

Compréhension des mesures de l'uranium réalisées avec la technique Diffusive Gradients in Thin-films (DGT) dans les eaux modérément basiques

Josselin GORNY¹

¹ *Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV, SEDRE, LELI, Fontenay-aux-Roses, 92260, France*
josselin.gorny@irsn.fr

L'uranium (U) présente un défi unique pour les évaluations des risques écologiques autour des installations liées au cycle du combustible nucléaire en raison de sa toxicité chimique et radiologique. Leur importance relative dépend de la spéciation chimique et de la composition isotopique de ce radioélément, cette dernière étant fortement dépendante de son origine naturelle ou anthropique (uranium appauvri ou enrichi) [1].

La technique « Diffusive Gradient in Thin-films » (DGT) constitue un dispositif susceptible d'être approprié pour le suivi de la qualité des eaux autour des usines de traitement de l'uranium, des installations nucléaires ou des anciens sites miniers uranifères [2-4]. En effet, les espèces cinétiquement labiles d' UO_2^{2+} sont préconcentrées *in situ* et leur remise en solution dans une matrice simple (e.g., HNO_3 1 mol L^{-1}), exempte d'espèces/éléments majeur(e)s non accumulé(e)s, améliore la justesse des analyses élémentaires et/ou isotopiques. La combinaison du prélèvement DGT aux analyses isotopiques peut renseigner sur la concentration labile et l'origine de l'uranium grâce à ses isotopes (^{234}U , ^{235}U , ^{236}U et ^{238}U) [5, 6], ce qui rend vraiment attrayant l'usage de la technique DGT pour diagnostiquer les risques écologiques autour des installations liées aux activités nucléaires.

La communauté de développeurs/d'utilisateurs DGT est vraiment active depuis 2003 avec c. quarante publications. Parmi les seize méthodes DGT existantes, celles à base de Chelex[®]-100 (résine avec un groupement fonctionnel acide iminoacétique) et Metsorb[®] HMRP 50 (adsorbant contenant un dioxyde de titane) sont les plus fréquemment employées en raison de leur disponibilité commerciale. Elles seront qualifiées par la suite de « méthodes de référence ». Cependant, leur sélectivité n'est pas seulement limitée à UO_2^{2+} [7, 8]. De plus, suivant la composition physico-chimique de la solution de déploiement, des espèces/ions interférant(e)s (e.g., Ca^{2+} , Mg^{2+} ou HCO_3^- [9, 10]) peuvent réduire, voire arrêter en cas de saturation, l'accumulation des espèces labiles d' UO_2^{2+} . Dans les deux cas de figure, la concentration labile en UO_2^{2+} est par conséquent sous-estimée tout comme le risque environnemental. De plus, le traçage de l'origine de l'uranium est moins précis si la quantité accumulée d'espèces labiles d' UO_2^{2+} n'est pas suffisante. Le nombre conséquent de méthodes DGT développé n'est pas donc anodin. Il y a en effet une volonté de définir une méthode DGT la plus fiable et robuste.

Dans le cadre du projet ANR PLUTON (ANR-17-CE08-0053), une étude a porté sur l'applicabilité des méthodes de référence, ainsi que de nouvelles méthodes DGT, dans des eaux modérément basiques (pH 8). D'après nos calculs thermodynamiques, la spéciation de l'uranium dans les solutions de déploiement testées est dominée par des complexes inorganiques $\text{Ca}^{2+}\text{-UO}_2^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$ et/ou $\text{Mg}^{2+}\text{-UO}_2^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$. Ces complexes inorganiques sont considérés comme totalement labiles, ce qui facilite la prédiction de la réponse DGT et la détection des espèces/ions interférant(e)s, raison pour laquelle nous avons travaillé dans de telles conditions. Des résultats d'inter-comparaison de laboratoire et de terrain seront présentés pour mettre en lumière les capacités des différentes méthodes DGT. Concernant l'application de terrain, la rivière Œuf (Essonne, France) a été sélectionnée pour tester la combinaison prélèvement DGT avec les analyses isotopiques. Le rapport d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ évolue le long de cette rivière avec des valeurs comprises entre 0,4 et 1. Pour finir, sur la base de ces résultats, les méthodes DGT les mieux adaptées dans le cadre de la surveillance d'eaux ayant des propriétés physico-chimiques voisines à celles testées seront identifiées.

Remerciements :

Ce travail a été soutenu par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche), dans le cadre du programme cadre « Investissement d'Avenir » [Numéro ANR-17-CE08-0053]. L'auteur remercie Graver Technologies (www.gravertech.com) pour la mise à disposition des produits Metsorb® HMRP 50 utilisés dans cette étude. Toutes les expériences ont été réalisées à LUTECE (plate-forme expérimentale de caractérisation de l'IRSN), et les mesures isotopiques à PATERSON (plate-forme de spectrométrie de masse de l'IRSN). Ce travail a bénéficié des connaissances acquises sur la distribution spatiale et temporelle de la concentration en U dans l'Œuf-Essonne grâce au projet de recherche NEEDS UTOPIA mené par le Dr Mathilde ZEBRACKI (IRSN). L'auteur remercie le comité d'organisation pour son invitation.

Références bibliographiques :

- [1] T. Mathews, K. Beaugelin-Seiller, J. Garnier-Laplace, R. Gilbin, C. Adam, C. Della-Vedova, A Probabilistic Assessment of the Chemical and Radiological Risks of Chronic Exposure to Uranium in Freshwater Ecosystems, *Environmental science & technology*, 43 (2009) 6684-6690.
- [2] J. Drozdak, M. Leermakers, Y. Gao, V. Phrommavanh, M. Descostes, Novel speciation method based on Diffusive Gradients in Thin Films for in situ measurement of uranium in the vicinity of the former uranium mining sites, *Environmental Pollution*, 214 (2016) 114-123.
- [3] J. Drozdak, M. Leermakers, Y. Gao, M. Elskens, V. Phrommavanh, M. Descostes, Uranium aqueous speciation in the vicinity of the former uranium mining sites using the diffusive gradients in thin films and ultrafiltration techniques, *Analytica Chimica Acta*, 913 (2016) 94-103.
- [4] A. Martin, C. Landesman, A. Lépinay, C. Roux, J. Champion, P. Chardon, G. Montavon, Flow period influence on uranium and trace elements release in water from the waste rock pile of the former La Commanderie uranium mine (France), *Journal of Environmental Radioactivity*, 208-209 (2019) 106010.
- [5] J.D. Chaplin, P.E. Warwick, A.B. Cundy, F. Bochud, P. Froidevaux, Novel DGT Configurations for the Assessment of Bioavailable Plutonium, Americium, and Uranium in Marine and Freshwater Environments, *Analytical chemistry*, 93 (2021) 11937-11945.
- [6] J.D. Chaplin, M. Christl, A.B. Cundy, P.E. Warwick, P. Gaca, F. Bochud, P. Froidevaux, Time-Integrated Bioavailability Proxy for Actinides in a Contaminated Estuary, *ACS ES&T Water*, 2 (2022) 1688-1696.
- [7] Ø.A. Garmo, O. Røyset, E. Steinnes, T.P. Flaten, Performance Study of Diffusive Gradients in Thin Films for 55 Elements, *Analytical chemistry*, 75 (2003) 3573-3580.
- [8] J.G. Panther, R.R. Stewart, P.R. Teasdale, W.W. Bennett, D.T. Welsh, H. Zhao, Titanium dioxide-based DGT for measuring dissolved As(V), V(V), Sb(V), Mo(VI) and W(VI) in water, *Talanta*, 105 (2013) 80-86.
- [9] G.S. Turner, G.A. Mills, P.R. Teasdale, J.L. Burnett, S. Amos, G.R. Fones, Evaluation of DGT techniques for measuring inorganic uranium species in natural waters: interferences, deployment time and speciation, *Analytica Chimica Acta*, 739 (2012) 37-46.
- [10] J. Drozdak, M. Leermakers, Y. Gao, V. Phrommavanh, M. Descostes, Evaluation and application of Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) technique using Chelex®-100, Metsorb™ and Diphonix® binding phases in uranium mining environments, *Analytica Chimica Acta*, 889 (2015) 71-81.