

VARIABILITÉ DE L'URANIUM DANS L'ENVIRONNEMENT & INTÉRÊT DES RAPPORTS ISOTOPIQUES

L. Pourcelot & O. Masson

SFRP – 1-2 février 2023

Introduction

[CONTEXTE & ENJEUX

- ▮ Variabilité naturelle de l'uranium, présent dans les différents compartiments de l'environnement à l'état de trace ou d'ultra-trace,
- ▮ Certaines activités humaines sont émettrices d'uranium dans l'environnement (ex. industrie nucléaire),
- ▮ Enjeux de la variabilité de l'U dans l'environnement :

➡ Source(s) de l'uranium ?...

- ▮ Objectifs de la présentation :

➡ Bilan de la variabilité (et de l'origine la variabilité = pourquoi ?) de l'uranium dans l'environnement,

➡ Intérêt des isotopes naturels (^{234}U , ^{235}U et ^{238}U) et artificiels (^{236}U et ^{233}U) de l'uranium pour connaître les sources de l'U (U ajouté par l'industrie nucléaire).

...A partir de données produites par l'IRSN, complétées lorsque nécessaire par d'autres données.

Généralités

[L'URANIUM ET SES ISOTOPES NATURELS

- L'uranium ($z=92$) appartient à la famille des actinides, comme l'actinium et le thorium,
- Deux isotopes primordiaux ^{238}U (99,2%) et ^{235}U (0,72%) et de longues périodes (4,5 milliards et 800 million d'années, respectivement) = deux familles radioactives qui aboutissent au plomb stable,
- ^{234}U (période = 24 000 ans) = produit désintégration de l' ^{238}U ,
- Quatre états de valence (+3, +4, +5 et +6), mais les plus fréquents dans l'environnement sont :
 - +4 en milieu réducteur : certains gisements (uraninite = UO_2) ou eaux anoxiques,
 - +6 forme oxydée de l'ion uranyl UO_2^{2+} très mobile et le plus souvent complexée dans les eaux ou dans des minéraux uranifères (secondaires),



L'état de valence de l'U dépend du milieu = potentiel redox de l'environnement.

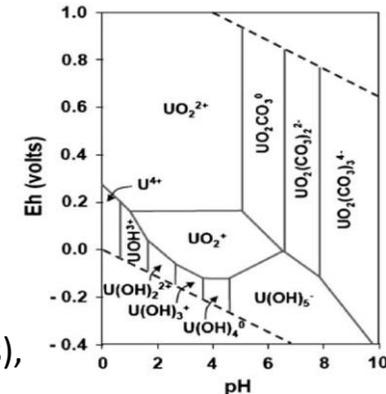
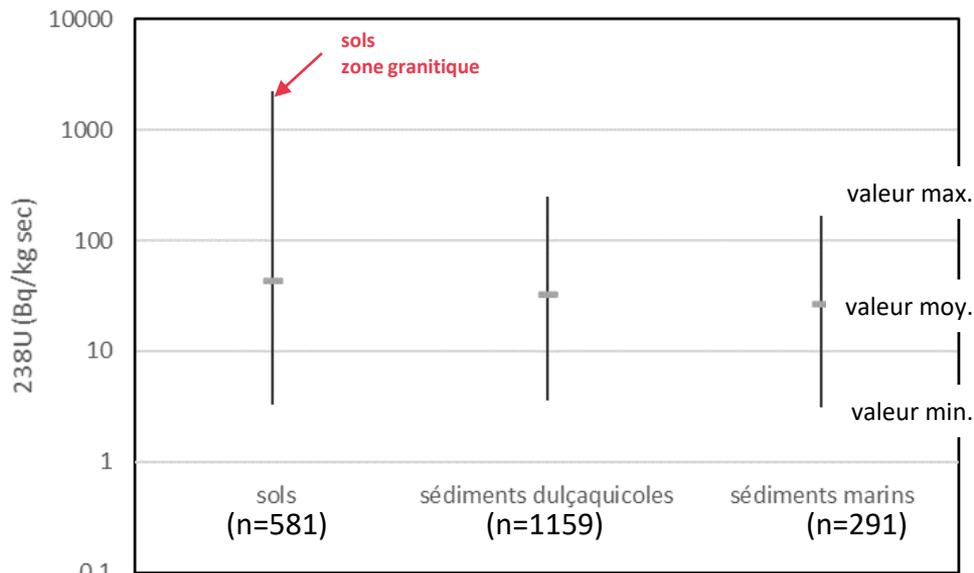


Figure 1 Oxidation potential-pH diagram for the system U-C-H-O at 25 °C and 1 atm with $\Sigma\text{U} = 1 \text{ mmol/L}$ and $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2} \text{ atm}$ (from Langmuir, 1978). *Chabaux et al, 2008*

Répartition de l'uranium dans l'environnement

L'uranium dans les sols et les sédiments

[BILAN DE LA VARIABILITÉ DES ACTIVITÉS MESURÉS SOLS & SÉDIMENTS



Données IRSN (Syracuse)



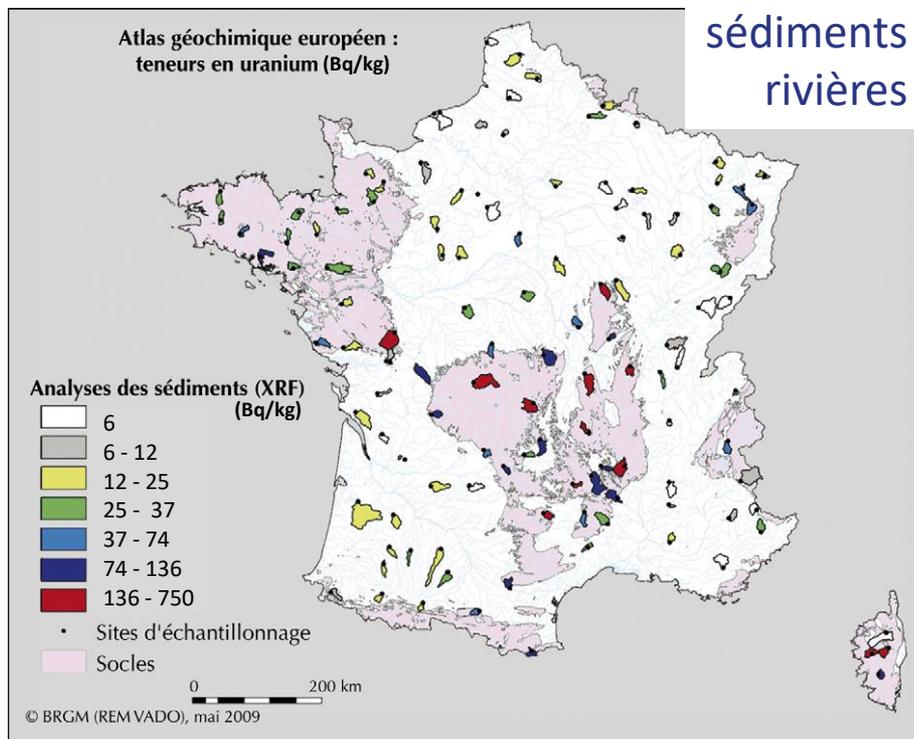
moyenne sols & sédiments : 30-40 Bq/kg



tropisme environnement des sites nucléaires.

L'uranium dans les sols et les sédiments

[CARTOGRAPHIE DE L'ACTIVITÉ EN ^{238}U DANS LES SÉDIMENTS DE RIVIÈRES



➔ Influence géosphère

Données BRGM – *Salpêtreur & Angel*, 2010

L'uranium dans l'hydrosphère

[LES EAUX DE SURFACE : LES RIVIÈRES

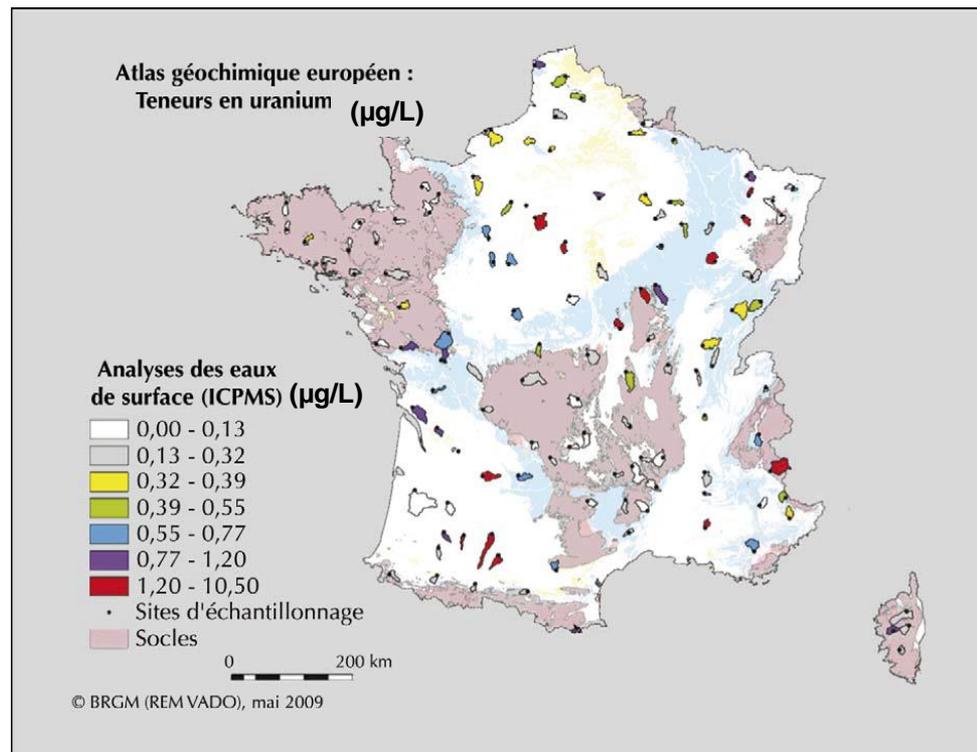
[U] eaux des rivières des grands bassins calcaires > [U] eaux des rivières des zones de socle hercyniens.

➔ Les milieux neutres ou légèrement alcalins (pH = 8), présentant une forte activité en CO₂-HCO₃⁻ dissous (cas des bassins calcaires), où l'uranium, qui forme des complexes solubles carbonatés ou hydroxylés, est relativement mobile

➔ Les milieux plus acides, avec une faible activité en CO₂ (cas des rivières sur socle siliceux), où l'U est instable et précipite dans les sédiments ou est adsorbé avec la matière organique et les oxydes de fer et de manganèse.

➔ Relargage d'uranium par certaines formations géologiques :

- les shales noirs du Jurassique inférieur (schistes carton du Toarcien),
- les marnes bariolées du Triasique supérieur et la discordance permienne sur le socle avec cinq rivières alimentées par ces formations (Lorraine, nord du Morvan) montrent de fortes teneurs en uranium dissous (1-10 ppb) associées à la signature Cl, Na, Sr,



(données FOREGS, d'après Salpeteur & Angel, 2010)

L'uranium dans l'hydrosphère

[LES EAUX DE SURFACE : LES RIVIÈRES

- Concentration volumique en uranium (en $\mu\text{g/L}$), issue de 126 échantillons d'eaux de rivières classées en deux sous-populations (données FOREGS, d'après *Salpeteur & Angel, 2010*) :

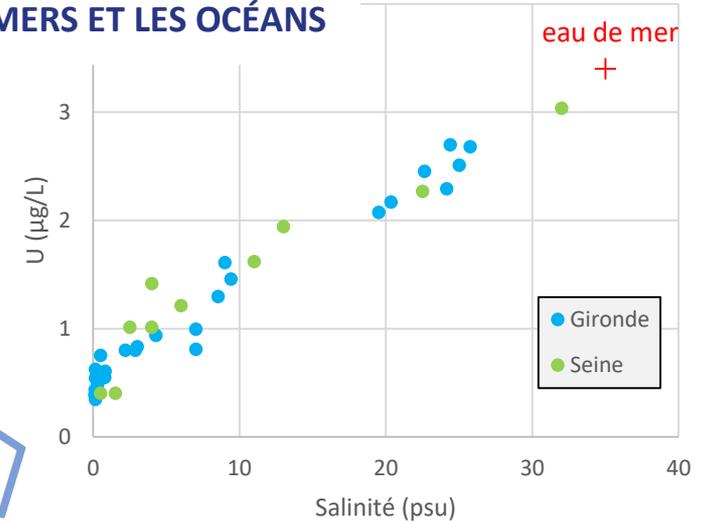
lithologie	médiane ($\mu\text{g/L}$)	écart-type ($\mu\text{g/L}$)
R. sédimentaire	0,44	1,41
socle hercynien	0,15	0,34

L'uranium dans l'hydrosphère

LES EAUX DE SURFACE : LES FLEUVES, LES ESTUAIRES, LES MERS ET LES OCÉANS

L'uranium dans les fleuves :

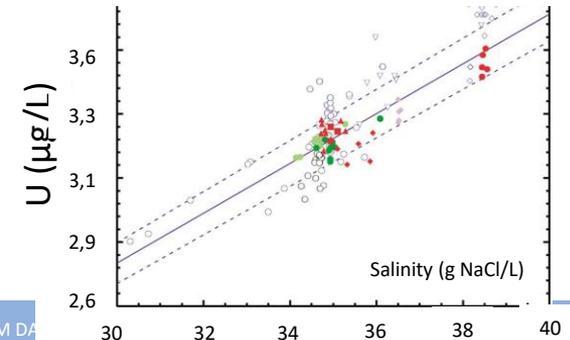
	U moy $\mu\text{g/L}$	U min $\mu\text{g/L}$	U max $\mu\text{g/L}$	références
<i>Seine</i> (13 mesures)	0,89	0,82	0,97	Schmidt, 2005
<i>Garonne</i> (23 mesures)	0,68	0,53	0,87	Saari et al. 2008
<i>Rhin</i> (3 mesures)	0,67	0,67	0,68	Durand et al. 2005
<i>Rhône</i> (9 mesures)	1,05	0,68	1,5	Zebraki et al. 2017



Fortes variations de l'U dans les estuaires (d'après Schmidt, 2005; Saari et al. 2008) :

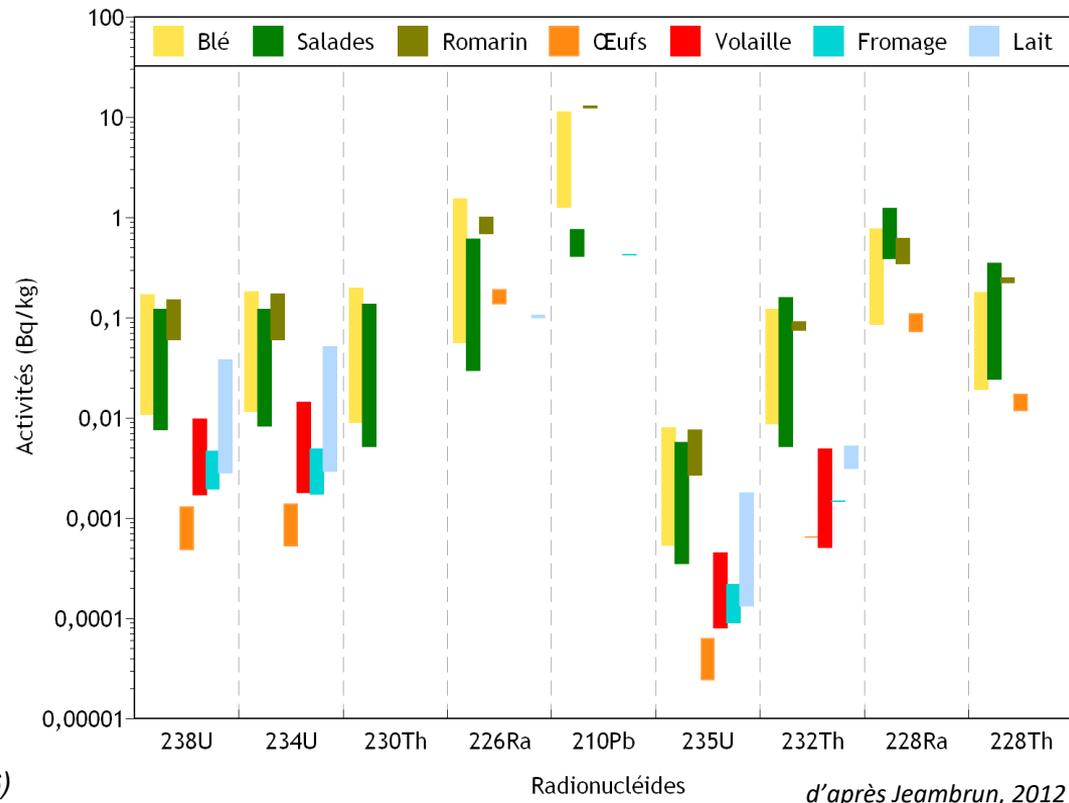
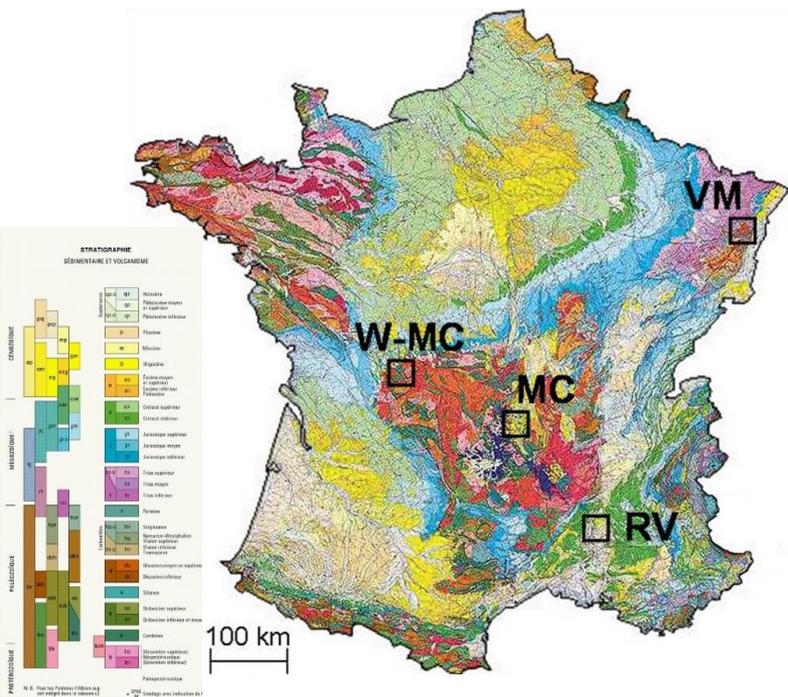
Concentration peu variable de l'U dans les eaux de mer (d'après Delanghe et al. 2002) :

- Moyenne U = 3,23 $\mu\text{g/L}$ d'eau de mer



L'uranium dans la biosphère

[L'238U DANS DIFFÉRENTS PRODUITS VÉGÉTAUX ET ANIMAUX



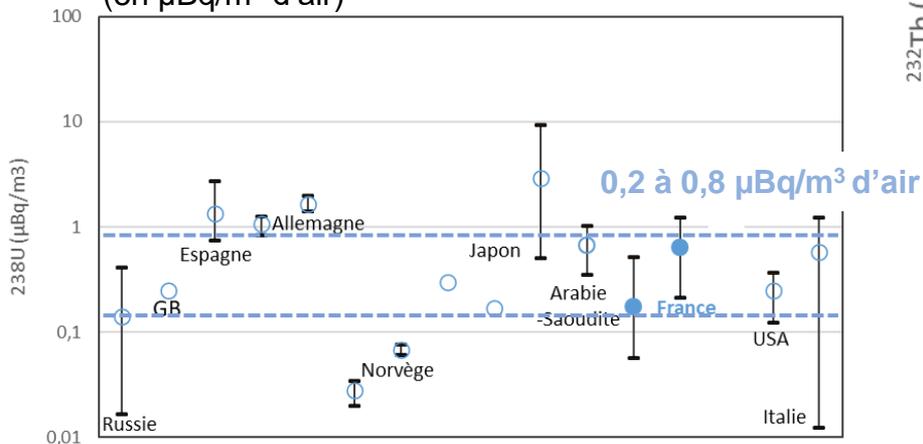
Carte géologique de France. (BRGM 6ème Edition, 1996)

d'après Jeambrun, 2012

L'uranium dans l'atmosphère

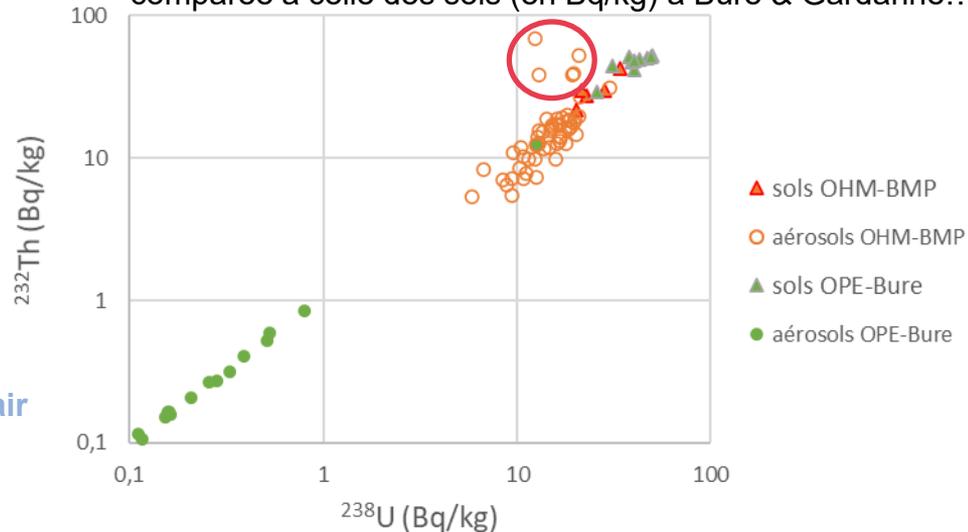
[DANS L'AIR

Activité volumique en ^{238}U dans l'air - plusieurs pays
(en $\mu\text{Bq}/\text{m}^3$ d'air)



[DANS LES AÉROSOLS ET DANS LES SOLS

Activité massique en ^{238}U et en ^{232}Th des aérosols comparée à celle des sols (en Bq/kg) à Bure & Gardanne...



➔ influence de l'industrie de l'Al sur les activités massiques de certains des aérosols de Gardanne.

	^{238}U (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)
bauxite	83±8	185±8
résidu bauxite (boues-rouge)	189±19	423±74

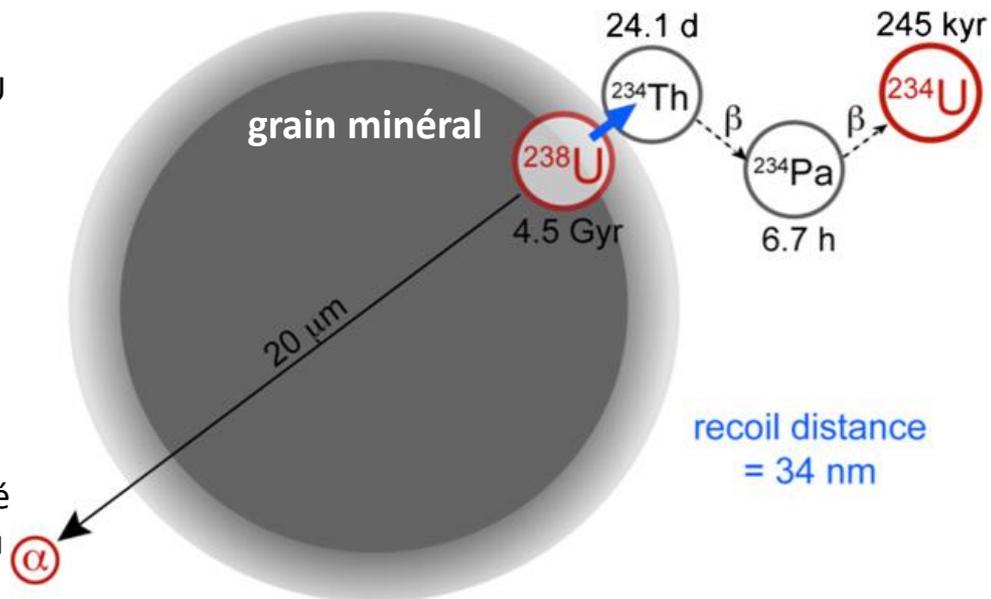
Les isotopes de l'uranium dans l'environnement

Fractionnement entre l' ^{238}U et l' ^{234}U à l'interface géosphère/hydrosphère

[REPRÉSENTATION CONCEPTUELLE D'UN PHÉNOMÈNE NATUREL

- Géosphère en équilibre séculaire entre ^{238}U et ^{234}U (roches > 1 Ma),
- Désintégration α de ^{238}U -> recul de ^{234}Th en périphérie des grains des minéraux,
- Lessivage préférentiel ^{234}U par rapport à ^{238}U ,

➔ **Conséquence** : enrichissement + ou - marqué des eaux souterraines, eaux de surface & eau de mer ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,15$) et de la biosphère en ^{234}U .

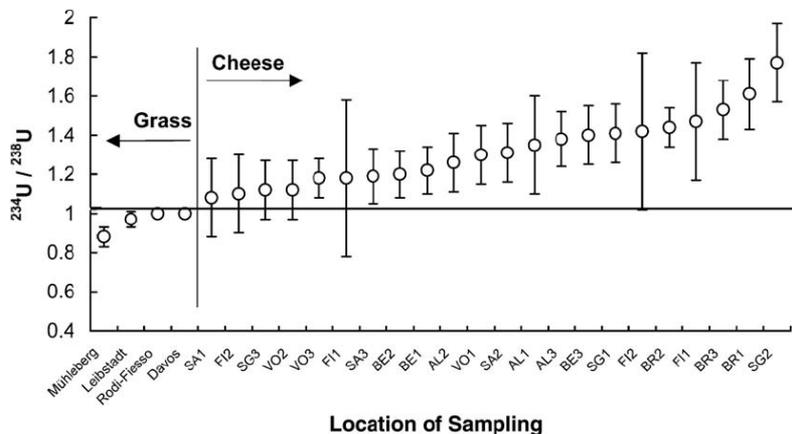


d'après De Paolo et al. 2012

Enrichissement en ^{234}U par rapport à ^{238}U dans l'hydrosphère & la biosphère

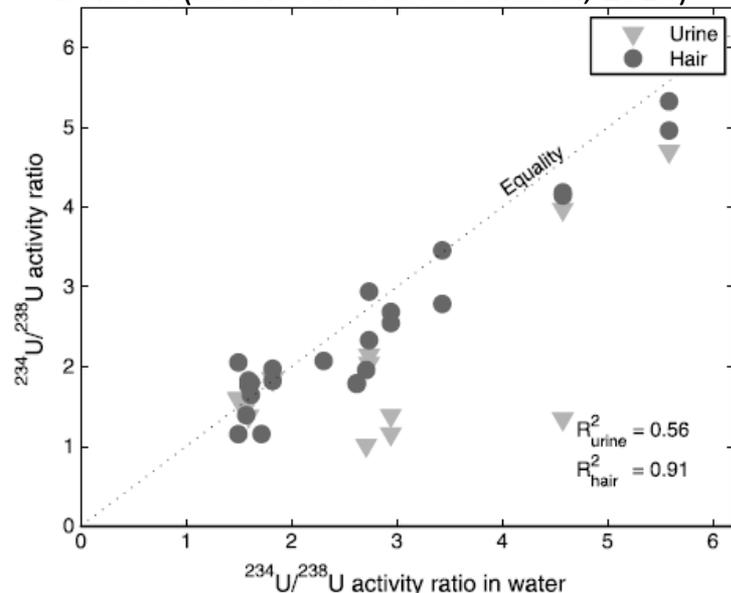
[CONSÉQUENCES DANS LA BIOSPHÈRE

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ des fromages > 1 (Froidevaux et al., 2004), car l'eau abreuvement > 1



$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio in cheese and grass samples. Error bars are given in 2σ .

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ cheveux est corrélé avec les eaux de boisson (Israelsson and Pettersson, 2014)



$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios for the urine and hair samples from each individual as a function of the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratio of their drinking water.

Les isotopes de l'uranium dans l'environnement

[LES ANOMALIES ISOTOPIQUES ET LES ISOTOPES ARTIFICIELS DE L'URANIUM

- Enrichissement en ^{235}U (et en ^{234}U) des combustibles // uranium appauvri (DU),
- L'irradiation neutronique produit des isotopes artificiels de l'uranium :
 - ^{236}U = Capture de l' ^{235}U (neutrons thermiques = réacteurs) ou capture de l' ^{238}U (neutrons rapides = tests nucléaires) ou décroissance de ^{240}Pu ,

Abondance des isotopes de l'uranium (% mass.) d'après Wood (2008), Naegli (2004).

	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U
<i>U naturel</i>	0,0055	0,72	$<10^{-12}$	99,2745
<i>U appauvri</i>	0,001	0,2	-	99,8
<i>combustible REP</i>	0,03	2,9	-	97,0
<i>URT</i>	0,02	0,90	0,4	98,68

Rapport des isotopes artificiels de l'U (atom./atom.), d'après Hain et al., 2020.

	$^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$
<i>Retombées atmosphériques « globales »</i>	$(1,40 \pm 0.15) \times 10^{-2}$
<i>REP</i>	$0,12 \times 10^{-2}$

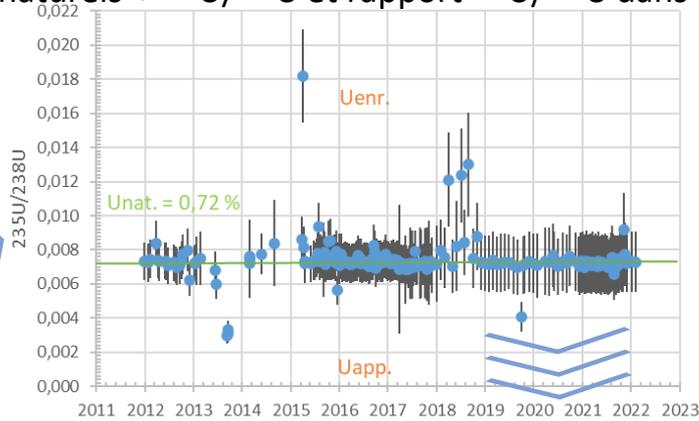
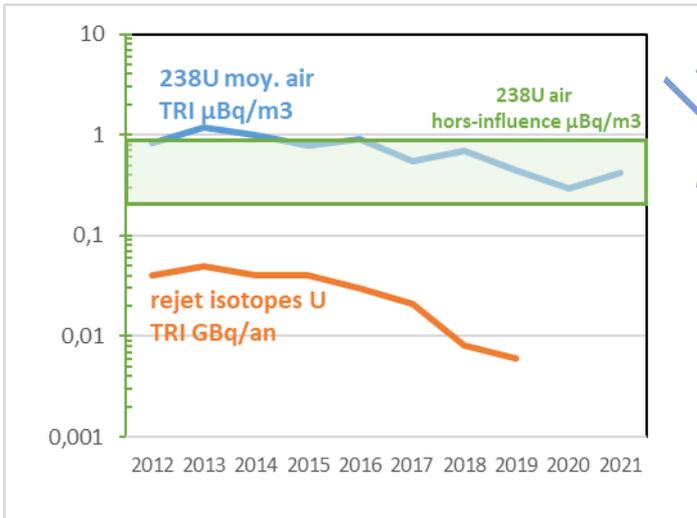
- ^{233}U = Capture de l' ^{235}U ou de l' ^{238}U (neutrons rapides) et surtout du ^{232}Th (neutrons rapides).
NB ^{233}U a été employé pour certains tests US (« tea pot MET » NTS).

Les isotopes de l'uranium dans l'environnement des installations du combustible

[LES RAPPORTS ISOTOPIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT

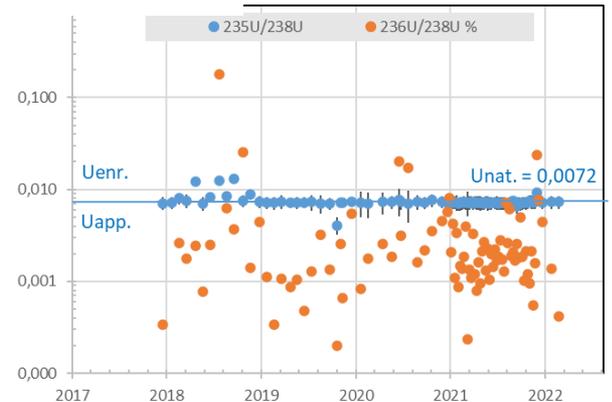
■ Exemple (1) : rapport des isotopes « naturels » $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ et rapport $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans les aérosols (site Orano de Tricastin)

Contexte : Orano - Tricastin



Données IRSN (Syracuse)

« zoom » sur 2018-2021 :



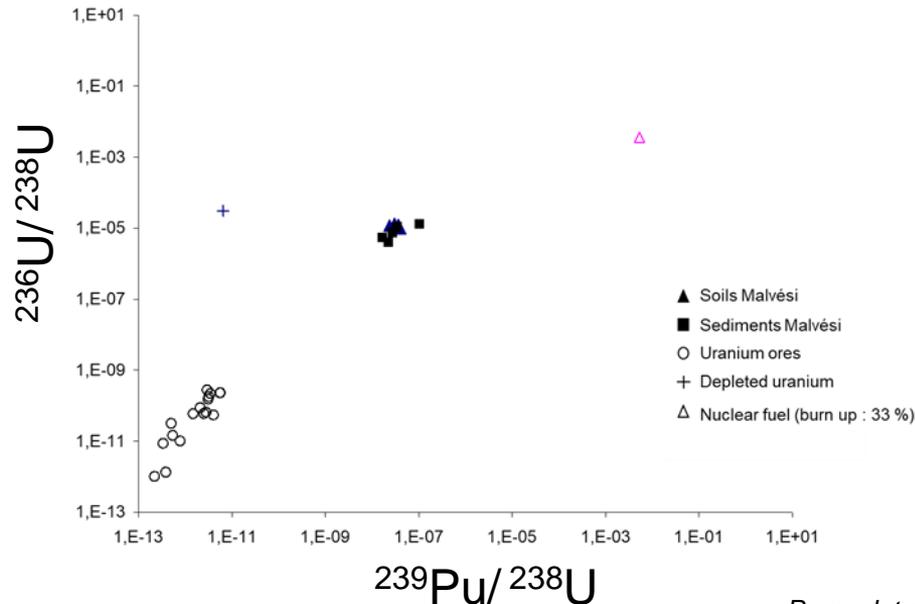
Les isotopes de l'uranium dans l'environnement des installations du combustible

[LES RAPPORTS ISOTOPIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT

- Exemple (2) : isotopes artificiels (^{236}U & ^{239}Pu) normalisés à un isotope naturel (^{238}U) dans les sols & les sédiments de l'environnement du site Orano de Malvési,

Contexte des sols de l'environnement de Malvési :

- ^{238}U : 35 à 70 Bq/kg
- U naturel
- > Les rejets anciens de l'URT (1960-1982) ???



Pourcelot et al., 2011

Conclusion

- Sols et sédiments : U issu de la géosphère,
- Hydrosphère :
 - concentration variable en U dans l'eau des rivières (rôle de la complexation de l'U, relargage de l'U par la géosphère),
 - comportement conservatif de l'U dans le continuum fleuve-estuaire-eaux de mer,
- Denrées végétales & animales :
 - [U]végétaux >> [U]productions animales
 - Végétaux : $U < {}^{226}\text{Ra} \ll {}^{210}\text{Po}, {}^{210}\text{Pb}$
- Bioindicateurs terrestres : tropisme sites nucl., variabilité inter-espèce,
- Aérosols : ${}^{238}\text{U} = 0,2 \text{ à } 0,8 \text{ } \mu\text{Bq}/\text{m}^3$ d'air (influence des sols), intérêt de l'activité massique des aérosols,
- Intérêt des isotopes naturels (${}^{234}\text{U}$, ${}^{235}\text{U}$ et ${}^{238}\text{U}$) & artificiels de l'U (${}^{236}\text{U}$ & ${}^{233}\text{U}$) dans l'environnement des sites nucléaires,
 - Faible abondance des isotopes artificiels (${}^{233}\text{U}$) = obstacle à la métrologie,
 - Nécessaire connaissance des termes sources en isotopes artificiels de l'U...

Merci pour votre attention !...

Bibliographie

- Bu et al., 2017 - *Analytica Chimica Acta* (995) 1-20.
- Chabaux et al 2008 - *Radioactivity in the Environment* (13) 50-104.
- Delanghe et al. 2002 - *Marine Chemistry* (80) 79– 93.
- De Paolo et al. 2012 - *CR Géosciences* (344) 678-687.
- Froidevaux et al. 2004 - *Journal of Environmental Radioactivity* (72) 287–298.
- Hain et al., 2020 - *Nature Communications*, 11 (1), art. no. 1275.
- Israelsson and Pettersson, 2014 - *Health Physics*, (107) 143-149.
- Jeambrun, 2012 – Thèse Univ. Strasbourg 200 p.
- Naegeli, 2004 - SANDIA REPORT, SAND2004-2757 Sandia National Laboratories 50 p.
- Morereau et al. 2022 - *Chemosphere* (307) 135658
- Pourcelot et al. 2011 – *Journal of Environmental Monitoring* (13) 355-361.
- Regenspurg et al 2010 - *Geochimica et Cosmochimica Acta* (74) 2082–2098.
- Salpeteur & Angel, 2010 - *Environnement, Risques & Santé* (9) 121-135.
- Saari et al. 2008 - *Journal of Environmental Radioactivity* (99) 426-435.
- Schmidt, 2005 - *Journal of Environmental Radioactivity* (78) 1–10.
- Wood, 2008 - *Science and Global Security* (16) 26–36.
- Zebraki et al 2017 - *Journal of Environmental Radioactivity* (178-179) 279-289.