

# Contribution des isotopes de l'uranium à l'expertise des sources de ce radioélément dans l'environnement

L. POURCELOT<sup>1</sup>, B. BOULET<sup>2</sup>, C. COSSONNET<sup>2</sup>

(Manuscrit reçu le 29 novembre 2010, accepté le 14 avril 2011)

**RÉSUMÉ** Cette note synthétise les données récemment acquises par l'IRSN ainsi que les données disponibles dans la littérature, concernant l'utilisation des isotopes de l'uranium pour évaluer les conséquences dans l'environnement des rejets des installations du cycle du combustible nucléaire. Ainsi, les végétaux peuvent témoigner d'anomalies du rapport de masse  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  par rapport à la signature de l'uranium naturel (rapport de masse  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,72\%$ ). De plus, les développements analytiques récents (ICP-MS) permettent de détecter  $^{236}\text{U}$ , traceur de rejets d'uranium de retraitement (URT) dans l'environnement de certains sites nucléaires. Enfin, la mesure du rapport d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  en milieu aquatique, lorsqu'il révèle l'équilibre séculaire entre ces deux isotopes, est un traceur des rejets d'uranium provenant du traitement ou de la purification du minerai.

**ABSTRACT** Contribution of uranium isotopes to the assessment of the source of this radionuclide in the environment.

This paper summarizes data recently acquired by IRSN and other published works as well, dealing with the use of uranium isotopes to evaluate the consequences in the environment of the releases of nuclear fuel production sites. Thus plants may show some anomalies of  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  massic ratio compared with the ratio of natural uranium ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  massic ratio = 0.72%). Furthermore, recent advances in mass spectrometry (ICP-MS) allow analyzing  $^{236}\text{U}$ , which is an artificial isotope of uranium and a reliable tracer for the release of uranium from spent fuel into the environment. The measurement of the  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratio in aquatic environment, when secular equilibrium between isotopes occurs, is a tracer of the uranium releases from uranium milling or conversion.

**Keywords:** Environmental assessment / uranium / isotopes / ICPMS / nuclear fuel

## Introduction

Le lien entre la concentration en uranium mesurée dans l'environnement (eaux, sols, végétaux, etc.) et les sources potentielles de ce radioélément (extraction du

<sup>1</sup> Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire, IRSN/DEI/SESURE/LERCM, Bât. 153, BP 3, 13115 Saint-Paul-lez-Durance Cedex, France.

<sup>2</sup> Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire IRSN/DEI/STEME/LMRE, Bât. 501, Bois des Rames, 91400 Orsay Cedex, France.

minéral uranifère, industrie nucléaire, engrais phosphatés, utilisation de l'uranium appauvri) est très difficile à établir. En effet, les rejets provenant de ces sources se superposent à l'uranium naturellement présent dans l'environnement, issu des roches du sous-sol et transféré dans l'hydrosphère et la biosphère. Dans ce contexte, une méthode couramment employée en radioécologie de terrain consiste à opposer les concentrations en uranium de zones influencées par les rejets à celles de zones de référence, dont le substrat géologique est comparable. Cependant, cette approche est entachée d'une forte incertitude, dans la mesure où l'uranium ajouté est d'autant plus difficile à quantifier que la quantité d'uranium rejetée est faible.

Une alternative consiste à mesurer les isotopes de l'uranium ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ ), véritable « empreinte génétique » de ce radioélément qui permet de donner des indications sur l'uranium rejeté dans l'environnement par les activités humaines précitées. L'objectif de cette note est de synthétiser les signatures isotopiques de l'uranium qui contribuent à une meilleure connaissance des sources potentielles dans l'environnement, à savoir : l'uranium provenant du fond géologique et les rejets en uranium provenant du cycle du combustible nucléaire. Ainsi, la connaissance des sources de l'uranium dans l'environnement telle qu'elle est présentée dans cette synthèse contribue à une surveillance plus précise des rejets provenant des installations du cycle du combustible. Les techniques permettant de déterminer les rapports isotopiques de l'uranium seront présentées au préalable.

## 1. Les techniques de mesure des isotopes de l'uranium

L'uranium naturel possède trois isotopes majeurs ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ ) présents dans les matrices environnementales à des abondances variables (0,0055, 0,72 et 99,27 % en masse, respectivement) (Rosman et Taylor, 1998). En comparaison, l'abondance naturelle de  $^{236}\text{U}$ , isotope mineur de l'uranium, est beaucoup plus faible (rapport de masse  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  entre  $10^{-14}$  et  $10^{-11}$ ).

Parmi les techniques nucléaires, la spectrométrie alpha permet de quantifier l'activité de  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  dans l'environnement. Sous certaines conditions, il est possible de quantifier  $^{236}\text{U}$ , mais cette mesure reste délicate pour deux raisons majeures (Carvalho et Oliveira, 2009). Les teneurs en cet isotope sont souvent inférieures aux limites de détection de cette méthode (rapport de masse  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U} = 3 \times 10^{-5}$  selon Boulyga et Heumann, 2006) et de plus, lorsque  $^{236}\text{U}$  est détectable, les raies de  $^{236}\text{U}$  ( $E_{\alpha_{\max}} = 4494$  keV (73,8 %),  $E_{\alpha} = 4332\text{--}4494$  keV) peuvent interférer avec celles de  $^{235}\text{U}$  ( $E_{\alpha_{\max}} = 4398$  keV (55 %),  $E_{\alpha} = 4209\text{--}4597$  keV). Ainsi, un biais peut apparaître lors de la mesure de ces deux isotopes (Carvalho et Oliveira, 2009). La concordance entre des mesures de ces isotopes effectuées par spectrométrie alpha et par ICP-MS a déjà été publiée (Desideri *et al.*, 2002).

Le principal avantage des techniques de spectrométrie de masse est qu'elles permettent la mesure de l'ensemble des isotopes (majeurs et mineur). Les instrumentations les plus communément utilisées pour les matrices liquides et solides de l'environnement sont l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), le TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry) et l'AMS (Accelerator Mass Spectrometry). Parmi les ICP-MS, on peut citer par ordre croissant de précision des rapports isotopiques : les quadrapoles (ICP-QMS) qui sont les plus communs pour l'analyse de routine, les secteurs magnétiques (ICP-SFMS) et les multi-collecteurs (MC-ICP-MS).

Par exemple, la précision des rapports de masse  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  à l'ICPMS à quadrapoles est de 2 à 3 % pour les eaux naturelles (concentration en uranium de 0,1 à 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Les TIMS sont également très utilisés pour la mesure encore plus fine des rapports isotopiques. Enfin, l'AMS est préconisé lorsque l'abondance entre deux isotopes est très différente, notamment pour les rapports de masse  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Les plus bas bruits de fond en  $^{236}\text{U}$  sont obtenus avec cette technique (ESARDA, 2008).

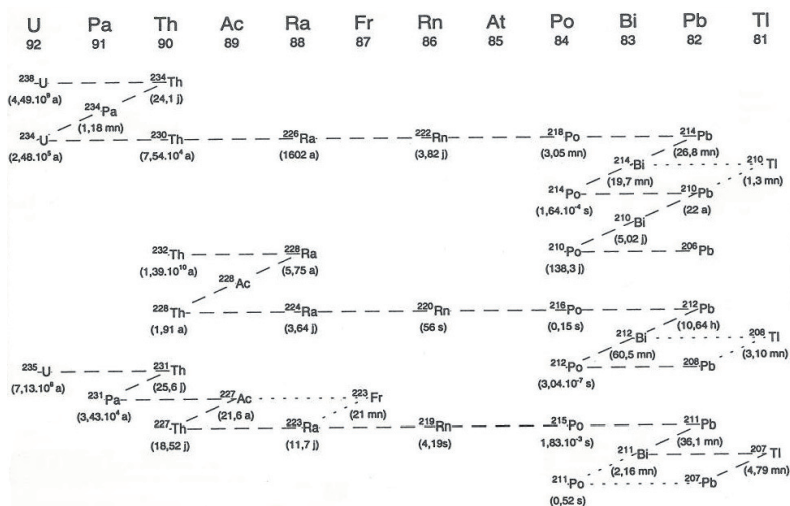
Un autre avantage de la mesure par ICP-MS par rapport à la spectrométrie alpha est une meilleure sensibilité de la mesure de l'activité en  $^{236}\text{U}$  et l'absence d'interférence entre les isotopes de l'uranium. Ainsi, les limites les plus basses du rapport de masse  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  déterminé par ICP-MS atteignent les  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  (Boulyga et Heumann, 2006 ; Pointurier *et al.*, 2008). Cette valeur est limitée à cause du bruit de fond présent à la masse  $m/z$  236. En effet, la contribution des hydrures ( $^{235}\text{UH}^+$ ) et de la sensibilité en abondance ( $m/z$   $(^{238}\text{U} - 2)/^{238}\text{U}$ ), qui sont de l'ordre de plusieurs ppm ( $10^{-6}$   $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), n'est plus négligeable au niveau des ultra traces. Enfin, par rapport aux autres techniques de spectrométrie de masse, l'avantage de l'ICP-MS est la rapidité de préparation des échantillons (Boulyga *et al.*, 2001).

Les TIMS atteignent des valeurs de rapport de masse  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  de l'ordre de  $10^{-8}$  (Richter *et al.*, 2005) et jusqu'à  $2 \times 10^{-10}$ , sous certaines conditions (Boulyga et Heumann, 2006).

Enfin, l'AMS permet d'atteindre des valeurs de rapport  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  de masse comprises entre  $10^{-11}$  et  $10^{-12}$  (Boulyga et Heumann, 2006 ; Steier *et al.*, 2008). C'est actuellement la seule technique de spectrométrie de masse qui permet de mesurer les rapports  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  au niveau du bruit de fond naturel (Quinto *et al.*, 2009).

## 2. L'uranium naturel, provenant de la géosphère

Parmi les isotopes de l'uranium,  $^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}$  se désintègrent et donnent naissance, au fil du temps, à des descendants eux-mêmes radioactifs et qui constituent deux



**Figure 1** – Les descendants qui composent les familles radioactives de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  et  $^{235}\text{U}$ . Entre parenthèses, périodes radioactives des différents isotopes.  
 $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{235}\text{U}$  radioactive daughters. Between brackets, radioactive periods of isotopes.

des trois familles radioactives naturelles (Fig. 1).  $^{234}\text{U}$  est un isotope radiogénique, un des descendants de  $^{238}\text{U}$ . Enfin,  $^{236}\text{U}$ , produit de l'activation neutronique de  $^{235}\text{U}$ , présente de ce fait une abondance très faible dans la nature.

### 2.1. Le rapport d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Bien que les concentrations en uranium varient fortement dans les roches, terme source de l'uranium présent naturellement dans la biosphère (Gascoyne, 1992), on considère les roches suffisamment anciennes ( $> 1 \text{ Ma}$ ) comme des systèmes « clos » c'est-à-dire que  $^{238}\text{U}$  (tête de chaîne) présente une activité égale à celle de ses descendants (notamment  $^{234}\text{U}$ ) (Fig. 1). En effet, l'uranium se désintègre au fil du temps et donne naissance à des descendants également radioactifs et qui se désintègrent à leur tour. On dit que les isotopes sont en équilibre séculaire, lorsque les rapports d'activité sont égaux à un. C'est pour cette raison que le rapport d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  est considéré comme égal à un dans la géosphère.

### 2.2. Le rapport d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans les eaux de surface et les eaux souterraines

Dans les eaux de surface et les eaux souterraines, le rapport d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  est généralement supérieur à la valeur unitaire. L'enrichissement des eaux en  $^{234}\text{U}$

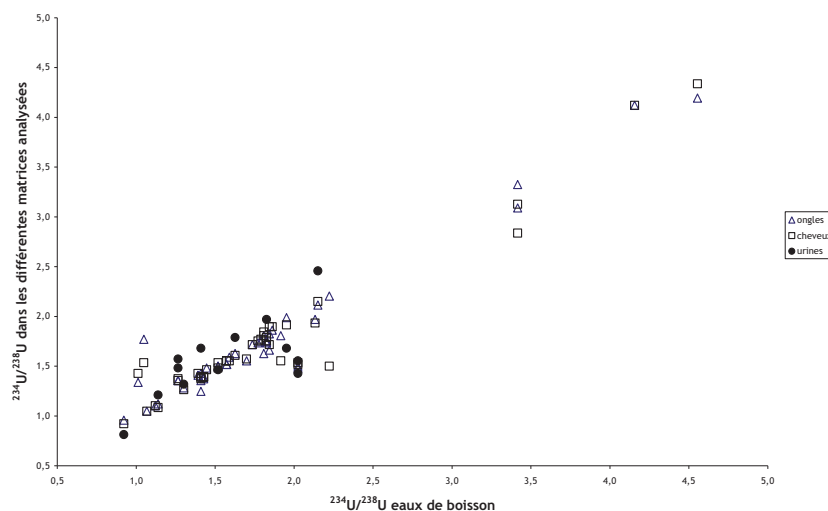
est lié à deux phénomènes qui s'opèrent conjointement lorsque les eaux entrent en contact avec les roches. *Primo* le recul de ce radioélément d'environ 20 nm dans la maille des cristaux, consécutif à la désintégration de son précurseur  $^{238}\text{U}$ , favorise le passage de  $^{234}\text{U}$  vers la solution : une fraction de ce radioélément est éjectée dans la solution et une autre partie, à proximité de la surface des cristaux, est rendue plus accessible à l'eau (Chabaux *et al.*, 2008). *Secundo* le lessivage de l'uranium par une solution oxydante va solubiliser préférentiellement  $^{234}\text{U}$  qui a subi l'effet recul, en comparaison de  $^{238}\text{U}$ .

De plus, le renouvellement de l'eau dans le sous-sol, plus ou moins longtemps en contact avec la surface des roches et la vitesse de dissolution des cristaux porteurs de l'uranium modulent l'enrichissement en  $^{234}\text{U}$  des eaux (Porcelli, 2008). Ainsi, pour un temps de contact faible avec les minéraux ou une vitesse de dissolution des minéraux importante (minéraux carbonatés), l'enrichissement en  $^{234}\text{U}$  par rapport à  $^{238}\text{U}$  dans les eaux sera accentué. C'est par ces mécanismes qu'on explique qu'environ la moitié des eaux de surface ont des rapports d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  compris entre 1 et 1,3 et que les valeurs les plus fortes de ce rapport d'activité peuvent atteindre 4 (synthèse de 395 analyses) (Chabaux *et al.*, 2008).

### 2.2.1. Le rapport d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans la biosphère jusqu'à l'homme

Le transfert prépondérant de  $^{234}\text{U}$  dans les eaux de surface explique que certains sols dont l'uranium a été fortement lessivé témoignent de rapports d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} < 1$  (Von Gunten *et al.*, 1996). L'enrichissement en  $^{234}\text{U}$  fréquemment observé dans les eaux se répercute dans certain compartiment de la biosphère jusqu'à l'homme. Ainsi, l'analyse de 22 échantillons de fromage de type emmental provenant de différents pays européens révèle des enrichissements importants en  $^{234}\text{U}$  dans cette matrice (rapport d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  compris entre 1,10 et 1,61), analogues à ceux mesurés dans le lait ainsi que dans les eaux qui abreuvent les troupeaux (Froidevaux *et al.*, 2004). Pour ces auteurs, la similitude des rapports d'activité tend à prouver que l'uranium mesuré dans les produits laitiers provient de l'eau consommée par les animaux, et, au-delà, que l'eau et le lait constituent des vecteurs du transfert de ce radioélément dans l'environnement susceptibles d'accentuer les conséquences d'un rejet d'uranium pour les populations.

Cette hypothèse est confirmée par la corrélation entre les rapports d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurés d'une part dans les urines, les ongles et les cheveux provenant de 45 individus vivant en Finlande et d'autre part les rapports des eaux consommées par ces personnes (eaux de forages dont les concentrations en uranium sont comprises entre 6 et 135  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) (Karpas *et al.*, 2005a, 2005b) (Fig. 2). Ainsi, on voit que l'analyse isotopique des cheveux, très aisés à échantillonner, peut servir d'indicateur des sources de l'uranium qui contribuent à l'exposition des individus.



**Figure 2** – Variation du rapport d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesuré dans les ongles, les cheveux et les urines en fonction du rapport d'activité mesuré dans les eaux de boisson (d'après Karpas *et al.*, 2005b).  
Variation of  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratio measured in nails, in hairs and urine with respect to the activity ratio in drinking water (from Karpas *et al.*, 2005b).

### 2.3. Le rapport de masse $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$

Le rapport de masse  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  est considéré comme constant dans la nature (rapport de masse  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,7257 \%$ ) (Rosman et Taylor, 1998 ; De Laeter *et al.*, 2003). Des mesures récentes de différents standards isotopiques mettant en œuvre la thermo-ionisation (TIMS) ont permis de réduire l'incertitude de la mesure de ce rapport (de 0,1 à 0,02 %) et donnent des rapports de référence légèrement plus élevés, pouvant atteindre 0,7259 % (Condon *et al.*, 2010).

Des mesures par ICPMS multi collecteurs montrent également que le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  exprimé en masse varie très faiblement dans les gisements de 0,7251 %, dans le cas des gisements sédimentaires à 0,7259 % dans le cas des gisements magmatiques (Bopp *et al.*, 2009). Il est probable que la réduction de l'uranium U(VI) en U(IV) par les bactéries soit à l'origine du très léger fractionnement isotopique observé dans le cadre des expérimentations de biorémédiation d'eau de nappe, lors desquelles le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  exprimé en masse dans les eaux passe de 0,7251 à 0,7258 % (Bopp *et al.*, 2010). Ainsi, les variations observées dans la nature qui attestent vraisemblablement d'un très léger fractionnement des isotopes lors de la précipitation de l'uranium, sont très faibles, c'est pourquoi le rapport de masse  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  est généralement considéré comme homogène dans la biosphère,

compte tenu de la précision de l'appareillage le plus communément utilisé pour la surveillance de l'environnement des installations nucléaires (ICP-MS).

Le rapport massique des isotopes  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  des roches prélevées dans les gisements d'uranium d'Oklo-Bangombé (Gabon), qui est significativement inférieur à la valeur de référence, constitue une exception notable. En effet, les réactions de fission de  $^{235}\text{U}$ , qui se sont déclenchées spontanément dans ces gisements, sont à l'origine des anomalies isotopiques mesurées (Hagemann *et al.*, 1975 ; Bros *et al.*, 1993 ; Gauthier-Lafaye *et al.*, 1996).

#### 2.4. Le rapport de masse $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$

Dans la nature,  $^{236}\text{U}$  est produit par capture neutronique de  $^{235}\text{U}$  ; dans la géosphère, les neutrons proviennent des interactions entre les particules alpha (fruits des désintégrations naturelles de l'uranium, du thorium et de leurs descendants) avec des isotopes d'éléments légers (lithium, béryllium, carbone et oxygène) et, dans une moindre mesure, de la fission spontanée de  $^{235}\text{U}$  (Steier *et al.*, 2008). Dans la biosphère,  $^{236}\text{U}$  est d'origine cosmogénique : il se forme sous l'influence des neutrons d'origine cosmique. Le bilan montre que le rapport isotopique  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  exprimé en masse et mesuré dans la géosphère et la biosphère est comparable ( $10^{-14}$ ), mais plus faible que dans les gisements uranifères ( $10^{-11}$ – $10^{-9}$ ) (Steier *et al.*, 2008) (Tab. I).

**TABLEAU I**  
**Les rapports isotopiques de l'uranium de différents matériaux radioactifs utilisés pour l'expertise des rejets dans l'environnement, en comparaison de l'uranium naturel.**  
**Uranium isotopic ratios of radioactive materials used for the assessment of the releases in the environment, compared with the ratios of natural uranium.**

	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (rapport d'activité)	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (rapport de masse)	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ (rapport de masse)
Minerais d'uranium	1	0,72 %	$10^{-11} - 10^{-9}$
Uranium purifié	1	-	-
Combustible nucléaire civile	10	3 à 5 %	-
Uranium de retraitement	4	~0,9 %	$10^{-4} - 10^{-2}$
Uranium naturel (hydrosphère+biosphère) ~1 (géosphère)	> 1	0,72 %	$10^{-14}$

### 3. Expertise de l'uranium rejeté par l'industrie nucléaire

Les signatures isotopiques de l'uranium peuvent servir à identifier les rejets de l'industrie nucléaire dans l'environnement (Tab. I). Ainsi, nous montrerons que  $^{235}\text{U}$ , un des isotopes fissiles utilisé par les filières nucléaires françaises

(enrichissement de l'ordre de 4 % dans le combustible, soit un rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  exprimé en masse de 4 %) est utilisé pour évaluer l'origine de la présence des rejets d'uranium provenant du combustible dans l'environnement. La diffusion gazeuse, un des procédés utilisés pour enrichir en  $^{235}\text{U}$  le combustible, induit également un enrichissement en  $^{234}\text{U}$  et, ainsi, le rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  exprimé en activité peut atteindre 10 (Rucker et Johnson, 1998 ; Wood, 2008). La spécificité de l'uranium de retraitement réside dans la présence de  $^{236}\text{U}$  (période :  $2,34 \times 10^7$  ans), produit dans les réacteurs par l'activation neutronique, dont la mesure dans l'environnement est très récente (Hotchkis *et al.*, 2000). En outre, le rapport massique des isotopes  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  de l'uranium de retraitement (~0,9 %) est supérieur au rapport de l'uranium naturel (Durand *et al.*, 1991 ; Wood, 2008).

Dans la partie amont du cycle du combustible (mines et usines de purification de l'uranium), l'uranium ne présente pas de signature isotopique spécifique. Ainsi, le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  exprimé en masse est celui de l'uranium naturel (voir Sect. 2.2) et, de ce fait, il est plus difficile d'évaluer les rejets d'uranium provenant de l'amont du cycle du combustible par rapport à l'uranium provenant de la géosphère. Cependant, nous montrerons que la mesure du rapport d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  dans les eaux contribue à l'évaluation des rejets d'uranium supposés en équilibre séculaire.

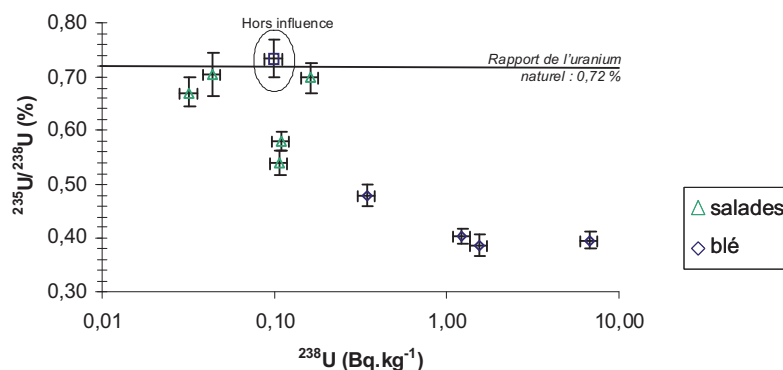
### **3.1. Utilisation du rapport de masse $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans l'environnement des usines du cycle du combustible**

Dans l'environnement des sites nucléaires, les déviations du rapport de masse  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesurables dans les végétaux (branches et feuilles d'arbre) ainsi que dans l'air sont attribuées aux rejets atmosphériques provenant des installations. Par exemple, la concentration en uranium dans les branches d'arbres en Angleterre varie entre 0,001 et 8,3  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (50 échantillons) (Bellis *et al.*, 2001a). Les valeurs maximales ont été mesurées dans les échantillons prélevés à moins de 1 km d'une usine de fabrication de combustible (Springfields), d'un centre de retraitement (Sellafield) ainsi que d'une usine d'enrichissement (Capenhurst) (Bellis *et al.*, 2001 ; Bellis et McLeod, 2001). Autour de ces sites, les rapports de masse moyens  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  atteignent 0,76 (Capenhurst) et 1,11 % (Springfields), respectivement, sans que les auteurs notent de corrélation entre la concentration en uranium (très variable d'une espèce d'arbre à une autre) et le rapport isotopique étudié.

Une étude radioécologique menée en 2007–2008 par l'IRSN dans l'environnement de l'usine COMURHEX de Malvézi pour évaluer les conséquences des rejets d'uranium, réalise un autre constat (Fig. 3) (IRSN, 2008, 2009). Les rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  exprimés en masse et mesurés dans le blé et les salades varient fortement, pouvant atteindre 0,39 % dans les échantillons



## CONTRIBUTION DES ISOTOPES DE L'URANIUM



**Figure 3** – Variation du rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesuré dans les végétaux prélevés par l'IRSN dans l'environnement de l'usine COMURHEX de Malvési (11), en comparaison du rapport de l'uranium naturel (0,72 %) (d'après Pourcelot et al., 2011a).

Variation of  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratio measured in vegetals taken by IRSN in the environment of COMURHEX plant located in Malvési (11), with respect to the ratio of natural uranium (0.72%) (from Pourcelot et al., 2011a).

prélevés à proximité immédiate de cette installation (Pourcelot *et al.*, 2011a). La corrélation entre les rapports isotopiques et les concentrations suggère que l'uranium mesuré dans le blé provient de deux sources différentes : (1) l'uranium appauvri qui est rejeté dans l'atmosphère par l'installation à cette époque et (2) l'uranium provenant des sols, naturellement présent dans les végétaux (échantillon prélevé hors influence).

Dans un contexte similaire, celui de prélèvements dans la zone influencée par les rejets d'une usine de fabrication de combustible localisée en Suède, les signatures isotopiques de l'air et des végétaux ont été mesurées (Pettersson et Holm, 1992). Les rapports de masse  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  de l'air qui varient très fortement en fonction de la distance au point de rejet (entre 3,2 et 1,1 % à 100 et 4000 m du rejet, respectivement), permettent d'évaluer la contribution des rejets à l'uranium mesuré dans l'air. Celle-ci varie de 90 à 20 % de l'uranium mesuré dans l'air, en fonction de la distance au point de rejet (100 et 4000 m, respectivement). Par ailleurs, le rapport de masse  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesuré dans les végétaux (blé, mousses et feuilles d'épicéa) constitue un excellent bioindicateur des rejets atmosphériques d'uranium des installations nucléaires.

### 3.2. $^{236}\text{U}$ dans l'environnement des usines du cycle du combustible

$^{236}\text{U}$  qui se forme par capture neutronique à partir de  $^{235}\text{U}$  est un traceur particulièrement sensible des rejets d'uranium. En effet, en comparaison de

l'environnement naturel et des gisements d'uranium pour lesquels l'abondance de ce radioélément est négligeable (rapport de masse  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U} \sim 10^{-14}$  à  $10^{-9}$ , respectivement), l'uranium provenant des réacteurs est très enrichi en  $^{236}\text{U}$  (rapport de masse  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U} \sim 10^{-4}$  à  $10^{-2}$ ) (Hotchkis *et al.*, 2000 ; Richter *et al.*, 1999 ; Wolf *et al.*, 2005).

Dans les sols provenant de l'environnement de l'usine nucléaire de Rocky Flats (Colorado, USA) et les sédiments de l'estuaire de la Mersey influencé par les rejets des installations de Sellafield (Grande-Bretagne), le rapport de masse  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  atteint  $2,8 \times 10^{-6}$  et  $4,4 \times 10^{-6}$ , respectivement (Ketterer *et al.*, 2003). Une valeur un peu plus élevée (rapport de masse  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  de l'ordre de  $10^{-5}$ ) est mesurée dans les sols et les sédiments influencés par les rejets de l'usine COMURHEX de Malvési, lors de l'étude menée par l'IRSN (Pourcelot *et al.*, 2011b). Ce marquage de l'environnement provient des rejets opérés entre 1960 et 1982, lors de la purification de l'uranium de retraitement sur ce site. Dans l'environnement d'autres installations nucléaires, on observe un marquage de l'environnement en uranium-236. Ainsi, à proximité du site de Colony (New York, USA), les sols témoignent de variations importantes des concentrations en uranium, allant de  $0,7$ – $2,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  dans les sols non-influencés à  $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  dans les sols les plus contaminés par les rejets (Lloyd *et al.*, 2009). De fortes variations des rapports des isotopes de l'uranium (rapports isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  exprimés en masse) sont également observées qui font apparaître une droite de mélange dont est déduit le rapport isotopique du rejet (rapports exprimés en masse :  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U} = 3,2 \cdot 10^{-5}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,20 \%$ ).

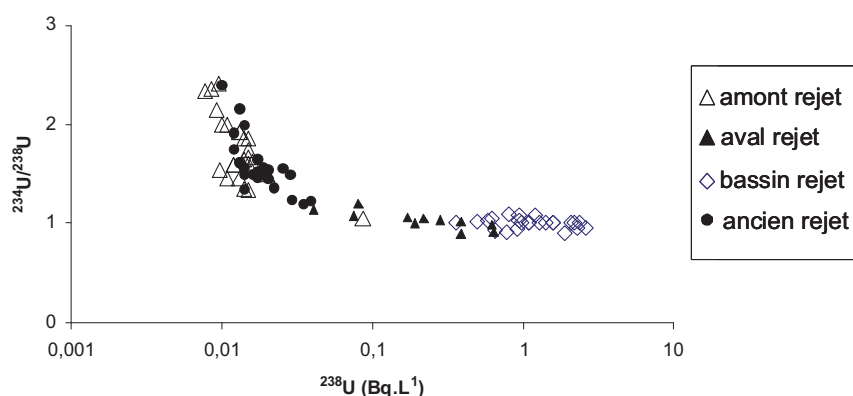
### **3.3. Les rapports isotopiques dans l'environnement des mines d'uranium**

Dans l'environnement des gisements d'uranium et des sites miniers actuels ou anciens, l'uranium est souvent présent naturellement à des niveaux de concentrations parfois importants dans les différents compartiments de la biosphère et une des difficultés est d'évaluer la part de l'uranium et de ses descendants qui est ajoutée par l'exploitation minière.

La mesure de l'activité des isotopes  $^{234}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  dans les eaux contribue à évaluer les conséquences des rejets, comme l'illustrent les 47 prélèvements et mesures d'eaux souterraines provenant de l'environnement des installations de traitement du minerai uranifère de Canon City (Colorado, USA) (Zielinski *et al.*, 1997a). Ainsi, les échantillons prélevés à l'aval immédiat du site de traitement témoignent de la concentration en uranium la plus élevée ( $> 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et d'un rapport d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  proche de l'équilibre séculaire (1,0 à 1,06), alors qu'à plus grande distance la concentration est plus faible ( $10$  à  $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et le rapport d'activité s'écarte significativement de l'équilibre séculaire (1,06 à 1,46). Ces

observations tendent à prouver que les eaux souterraines étudiées résultent d'un mélange entre les rejets d'effluents provenant de l'installation de traitement du minéral (concentration en uranium élevée et rapport à l'équilibre) et l'eau de nappe (concentration plus faible et rapport d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 1$ , communément observés dans les eaux naturelles, comme rappelé dans la Sect. 2.1.1). Des observations similaires dans les eaux de surface prélevées à l'amont (concentration en uranium faible et rapport d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  qui peut atteindre 2,5) et à l'aval des rejets en uranium (concentration en uranium augmentée de deux ordres de grandeur, rapport d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1$ ) ont été réalisées lors de l'étude du site de Malvési menée par l'IRSN (Pourcelot *et al.*, 2011b) (Fig. 4).

De plus, cette méthodologie s'applique à d'autres compartiments de la biosphère, comme à certaines espèces végétales aquatiques (*Typha dominguensis*) et aux sédiments prélevés à l'amont et à l'aval des anciens sites miniers (Vargas *et al.*, 1997). Enfin, le rapport d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  a également été utilisé pour évaluer les conséquences dans l'environnement des rejets de l'industrie des engrais phosphatés, dans les matières en suspension et les eaux de surface (Perianez et Martinez-Aguirre, 1997) et l'uranium provenant de l'épandage de ces engrais, dans les eaux de drainage et les eaux de surface (Zielinski *et al.*, 1997b, 2000). En particulier, les eaux de drainage provenant des parcelles ayant été amendées avec des engrais phosphatés possèdent des concentrations élevées en uranium (0,3–2,4 µg/L) et des rapports d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  proches de l'équilibre (0,949–0,990), en comparaison des valeurs représentatives de la région d'étude



**Figure 4** – Variation du rapport d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mesuré dans les eaux de surface prélevées à l'amont et à l'aval de l'usine COMURHEX de Malvési (11) (d'après Pourcelot *et al.*, 2011b).  
Variation of  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  activity ratio measured in surface water taken upstream and downstream COMURHEX plant located in Malvési (11) (after Pourcelot *et al.*, 2011b).

(Everglade, Floride, USA) (concentration < 0,1 µg/L et  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 1,05$ ) (Zielinski *et al.*, 2000).

## Conclusion

L'expertise des rapports isotopiques de l'uranium dans l'environnement des sites nucléaires s'appuie sur des moyens métrologiques en adéquation avec les limites de détection et les précisions requises (ICP-MS). Comme l'illustrent les exemples cités dans cette note de synthèse, les isotopes de l'uranium se révèlent être des traceurs performants pour évaluer les sources de l'uranium et contribuer à la surveillance des installations du cycle du combustible dans l'environnement. En particulier, la mesure de  $^{236}\text{U}$  (isotope artificiel de l'uranium) dans l'environnement atteste d'un marquage par des rejets d'uranium provenant du combustible irradié. L'autre traceur, le rapport massique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  peut être utilisé pour évaluer la présence éventuelle d'uranium enrichi (rapport exprimé en masse  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} > 0,72 \%$ ) ou d'uranium appauvri ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} < 0,72 \%$ ) dans l'environnement des sites nucléaires. Enfin, la mesure du rapport d'activité  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  en milieu aquatique, lorsqu'il révèle l'équilibre séculaire entre ces deux isotopes, est un traceur des rejets d'uranium provenant du traitement ou de la purification du minerai.

## RÉFÉRENCES

- Bellis D., Bramall N., McLeod C.W., Chapman N., Satake K. (2001) Airborne uranium contamination – As revealed through elemental and isotopic analysis of tree bark, *Environ. Pollut.* **114**, 383-387.
- Bellis D., McLeod C.W. (2001) Characterisation of airborne uranium and thorium contamination in Northern England through measurement of U, Th and  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  in tree bark, *J. Environ. Monit.* **3**, 198-201.
- Bopp IV C.J., Lundstrom C.C., Johnson T.M., Glessner J.J.G. (2009) Variations in  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  in uranium ore deposits: Isotopic signatures of the U reduction process? *Geology* **37**, 611-614.
- Bopp IV C.J., Lundstrom C.C., Johnson T.M., Sanford R.A., Long P.E., Williams K.H. (2010) Uranium  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  isotope ratios as indicators of reduction: Results from an in situ biostimulation experiment at Rifle, Colorado, USA, *Environ. Sci. Technol.* **44**, 5927-5933.
- Boulyga S.F., Heumann K.G. (2006) Determination of extremely low  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotope ratios in environmental samples by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry using high-efficiency sample introduction, *J. Environ. Rad.* **88**, 1-10.
- Boulyga S.F., Testa C., Desideri D., Becker J.S. (2001) Optimisation and application of ICP-MS and alpha-spectrometry for determination of isotopic ratios of depleted uranium and plutonium in samples collected in Kosovo, *J. Anal. At. Spectrom.* **16**, 1283-1289.
- Bros R., Turpin L., Gauthier-Lafaye F., Holliger P., Stille P. (1993) Implications for Plutonium behaviour in natural environments, *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1351-1356.
- Carvalho F.P., Oliveira J.M. (2009) Performance of alpha spectrometry in the analysis of uranium isotopes in environmental and nuclear materials, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **281**, 591-596.

CONTRIBUTION DES ISOTOPES DE L'URANIUM

- Chabaux F., Bourdon B., Riotte J. (2008) U-series geochemistry in weathering profiles, river waters and lakes. In: *U/Th Series Radionuclides in Aquatic Systems, Radioactivity in the Environment*, **13** (S. Krishnaswami, J.K. Cochran, Eds) pp. 49-104. Elsevier.
- Condon D.J., McLean N., Noble S.R., Bowring S.A. (2010) Isotopic composition ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ) of some commonly used uranium reference materials, *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 7127-7143.
- De Laeter J.R., Böhlke J.K., De Bièvre P., Hidaka H., Peiser H.S., Rosman K.J.R. (2003) Atomic weights of the elements: review 2000 (IUPAC technical report), *Pure Appl. Chem.* **75**, 683-800.
- Desideri D., Meli M.A., Roselli C., Testa C., Boulyga S.F., Becker J.S. (2002) Determination of  $^{236}\text{U}$  and transuranium elements in depleted uranium ammunition by  $\alpha$ -spectrometry and ICP-MS, *Anal. Bioanal. Chem.* **374**, 1091-1095.
- Durand R.A., Durret L.F., Courcier Ph., Thiebaut B., Leers H. (1991) En aval du retraitement : recyclage de l'uranium et du plutonium, l'expérience des fabricants, *Revue Générale Nucléaire* **4**, 293-297.
- ESARDA Bulletin (2008) Technical sheets about Nuclear Mass Spectrometry, No. 38, June 2008, pp. 69-71.
- Froidevaux P., Geering J.-J., Pillonel L., Bosset J.-O., Valley J.-F. (2004)  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{239/240}\text{Pu}$  in Emmental type cheese produced in different regions of Western Europe, *J. Environ. Rad.* **72**, 287-298.
- Gascoyne M. (1992) Geochemistry of the actinides and their daughters. In: *Uranium-series disequilibrium* (M. Ivanovitch, R.S. Harmon, Eds) pp. 34-61. Oxford Univ. Press.
- Gauthier-Lafaye F., Holliger P., Blanc P.-L. (1996) Natural fission reactors in the Franceville basin, Gabon: a review of the conditions and results of a "critical event" in a geologic system, *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 4831-4852.
- Hagemann R., Devillers C., Lucas M., Lecomte T., Rufenach J.C. (1975) Estimation de la durée des réactions—limitations imposées par les données neutronique. In: *IAEA Symp. Proc. the Oklo Phenomenon* (IAEA, Ed.) pp. 415-423, Vienna.
- Hotchkis M.A.C., Child D., Fink D., Jacobsen G.E., Lee P.J., Mino N., Smith A.M., Tuniz C. (2000) Measurement of  $^{236}\text{U}$  in environmental media, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **172**, 659-665.
- IRSN (2008) Étude radioécologique de l'environnement du site de Malvési (société COMURHEX), rapport IRSN/DEI/SESURE 2008-20, 67 p.
- IRSN (2009) Bilan radioécologique de l'environnement du site de Malvési, rapport IRSN/DEI/SESURE 2009-17, 32 p.
- Karpas Z., Paz-Tal O., Lorber A., Salonen L., Komulainen H., Auvinen A., Saha H., Kurttio P. (2005a) Urine, hair, and nails as indicators for ingestion of uranium in drinking water, *Health Phys.* **88**, 229-242.
- Karpas Z., Lorber A., Sela H., Paz-Tal O., Hagag Y., Kurttio P., Salonen L. (2005b.) Measurement of the  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratio by MC-ICPMS in drinking water, hair, nails, and urine as an indicator of uranium exposure source, *Health Phys.* **89**, 315-321.
- Ketterer M.E., Hafer K.M., Link C.L., Royden C.S., Hartsock W.J. (2003) Anthropogenic  $^{236}\text{U}$  at Rocky Flats, Ashtabula river harbor, and Mersey estuary: Three case studies by sector inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Environ. Rad.* **67**, 191-206.
- Lloyd N.S., Chenery S.R.N., Parrish R.R. (2009) The distribution of depleted uranium contamination in Colonie, NY, USA, *Sci. Total Environ.* **408**, 397-407.
- Perianez R., Martinez-Aguirre A. (1997) Uranium and Thorium Concentrations in an Estuary Affected by Phosphate Fertilizer Processing: Experimental Results and a Modelling Study, *J. Environ. Rad.* **35**, 281-304.
- Pettersson H.B.L., Holm E. (1992) Investigation of aerial dispersion of uranium isotopes from a nuclear fuel fabrication facility, *Waste Manag.* **12**, 85-97.

- Pointurier F., Hubert A., Baglan N., Hémet P. (2008) Evaluation of a new generation quadrupole-based ICP-MS for uranium isotopic measurements in environmental samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **276**, 505-511.
- Porcelli D. (2008) Investigating Groundwater Processes Using U- and Th-Series Nuclides. In: *U/Th Series Radionuclides in Aquatic Systems, Radioactivity in the Environment*, **13** (S. Krishnaswami, J.K. Cochran, Eds) pp. 105-153. Elsevier.
- Pourcelot L., Boulet B., Le Corre C., de Vismes Ott A., Cagnat X., Cossonnet C., Thomas S., Loyer J., Fayolle C., Van Hecke W., Martinez B., Petit J., Kaltenmeier R., Gieré R. (2011a) Actinides and decay products in some foodstuffs and bioindicators in the surrounding an uranium plant, *J. Environ. Monit.* **13**, 1327-1336.
- Pourcelot L., Boulet B., Le Corre C., Loyer J., Fayolle C., Tournieux D., Van Hecke W., Martinez B., Petit J. (2011b) Isotopic evidence of natural uranium and spent fuel uranium releases into the environment, *J. Environ. Monit.* **13**, 355-361.
- Quinto F., Steier P., Wallner G., Wallner A., Srncik M., Bichler M., Kutschera W., Terrasi F., Petraglia A., Sabbarese C. (2009) The first use of  $^{236}\text{U}$  in the general environment and near a shutdown nuclear power plant, *Appl. Radiat. Isotopes* **67**, 1775-1780.
- Richter S., Alonso A., de Bolle W., Kühn H., Verbruggen A., Wellum R., Taylor P.D.P. (2005) Preparation and certification of synthetic uranium isotope mixtures with  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratios of  $10^{-6}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-8}$ , *J. Anal. Atom. Spec.* **20**, 1381-1385.
- Richter S., Alonso A., de Bolle W., Wellum R., Taylor P.D.P. (1999) Isotopic 'fingerprints' for natural uranium ore samples, *Intern. J. Mass Spec.* **193**, 9-14.
- Rosman K.J.R., Taylor P.D.P. (1998) Isotopic compositions of the elements, IUPAC report 1997, *Pure Appl. Chem.* **70**, 217-236.
- Rucker T.L., Johnson C.M. Jr. (1998) Relationship between isotopic uranium activities and total uranium at various uranium enrichments, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **235**, 47-52.
- Steier P., Bichler M., Keith Fifield L., Golser R., Kutschera W., Priller A., Quinto F., Richter S., Srncik M., Terrasi P., Wacker L., Wallner A., Wallner G., Wilcken K.M., Maria Wild. E. (2008) Natural and anthropogenic  $^{236}\text{U}$  in environmental samples, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **266**, 2246-2250.
- Vargas M.J., Tome F.V., Sánchez A.M., Vázquez M.T.C, Murillo J.L.G. (1997) Distribution of uranium and thorium in sediments and plants from a granitic fluvial area, *Appl. Radiat. Isotopes* **48**, 1137-1143.
- Von Gunten H.R., Surbeck H., Rossler E. (1996) Uranium Series disequilibrium and High Thorium and Radium Enrichments in Karst Formations, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1268-1274.
- Wolf S.F., Bowers D.L., Cunnane J.C. (2005) Analysis of high burnup spent nuclear fuel by ICP-MS, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **263**, 581-586.
- Wood, H.G. (2008) Effects of separation processes on minor uranium isotopes in enrichment cascades, *Sci. Global Security* **16**, 26-36.
- Zielinski R.A., Chafin D.T., Banta E.R., Szabo B.J. (1997a) Use of  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  isotopes to evaluate contamination of near-surface groundwater with uranium-mill effluent: A case study in south-central Colorado, USA, *Environ. Geol.* **32**, 124-136.
- Zielinski R.A., Asher-Bolinder S., Meier A.L., Johnson C.A., Szabo B.J. (1997b) Natural or fertilizer-derived uranium in irrigation drainage: A case study in southeastern Colorado, USA, *Appl. Geochem.* **12**, 9-21.
- Zielinski R.A., Simmons K.R., Orem W.H. (2000) Use of  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  isotopes to identify fertilizer-derived uranium in the Florida Everglades, *Appl. Geochem.* **15**, 369-383.