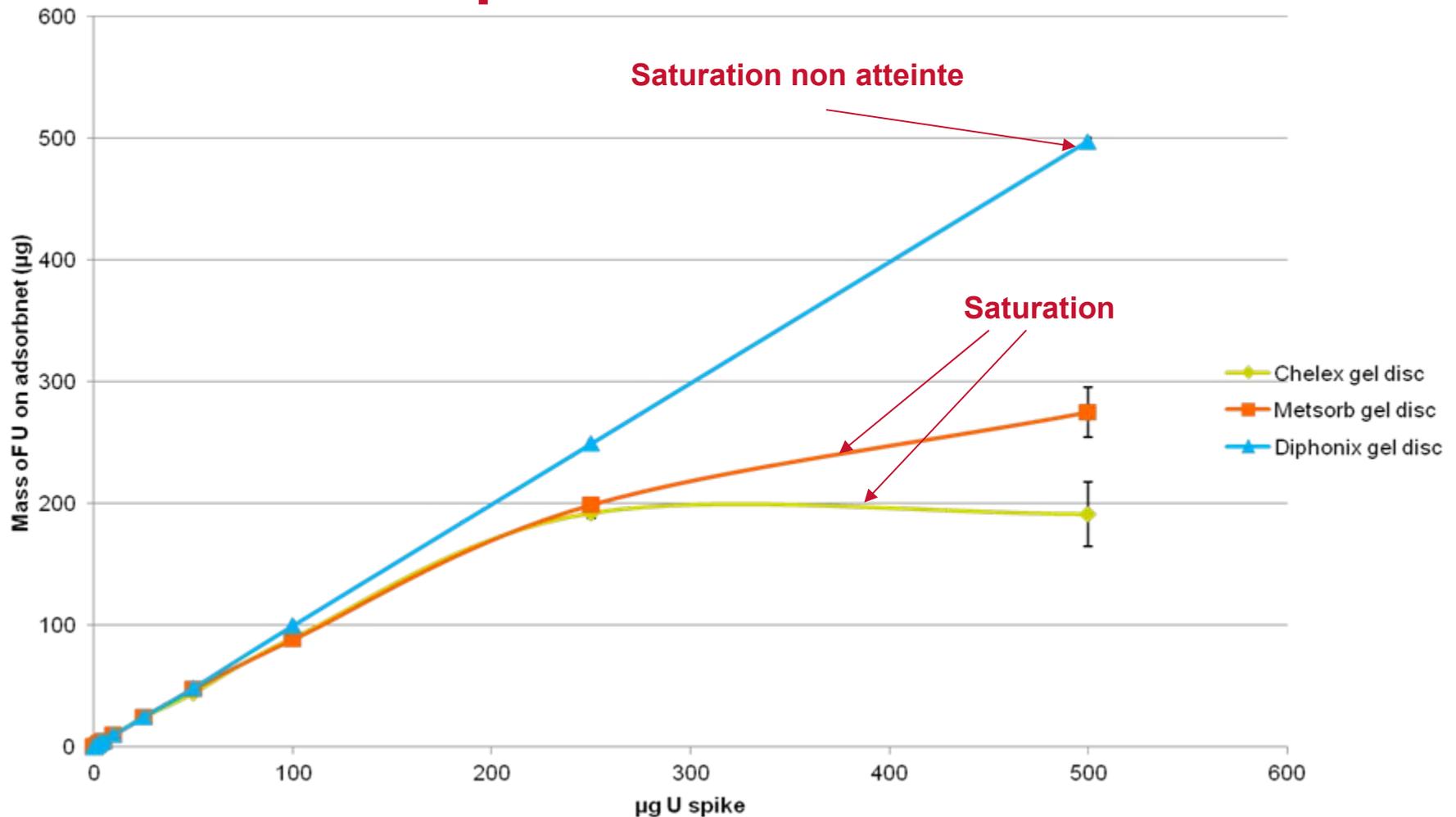


RESIN	mean ± SD	MDL	mean ± SD	References		
	(µg L ⁻¹)	(µg L ⁻¹)	(ng/gel disc)	mean ± SD	MDL	Authors
Chelex[®]-100	0.003±0.001	0.003	0.04±0.01	0,06 ± 0,003 ng U/ gel disc		Turner et al.(2012) ^a
				0,0008 ± 0,0005 µg U L ⁻¹	0.002 µg U L ⁻¹	Garmo et al.(2003) ^b
Metsorb[™]	0.002±0.001	0.003	0.03±0.01	0,03 ± 0,02 ng U/gel disc		Turner et al.(2012) ^a
Diphonix[®]	0.002±0.001	0.002	0.03±0.01		n/a	

^a Final number of resin gel blanks not indicated

^b Based on 21 replicates obtained from the manufacturer; MDL calculated based on 3 times the standard deviation of the blanks, deployment time of 24 h and diffusion coefficient obtained in their study

Capacité de rétention de U par les différentes résines

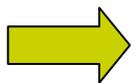


batch method; pH=5±0.2; deployment time= 48h; mean ± standard deviations, n=2

Coefficient effectif de diffusion de U

pH	Chelex [®] -100	Metsorb [™]	Diphonix [®]	mean value ±SD
3	4,38 ±0,09	5,35±0,24	4,91±0,26	4,65±0,24
4	4,76 ±0,15	5,01±0,13	5,03±0,27	4,89±0,24
5	4,19±0,29	4,45±0,10	4,20±0,69	4,54±0,22
6	4,57±0,21	5,17±0,17	4,92±0,82	4,89±0,35
7	4,67±0,44	5,42±0,38	4,13±0,13	4,82±0,30
8	4,98±0,28	5,20±0,25	4,52±0,12	4,75±0,17
9	4,45±0,79	4,69±0,49	4,55±0,21	4,62±0,47
mean value ±SD	4,58±0,32	5,02±0,25	4,73±0,29	4,74±0,30

The diffusion coefficient obtained from DGT experiment across the range of pH and adjusted to 25°C using the Stokes Einstein equation expressed as exponentials of $10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Uncertainties of the diffusion coefficient values are a combination of the uncertainties of the slope of the plots, thickness of the diffusive gel and U concentration of the exposure solution.



L'interprétation de la mesure DGT s'appuie sur une connaissance précise des coefficients de diffusion d'U à des valeurs de pH données (des espèces d'U individuelles)

Coefficient effectif de diffusion de U

Comparaison avec la littérature

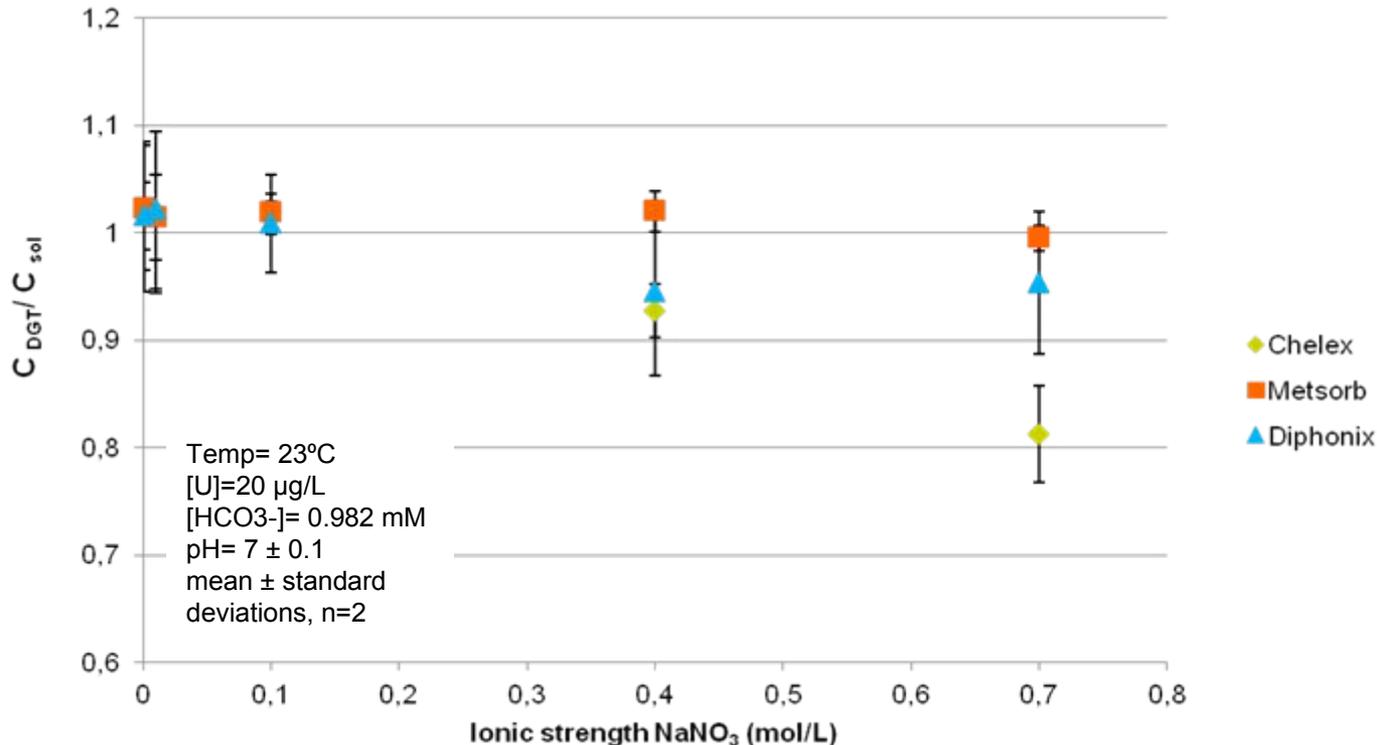
pH	This study mean value \pm SD	Chelex®-100 (Garmo et al.)	Two-compartment cell (Li et al.)	Metsorb™ (Hutchins et al.)	Spheron-Oxin® (Gregusova et al.)
3	4,65 \pm 0,24	n/a	6,60	2,58	
4	4,89 \pm 0,24	n/a	6,26	3,03	n/a
5	4,54 \pm 0,22	4,70	5,35	4,37	
6	4,89 \pm 0,35	3,40	3,53	3,49	4,39 \pm 0,08
7	4,82 \pm 0,30		2,73	2,92	
8	4,75 \pm 0,17	n/a	2,16	4,17	n/a
9	4,62 \pm 0,47		1,93	n/a	
mean value \pm SD	4,74 \pm 0,30	4,05 \pm 0,92	4,08 \pm 1,96	3,43 \pm 0,72	4,39 \pm 0,08

The diffusion coefficient obtained from DGT experiment across the range of pH and adjusted to 25°C using the Stokes Einstein equation expressed as exponentials of 10⁻⁶ cm²s⁻¹.



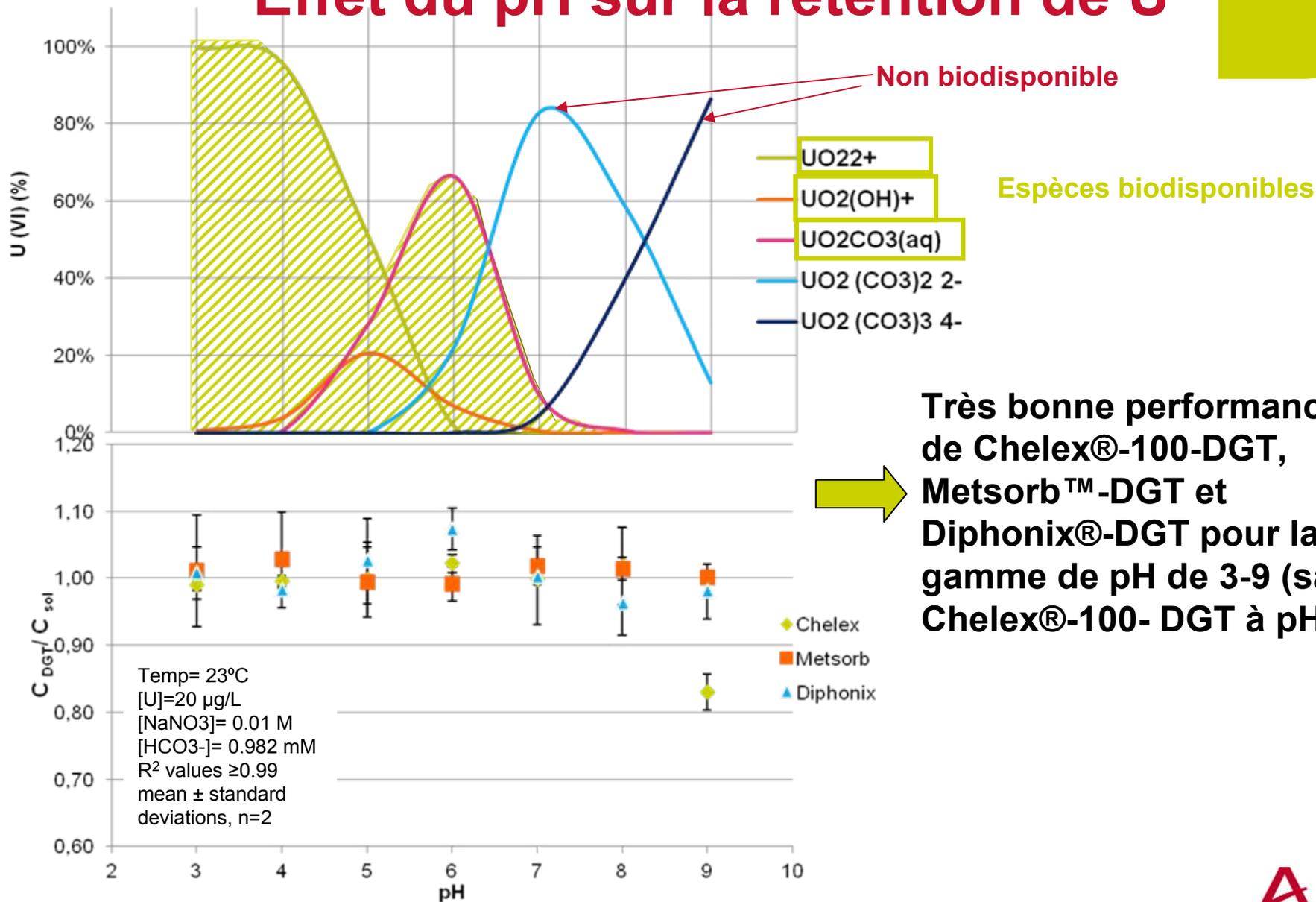
Nécessité de poursuivre la recherche sur les coefficients de diffusion des espèces d'uranium sans la restriction imposée par le gel (en cours)

Effet de la force ionique sur la rétention de U



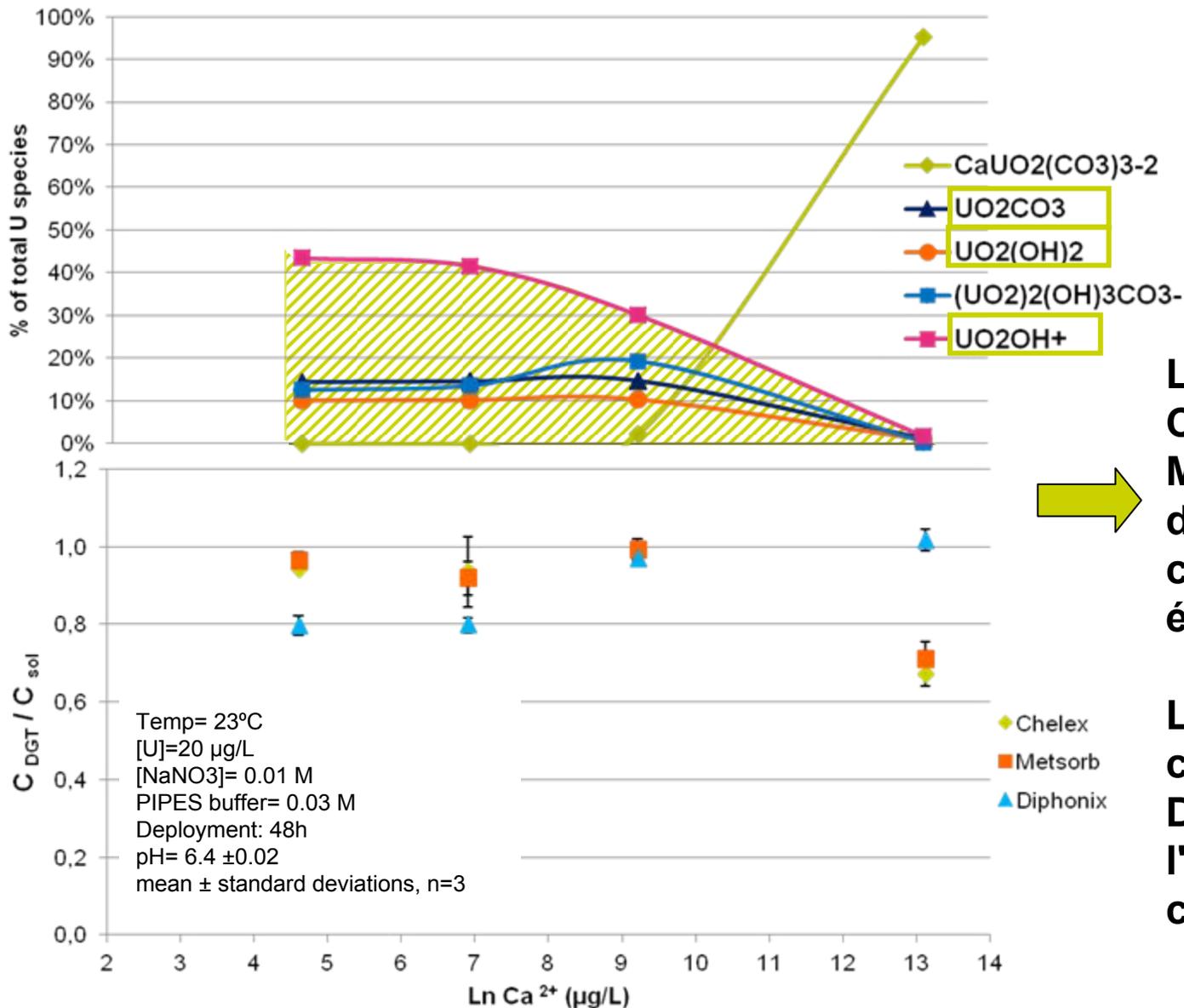
Env. 20% de diminution de la rétention de U sur Chelex®-100-DGT pour des forces ioniques élevées
Aucun effet de la force ionique sur la performance des Metsorb™-DGT et Diphonix®- DGT

Effet du pH sur la rétention de U



Très bonne performance de Chelex®-100-DGT, Metsorb™-DGT et Diphonix®-DGT pour la gamme de pH de 3-9 (sauf Chelex®-100- DGT à pH 9)

Effet de Ca^{2+} sur la rétention de U

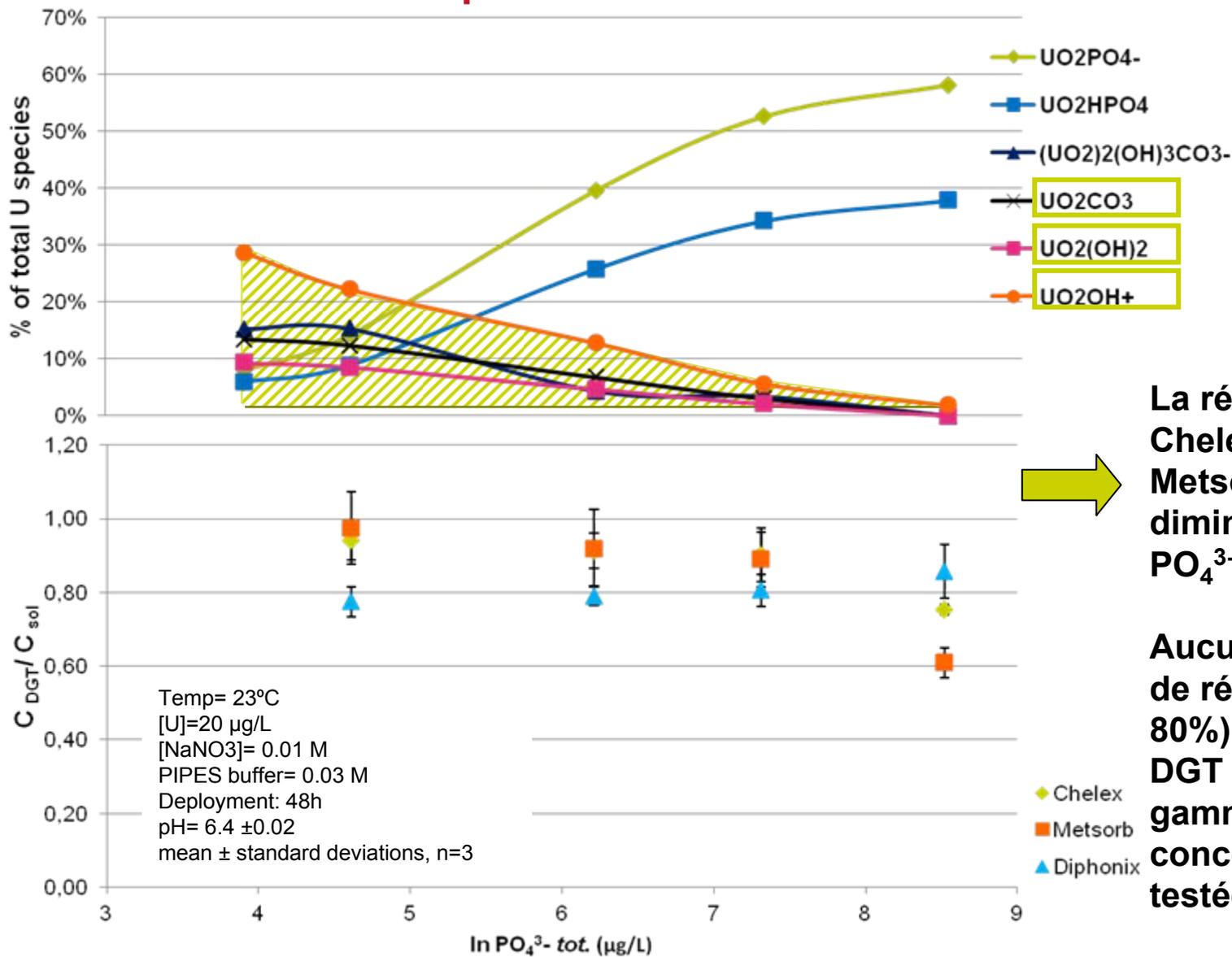


Espèces biodisponibles

La rétention de l'U sur Chelex®-100-DGT et Metsorb™-DGT diminue pour les concentrations très élevées de Ca^{2+}

La rétention croissante de U sur Diphonix®-DGT avec l'augmentation de concentration de Ca^{2+}

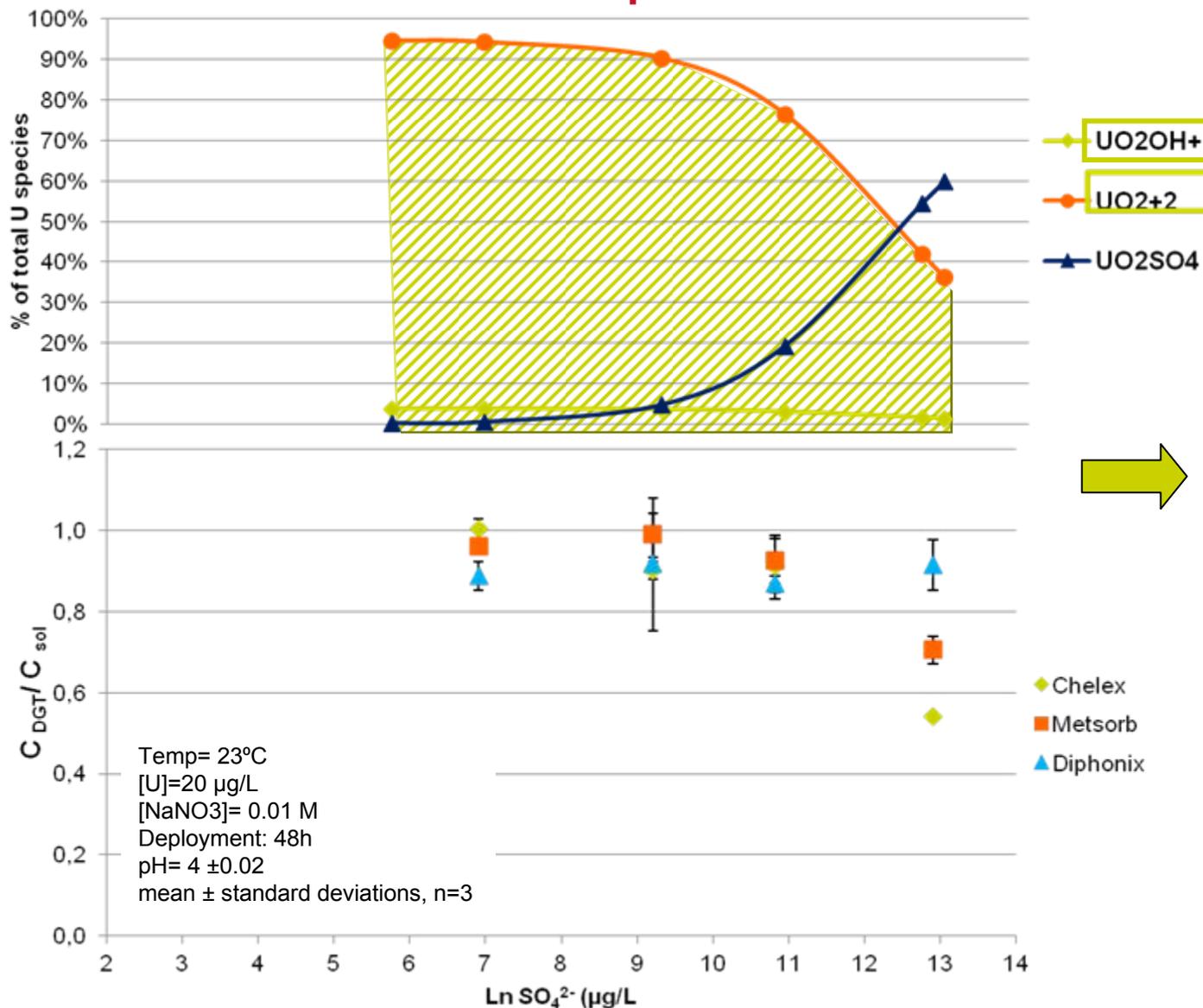
Effet de PO_4^{3-} tot. sur la rétention de U



La rétention de U sur Chelex®-100-DGT et Metsorb™ -DGT diminue à 5 mg/L de PO_4^{3-}

Aucun changement de rétention de U (~80%) sur Diphonix®-DGT dans toute la gamme de concentration PO_4^{3-} testée

Effet de SO_4^{2-} sur la rétention de U



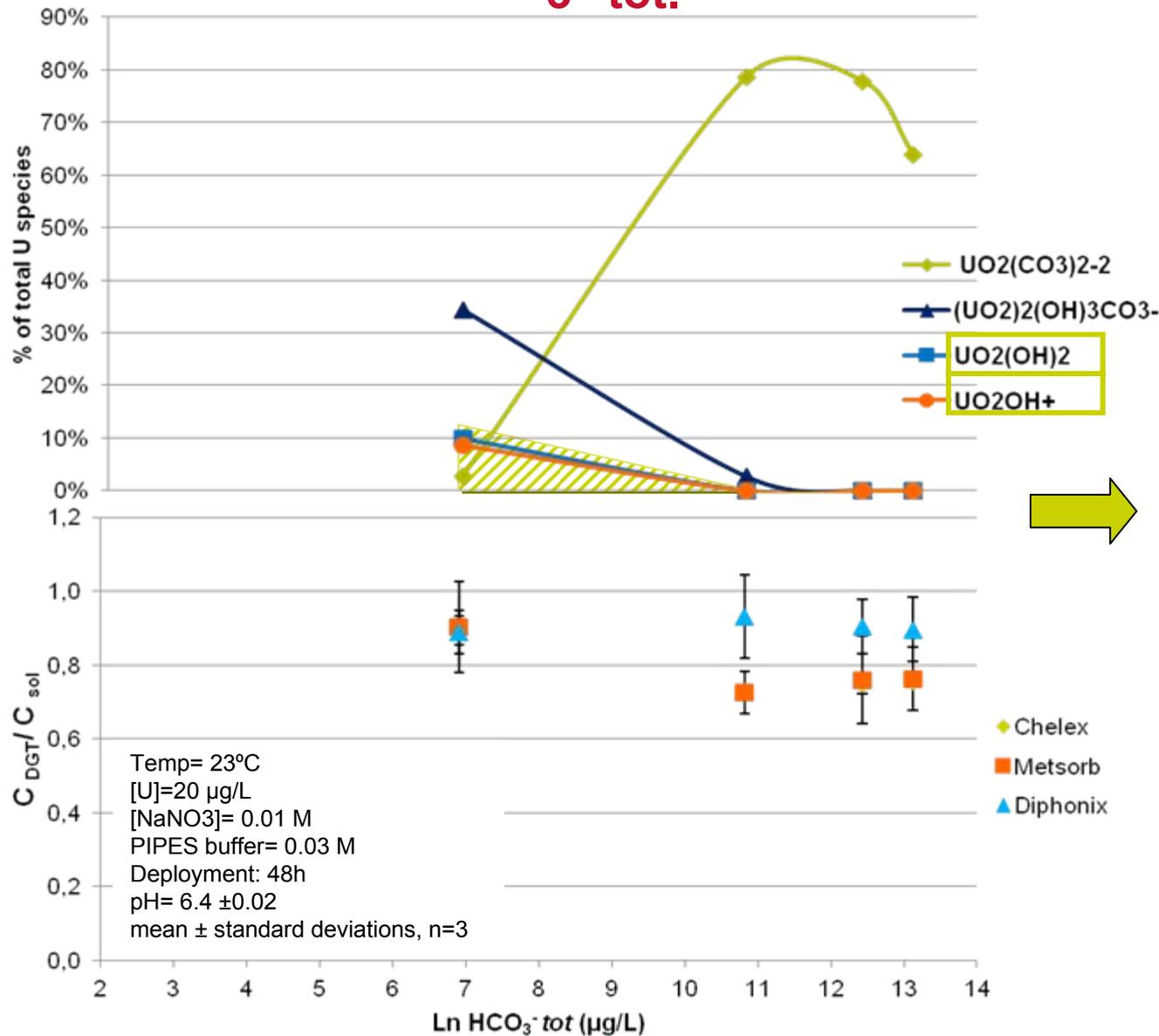
UO₂OH⁺
 UO₂+₂
 UO₂SO₄

Espèces biodisponibles

La rétention de U sur Chelex®-100-DGT et Metsorb™-DGT été affectée par les concentrations SO_4^{2-} très élevées

Aucun effet de la concentration croissante SO_4^{2-} sur la rétention de U sur Diphonix®-DGT

Effet de HCO_3^- tot. sur la rétention de U



Espèces biodisponibles

Une diminution de la rétention sur Chelex® U-100-DGT et Metsorb™ -DGT avec une concentration croissante en HCO_3^-

Aucun effet de la concentration croissante de HCO_3^- sur la rétention de U sur Diphonix®-DGT

Conclusions

- ▶ **Bon fonctionnement des DGT en conditions physico-chimiques typiques d'environnements miniers et de stations de traitement d'eaux d'exhaure**
 - ◆ Gamme de pH étendue (3-9)
 - ◆ Gamme de force ionique large (0.001- 0.7 M NaNO₃)

- ▶ **Capacité de rétention de U plus importante pour résine en gel Diphonix® que Chelex®-100 et Metsorb™ (disque de gel Diphonix® non saturé, même avec $1,05 \cdot 10^{-5}$ moles d'U)**

- ▶ **Coefficients effectifs de diffusion des espèces de U = f(pH)**

Conclusions & perspectives

- ▶ **Rétention importante de U par résine en gel Diphonix®** ∇ **matrice physico-chimique** (forte concentration en Ca^{2+} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} et HCO_3^-)
- ▶ **Chelex®-100 et Metsorb™ ≈ [U] biodisponible**
(sauf $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ non biodisponible *a priori* mais retenu par ces résines)
- ▶ **Rétention simultanée d'autres métaux traces sur Chelex®-100, Metsorb™ et Diphonix®** (non présentée ici)
- ▶ **Détermination de Ra par résine MnO_2** (non présentée ici)
- ▶ **Perspectives**
 - ◆ **Tests sur sites de DGT avec résines en gel Chelex®-100, Metsorb™ et Diphonix®**
 - ◆ ***In fine*, étude pluridisciplinaire Toxicité-Spéciation-DGT**