

### Les radionucléides dans l'environnement

#### Enjeux sociétaux et défis scientifiques

**Résumé** Les recherches sur le comportement des radionucléides naturels et artificiels (RN) dans l'environnement visent à évaluer, prévoir ou réduire leurs transferts et effets dans les milieux naturels (en lien avec leur spéciation), et recourent des enjeux sociétaux : sûreté des futurs sites de stockage des déchets radioactifs, gestion de sites à radioactivité naturelle renforcée. Dans ce contexte, la communauté académique se positionne sur la recherche amont autour de grandes questions (base de données sur la chimie des RN en solution et aux interfaces, évaluation des effets des faibles doses, procédés de remédiation) et de questions transverses (modélisation, instrumentation de pointe). Des défis pour le futur sont de développer des études multi-échelles et interdisciplinaires, ce qui est illustré dans cet article par des études du devenir des RN sur le site d'une ancienne mine d'uranium (Rophin, Puy-de-Dôme) et du rôle des matières organiques naturelles.

**Mots-clés** Radionucléides, environnement, spéciation, effets, interdisciplinarité.

**Abstract** **Radionuclides in the environment: societal and scientific challenges** Researches on the behaviour of natural and artificial radionuclides (RN) in the environment aim to assess, predict or reduce the transfers and the effects of RN (as related to their speciation) in natural systems, and intersect several societal issues: safety of future storage sites of high-level radioactive wastes, management of technologically-enhanced naturally occurring radioactive sites. In these contexts, the academic community positions on fundamental research around major issues (database on RN chemistry in solution and interfaces, evaluation of low-dose effects, remediation processes) as well as cross-cutting issues (modelling, state-of-the-art instrumentation). Challenges for the future are to develop multi-scale and interdisciplinary studies, which is illustrated in this article by studies on the fate of RN at the site of an old uranium mine (Rophin, Puy-de-Dôme) and the role of natural organic matter.

**Keywords** Radionuclides, environment, speciation, effects, interdisciplinary.

Les radioéléments/radionucléides (RN), naturels ou artificiels, sont présents dans tous les compartiments de notre planète : l'air, l'eau, les roches, les sols, et tous les organismes vivants – microorganismes, végétaux, animaux –, y compris l'être humain. Les recherches s'intéressent à l'étude de leur comportement dans les milieux naturels et à la compréhension de leurs cycles biogéochimiques, c'est-à-dire leur rétention et labilité dans les sols et sédiments, leurs transferts vers – et leur transport dans – les eaux naturelles, leur biodisponibilité pour les organismes, etc., en lien avec leur spéciation chimique. À ces recherches sont associés à l'heure actuelle des enjeux sociétaux majeurs, à savoir : prévoir le devenir des RN, contribuer aux analyses de sûreté de stockage de déchets radioactifs ; évaluer l'effet des faibles doses/concentrations de RN sur les biotopes et les écosystèmes ; et proposer des solutions de (bio)remédiation de sites pollués.

Certaines problématiques liées à ces enjeux sont familières aux scientifiques et au grand public, par exemple l'efficacité à long terme des barrières ouvragées et naturelles envisagées pour le stockage de déchets radioactifs à vie longue et de haute activité dans des formations argileuses profondes (projet CIGEO de l'ANDRA), ou la migration/dissémination de RN dans des situations post-accidentelles (comme à Tchernobyl ou Fukushima). D'autres problématiques moins connues sont aussi au cœur des recherches, par exemple l'écodynamique de cocktails de RN naturels à faibles doses/concentrations dans les territoires à radioactivité naturelle renforcée (contexte TE-NORM : « technologically enhanced naturally occurring radioactive materials ») issue d'activités

humaines : anciennes exploitations minières d'uranium, industries hors nucléaire comme la géothermie, etc.

L'étude du comportement des RN dans l'environnement sous-tend des problématiques inhérentes aux milieux naturels : hétérogénéité des systèmes, interfaces et diversité des échelles à envisager. Cela implique une recherche poussée, allant de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique (voire géographique), et de l'étude du « système modèle » en laboratoire à celle de l'écosystème. L'échelle des concentrations des RN va de l'infra-trace au pondérable. L'échelle temporelle des mécanismes ou des processus impliqués va de celle associée aux réactions chimiques à celle des « cycles géologiques ».

Les laboratoires académiques impliqués apportent leur expertise, d'une part, pour mesurer/cartographier la radioactivité (métrologie) et quantifier les transferts dans les biotopes (radio-écologie) et, d'autre part, pour identifier les formes chimiques des RN (analyses de spéciation) et décrire leur comportement au niveau mécaniste (avec acquisition des bases de données associées). Une activité transversale de modélisation à différentes échelles (modélisation moléculaire, dynamique moléculaire, simulation Monte Carlo, modélisation géochimique) complète ce rapide panorama de compétences.

Nous reviendrons ici sur certains verrous scientifiques que doivent lever notre communauté, ainsi que sur les outils structurants mis en place pour faire le lien entre études en laboratoire et de terrain et pour favoriser l'interdisciplinarité. L'exemple du site atelier de Rophin (Puy-de-Dôme) dans le

champ proche d'anciennes mines d'uranium est plus particulièrement développé.

## Les grandes questions

Un objectif scientifique majeur dans le domaine de la chimie environnementale des radionucléides est de comprendre et prévoir leurs transferts et effets dans les milieux naturels, en lien avec leur spéciation chimique. Lorsqu'un RN est rejeté dans l'hydrosphère, du fait de la dissolution des roches ou de rejets anthropiques, ses transferts vers – et dans – les eaux et les chaînes trophiques, voire son écotoxicité, sont contrôlés par sa spéciation. Les modèles mécanistes et prédictifs doivent donc inclure les interactions des RN dans les – et aux interfaces des – composantes aqueuse, minérale, colloïdale, organique et (micro)biologique des écosystèmes, ce qui constitue autant de défis scientifiques et techniques. Pour les relever, la communauté académique se positionne sur une recherche amont de pointe autour des grandes questions à aborder dans la décennie à venir.

### Élaboration d'une base de données et modélisation

Les projets ont vocation à déterminer des données fondamentales sur les propriétés chimiques (thermodynamiques, cinétiques, structurales) de radioéléments/radionucléides (Pu, Pa, Ra, Po...) en solution aqueuse ou aux interfaces (entre minéral, solution, matières organiques et microorganismes). Ce sujet constitue un défi à fort enjeu pour l'environnement pour lequel la communauté des (radio)chimistes dispose d'un savoir-faire basé sur des infrastructures adaptées. Le couplage des approches expérimentales et théoriques est fondamental. L'apport des outils de modélisation moléculaire peut s'avérer indispensable pour les radioéléments étudiés à l'échelle des traces (Pa, Po, Ra...). Il est important dans ce contexte de pouvoir tester ces bases de données en utilisant des données expérimentales/analytiques décrivant leur comportement sur sites naturels.

### Développement d'une instrumentation de pointe

L'ambition est d'aller plus loin dans la sensibilité des techniques (analyse, spéciation), de pouvoir travailler sur des matrices complexes « réalistes », d'aborder les problèmes de cartographie petite et moyenne échelles, et de développer des capteurs *in situ* permettant de contribuer à comprendre le comportement des RN *in natura* dans des conditions non perturbées. Ce travail doit se faire en concertation avec les grands instruments (par ex. SOLEIL) et les industriels afin de valoriser et appliquer ces développements de manière effective.

### Évaluation des effets (faibles doses)

L'objectif est d'évaluer l'effet des faibles doses sur le vivant avec la difficulté de prendre en compte plusieurs aspects, l'effet de la dose, mais aussi les effets biochimiques qui nécessitent des mesures/des caractérisations des phénomènes de bioaccumulation/bioamplification des RN le long de chaînes trophiques et aquatiques, en lien avec la spéciation. Ce sujet est à fort potentiel interdisciplinaire, à l'interface chimie-biologie.

## Remédiation

L'un des enjeux est de se concentrer sur la problématique des contaminations diffuses pour lesquelles les procédés simples

de remédiation ne sont pas applicables. Ces procédés peuvent s'avérer intéressants en France dans des cas concrets d'assainissement de sols en lien avec le démantèlement des centrales nucléaires. Ce point doit être mis en regard avec la question des faibles doses et la réglementation qui justifie d'une éventuelle remédiation.

## La mise en place d'outils structurants, un enjeu pour les années à venir

Un enjeu pour les années à venir est de structurer les recherches menées par les différents acteurs impliqués dans la problématique du devenir des radionucléides dans l'environnement, et de développer des voies innovantes utilisant des approches pluri- et interdisciplinaires, notamment à l'interface entre chimie, radioécologie et biologie. La Zone Atelier Territoires Uranifères (ZATU<sup>(1)</sup>) est un outil du CNRS créé et piloté par le monde académique visant à faire converger les recherches pluridisciplinaires et multi-échelles sur l'étude d'écosystèmes – ou de socio-écosystèmes – dits « nucléarisés ». Il s'agit de fédérer les recherches menées en laboratoire et sur sites naturels et/ou anthropisés pour établir, notamment, les relations entre la spéciation chimique, les transferts/l'écodynamique, et les effets des faibles doses et faibles concentrations de cocktails de RN (impacts écotoxicologiques, biocénoses terrestres et aquatiques). Pour le monde académique, le rôle de la ZATU est aussi d'être une plateforme où il est possible de créer un lien étroit avec les acteurs du nucléaire (IRSN, ASN, EDF, ANDRA, CEA) et hors nucléaire (BRGM), en vue du paramétrage et de l'amélioration de la robustesse des codes utilisés pour l'évaluation des risques, la gestion des déchets radioactifs, ou encore la remédiation de sites contaminés.

Un programme de recherche a été initié par un consortium de radiochimistes et biologistes français du CNRS, du CEA et de l'IRSN pour étudier un écosystème situé dans un petit bassin versant en territoire uranifère, qui présente une radioactivité renforcée liée à l'héritage d'une ancienne mine d'uranium (site de Rophin, Puy-de-Dôme). L'environnement étudié se situe dans le champ proche d'une ancienne exploitation minière d'uranium (contexte « TENORM ») et d'une zone actuelle de stockage « ICPE » (installation classée pour la protection de l'environnement) comportant des résidus miniers (figure 1).

Le but du projet est d'identifier l'origine, la spéciation et les mécanismes des transferts de radioéléments (uranium, U, thorium, Th) et radionucléides naturels (radium-226, <sup>226</sup>Ra, polonium-210, <sup>210</sup>Po) dans ce petit bassin versant drainé par un cours d'eau, en se focalisant sur un biotope très particulier situé à l'aval, à savoir une zone humide anthropisée.

En effet, la zone humide de Rophin comporte en subsurface un horizon caractérisé par de fortes teneurs en RN (e.g., [U] > 1 000 ppm). Cet horizon a été formé par la sédimentation de particules fines argileuses – probablement riches en RN – transportées en suspension dans les eaux suite à des épisodes de débordement des bassins de décantation associés aux anciennes activités minières (figure 1). Depuis la fermeture de la mine il y a plus de soixante ans, la végétalisation progressive du site et le développement de la zone humide ont induit des modifications de la spéciation et de la labilité des RN de cet horizon. Or une zone humide est une zone d'échange au fonctionnement complexe qui est idéale pour étudier le devenir et les effets de « cocktails » de RN dans les continus sols-eaux-(micro)biosphère. Les RN en subsurface

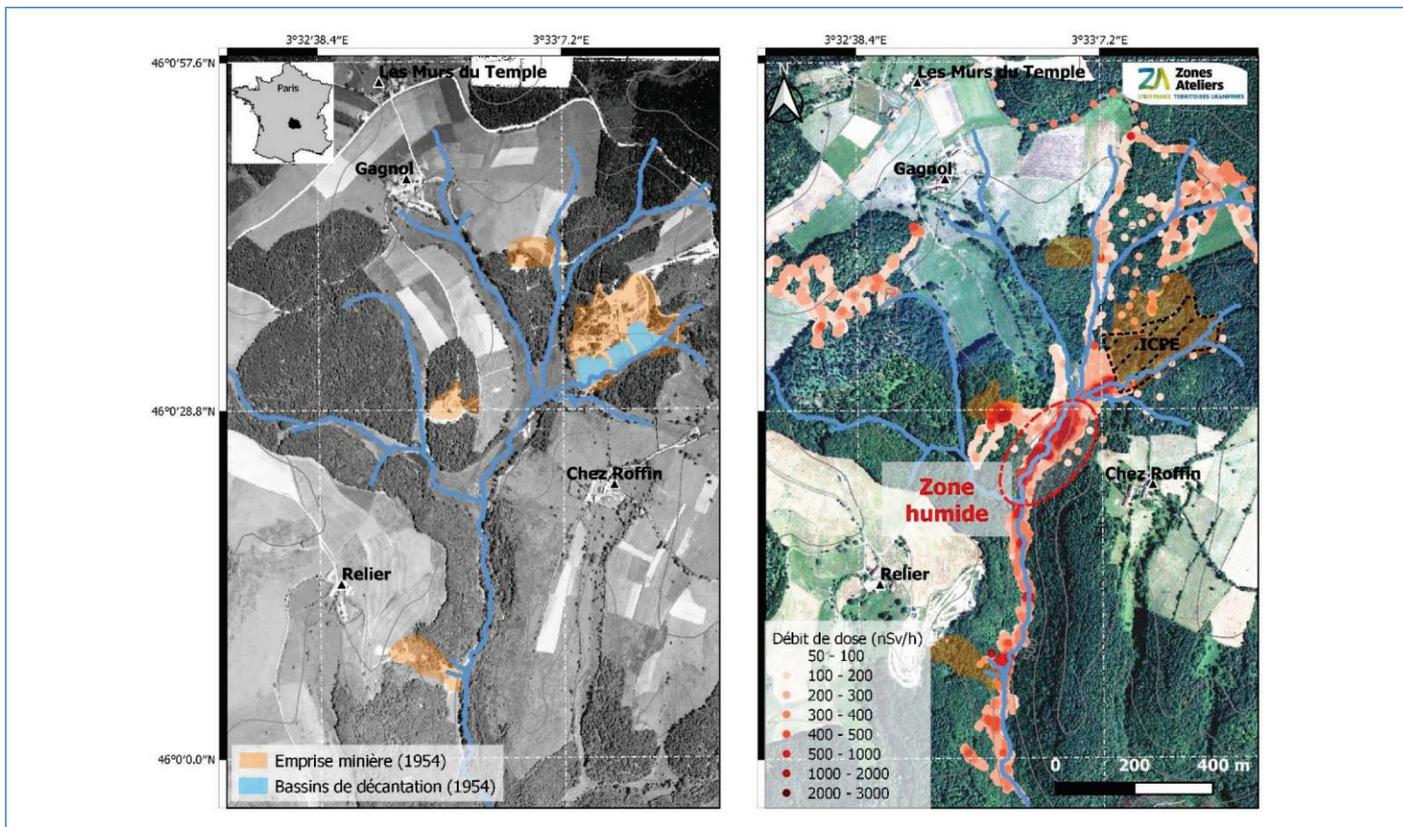


Figure 1 - Photographies aériennes du bassin versant de Rophin en 1954 (à gauche) et 2015 (à droite). Les zones des anciennes activités minières et des mesures radiologiques sont reportées.

sont potentiellement remobilisés et/ou ré-accumulés par un « cycle aquatique » lié aux battements de la nappe, voire transférés aux sols végétalisés d'où ils sont susceptibles d'incorporer un cycle biochimique (figure 2). L'existence des deux systèmes connectés permet d'aborder des verrous majeurs de la spéciation et des transferts des RN en milieux naturels : l'effet d'un front d'altération (lié à la nappe) où les conditions physico-chimiques, dont le redox, varient sur des échelles spatiotemporelles courtes ; et l'effet de milieux complexes, c'est-à-dire les sols végétalisés, où minéraux, matières organiques, micro-biosphère et plantes sont associés intimement et établissent un ensemble d'actions et rétroactions avec les radionucléides.

Le devenir des radionucléides dans les zones humides est une thématique émergente au niveau international. Le nombre croissant des articles publiés ces dernières années met en lumière le rôle clé des matières organiques des zones humides. Par exemple, Stetten *et coll.* [1] ont identifié l'existence d'espèces mononucléaires de U(VI) et U(IV) associées à de la matière organique qui contrôlent la mobilisation et la rétention de U en aval d'un site minier d'uranium ainsi que de phosphates de U(IV) et de U(VI) ; le degré d'oxydation étant tributaire des niveaux de la nappe. D'autres études ont suggéré que les matières organiques de sols végétalisés ou des zones humides jouent un rôle dans l'atténuation de la migration de l'uranium des eaux de nappe, en favorisant des mécanismes multiples de son piégeage sous sa forme oxydée, probablement par adsorption préférentielle à la surface des oxy-hydroxydes de fer ou des argiles de molécules organiques constitutives des matières organiques ayant une forte affinité chimique pour l'uranium [2]. En parallèle, plusieurs études ont souligné le rôle des rhizomes des plantes dans l'atténuation (par phyto-stabilisation) de la migration de U des eaux de nappe, ainsi que le contrôle exercé par les micro-organismes

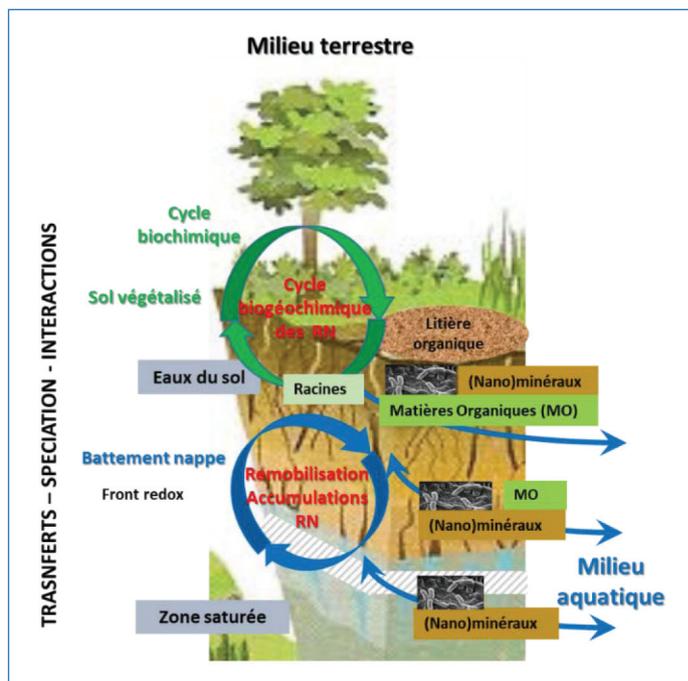


Figure 2 - Schématisation des transferts possibles de radionucléides dans la zone humide de Rophin ; la zone hachurée représente l'horizon argileux de subsurface riche en RN.

sur le comportement des RN. Dans ce dernier cas, une variété de processus directs (e.g., réduction biotique de U) ou indirects (e.g., dissolution de phases porteuses de RN ou voies de dégradation des matières organiques) est mise en jeu [3-5]. Or, si les micro-organismes influencent le comportement des RN, des études récentes de métagénomique et (méta)protéomique ont montré qu'il y a en retour adaptation et survie de certaines populations bactériennes dans les sites contaminés par les RN [6-7]. Ce résumé illustre le fait que des mécanismes

multiples contrôlent le devenir des RN dans les zones humides où composantes biotiques et abiotiques agissent en synergie. L'ambition des recherches menées par le consortium de la ZATU sur le site de Rophin est d'utiliser des expertises et des techniques de pointe en spéciation chimique, radioécologie et (micro)biologie pour réaliser une étude intégrée et multi-échelle de cet écosystème, ce qui constitue une approche unique pour élucider le verrou des effets (synergiques) des interfaces minéral-solution, des matières organiques complexes et des populations de micro-organismes sur la spéciation des RN. Il s'agira aussi d'établir les liens entre la spéciation et les transferts vers le vivant, c'est-à-dire la labilité des RN et leur biodisponibilité, voire leur bioaccumulation. Cet aspect est important pour anticiper l'incorporation des RN aux chaînes trophiques et leurs effets.

### Un exemple concret : l'étude du rôle des matières organiques complexes

#### L'adsorption des acides organiques

Les acides organiques naturels complexes tels que les acides fulviques (AF) ou les acides humiques (AH) des sols et eaux, qui sont issus de la dégradation des plantes et organismes vivants, rajoutent un degré de complexité considérable à la spéciation des radionucléides en solution aqueuse et aux interfaces minéral-solution des milieux naturels. Ces acides organiques, qui possèdent de nombreuses fonctionnalités, oxygénées notamment, ont de fortes affinités pour les métaux et s'adsorbent sur les surfaces minérales [8] dont ils modifient les propriétés. L'adsorption de nombreux éléments traces métalliques à l'interface minéral-solution est influencée par les substances humiques. De nombreuses études expérimentales, dont certaines ont utilisé des techniques spectroscopiques avancées, ont montré que l'adsorption des acides organiques favorise la rétention des métaux en milieu acide sur les minéraux du fait de la formation de complexes de surface ternaires [9-11].

#### Le fractionnement chimique des acides organiques lors de leur adsorption

L'avènement des spectromètres de masse à ultra haute résolution à source d'ionisation par électronebulisation (ESI-MS) a permis de montrer que les acides organiques sont

des assemblages supramoléculaires formés de milliers de molécules organiques liées entre elles par des interactions faibles et présentant une grande variété dans leurs caractéristiques chimiques (composition, aromaticité, acidité, groupes fonctionnels...), et par conséquent dans leur réactivité chimique [12]. Cette technique analytique performante est l'une des seules permettant d'identifier (détermination de la formule chimique brute et éventuellement de la structure de la molécule) de manière fine et univoque les milliers de molécules organiques qui coexistent dans un échantillon naturel, grâce à sa ultra haute résolution, sa grande précision en masse, sa sensibilité, sa capacité à respecter les abondances isotopiques et à fournir des spectres de masse  $MS^n$ . Par ailleurs, des études spectroscopiques ont très tôt suggéré que ces assemblages fractionnent au cours de leur rétention aux interfaces minéral-solution, certaines familles de composés étant préférentiellement retenues à la surface des minéraux [13]. Dans un travail pionnier, Reiller *et coll.* ont suggéré que ce fractionnement s'opère à l'échelle moléculaire [14]. Il est susceptible de contrôler la composition et la réactivité chimique des matières organiques des sols et eaux, et donc le devenir des RN dans les systèmes forestiers et les zones humides. Décrire ce fractionnement des matières organiques et son effet sur la spéciation des RN représente un défi scientifique et technique.

Des études expérimentales utilisant la spectrométrie de masse ESI-MS ont été menées pour décrire à l'échelle moléculaire le fractionnement des acides organiques lors de leur rétention aux interfaces minéral-solution de systèmes modèles, et cerner les effets des paramètres moléculaires des acides organiques, des propriétés de surface des minéraux, et des conditions physico-chimiques [15-16]. Le fractionnement à l'échelle moléculaire de AF et AH extraits d'eaux de rivière, de tourbières ou de sols forestiers, lors de leur sorption sur oxydes d'aluminium (alumine,  $Al_2O_3$ ) ou oxydes de fer (hématite,  $Fe_2O_3$ ), a été étudié. Les spectres de masse des solutions natives de AF/AH, enregistrés en mode d'ionisation négatif, montrent l'existence de milliers de molécules organiques constitutives dont 70 à 80 % peuvent être identifiées par leur formule chimique brute déterminée à partir de leur masse exacte (figure 3a). La comparaison des spectres ESI(-)MS des solutions natives de AF et de surnageants collectés à la fin d'expériences de sorption des AF sur l'alumine

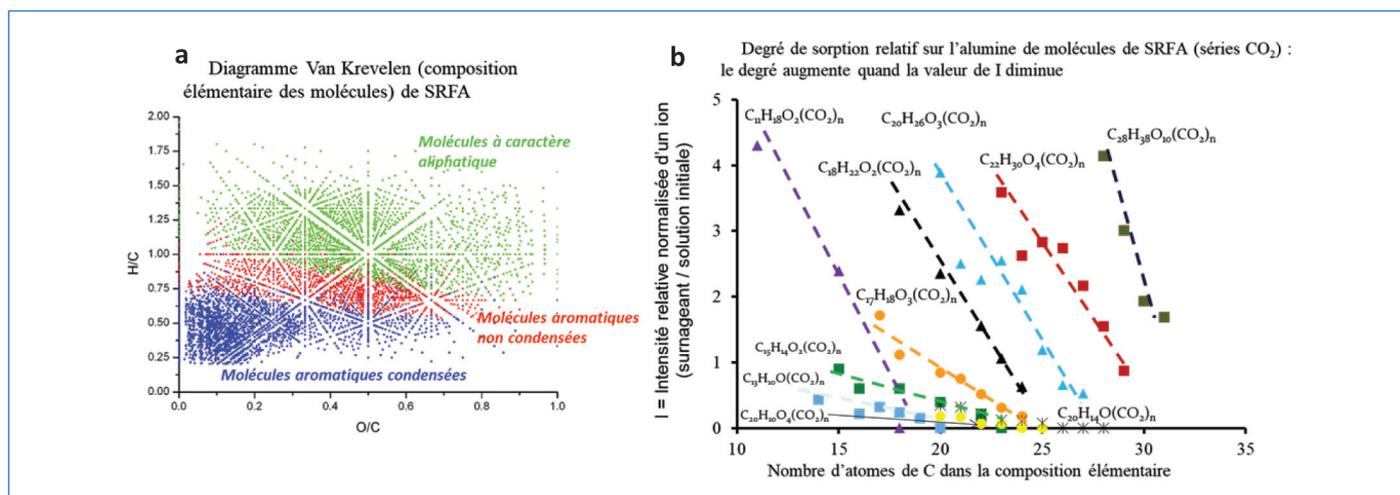


Figure 3 - Données moléculaires de la sorption d'un acide fulvique AF (« Suwannee River fulvic acid ») sur l'alumine : (a) composition élémentaire (ratio atomique H/C vs. O/C) des molécules de AF ; (b) degrés de sorption relatifs de molécules de séries  $-CO_2$  (issues d'analyses ESI(-)MS d'une solution native de SRFA et du surnageant après contact avec l'alumine ; chaque point dans (a) est une molécule de AF). Adapté de [15] avec permission, © 2014 American Chemical Society.

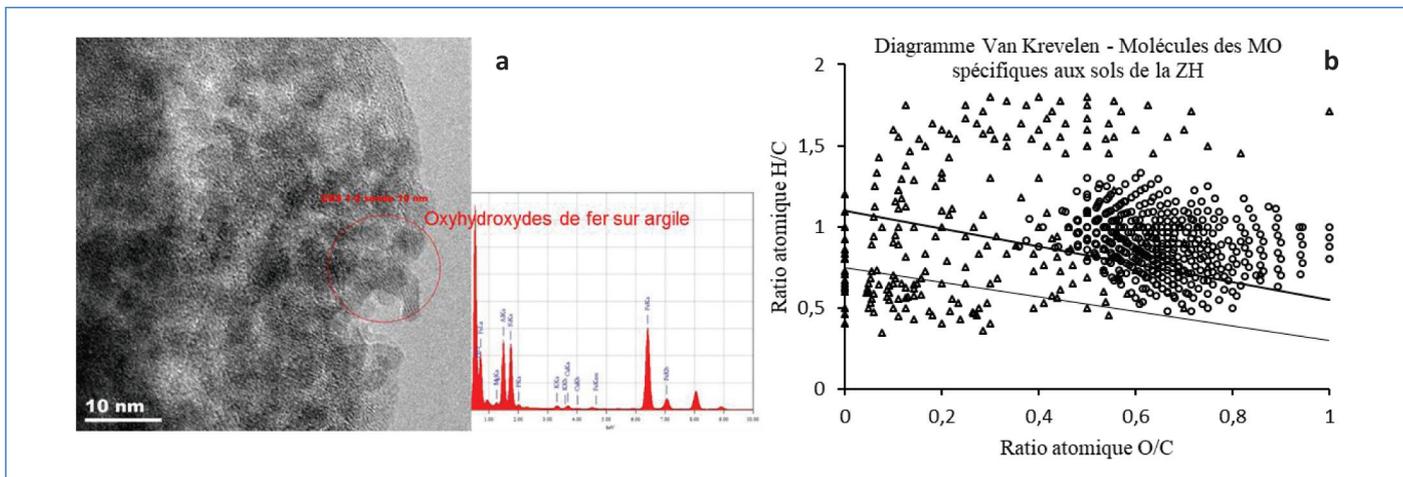


Figure 4 - Spécificités des sols de la zone humide à Rophin (par rapport aux sols du site hors zone humide) : présence (a) d'oxy-hydroxydes de fer de taille nanométrique sur des argiles (observations au microscope électronique à transmission et microanalyse X par spectrométrie à énergie dispersive), et (b) de molécules de la matière organique de types aliphatiques et aromatiques non condensés, très oxygénées ( $O/C > 0,5$ ), et d'aromatiques condensés (analyses ESI(-)MS ; triangle :  $m/z$  120-400 ; ronds : 400-800).

et l'hématite a montré que les molécules organiques constitutives des acides organiques sont adsorbées à des degrés très divers (fractionnement chimique).

Il y a une corrélation inverse entre le degré relatif de sorption d'une molécule dans une série  $CH_2$  (série de molécules dont la formule chimique diffère uniquement par le nombre de  $CH_2$ ) et son nombre de groupes  $CH_2$ , et une corrélation positive entre le degré relatif de sorption d'une molécule dans une série  $CO_2$  et son nombre de groupes  $CO_2$  (figure 3b). Ces corrélations remarquables démontrent que l'acidité d'une molécule est un paramètre clé qui gouverne le fractionnement à l'échelle moléculaire d'un AF lors de sa sorption sur un oxyde d'aluminium ou de fer. Les composés aromatiques condensés sont sorbés par liaison hydrophobe sur la première couche des molécules AF/AH sorbées à la surface. L'effet du type de surface minérale (argile vs. oxyde) sur les mécanismes du fractionnement a été clarifié [17]. Le rôle primordial de ce fractionnement sur les affinités relatives d'éléments traces métalliques pour les surfaces minérales, et sur leur spéciation et mobilité potentielle dans des systèmes forestiers, a été mis en évidence [17].

### Le rôle des acides organiques sur le devenir des RN de la zone humide de Rophin

À partir des données obtenues par les études de systèmes modèles, on s'attend à ce que la sorption des acides organiques dans des sols riches en oxy-hydroxydes métalliques conduise à l'enrichissement, à la surface de ces minéraux, des molécules aromatiques acides possédant des fonctionnalités oxygénées – et ayant une forte affinité pour les métaux qui sont des acides forts de Lewis –, alors que la majorité des composés aliphatiques, exceptés les plus oxygénés et acides, reste en solution. Les études d'échantillons de sol prélevés sur le site de Rophin révèlent une particularité minéralogique propre aux horizons de sols situés à l'aval du bassin versant qui sont riches en uranium, à savoir la présence d'oxydes de fer et d'argiles ferriques (des smectites), incluant des populations de tailles nanométriques (figure 4a). La comparaison des données moléculaires des matières organiques extraites des sols et des eaux met en évidence la présence additionnelle et spécifique de molécules aliphatiques (et aromatiques non condensés) très oxygénées dans ces horizons riches en oxydes de fer (figure 4b). Ces résultats

sont cohérents avec ceux issus de l'étude en laboratoire des systèmes modèles et suggèrent que les oxydes de fer et/ou les argiles ferriques, et les molécules organiques acides ayant de multiples groupes carboxyle, jouent en synergie dans la rétention préférentielle de U dans les horizons de la zone humide. Les particules d'oxydes de fer, entourées d'une gangue organique, se retrouvent également en suspension dans les eaux de la zone humide, ce qui souligne toute l'importance des phases colloïdales minéralo-organiques comme vecteurs potentiels des échanges sol-eau des radionucléides.

### Perspectives et défis pour le futur

Ce tour d'horizon des enjeux, des questions et des verrous associés à l'étude du comportement des radionucléides dans l'environnement, et les projets décrits, sont loin d'être exhaustifs et n'illustrent que partiellement la richesse des recherches menées. Il est clair que des investigations à l'échelle moléculaire, nécessitant des techniques de spéciation chimique ou de (micro)biologie de plus en plus sophistiquées, sont indispensables pour décrire les mécanismes chimiques et biochimiques mis en jeu dans les interactions des RN avec leur environnement. Mais un aspect enthousiasmant des recherches actuelles et futures est l'approche multi-échelle, indispensable pour appréhender la complexité des systèmes naturels et augmenter le réalisme des modèles prédictifs.

Une autre perspective passionnante est l'interdisciplinarité des recherches développées en lien avec le devenir et les effets des RN dans les continus des écosystèmes, avec notamment la nécessité de coupler les études entre compartiments abiotique (le biotope) et biotique (la biosphère). Ce couplage passe par l'étude de sujets communs, comme le permettent par exemple les sites de la ZATU qui visent à faciliter la structuration des recherches en France autour de ces perspectives et défis pour le futur. Cette structuration est également visible à l'échelle européenne ; en témoignent des programmes comme « l'European Joint Project EURAD », qui oriente les recherches menées sur la problématique de la sûreté des sites de stockage des déchets radioactifs vers l'étude de systèmes de plus en plus « réels », ou la plateforme Alliance du projet européen « CONCERT », qui structure les recherches inter- et pluridisciplinaires en radioécologie.

Les auteurs remercient pour leur soutien la plateforme de recherches de la Zone Atelier Territoires Uranifères (CNRS-INEE), les programmes structurants NEEDS (Nucléaire: Energie, Environnement, Déchets, Société, CNRS-IN2P3/CEA/ANDRA/EDF/IRSN/Framatome/Orano/BRGM) et EC2CO (Initiative structurante Ecosphère Continentale et Côtière, CNRS-INSU), le MasterProjet RNUe (RadioNucléides dans l'Environnement, CNRS-IN2P3) et les programmes européens EJP (European Joint Program) EURAD (on Radioactive Waste Management, coordination: ANDRA) et CONCERT (for the Integration of Radiation Protection Research).

(1) <https://zatu.org>

- [1] L. Stetten *et al.*, Redox fluctuations and organic complexation govern uranium redistribution from U(IV)-phosphate minerals in a mining-polluted wetland soil, Brittany, France, *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52, p. 13099-109.
- [2] D.I. Kaplan *et al.*, Iron mineralogy and uranium-binding environment in the rhizosphere of a wetland soil, *Sci. Total Environ.*, **2016**, 569-570, p. 53-64.
- [3] M. Simonoff, C. Sergeant, S. Poulain, M.S. Pravikoff, Microorganisms and migration of radionuclides in environment, *C. R. Chim.*, **2007**, 10, p. 1092-107.
- [4] M.L. Merroun, S.S. Selenska-Pobell, Bacterial interactions with uranium: an environmental perspective, *J. Contam. Hydrol.*, **2008**, 102, p. 285-95.
- [5] D.H. Dang, W. Wang, P. Pelletier, A.J. Poulain, R.D. Evans, Uranium dispersion from U tailings and mechanisms leading to U accumulation in sediments: insights from biogeochemical and isotopic approaches, *Sci. Total Environ.*, **2018**, 610-611, p. 880-91.
- [6] N. Theodorakopoulos *et al.*, Soil prokaryotic communities in Chernobyl waste disposal trench T22 are modulated by organic matter and radionuclide contamination, *FEMS Microbiol Ecol.*, **2017**, 93, fix09.
- [7] N. Kolhe, S. Zinjarde, C. Acharya, Responses exhibited by various microbial groups relevant to uranium exposure, *Biotechnol. Adv.*, **2018**, 36, p. 1828-46.
- [8] J.D. Filius, J.C. Meeussen, D.G. Lumsdon, T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, Modeling the binding of fulvic acid by goethite: the speciation of adsorbed FA molecules, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2003**, 67, p. 1463-74.
- [9] G. Montavon, T. Rabung, H. Geckeis, B. Grambow, Interaction of Eu(III)/Cm(III) with alumina-bound poly (acrylic acid): sorption, desorption, and spectroscopic studies, *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38, p. 4312-18.

- [10] S. Yang *et al.*, Investigation of Eu(III) immobilization on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces by combining batch technique and EXAFS analyses: role of contact time and humic acid, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2013**, 121, p. 84-104.
- [11] K. Maher, J.R. Bargar, G.E. Brown Jr., Environmental speciation of actinides, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, p. 3510-32.
- [12] A. Piccolo, The supramolecular structure of humic substances, *Soil Sci.*, **2001**, 166, p. 810-32.
- [13] F. Claret, T. Schäfer, J. Brevet, P.E. Reiller, Fractionation of Suwannee river fulvic acid and aldrich humic acid on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: spectroscopic evidence, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42, p. 8809-15.
- [14] P. Reiller, B. Amekraz, C. Moulin, Sorption of Aldrich humic acid onto hematite: insights into fractionation phenomena by electrospray ionization with quadrupole time-of-flight mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40, p. 2235-41.
- [15] C. Galindo, M. Del Nero, Molecular level description of the sorptive fractionation of a fulvic acid on aluminum oxide using electrospray ionization Fourier transform mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, 48, p. 7401-08.
- [16] G. Fleury, M. Del Nero, R. Barillon, Effect of mineral surface properties (alumina, kaolinite) on the sorptive fractionation mechanisms of soil fulvic acids: molecular-scale ESI-MS studies, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2017**, 196, p. 1-17.
- [17] G. Fleury, M. Del Nero, R. Barillon, Molecular fractionation of a soil fulvic acid (FA) and competitive sorption of trace metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in hematite-solution systems: effect of the FA-to-mineral ratio, *RSC Adv.*, **2017**, 7, p. 43090-103.

**Mirella DEL NERO\***,

Chargée de recherche (thématique radiochimie), Département de Recherches subatomiques, Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien IPHC, UMR 7178, CNRS-IN2P3/Université de Strasbourg.

**Gilles MONTAVON**,

Directeur de recherches, Groupe Radiochimie, Laboratoire de Physique Subatomique et des Technologies Associées SUBATECH, UMR 6457, CNRS-IN2P3/Université de Nantes/IMT Atlantique.

\*[mireille.delnero@iphc.cnrs.fr](mailto:mireille.delnero@iphc.cnrs.fr)

# CHIMIE ET...

Déjà 23 titres dans cette collection...

Des livres à mettre en toutes les mains !

Commandez en ligne sur [laboutique.edpsciences.fr](http://laboutique.edpsciences.fr)