

Thèses remarquées

Étude théorique et expérimentale du comportement biogéochimique de l'américium-241 en conditions rhizosphériques simplifiées. Application dans un sol agricole calcaire. T. Perrier. Thèse de doctorat de l'université Henri Poincaré Nancy-I, spécialité : Géosciences de l'Environnement – Sciences du sol et géomicrobiologie, soutenue le 15 juin 2004, laboratoire d'accueil : IRSN/DEI/SECRE – Laboratoire de radioécologie et d'écotoxicologie, directrice de thèse : C. Leyval, LIMOS, Nancy.

L'américium-241, élément artificiel produit durant le cycle du combustible nucléaire, est l'un des contaminants les plus (radio)toxiques. Il se retrouve dans l'ensemble des compartiments de l'environnement, particulièrement dans les sols. Le comportement biogéochimique de l'américium dans les sols de surface joue un rôle majeur dans la migration potentielle de l'élément mais il est à l'heure actuelle peu connu. Les objectifs principaux de l'étude étaient d'identifier, de quantifier et de modéliser l'effet des principaux facteurs qui gouvernent la mobilité de ^{241}Am dans la rhizosphère de sols agricoles. Les paramètres physico-chimiques du sol et de la solution du sol ainsi que le rôle potentiel des microorganismes sur les processus de sorption/désorption et la spéciation en solution de l'américium ont été en particulier étudiés.

La remobilisation de ^{241}Am a été étudiée en laboratoire à partir d'expériences de lixiviation en conditions contrôlées, sur des colonnes remplies d'un sol naturel calcaire remanié, artificiellement contaminé en ^{241}Am . Les colonnes ont été lessivées dans des conditions hydrodynamiques contrastées (saturées et insaturées en eau) par des solutions de compositions variées mimant de façon simplifiée des conditions rencontrées dans l'horizon de sol rhizosphérique (exsudats modèles : citrate et glucose). La solution éluée au travers de ce milieu poreux a été analysée (pH, conductivité, ions majeurs, Fe_{tot} , acides organiques, ^{241}Am), ainsi que la biomasse bactérienne et le profil de contamination dans la colonne en fin d'expérience.

L'ensemble des résultats montre que la remobilisation de ^{241}Am est contrastée et étroitement liée à la condition étudiée (pH, force ionique, concentration en glucose et/ou citrate). Ainsi, une solution en équilibre avec le sol, ou contenant de faibles concentrations d'exsudats (10^{-4} M), ne remobilise qu'une infime partie de l'américium fixé sur la phase solide. La désorption de ^{241}Am correspond alors à un coefficient de partage solide/liquide (K_d) de l'ordre de 10^5 L kg $^{-1}$. Un apport conséquent de glucose, qui induit pourtant une dissolution importante des carbonates du sol par action indirecte des microorganismes, ne favorise pas significativement la remobilisation de ^{241}Am . C'est la présence de citrate à fortes concentrations ($\geq 10^{-2}$ M), associé ou non avec du glucose, qui permet des remobilisations 300 à 10 000 fois plus importantes, en complexant ^{241}Am libéré en solution après dissolution des phases porteuses. Enfin, du transport colloïdal de ^{241}Am a été systématiquement observé, d'amplitude limitée mais significative, pouvant représenter plus de 90 % de la contamination transportée.

Au final, l'ensemble des résultats acquis démontre qu'il est impossible d'évaluer la mobilité de l'américium dans cette zone du sol sans prendre en compte la complexité et l'interconnexion des processus en jeu : la spéciation solide de l'élément (principalement associé aux carbonates et aux oxydes de fer), sa spéciation en solution directement dépendante de l'activité des microorganismes (complexation avec les ions citrate, pH, etc.), et également la dynamique du transfert des solutés. La contribution relative de chacun de ces processus interdépendants reste cependant difficile à évaluer avec les outils macroscopiques mis en œuvre. Les pistes envisagées pour modéliser ce système sont discutées sur la base des différents jeux de données expérimentaux obtenus (profils de rétention, variations physico-chimiques, K_d) et à l'aide d'une base de données thermodynamiques cohérente et complétée pour l'étude.

Approches microscopiques et développement d'une méthode de microcartographie pour la localisation du neptunium-237, à l'échelle cellulaire. Mise en évidence de processus apoptotiques in vivo. David Pusset. Thèse de doctorat de l'université de Franche Comté, soutenue le 29 juin 2004, laboratoire d'accueil : Laboratoire de microanalyses nucléaires Alain Chambaudet, responsable scientifique : H. Boulhadour.

À l'heure actuelle, la distribution tissulaire et les biocinétiques d'élimination du neptunium-237 sont relativement bien connues. Par contre, les données concernant sa distribution intracellulaire sont peu nombreuses et disparates, et ne permettent pas d'expliquer la difficulté présentée quant à la décorporation de ce radionucléide. Cette étude vise à déterminer les cibles cellulaires de concentration de ce radioélément artificiel de très longue période, tout en s'attachant à définir son influence sur le vivant.

Dans un premier temps, deux approches ont été envisagées afin de localiser le neptunium au niveau cellulaire. La première de ces approches est une étude histologique reposant sur la mise en œuvre de techniques de microscopie électronique et ionique. Ces études ont ainsi permis de confirmer une concentration intranucléaire dans le foie et le rein

Ensuite, une méthode basée sur la micro cartographie des fragments de fission, issus de l'irradiation neutronique de coupes organiques contenant du neptunium, a été développée. Ce procédé consiste à induire la fission d'atomes de neptunium présents dans une coupe organique et d'enregistrer la position de ces fissions à l'aide d'un détecteur solide de traces nucléaires, couplé à un système de repérage micrométrique. Ce travail consiste en la faisabilité du développement d'une telle technique et dans sa validation quant à la détection du neptunium-237.

Enfin, les effets toxiques du neptunium-237 ont été démontrés en observant une densité importante de lésions apoptotiques au sein des tissus de foie, de reins et de moelle osseuse. Une corrélation de la concentration de neptunium et de l'apparition de ces lésions a été effectuée et le problème de la nature de la toxicité du neptunium a été soulevé.

Uranium (VI) speciation: modelling, uncertainty and relevance to bioavailability models

– **Application to uranium uptake by the gills of a freshwater bivalve.** F. Denison.

Thèse de doctorat de l'université d'Aix-Marseille-1, école doctorale « Sciences de l'environnement », soutenue le 22 juillet 2004, laboratoire d'accueil : IRSN/DEI/SECRE – Laboratoire de radioécologie et d'écotoxicologie, responsable scientifique : Jacqueline Garnier.

Les effets de différentes compositions de solution sur les interactions entre l'uranium (VI) et des branchies disséquées du bivalve d'eau douce *Corbicula fluminea* ont été étudiés dans des milieux de solution bien définis. Une réduction significative de l'accumulation de l'uranium a été observée en augmentant les concentrations de citrate et carbonates, ligands complexants de l'uranium. Des cinétiques de saturation en fonction de la concentration d'uranium ont été observées à pH 5,0, ce qui indique que l'accumulation d'uranium est un processus facilité, impliquant probablement un ou plusieurs systèmes de transport transmembranaire. Une modification relativement réduite de l'accumulation d'uranium a été constatée en fonction du pH (facteur de 2 environ), en dépit de modifications extrêmement importantes apportées à la spéciation en solution de l'uranium sur la plage de pH étudiée (5,0–7,5).

Une revue exhaustive des données thermodynamiques relatives au domaine de composition de solution utilisé pour cette étude a été réalisée. Les estimations des incertitudes pour les constantes de formation des espèces aqueuses d'uranium (VI) ont été intégrées dans une base de données thermodynamiques. Un programme informatique a été élaboré afin de prévoir la distribution à l'équilibre de l'uranium (VI) dans les systèmes aqueux simples, à l'aide des valeurs moyennes des paramètres thermodynamiques. Le programme a été étendu afin de réaliser les analyses d'incertitude avec les méthodes de Monte Carlo et quasi Monte Carlo, en intégrant les estimations des incertitudes de la base de données thermodynamiques, afin de prévoir de manière quantitative les incertitudes inhérentes à la prévision de la spéciation en solution de l'uranium.

L'utilisation de la modélisation de l'équilibre thermodynamique en tant qu'outil d'interprétation de la biodisponibilité de l'uranium (VI) a été étudiée. Le comportement d'accumulation d'uranium (VI) observé a été interprété en fonction des modifications prédites de la spéciation en solution de l'uranium. Différentes approches d'état stationnaire ou de pré-équilibre pour la modélisation de l'accumulation d'uranium ont été testées. D'autres approches de modélisation ont également été testées, en prenant en considération les modifications potentielles de l'activité du système de transport membranaire ou des caractéristiques de sorption pour des compositions de solution variables. Enfin, l'effet de l'incertitude sur l'utilisation de la modélisation de l'équilibre thermodynamique pour interpréter la biodisponibilité de l'uranium (VI), a été évalué.

Étude du comportement du plutonium au cours de la diagenèse précoce des sédiments marins : applications à deux environnements marins marqués par les rejets issus d'usines de retraitement de combustibles usés. A. Gouzy. Thèse de doctorat de l'université de Caen/Basse-Normandie, soutenue le 17 décembre 2004, sous la direction de J.-C. Brun-Cottan, Chargé de recherche CNRS, réalisée au Laboratoire de radioécologie de Cherbourg-Octeville (LRC) de l'IRSN, sous la responsabilité de D. Boust.

Le plutonium émis en Manche et en mer d'Irlande par les usines de retraitement de combustibles usés s'associe majoritairement avec les sédiments. Cependant, cette association est connue pour être partiellement réversible. Ce travail couple une étude de terrain, menée sur Cumbrian mud patch et dans l'estuaire de l'Esk (mer d'Irlande orientale), et des expérimentations réalisées sur des sédiments grossiers et carbonatés provenant de Manche centrale.

Grâce à l'usage d'un protocole inédit et adapté à l'extraction séquentielle du plutonium depuis des sédiments naturels anoxiques, cette thèse apporte de nouvelles données sur la partition solide du plutonium. De plus, les mesures à très haute résolution du plutonium dans les eaux interstitielles des sédiments naturels, permettent également de présenter la partition solide-liquide de ce radioélément. Le rôle prédominant des sulfures réactifs (AVS ou acid-volatile-sulphides) a ainsi été mis en évidence comme phase puits temporaire dans les sédiments anoxiques : par oxydation, ils libèrent du plutonium dissous dans les eaux interstitielles. Ces eaux peuvent être entraînées par bioirrigation vers la surface. Dans la problématique de remobilisation du plutonium depuis les sédiments, il convient donc de prendre en compte l'ensemble des phénomènes qui sont susceptibles d'entraîner l'oxydation des AVS (bioturbation, chalutage, remise en suspension dynamique des sédiments, ...).

Il a aussi été montré que, pour tous les sédiments étudiés, une quantité variable de plutonium est insérée dans la matrice carbonatée et/ou adsorbée sur les carbonates sous la forme de complexes de surface. En opposition avec d'autres études également effectuées pour les sédiments de mer d'Irlande, il apparaît que plus de 60 % des quantités totales de plutonium associées aux sédiments sont désorbables des sédiments par mise en contact avec une solution oxygénée à pH5 (plutonium des AVS et associé ou adsorbé sur les carbonates). Cette nouvelle estimation est plus à même de rendre compte de la remobilisation reconnue du plutonium depuis les sédiments.

Des schémas conceptuels du comportement du plutonium dans les sédiments marins sont proposés ; ils montrent la forte remobilisation potentielle du plutonium depuis les sédiments vers l'eau libre. Les processus envisagés ouvrent donc la voie à la prise en compte des processus diagénétiques dans la modélisation du comportement du plutonium en milieu marin. Cette démarche doit conduire à une prévision réaliste et argumentée des modalités de relargage du plutonium à partir des sédiments déposés.