

ÉTUDE DE LA SPECIATION AQUEUSE DE L'URANIUM DISSOUS DANS LES EAUX DE SURFACE EUROPEENNES

Benoit CHARRASSE¹, Jean-Eric LARTIGUE¹, Benoît REILE², Michaël DESCOSTES^{3,4}

¹CEA, DEN, DTN, Cadarache, Saint-Paul-lès-Durance Cedex, France

²Cabinet Reilé, F-25290 Ornans, France

³ORANO Mining, Env. R&D Dpt, F-92320, Châtillon, France

⁴Centre de Géosciences, MINES Paris, PSL University, F-77300 Fontainebleau, France

benoit.charrasse@cea.fr

L'Uranium (U) est un élément radioactif naturel qui est présent dans les milieux aquatiques continentaux à l'état de traces. Le fond géochimique moyen (concentration naturelle de l'élément) de l'Uranium dans les eaux douces de surface en Europe est d'environ 0,3 µg/L, avec des variations pouvant s'étendre sur quatre ordres de grandeur (<0,002 - 20 µg U/L) (De Vos et al., 2006). Une tendance globale non intuitive entre les concentrations de l'U dans les eaux de rivières (U_{aq}) et dans les sédiments de fond de ces mêmes rivières a été mise en évidence par Salpeteur et al. (2010) : plus les concentrations dans les sédiments sont élevées, plus les concentrations dans l'eau sont faibles. Les auteurs interprètent cette tendance par le fait que les eaux drainant les bassins sédimentaires présentent des pH légèrement alcalins (pH 8) et des concentrations élevées en carbonates ce qui favorise la formation de complexes carbonatés et hydroxylé solubles alors que sur les rivières de socle siliceux les eaux présentes des pH plus acides et sont moins riches en carbonates ce qui favorisent la rétention de l'U au sein des sédiments (précipitation et/ou sorption).

L'U dans les systèmes aquatiques naturels présente une chimie complexe gouvernée principalement par les conditions redox du milieu, le pH et la présence d'agents complexants. En présence d'oxygène moléculaire dissout prévalant dans les cours d'eau de surface, l'U est généralement présent au degré d'oxydation + VI, c'est-à-dire sous la forme d'ion uranyle (UO_2^{2+}). Dans ces conditions l'U présente des solubilités élevées qui favorisent sa migration dans l'environnement. En milieu réducteur et anoxique, l'U est au degré d'oxydation + IV et est fortement insoluble. De par sa concentration à l'échelle des traces, l'U présente une spéciation très variée fortement gouvernée par la concentration des éléments majeurs présents dans les systèmes aquatiques. De nombreux complexes aqueux d'U (VI) peuvent en effet se former à la suite d'une hydrolyse, d'une complexation avec des anions inorganiques tels que les (bi) carbonates, phosphates, sulfates et silicates ou d'une complexation avec des ligands organiques (Reiller et al., 2011).

L'U est unique parmi les métaux lourds naturels en ce qu'il induit une double toxicité de nature chimique et radiologique. Cependant, les risques pour l'environnement liés à la toxicité chimique de l'uranium dépassent généralement ceux de sa toxicité radiologique. Bien que l'impact radiologique de l'U soit déterminé à partir de sa concentration totale (U_{aq}) et sa répartition isotopique, il est maintenant couramment admis que sa toxicité chimique est associée à certaines espèces aqueuses particulières de l'élément en solution qualifiées d'espèces biodisponibles car susceptibles de s'absorber ou de traverser les parois cellulaires et pouvoir s'accumuler dans les organismes vivants et devenir toxiques. L'identification des espèces biodisponibles de l'Uranium (U_{bio}) à partir de la réalisation de tests d'écotoxicité ou d'expériences dédiées est principalement effectuée en utilisant des modèles calculant les équilibres chimiques en solution de l'U gouvernés par la thermodynamique (*geochemical thermodynamical equilibrium models*). Une autre approche de la détermination de la fraction

U_{bio} repose sur l'utilisation de nouvelles techniques analytiques, de nouvelles techniques séparatrices (ultrafiltration), mais également d'échantillonneurs passifs qui tentent de reproduire les conditions de diffusion à travers les membranes biologiques tels que le DGT (*Diffusive Gradient in Thin Film*), le PLM (*Permeation Liquid Membrane*), ou la « moule artificielle » (*artificial mussel*). Pour autant, ces approches n'apparaissent pas encore suffisamment discriminantes pour pouvoir identifier spécifiquement les différentes formes aqueuses de l'U. De manière complémentaire, l'élaboration de bases de données thermodynamiques de plus en plus complètes permet de mieux contraindre les mécanismes de transfert de l'U dans le vivant. Cette approche pluridisciplinaire permettra à terme de mieux identifier toutes les espèces de l'U responsables de la toxicité observée et ainsi conduire à revisiter les modèles actuels prédisant la toxicité des éléments inorganiques.

Généralement le meilleur indicateur caractérisant la biodisponibilité et les effets toxiques des éléments traces métalliques est la forme libre de l'élément M^{2+} soit, pour l'Uranium UO_2^{2+} (Trenfield et al., 2012), ce modèle est connu sous le nom de FIAM (*free-ion activity model*) (Parker and Pedler, 1997). Les modèles FIAM ne postulent cependant pas que la forme libre de l'élément est l'unique espèce biodisponible mais que seulement la réponse biologique est proportionnelle à l'activité de l'ion libre en solution (Smith et al., 2015). C'est ainsi que d'autres espèces aqueuses ont aussi pu être identifiées comme pouvant être aussi biodisponibles : Markich et al. (2000) suggèrent UO_2OH^+ doit être aussi considéré pour notamment tenir compte de l'effet du pH des milieux ; Stojanovic et al. (2012) indiquent que $UO_2PO_4^-$ (prépondérante à $pH > 6$) serait assimilable par les végétaux, et Müller et al. (2006) pour les formes $UO_2(PO_4)^-$ et $UO_2(HPO_4)$. Sur la base de l'encombrement stérique et de la charge négative de certains complexes les rendant incompatibles avec une sorption sur les sites biotiques aussi chargés négativement, Beaugelin-Seiller et al. (2009) proposent, dans une démarche conservatrice, de retenir comme espèces biodisponibles la somme des concentrations des formes UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , $UO_2(OH)_2(aq)$ et $UO_2CO_3(aq)$. Plus récemment, Croteau et al. (2016) ont indiqué que les formes $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ et $(UO_2)_3(CO_3)_6^{6-}$ sont les seules espèces de l'U pour lesquelles une corrélation a pu être établie avec la bioaccumulation de l'élément dans *L. Stagnalis*, un gastéropode d'eau douce. La définition des espèces biodisponibles de l'U ne fait donc actuellement pas l'objet d'un consensus scientifique ce qui peut s'expliquer par la complexité des mécanismes d'interaction de l'U avec le vivant qui restent encore mal connus. La connaissance de la concentration biodisponible d'un élément potentiellement toxique est de plus en plus utilisée dans le cadre de l'évaluation des risques écologiques et dans l'établissement de réglementations environnementales (Väänänen et al., 2018).

Comme indiqué précédemment, l'identification des espèces biodisponibles de l'U repose actuellement essentiellement sur des calculs de spéciation réalisés à partir des données expérimentales à l'aide de codes géochimiques (Phreeqc, Minteq, Geochemical Workbench, JChess...). Si ces différents codes réalisent généralement le même type de calcul, la principale source d'incertitudes sur les résultats obtenus réside dans les bases de données thermodynamiques qui sont utilisées, ces-dernières pouvant présenter des différences dans l'exhaustivité des complexes qu'elles contiennent mais aussi, dans les valeurs de certaines constantes d'équilibre de réactions communes (Reiller et al., 2018). La recherche et l'intégration de nouvelles espèces, la suppression d'espèces dont l'existence n'a jamais été prouvée, la correction de certaines constantes d'équilibre et la vérification de la cohérence globale des bases de données thermodynamiques est un travail d'expert difficile et fastidieux mais indispensable compte tenu de l'apport de la spéciation à la compréhension du devenir des éléments pouvant présenter un risque potentiel pour l'environnement.

Afin de déterminer la spéciation inorganique complète de l'U en solution dans les eaux de surface pour en extraire la fraction biodisponible et pouvoir en fournir une représentation cartographique à l'échelle européenne, des calculs de spéciation ont été réalisés avec 3 bases de données thermodynamiques différentes afin de prendre en compte l'incertitude relative aux données thermodynamiques (exhaustivité des complexes et valeurs des constantes d'équilibre). Les compositions d'eaux traitées dans cette étude proviennent de Geochemical

Atlas of Europe; copyright © 2005 the Association of the Geological Surveys of The European Union (EuroGeoSurveys)/ the Geological Survey of Finland du Forum European Geological Survey (FOREGS). Cet atlas géochimique repose sur un programme d'échantillonnage de faible densité définie selon une stratégie aléatoire (sélection de bassins versants au sein d'aires géographiques régionales tirées au hasard). L'ensemble de ces points de prélèvements ont été sélectionnés sur des cours d'eau de premier ordre avec un bassin versant inférieur à 100 km² (le premier ordre de Strahler correspondant à des cours d'eau sans affluent caractérisé). Les eaux ne comportant pas la mesure du pH, ne présentant pas de valeurs d'alcalinité ainsi que les eaux où les concentrations en Uranium n'ont pas été mesurées ou sont inférieures ou égales à la limite de détection, n'ont pas été retenues. Au final, sur les 808 données disponibles dans la base Foregs, 768 ont été retenues.

Les calculs de spéciation ont été réalisés avec le code Chess (Chemical equilibrium of species and surfaces) (Van der Lee, 1998) à partir des concentrations en éléments majeurs (Cl, SO₄, NO₃, F, Br pour les espèces anioniques et Na, Ca, Mg, K, Ba, Sr, Fe, Al, Li pour les espèces cationiques) et en U.

La localisation des points de prélèvements de la base FOREGS selon leurs coordonnées GPS permet une valorisation cartographique et une interprétation issue du contexte représentatif de la géologie dans lequel s'inscrit le cours d'eau. La classification géologique des points d'échantillonnage de la base FOREGS a été réalisée à partir des cartes géologiques européennes à l'échelle 1:1 000 000 issues de l'EGDI et de l'USGS. Pour attribuer les caractéristiques géologiques aux points d'échantillonnage du FOREGS, chacune des unités géologiques renseignées par ces deux cartes a été simplifiée selon différentes classes d'âges, et selon une lithologie simplifiée (roches sédimentaires/roches cristallines).

En principaux résultats, il a été observé que plus le contexte sédimentaire (ou types de roches) est enrichi en U, ce qui est principalement observé pour les roches contenant des silicates (4,1 mg/kg), moins l'eau du cours d'eau est concentrée en U (0,15 µg/L). Les roches sédimentaires principalement calcaires ou évaporitiques conduisent à des concentrations en U_{aq} plus élevées (0,34 µg/L) en raison de leur plus grande solubilité et de la plus grande concentration en agent complexant l'U comme le carbonate et le calcium, même si la concentration en U dans les sédiments est relativement faible (1,6 mg/kg). Cette tendance s'inverse à nouveau pour l'U_{bio}. La concentration en U_{bio} est majoritairement plus élevée en contexte cristallin quelle que soit la base de données considérée. La valeur moyenne estimée d'U_{bio} fluctue de 1,5 .10⁻³ à 65,3 ng/L, gamme de valeur étant de par ailleurs influencer par la définition des espèces dites biodisponibles.

La combinaison des différentes approches utilisées dans cette étude a permis d'établir des liens entre les concentrations de l'U dans les eaux de rivières européennes, les teneurs en U dans les sédiments, les grands contextes géologiques et dans certains cas le type de roches constituant des bassins versants drainés. Les calculs de spéciation réalisés en préalable à la détermination des concentrations en U_{bio} permettent de retrouver les formes aqueuses dominantes de l'U dans les eaux et d'identifier des liens par rapport à la lithologie si les calculs sont effectués à partir de bases de données thermodynamiques qui comportent la description des complexes ternaires Ca_nUO₂(CO₃)₃⁽⁴⁻²ⁿ⁾⁻. L'existence de ces espèces est maintenant avérée même s'il subsiste encore des incertitudes sur la valeur de certaines constantes d'équilibre et elles doivent être prises en compte aussi bien dans les études dédiées à la définition des espèces biodisponibles qu'aux calculs de spéciation aqueuses en général. Ne pas les considérer peut conduire à une surestimation des valeurs de U_{bio} calculées. De manière globale, c'est la définition de l'U_{bio} considérée qui conduit aux écarts les plus forts entre les valeurs calculées pour une même base de données thermodynamiques plutôt que la base utilisée. En effet, la concentration moyenne en U_{bio} peut fluctuer de 3 ordres de grandeur selon la définition considérée au lieu des 2 ordres de grandeur en fonction de la base de données utilisée. C'est ensuite la lithologie et/ou la nature des roches drainées dont l'altération conditionne la géochimie globale des eaux des rivières qui permettent d'observer des écarts significatifs entre les différentes valeurs de U_{bio} calculées. Ainsi les concentrations en U_{bio} les

plus élevées sont observées, quel que soit la définition considérée, en contexte cristallin essentiellement constituées de roches silicatées où les concentrations en U_{aq} sont les plus faibles et les teneurs en U_{sed} les plus élevées. En contexte sédimentaire, principalement carbonatés, les concentrations en U_{bio} sont négligeables alors que les concentrations en U_{aq} sont plus fortes et que les teneurs en U_{sed} plus faibles. La restitution de l' U dans les eaux apparaît ainsi dépendante de l'ordre d'altérabilité des roches drainées.

Dans le cas de l'utilisation d'une base de données considérant les espèces ternaires d'uranium, sur les 785 échantillons d'eau, quelle que soit la définition d' U_{bio} considérée, dans 59 % des cas, la fraction U_{bio} représente moins de 1 % de l'uranium dissous. Afin de fournir des informations opérationnelles dans le contexte particulier de l'évaluation du risque écologique, plusieurs valeurs seuils réduisant la fraction biodisponible de l'uranium ont été proposées en connaissant uniquement la concentration en éléments majeurs du flux et l'uranium total dissous.

- Beaugelin-Seiller, K., Garnier-Laplace, J., Gilbin, R., Février, L., 2009. Prise en compte de l'influence de la spéciation chimique de l'uranium dans l'analyse de ses effets écotoxiques en eau douce. Développement méthodologique et application au cas du ritord. Rapport DEI/SECRE/2009-038.
- Croteau, M.-N., Fuller, C.C., Cain, D.J., Campbell, K.M., Aiken, G., 2016. Biogeochemical Controls of Uranium Bioavailability from the Dissolved Phase in Natural Freshwaters. *Environ. Sci. Technol.* 50, 8120–8127. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02406>
- De Vos, W., Tarvainen, T., Salminen, R., De Vivo, B., Demetriades, A., Pircs, S., Batista, M.J., Ottesen, R.T., O'Connor, P.J., Bidovec, M., Lima, A., Siewers, U., Smith, B., Taylor, H., Shaw, R., Salpeteur, I., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Slaninka, I., Lax, K., Gravesen, P., Birke, M., Breward, N., Ander, E.L., Jordan, G., Duris, M., Klein, P., Locutura, J., Bel-Ian, A., Pasieczna, A., Lis, J., Mazreku, A., Gilucis, A., Heitzmann, P., Klaver, G., Petersell, V., 2006. Geochemical Atlas of Europe. Part 2 — Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications. Geological Survey of Finland, Espoo. (690 pp. Also available at <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>). Geological Survey of Finland.
- Markich, S.J., Brown, P.L., Jeffree, R.A., Lim, R.P., 2000. Valve movement responses of *Velesunio angasi* (Bivalvia: Hyriidae) to manganese and uranium: An exception to the free ion activity model. *Aquat. Toxicol.* 51, 155–175. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(00\)00114-4](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(00)00114-4)
- Muller, D., Houpert, P., Cambar, J., Hengé-Napoli, M.H., 2006. Role of the sodium-dependent phosphate co-transporters and of the phosphate complexes of uranyl in the cytotoxicity of uranium in LLC-PK1 cells. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 214, 166–177. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2005.12.016>
- Parker, D.R., Pedler, J.F., 1997. Reevaluating the free-ion activity model of trace metal availability to higher plants, in: *Plant Nutrition for Sustainable Food Production and Environment, Developments in Plant and Soil Sciences*. Springer, Dordrecht, pp. 107–112. https://doi.org/10.1007/978-94-009-0047-9_19
- Reiller, P.E., Ballini, M., Vercoouter, T., Descostes, M., 2018. PRODATA: construction et application d'une base de données thermodynamiques dédiée à la modélisation des activités post-mines d'ORANO. *Géologie et Chimie de l'Uranium*, Réunion de la Société Géologique de France, Orsay, 26 – 27 Novembre.
- Reiller, P.E., Marang, L., Jouvin, D., Benedetti, M.F., 2011. Uranium (VI) Binding to Humic Substances: Speciation, Estimation of Competition, and Application to Independent Data, in: *The New Uranium Mining Boom*, Springer Geology. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 565–572. https://doi.org/10.1007/978-3-642-22122-4_65
- Stojanović, M.D., Mihajlović, M.L., Milojković, J.V., Lopičić, Z.R., Adamović, M., Stanković, S., 2012. Efficient phytoremediation of uranium mine tailings by tobacco. *Environ. Chem. Lett.* 10, 377–381. <https://doi.org/10.1007/s10311-012-0362-6>
- Trenfield, M.A., Ng, J.C., Noller, B., Markich, S.J., Dam, R.A. van, 2012. Dissolved organic carbon reduces uranium toxicity to the unicellular eukaryote *Euglena gracilis*. *Ecotoxicology* 21, 1013–1023. <https://doi.org/10.1007/s10646-012-0855-x>
- Väänänen, K., Leppänen, M.T., Chen, X., Akkanen, J., 2018. Metal bioavailability in ecological risk assessment of freshwater ecosystems: From science to environmental management. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 147, 430–446. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.064>
- Van der Lee, J., 1998. Thermodynamic and Mathematical Concepts of Chess Chess Stands for Chemical Equilibrium Speciation with Surfaces.

