



RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE

Liberté
Égalité
Fraternité

IRSN
INSTITUT DE RADIOPROTECTION
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

Molybdène 99

et environnement

FICHE
RADIONUCLÉIDE

Cette fiche résume le comportement de l'élément chimique dans les principaux compartiments des écosystèmes terrestres et aquatiques, sous les deux hypothèses suivantes.

- La discrimination isotopique est négligeable, ce qui est vérifié pour la plupart des éléments traités.
- Lorsque l'élément possède des isotopes stables, l'analogie de comportement entre ses isotopes stables et radioactifs est admise implicitement, sachant toutefois que pour les éléments existant à l'état naturel, la forme chimique et le milieu d'émission des rejets anthropiques sont susceptibles d'impliquer des voies et processus de transfert autres que ceux identifiés pour l'élément stable naturel.

Le ou les isotopes radioactifs désignés dans l'intitulé de la fiche correspondent aux radionucléides d'importance radioécologique majeure, au sens des quantités et de la rémanence dans l'environnement, d'autres isotopes, radioactifs ou stables, pouvant être cités à titre complémentaire. Les informations, volontairement simplifiées, sont destinées à refléter l'état des connaissances sur le sujet à la date de mise à jour et à proposer des valeurs pour les principaux paramètres radioécologiques usuels permettant une estimation des transferts dans l'environnement et plus particulièrement au sein de la chaîne alimentaire.

99
42 Mo

RÉDACTION :

**P. Calmon,
J.M. Métivier**

VÉRIFICATION :

O. Simon

DATE DE RÉDACTION :

03/06/03

CARACTÉRISTIQUES

CHIMIQUES

Le molybdène est l'élément métallique de numéro atomique $Z = 42$, de masse atomique $M = 95,94$. Il appartient, avec le chrome et le tungstène, au groupe VIa du tableau périodique des éléments chimique. Le molybdène est un métal blanc argenté, de densité 10,22. Il possède la particularité de garder une très forte résistance mécanique et une dureté exceptionnelle à des températures élevées. Ainsi, dans le domaine nucléaire, le molybdène est utilisé pour le gainage des combustibles enrichis. En tant qu'élément de transition, il peut prendre tous les degrés de valence de 2 à 6, les plus importants étant les degrés de valence 3, 5 et 6 ; 6 étant le plus stable (Maratray, 1992).

Le molybdène est un élément essentiel. Son métabolisme est lié à celui du cuivre et du soufre. Il entre dans la constitution de 3 enzymes : la xanthine oxydase (catalyse la transformation de la xanthine et de l'hypoxanthine en acide urique), l'aldéhyde oxydase (détoxifie un grand nombre de molécules organiques) et la sulfite oxydase (convertit les sulfites en sulfates) (Friberg *et al.*, 1979). En cas d'apport excessif chez les animaux, le molybdène empêche l'absorption du cuivre. Cette carence induite en cuivre peut provoquer de l'anémie, des troubles gastro-intestinaux, osseux et un retard de croissance. Ce trouble, appelé « molybdénose » est traitable en injectant un supplément de cuivre aux animaux.

NUCLÉAIRES

Les isotopes 90, 91m, 91, 93m, 93, 99, 101, 102 et 105 du molybdène sont radioactifs. Le ^{99}Mo est émetteur β^- . Le molybdène naturel est un mélange de plusieurs isotopes stables, dont les proportions respectives figurent entre parenthèses : ^{92}Mo (14,84 %), ^{94}Mo (9,25 %), ^{95}Mo (15,92 %), ^{96}Mo (16,68 %), ^{97}Mo (9,55 %), ^{98}Mo (24,13 %) et ^{100}Mo (9,63 %) (Tuli, 1995).

^{99}Mo

Période radioactive	66 heures
Activité massique	$1,75 \times 10^{16} \text{ Bq.g}^{-1}$
Émission(s) principale(s) par désintégration (rendement d'émission %)	β^- 443 keV (82 %) ; 133 keV (17 %) ; 290 keV (1 %)

(ICRP, 1983)

ORIGINES

NATURELLE

Le molybdène est un métal rare (0,001 % de l'écorce terrestre). Ses principaux minerais sont la molybdénite (MoS_2), la wulfénite (PbMoO_4), la molybdite ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), la powellite $\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$ et quelques autres sans intérêt économique. Actuellement, seule la molybdénite est exploitée. Elle se trouve disséminée dans des porphyres granitiques et dans des porphyres cuprifères. La minéralisation s'est effectuée par un processus hydrothermal, à des périodes géologiques différentes pour le molybdène et le cuivre. Les gisements de molybdène sont exploités à des teneurs de l'ordre de 0,05 à 0,25 % et, dans les mines de cuivre, le molybdène est séparé à des teneurs comprises entre 0,05 et 0,1 % (Maratray, 1992).

Les isotopes radioactifs du molybdène sont d'origine artificielle.

ARTIFICIELLE

Les isotopes radioactifs du molybdène sont des produits de fission ou d'activation neutronique. Ils ont été produits par les anciens essais de tirs d'armes atomiques et sont toujours rejetés dans l'environnement par les centrales nucléaires et les usines de retraitement des combustibles nucléaires usés.

CONCENTRATIONS DANS L'ENVIRONNEMENT ET MÉTROLOGIE

Le ⁹⁹Mo est très rarement détecté dans l'environnement car sa période radioactive (66 heures) est courte.

Concernant le molybdène stable, les mesures sont assez nombreuses. En dehors des gisements, les concentrations en molybdène dans l'environnement sont généralement faibles. Les teneurs dans les sols sont d'environ 2 mg.kg⁻¹ sec, dans l'eau entre 0,01 et 0,001 mg.l⁻¹ selon qu'il s'agit d'eau de mer ou de rivière (Coughtrey et Thorne, 1983). Dans l'air, les teneurs sont de l'ordre 0,02 µg.m⁻³ en ville et 0,002 µg.m⁻³ à la campagne (Friberg *et al.*, 1979). Les concentrations en molybdène dans les végétaux dépendent étroitement de l'espèce et des caractéristiques du sol. Généralement, des concentrations plus élevées sont trouvées dans les légumes feuilles et les légumineuses, alors que les racines présentent des concentrations plus faibles. Les concentrations en molybdène dans les produits animaux sont généralement faibles. Chez l'homme, l'apport journalier en molybdène est estimé entre 100 et 500 µg (Friberg *et al.*, 1979).

Composante	Concentration en Mo (mg.kg ⁻¹ ou mg.l ⁻¹)
Écorce terrestre	1,0 (0,2 – 60)
• Sol (total)	2,0 (0,015 – 100)
• Sol (disponible)	0,2 (Traces – 1,65)
Végétaux en général	1,0 (0,001 – 400)
• Fruits, légumes-racines et céréales	0,1
• Herbe, légumes-feuilles, légumineuses et fourrages	0,1 ou plus
Animaux	0,08 – 164
• muscles	0,08 – 28
• os	55,6 (13 – 164)
Eau de mer	(0,01) 0,01 – 0,013
Eau de rivière	0,001 (0,000 035 – 3,6)
Sédiments marins	3 (3 – 40)
Sédiments de rivière	2 – 400
Plantes aquatiques marines	1,0 (0,45 – 10)
Zooplancton, crustacés, mollusques et poissons marins	0,2

(Coughtrey et Thorne, 1983).

La plupart des isotopes radioactifs du molybdène sont émetteurs β et de périodes radioactives courtes, entre 65 s et 66 h (Pannetier, 1980). Sauf à des concentrations très importantes, il est difficile de les retrouver dans l'environnement et donc de les mesurer par scintillation liquide. Par conséquent, ce sont souvent les fils que l'on

mesure. Par exemple, afin d'estimer les concentrations en ^{99}Mo , on mesure son fils, le ^{99}Tc , émetteur β^- , de période 210 000 ans), par scintillation liquide, après séparation chimique (Desmet et Myttenaere, 1984).

Les isotopes stables du molybdène peuvent être mesurés par spectrométrie d'absorption atomique.

MOBILITÉ ET BIODISPONIBILITÉ EN MILIEU TERRESTRE

SOLS

De manière générale, le molybdène dans les sols est souvent associé, soit avec les argiles, soit avec les minéraux ferreux (Coughtrey et Thorne, 1983).

VÉGÉTAUX

Le molybdène est considéré comme un élément essentiel pour les bactéries, les champignons, les algues vertes et bleu-vertes et les angiospermes. Il entre dans la constitution de plusieurs enzymes, dont certaines sont impliquées dans la fixation de l'azote et la réduction des nitrates. Les concentrations en molybdène sont généralement assez élevées dans les légumineuses, faibles dans les céréales et négligeables dans de nombreux fruits et légumes. Les facteurs de transfert sol-plante pour le molybdène stable sont de l'ordre de 0,5 en général, 0,05 pour les fruits et 2,5 pour les légumineuses. La biodisponibilité du molybdène dans le sol dépend du pH. Le molybdène est ainsi moins disponible à bas pH ou à des taux élevés de sulfates. Le molybdène peut être classé comme un élément partiellement mobile dans les végétaux. On peut estimer qu'environ 40 % du molybdène absorbé du sol est transloqué et distribué en parties égales dans les parties aériennes. Après absorption foliaire de molybdène, il peut être estimé que 10 % sont transloqués aux racines et les 90 % restants sont répartis à parts égales dans toutes les parties aériennes de la plante (Coughtrey et Thorne, 1983).

ANIMAUX

Chez les animaux et l'homme, les composés solubles du molybdène sont facilement absorbés par ingestion, aux alentours de 50 %. L'absorption gastro-intestinale de molybdène est évaluée à 0,05 pour les formes sulfurées et 0,8 pour toutes les autres formes chimiques (Coughtrey et Thorne, 1983). Les concentrations les plus élevées sont retrouvées dans les reins, le foie et les os. L'excrétion se fait principalement par voie urinaire, elle est rapide. La période de demi-vie biologique se situe entre quelques heures pour les petits animaux de laboratoire et 2 semaines chez l'homme (Friberg *et al.*, 1979).

Le molybdène est en faible concentration dans tous les tissus et fluides de l'organisme, excepté dans les os qui constituent un stock majeur de molybdène. La concentration en molybdène dans le lait est extrêmement variable en fonction de l'apport de molybdène par l'alimentation. Généralement, la concentration en molybdène dans le lait est de l'ordre de 0,04 mg.l⁻¹. À l'image des concentrations tissulaires, la concentration en molybdène dans le lait peut notablement varier en fonction de l'apport en sulfates par l'alimentation (Coughtrey et Thorne, 1983).

MOBILITÉ ET BIODISPONIBILITÉ DANS LES ÉCOSYSTÈMES DULÇAQUICOLES

EAUX ET SÉDIMENTS

Généralement, la concentration de molybdène dans les eaux de surface varie de 0,024 à 2 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Horne, 1978 ; Copeland et Ayers, 1972), elle peut atteindre 1,1 mg.l^{-1} (Forstner, 1981). La forme anionique (MoO_4^{2-}) est la plus fréquente, néanmoins, sous conditions réductrices, le molybdène change son état de valence et diverses formes chimiques peuvent alors apparaître. Sous conditions alcalines, le molybdène est généralement absorbé par les sédiments ou les matières en suspension (Kabach and Runnels, 1980). La phase soluble est d'environ 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (Hood, 1972).

VÉGÉTAUX ET ANIMAUX

Concernant le milieu aquatique continental, peu de valeurs de facteurs de concentration existent. On notera quelques valeurs pour des organismes marins (plancton, algues...) prélevés en Mer du Japon (ECOTOX, 2000) : la concentration dans l'eau de mer est de $1,1 \times 10^{-6} \text{ g.l}^{-1}$; les valeurs du facteur de concentration varient de 0,7 pour le seston (ensemble des particules en suspension présentes dans l'eau : minérales, organiques ou vivantes) à 20 000 pour le plancton. Short *et al.* (1973) étudièrent la fixation et l'accumulation de ^{99}Mo (traceur) puis de molybdène en ajout, pour plusieurs poissons, *in situ* (lac du Michigan) et en laboratoire. Les résultats indiquent des facteurs de concentration 2 fois plus élevés pour la rate et le foie que pour les parties musculaires.

EN RÉSUMÉ...

Le molybdène est un élément relativement mal connu sur le plan radioécologique. Ses concentrations dans l'environnement sont généralement faibles. L'isotope ^{99}Mo n'y est quasiment jamais détecté.

En tant qu'élément essentiel chez les bactéries, les algues, les champignons, les végétaux, les animaux et l'homme, il entre dans la constitution de plusieurs enzymes. Son métabolisme est complexe et fortement influencé par son apport pondéral, mais aussi par la présence de sulfates ou de cuivre dans le milieu.

Les facteurs de transfert sol-plante sont généralement proches de 1. En revanche, le molybdène se transfère beaucoup moins aux animaux et à l'homme. Le molybdène se répartit de manière égale dans les différents tissus (un peu plus dans les reins et le foie), sauf dans les os qui constituent une réserve de molybdène à long terme.

En milieu aquatique continental, les rares études sur cet élément indiquent que sous conditions alcalines, il est généralement adsorbé sur les sédiments ou les matières en suspension. Pour les organismes aquatiques, il se concentre préférentiellement dans la rate et le foie.

PARAMÈTRES RADIOÉCOLOGIQUES USUELS : MILIEU TERRESTRE

Coefficient de distribution eau-sol K_d ($Bq.kg^{-1}$ de sol sec par $Bq.l^{-1}$ d'eau)

Sol sableux et/ou acide	7,4
Sol argileux	90
Sol limoneux ou texture moyenne	130
Sol organique (> 30 % de M.O.)	27

(IAEA, 1994)

Facteur de transfert foliaire ($Bq.m^{-2}$ de végétal sec par $Bq.m^{-2}$)

Céréales (épis), dépôt sur culture à maturité	$7,5 \times 10^{-2}$
---	----------------------

(RODOS, 1999)

Facteur de transfert racinaire ($Bq.kg^{-1}$ de végétal frais par $Bq.kg^{-1}$ de sol sec)

Céréales, herbe, ensilage de maïs	$5,0 \times 10^{-2}$
Légumes racines et tubercules	$1,0 \times 10^{-2}$
Légumes feuilles	$2,0 \times 10^{-2}$
Légumes fruits, fruits et baies	$5,0 \times 10^{-3}$

(RODOS, 1999)

Facteur de transfert aux produits d'origine animale ($j.kg^{-1}$ ou $j.l^{-1}$)

Lait de vache	$1,7 \times 10^{-3}$
Lait de chèvre	$9,0 \times 10^{-3}$
Viande de bœuf	$1,0 \times 10^{-3}$
Viande de volailles	$1,0 \times 10^0$
Œufs	$9,0 \times 10^{-1}$
Période biologique pour les produits d'origine animale (jours)	
Lait	1
Viande (toutes espèces)	50
Œufs	3

(RODOS, 1999)

PARAMÈTRES RADIOÉCOLOGIQUES USUELS : EAUX DOUCES

Coefficient de distribution eau-MES, Kd (Bq.kg⁻¹ de solide sec par Bq.l⁻¹ d'eau)

Valeur générale	1 000
-----------------	-------

(Kabach et Runnels, 1980)

Facteur de concentration aux végétaux (Bq.kg⁻¹ de végétal frais par Bq.l⁻¹ d'eau)

Algues	
--------	--

(Quinault et Grauby, 1984)

Facteur de concentration aux animaux (Bq.kg⁻¹ d'animal frais par Bq.l⁻¹ d'eau)

Crustacés ¹	100
Mollusques ¹	100
Poissons organisme entier ^{1,2}	10 – 20
Truite (<i>Oncorhynchus mykiss</i>) ³	
• Rate	5,4
• Foie	4,5
• Branchie	1,8
• Peau	0,6
• Muscle	2,3

(¹ Quinault et Grauby, 1984 ; ² Thompson *et al.*, 1972 ; ³ Short *et al.* 1973)

BIBLIOGRAPHIE

- AIEA (1994). *Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environments*. Technical report series n° 364, Vienne, Autriche.
- Copeland RA et Ayers JC (1972). *Trace Element Distributions in Water, Sediment, Phytoplankton, Zooplankton and Benthos of Lake Michigan: A Baseline Study with Calculation of Concentration Factors and Build up of Radioisotopes in the Food Web*. Environmental Research Group, Inc.
- Coughtrey PJ et Thorne MC (1983). *Radionuclides distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems*. Vol 2 AA Balkema (Eds), Rotterdam/Boston, 1983.
- Desmet G et Myttenaere C (1984). *Technetium in the environment*. Proceeding of a seminar held in Cadarache (France), 23-26 October 1984. Elsevier applied science publishers.
- ECOTOX. www.elsevier-ecotox.com, 2000.
- Forstner V (1981). "Metal Transfer Between Solid and Aqueous Phases" in: *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Forstner V and Wittman GTV (Eds) p.197-270. Springer-Verlag, New-York.
- Friberg L, Nordberg GF et Vouk VB (1979). *Handbook on the toxicology of metals*. Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam-New York-Oxford.
- Hood D.W. "Seawater Chemistry" in: *The Encyclopaedia of Geochemistry and Environmental Sciences*, Vol. IV A p. 1062-1070, Van Nostrand Reinhold Co., New-York.
- Horne RA (1978). *The Chemistry of our Environment*. A Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons, New York.
- ICRP (1983). *Radionuclide transformations, energy and intensity of emissions*, International Commission on Radiological Protection Publication n°38, Oxford Pergamon Press.
- Kabach DS et Runnels DD (1980) *Geochemistry of Molybdenum in Some Stream Sediments and Waters*. *Geochem Cosmochem Ac*, 44 : 447-458.
- Maratray F (1992) *Molybdène et alliages*. Les techniques de l'ingénieur, Paris.
- Pannetier R (1980) *Vade-mecum du technicien nucléaire*, tome II. S.C.F. du Bastets.
- Quinault JM et Grauby A (1984). Manuel de radioécologie CEA/EDF.
- RODOS (1999). *Model description of the terrestrial food chain and dose module FDMT in RODOS PV 4.0*. RODOS(WG3)-TN(99)17.
- Short ZF, Olson PR., Palumbo RF, Donaldson JR et Lowman FG (1973). "Uptake of Molybdenum, marked with ⁹⁹Mo, by the Biota of Ferm Lake, Washington, in a Laboratory and a Field Experiment" in: *Proceedings of the third National Symposium on Radioecology*, p. 474-485, Oak Ridge, Tennessee.
- Thompson SE, Burton CA, Quinn DJ et Ng YC (1972). *Concentration Factors of Chemical Elements in Edible Aquatic Organisms*, UCRL-50564 Rev.1, Lawrence Livermore Laboratory, Livermore, California.
- Tuli JK (1995). *Nuclear wallet cards*. National nuclear data center, Brookhaven National Laboratory, New York, USA.