

## Une bactérie pour décontaminer des eaux polluées par des radioisotopes ?

### Méthodes actuelles et limites

Le calcium (Ca), le strontium (Sr), le baryum (Ba) et le radium (Ra) sont quatre éléments chimiques regroupés au sein de la famille des alcalino-terreux. Ayant des propriétés chimiques analogues, ils se comportent généralement de façon similaire dans l'environnement et en particulier dans les systèmes biologiques. Ca est un élément abondant à la surface de la Terre et parfois essentiel pour les organismes vivants, par exemple pour la formation de notre squelette. Au contraire, les isotopes 90 du Sr et 226 du Ra sont radioactifs et toxiques. Ils peuvent être toxiques même à de faibles concentrations dans l'environnement, car ils s'accumulent le long de la chaîne trophique et sont retenus efficacement par les os. Ils ont une durée de demi-vie de 29 ans pour le  $^{90}\text{Sr}$  et de 1 600 ans pour le  $^{226}\text{Ra}$ . Aussi faut-il respectivement ~ 300 et 16 000 ans pour se débarrasser par décroissance de 99,9 % de leur radioactivité. Le  $^{90}\text{Sr}$  est un émetteur  $\beta^-$  produit par la fission de l'uranium et du plutonium. Les essais nucléaires aériens, les accidents de centrales (Tchernobyl, Fukushima) et les fuites accidentelles de sites de stockage (Hanford) ont été des sources majeures de  $^{90}\text{Sr}$ . Le  $^{226}\text{Ra}$  est un émetteur  $\alpha$  et  $\gamma$ , naturellement présent dans l'environnement et le plus abondant des isotopes du Ra, tous radioactifs. Les sources de pollution sont associées à l'exploitation de certaines mines d'uranium, de phosphore ou l'extraction conventionnelle et non conventionnelle d'hydrocarbures et de gaz. Des législations internationales visent à limiter leur libération dans l'environnement, notamment marin (e.g., convention OSPAR). Afin de maintenir des expositions de l'environnement « as low as reasonably achievable » (ALARA), il est requis pour les opérateurs d'utiliser les meilleures techniques disponibles (BAT) pour traiter les eaux utilisées.

Il existe différentes approches visant à extraire ces isotopes radioactifs depuis des solutions contaminées pour pouvoir ensuite les immobiliser à l'écart, sous forme solide, le temps qu'ils décroissent radioactivement pendant plusieurs centaines (pour le  $^{90}\text{Sr}$ ) à plusieurs milliers d'années (pour le  $^{226}\text{Ra}$ ). Plusieurs stratégies physico-chimiques ont été développées pour le  $^{90}\text{Sr}$ , dont l'extraction par solvant (par ex. certains éthers couronnes [1]), ou la

précipitation (par ex. le processus ACTIFLO®-RAD de Veolia précipitant le Sr sous forme de sulfate pour nettoyer les eaux de Fukushima [2]). Ces approches physico-chimiques offrent des solutions efficaces pour décontaminer des eaux dans différents contextes mais ont des limites. Ca est généralement très abondant, même dans les environnements pollués. Ainsi la précipitation qui implique aussi le calcium génère de gros volumes de déchets radioactifs. De plus, les résines échangeuses d'ions sont peu sélectives. Du fait de la similarité de comportement chimique entre Sr, Ca et Mg, les deux derniers étant par ailleurs très abondants dans les eaux naturelles, ils rentrent en compétition et saturer les résines rapidement. La régénération des résines étant faible, ceci en augmente le coût.

### Une nouvelle espèce bactérienne piégeant les alcalino-terreux

La sérendipité nous a récemment conduits sur une piste qui deviendra peut-être une nouvelle méthode de remédiation dans le futur. C'est en étudiant des roches carbonatées en formation dans les lacs de cratères de volcans au Mexique que nous avons découvert une nouvelle espèce bactérienne photosynthétique précipitant des granules carbonatés amorphes intracellulaires (figure 1). Cette bactérie appartient à l'embranchement des cyanobactéries et nous l'avons nommée *Gloeomargarita lithophora* [3]. Nous avons par la suite retrouvé cette espèce bactérienne, ou en tout cas des cousines très proches, dans de nombreux environnements à travers le monde [4]. Ces bactéries sont non pathogènes, simples et rapides à cultiver, n'ayant principalement besoin que de lumière, d'eau, de gaz carbonique et de quelques éléments minéraux. En la cultivant au laboratoire dans un milieu de culture classiquement utilisé pour les cyanobactéries, nous avons montré que les cellules piègent de grandes quantités de calcium et forment intracellulairement une phase amorphe de carbonate de calcium, même dans des solutions sous-saturées par rapport à cette phase minérale. C'est vraisemblablement une dépense d'énergie par la cellule, possiblement en lien avec une accumulation intracellulaire active de calcium, qui permet

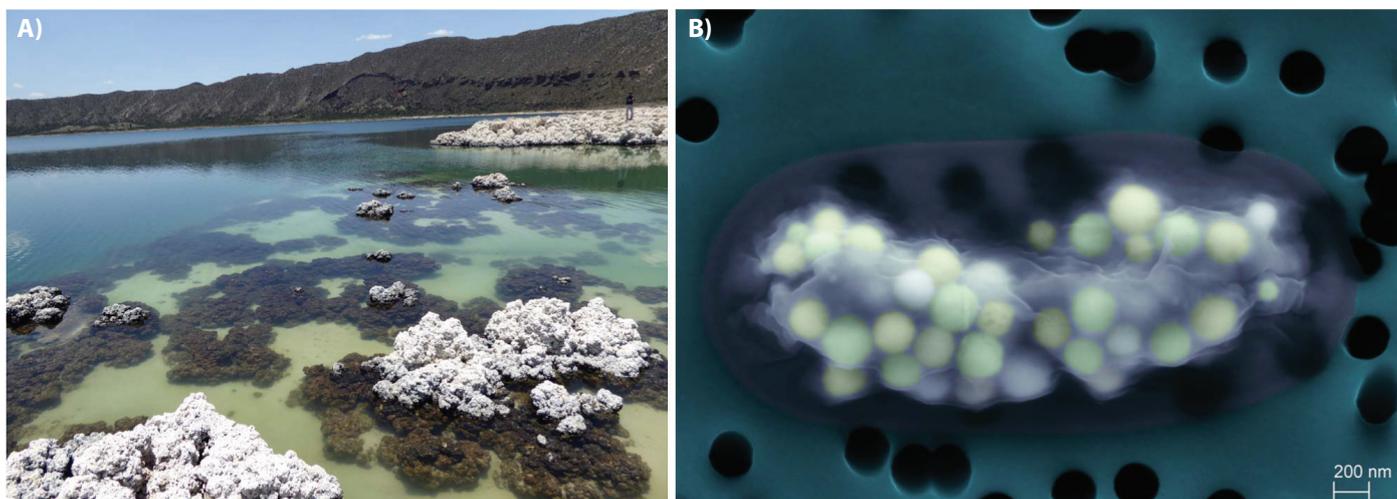


Figure 1 - A) Vue depuis la rive du lac d'Alchichica au Mexique dans lequel se forment des roches carbonatées sous l'action de microorganismes parmi lesquels nous avons isolé la cyanobactérie *Gloeomargarita lithophora*. B) Image colorisée de microscopie électronique à balayage montrant une cellule de *Gloeomargarita lithophora* contenant une multitude de granules de carbonate amorphe de calcium (sphères jaunâtres et rosées). La cellule a été déposée sur un filtre avec des pores de 0,2  $\mu\text{m}$  (disques sombres).

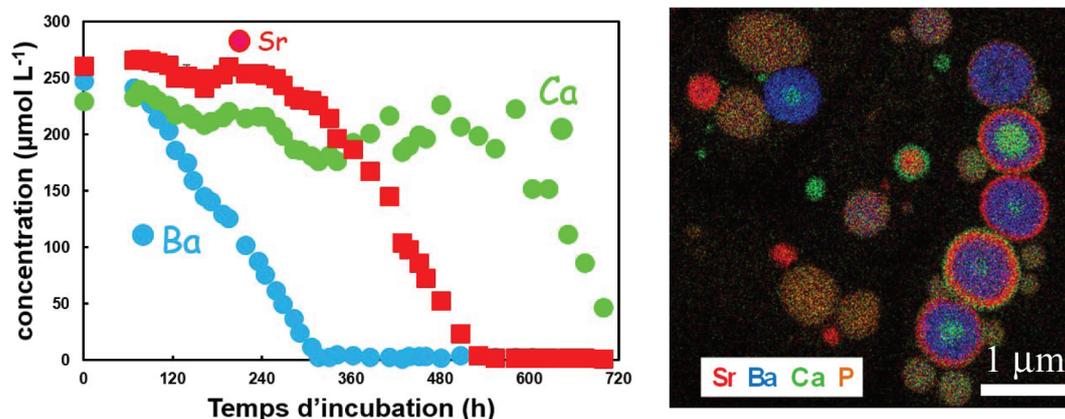


Figure 2 - À gauche : graphique représentant l'évolution temporelle des concentrations de Ba (bleu), Sr (rouge) et Ca (vert) dissous dans un milieu de culture synthétique de *Gloeomargarita lithophora*. On constate l'incorporation préférentielle par les cellules de Ba puis de Sr et enfin de Ca au cours du temps, conduisant à l'épuisement des stocks de ces éléments en solution. À droite, superposition des cartographies élémentaires de Sr (rouge), Ba (bleu), Ca (vert) et P (orange) au sein d'une cellule prélevée à environ 650 heures, obtenues par microscopie électronique en transmission. La cellule a été dans un premier temps incubée dans un milieu ne contenant que du Ca, expliquant la présence de granules avec un noyau riche en Ca. Puis on voit un anneau de Ba, un anneau de Sr et parfois un liseré de Ca.

de créer des conditions intracellulaires thermodynamiquement favorables à la précipitation minérale [5].

Lorsqu'on ajoute au milieu de culture du Sr et du Ba, les cellules incorporent les alcalino-terreux séquentiellement avec une préférence très nette selon un ordre décroissant du numéro atomique [6]. Ainsi lorsque des cellules sont cultivées dans un milieu comportant ces éléments à des concentrations comparables, on observe que le Ba est d'abord piégé par les cellules jusqu'à son épuisement de la solution, puis c'est au tour du Sr et enfin du Ca. En « miroir », on observe en microscopie électronique, dans les cellules, la formation séquentielle d'anneaux sur les granules intracellulaires de carbonates, avec un premier anneau de carbonate de Ba, puis un anneau de carbonate de Sr, et enfin de carbonate de Ca (figure 2). Ceci est très surprenant puisque les carbonates de Ca, de Sr ou de Ba ont des solubilités relativement proches. Ainsi, l'on observe généralement que la précipitation de carbonates dans une solution conserve les rapports élémentaires des alcalino-terreux à peu près égaux entre la solution et le solide formé [7]. Par conséquent, il faut imaginer que chez ces bactéries, des processus de transport particuliers des alcalino-terreux discriminent ces différents éléments. Les acteurs moléculaires impliqués restent cependant inconnus à ce jour.

### Un processus efficace pour les radioisotopes ?

Il restait donc à tester la réponse des cellules à des isotopes radioactifs, d'autant plus toxiques pour les cellules qu'ils sont concentrés intracellulairement. Nous avons donc incubé ces bactéries dans leur milieu de culture riche en Ca, auquel nous avons ajouté soit l'isotope  $^{226}\text{Ra}$ , soit l'isotope  $^{90}\text{Sr}$  [8]. Nous avons testé différentes concentrations, jusqu'à un million de fois plus faibles que celle du Ca, ce qui malgré tout représentait des activités (radioactives) relativement élevées par rapport à ce qui est généralement admis comme seuil de toxicité. En mesurant les doses de rayonnements  $\gamma$  et  $\beta$  émises respectivement par le  $^{226}\text{Ra}$  et le  $^{90}\text{Sr}$  dans la fraction soluble et dans la fraction cellulaire des cultures, nous avons ainsi montré que plus de 99 % des radionucléides étaient piégés par les cellules de cette espèce en moins d'une heure, et ce malgré le large excès de Ca.

En revanche, des cellules mortes ou bien les cellules d'une autre espèce cyanobactérienne ne formant pas de carbonates amorphes intracellulaires ne montraient pas ce piégeage efficace des radioisotopes.

Au final, on constate que le piégeage sélectif reste fonctionnel avec des isotopes radioactifs et qu'il est spécifique à certaines espèces de cyanobactéries. Plusieurs pistes de travail s'ouvrent pour l'avenir : d'une part mesurer précisément l'efficacité d'un tel procédé à l'échelle adéquate en le comparant aux procédés de dépollution existants afin de déterminer s'il pourrait s'agir d'une nouvelle BAT, attractive économiquement pour la dépollution du  $^{90}\text{Sr}$  ou du  $^{226}\text{Ra}$  – ceci reste à établir – ; d'autre part caractériser les mécanismes moléculaires responsables du piégeage sélectif des alcalino-terreux les plus lourds. Ceci permettrait dans un futur plus lointain d'envisager des approches biomimétiques plus puissantes encore pour la remédiation des isotopes radioactifs.

[1] C. Xu, J. Wang, J. Chen J., Solvent extraction of strontium and cesium: a review of recent progress, *Solvent extraction and ion exchange*, **2012**, 30, p. 623-650.

[2] T. Prevost, M. Blasé, H. Paillard, H. Mizuno, Areva's Actiflo™-Rad water treatment system for the Fukushima nuclear power plant, *Atw. Int. Zeitschrift für Kernenergie*, **2012**, 57, p. 308-313.

[3] E. Couradeau *et al.*, An early-branching microbialite cyanobacterium forms intracellular carbonates, *Science*, **2012**, 336, p. 459-462.

[4] M. Ragon *et al.*, 16 S rDNA-based analysis reveals cosmopolitan occurrence but limited diversity of two cyanobacterial lineages with contrasted patterns of intracellular carbonate mineralization, *Front. Microbiol.*, **2014**, <https://doi.org/10.3389/fmicb.2014.00331>

[5] N. Cam *et al.*, Cyanobacterial formation of intracellular Ca-carbonates in undersaturated solutions, *Geobiology*, **2018**, 16, p. 49-61.

[6] N. Cam *et al.*, Selective uptake of alkaline earth metals by cyanobacteria forming intracellular carbonates, *Env. Sci. Technol.*, **2016**, 50, p. 11654-662.

[7] N. Cam *et al.*, In vitro synthesis of amorphous Mg-, Ca-, Sr- and Ba-carbonates: what do we learn about intracellular calcification by cyanobacteria?, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2015**, 161, p. 36-49.

[8] N. Mehta *et al.*, Sequestration of radionuclides radium-226 and strontium-90 by cyanobacteria forming intracellular calcium carbonates, *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53, p. 12639-647.

Cette fiche a été réalisée par **Karim BENZERARA**, directeur de recherche à l'Institut de Minéralogie, Physique des Matériaux et Cosmochimie (IMPMC, CNRS ; [Karim.benzerara@sorbonne-universite.fr](mailto:Karim.benzerara@sorbonne-universite.fr)).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON ([jp foulon@wanadoo.fr](mailto:jp foulon@wanadoo.fr)). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11](http://www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11).