

Ablation laser couplée à l'ICP-MS-HR : outil pour l'étude du comportement d'élément d'intérêt dans l'environnement

Yahaya Hassan Loni

► To cite this version:

Yahaya Hassan Loni. Ablation laser couplée à l'ICP-MS-HR: outil pour l'étude du comportement d'élément d'intérêt dans l'environnement. Chimie analytique. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, 2019. Français. NNT: 2019IMTA0157. tel-03037129

HAL Id: tel-03037129 https://theses.hal.science/tel-03037129

Submitted on 3 Dec 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.





THESE DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE MINES-TELECOM ATLANTIQUE BRETAGNE PAYS DE LA LOIRE - IMT ATLANTIQUE COMMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596 Matière, Molécules, Matériaux Spécialité : Chimie Analytique et Radiochimie

Par Yahaya HASSAN LONI FODEYA

Ablation Laser couplée à l'ICP-MS-HR : Outil pour l'étude du comportement d'éléments d'intérêt dans l'environnement

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 15 Novembre 2019 Unité de recherche : SUBATECH – UMR 6457 Thèse N° : 2019IMTA0157

Rapporteurs avant soutenance :

Dr. Alkiviadis GOURGIOTIS Ingénieur chercheur IRSN, IRSN Fontenay-aux-Roses Dr. Abdel-Mouhcine GANNOUN Ingénieur de recherche CNRS, LMV, Clermont-Ferrand

Composition du Jury :

| Président : | Prof. Abdesselam ABDELOUAS |
|----------------|----------------------------|
| Rapporteurs : | Dr. Alkiviadis GOURGIOTIS |
| | Dr. Abdel-Mouhcine GANNOUN |
| Examinateurs : | Dr. Catherine LEROUGE |
| | Prof. Abdesselam ABDELOUAS |
| | |
| | |

Dir. de thèse : Prof. Bernd GRAMBOW Co-encadrant : Dr. Gilles MONTAVON Co-encadrante : Dr. Karine DAVID Professeur, IMT Atlantique Ingénieur chercheur IRSN, IRSN, Fontenay-aux-Roses Ingénieur de recherche CNRS, LMV, Clermont-Ferrand Ingénieur de recherche, BRGM, Orléans Professeur, IMT Atlantique

Professeur, IMT Atlantique Directeur de recherche CNRS, SUBATECH Nantes Ingénieur d'études CNRS, SUBATECH Nantes « Bizigido koo ni, bôlio gali ; hurgi koo ni, kurannoo gali. »

« Si tu es pauvre, mieux vaut être propre ; si tu es un incapable, mieux vaut être corpulent. » (Traduction littérale)

Proverbe Toubou

« La racine du travail est parfois amère, mais la saveur de ses fruits est toujours exquise. »

Victor Hugo, poète et écrivain (1802-1885)

À mes grands-parents...

Remerciements :

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été réalisés au laboratoire SUBATECH dans l'équipe Radiochimie avec le soutien financier du programme régional POLLUSOLS et de la chaire « stockage et entreposage des déchets radioactifs ».

Le travail d'une thèse doctorale est loin d'être une aventure solitaire, beaucoup de personnes ont contribué de près ou de loin à cette belle aventure, qu'elles retrouvent ici mes sincères gratitudes. Marcel Proust disait « Sois reconnaissant envers les gens qui te rendent heureux. Ils sont les jardiniers qui font fleurir ton âme ».

Je tiens à adresser en premier lieu mes plus vifs remerciements aux membres du jury, Messieurs Alkiviadis GOURGIOTIS, Abdel-Mouhcine GANNOUN, Madame Catherine LEROUGE et Monsieur Abdesselam ABDELOUAS qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail de thèse. Merci de l'intérêt que vous avez porté à mon travail et pour les discussions très intéressantes engagées pendant la soutenance.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements aux personnes qui m'ont encadré pour réaliser ce travail. Monsieur Bernd GRAMBOW précédent directeur du laboratoire SUBATECH, merci d'avoir accepté de diriger cette thèse et de m'avoir fait confiance m malgré un emploi du temps contraint. Merci pour la pertinence de vos conseils et remarques qui m'ont été bénéfiques. À Madame Karine DAVID, je voudrais exprimer ici toute ma reconnaissance pour ces trois années, pour m'avoir formé à la technique de micro-analyse élémentaire par (AL)-ICP-MS-HR, pour le sérieux du travail, la rigueur des analyses et pour la correction du manuscrit. J'ai appris énormément à tes côtés. À Monsieur Gilles MONTAVON, je voudrais aussi témoigner toute ma reconnaissance pour m'avoir encadré, pour ta patience, ta disponibilité dont tu as fait preuve à mon égard. Tes conseils et remarques constructives m'ont permis d'améliorer grandement la qualité de mes travaux et de ce manuscrit (tu vois j'ai enfin compris le *Kd*). J'espère m'être montré à la hauteur de vos attentes.

D'autres personnes ayant participé à ce travail doivent évidemment être remerciées, je pense à Monsieur Sébastien Larrue du laboratoire GEOLAB de Clermont-Ferrand pour l'échantillonnage des cernes d'arbres et à Madame Catherine Lerouge du BRGM d'Orléans pour l'aide apportée et ton expertise dans la caractérisation des échantillons de COx. Merci d'avoir suivi mon travail de thèse en acceptant d'être membre du CSI (Comité de Suivi Individuel) avec Monsieur Antoine Bezos du LPG Nantes.

Je tiens également à remercier tous les permanents que j'ai pu côtoyer, Catherine Landesman, Nicolas Bessaguet, Véronique Baty, Solange Ribet, Valérie Bosse, Céline Bailly, Guillaume Blain, Anne Piscitelli, Katy Perrigaud, Olivier Péron, Tomo Suzuki-Muresan, Johan Vandenborre, Julie Champion, Rémi Maurice, Ronald Jahké pour leur aide, leur soutien, leur gentillesse, pour les discussions scientifiques (ou non) qu'on a eu tout au long de ma thèse. Merci d'avoir fait de ces trois années passées à vos côtés bien plus qu'une expérience professionnelle. Soyez tous assurés de ma plus profonde gratitude et estime. J'exprime en particulier ma gratitude à Madame Céline Bailly pour toute l'aide concernant les expériences de percolation (aussi pour ta gentillesse et ta bonne humeur), Dieu seul sait les galères qu'on a eu. Je souhaite également remercier en particulier à Madame Solange Ribet pour les Macros Excel de traitement des données ICP-MS-HR laser et solution.

Toute ma reconnaissance va également à l'ensemble des mes collègues et amis non-permanents (les thésards, les post-docs et les stagiaires) Anne-Laure, Emeline, Fengqi, Flavia (flafla), Soumaya (Soumsoum), Lu, Wiem (wiwi), Amaury (mouttemoutte), Denys, Sabrina (madame gossip), Alexis, Parastoo, Haohan, Jules, Sylvain, pour les bons moments passés ensemble au laboratoire comme ailleurs durant ces années, pour les fous rires, nos discussions sur divers sujets portant sur la science jusqu'à l'introduction au « hard-métal » en passant par le football, la musique classique, l'éducation, la culture française et j'en passe. Recevez ici l'expression de mes sincères remerciements et considérations. Un remerciement spécial à mes camarades de bureau (Anne-Laure, Emeline, Fengqi) pour l'ambiance et la bonne humeur quotidienne. Merci de m'avoir supporté pendant la période de rédaction et d'avoir organisé mon pot de thèse, « *you are the best »*. Vous avez contribué à rendre cette thèse agréable, merci et bon courage à vous pour la suite.

J'aimerai aussi remercier tous les thésards « du groupe physique » que j'ai pu côtoyer pendant ma thèse. Je pense en particulier à Étienne mon acolyte des pauses café et des soirées jeux de sociétés.

Je voudrais également remercier tout le personnel SMART et en particulier les personnes avec qui j'ai eu plaisir à discuter, une pensée à Marcel Bandombele Mokili.

Je tiens à remercier mes amis d'extérieurs dont certains m'ont fait le plaisir d'assister à la soutenance. Il serait trop long de les citer tous, et je crois qu'il serait illusoire de penser n'oublier personne. Merci pour les moments partagés tout au long de ces années, ainsi que pour tous ceux restant à venir.

Je souhaite aussi remercier les « ultras » de la tribune « Loire » qui mettent l'ambiance au stade de la Beaujoire du début jusqu'à la fin du match. C'est un bon défouloir.

J'exprime toute mon affection à mes parents et ma famille au sens large, pour leurs encouragements incessants, leur soutien sans faille (même s'ils n'ont toujours pas compris grande chose sur ce que j'ai fait).

Pour finir, je dédie ce travail à la mémoire des personnes qui me sont chères avec qui j'aurais souhaité partager ce moment mais hélas la vie en a décidé autrement.

À tous ceux qui n'ont pas été cités dans ces lignes, j'exprime toute ma profonde gratitude. Qu'ils ne soient pas oubliés.

Résumé :

La Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif Haute Résolution (ICP-MS-HR) couplée à un système d'ablation laser (AL) s'est imposée de par ses multiples avantages comme une technique d'analyse performante pour la détermination des éléments majeurs, mineurs et traces dans les matériaux solides. Dans le cadre de cette thèse, des développements spécifiques ont été réalisés avec la technique, comme la mise en place d'une méthode de cartographie chimique quantitative 2D et l'installation d'une méthode de quantification basée sur la somme à 100% (m/m) des éléments sous forme d'oxydes. Ce travail inclut la préparation des échantillons, l'acquisition et le traitement des données.

Les développements analytiques réalisés au cours de cette thèse ont été appliqués à deux projets scientifiques, la quantification de l'uranium dans des cernes de chênes (*Quercus petraea*) datés pour le suivi chronologique de contamination en lien avec l'exploitation minière et l'analyse des éléments dans les argilites du Callovo-Oxfordien (COx) nécessaire à la compréhension de ses propriétés de rétention dans le cadre de l'évaluation de la sûreté du stockage géologique profond des déchets radioactifs. La mise au point de la cartographie multi-élémentaire 2D a mis en évidence une distribution hétérogène de l'uranium à la surface des cernes ne permettant pas une quantification précise ; l'ICP-MS-HR en mode solution s'est avéré mieux adapté. L'analyse de la distribution des éléments naturellement présents dans le COx et leur « labilité » a permis de remonter à des valeurs de K_d *"in situ"* qui ont pu être comparées à des données déterminées par l'approche « batch » ou « bottom-up ». L'utilisation de la technique AL-ICP-MS-HR a servi également à caractériser les capacités de rétention du COx sur des échantillons intacts dopés avec de l'europium.

Mots clés : ICP-MS HR, Ablation Laser, Développement analytique, Cernes d'arbre, Argilite du COx, K_d

Abstract:

The High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HR-ICP-MS) coupled to a laser ablation system (LA) is known as a powerful analytical technique for the determination of major, minor and trace elements in solid materials due to its multiple advantages. Within the framework of this thesis, specific developments have been made, such as the set-up of a 2D quantitative elemental mapping method and the quantification method using the sum normalization strategy by summation of the element oxides to 100% (w/w). This work includes sample preparation, data acquisition and processing.

The analytical developments carried out during this thesis were applied to two scientific projects, the quantification of uranium in oak tree rings (*Quercus petraea*) dated for the chronological monitoring of contamination related to mining and the analysis of elements in Callovo-Oxfordian (COx) claystone necessary to understand its retention properties as part of the assessment of the safety of deep geological radioactive waste storage. The development of 2D elemental mapping has shown a heterogeneous distribution of uranium at the surface of tree rings that does not allow precise quantification; HR-ICP-MS in solution mode has proved to be more appropriate. The analysis of the distribution of elements naturally present in COx and their "lability" made it possible to evaluate "*in situ*" K_d values that could be compared to data determined by the "batch" or "bottom-up" approaches. The LA-HR-ICP-MS was also used to characterize COx retention capacities on intact samples doped with europium.

Keywords: HR-ICP-MS, Laser Ablation, Analytical development, Tree rings, COx, Kd

Table des matières

| Remerciements | |
|--|------------------|
| Résumé | |
| Abstract | |
| Liste des abréviations | |
| Liste des figures | |
| Liste des Tableaux | |
| Introduction Générale | |
| Chapitre 1 : (Ablation Laser) couplée, à l'ICP-MS-HR : o | outil analytique |
| pour l'analyse élémentaire d'échantillons solides | |
| I. Généralités | |
| II. La technique d'ablation laser | |
| II.1 Principe de l'ablation laser | |
| II.2 Les différents types de laser utilisés | |
| II.2.1 Les lasers nanosecondes | |
| II.2.2 Les lasers femtosecondes | |
| II.3 Interaction laser-matière | |
| II.4 Fractionnement élémentaire | |
| III. La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif | |
| III.1 Système d'introduction des échantillons | |
| III.2 Torche à plasma | |
| III.3 Les différents types d'ICP-MS pour l'analyse élémentaire | |
| III.3.1 ICP-MS quadripôlaire | |
| III.3.2 ICP-MS-HR | |
| III.4 Les interférences en ICP-MS | |

| III.4.1 Les interférences non spectrales | 59 |
|--|----------------|
| III.4.2 Les interférences spectrales | 60 |
| IV. Comparaison des deux modes de fonctionnement de l'ICP-MS-HR : A | L-ICP-MS vs |
| ICP-MS solution | |
| V. Conclusion, objectifs et démarches de ce travail | 65 |
| Références bibliographiques : | 67 |
| Chapitre 2 : (AL)-ICP-MS-HR, outil de cartographie élément | taire 2D et |
| d'enregistrement temporel de la teneur d'uranium dans les cerne | es de chênes |
| (Quercus petraea) d'un ancien site minier uranifère | 74 |
| I. Contexte scientifique et objectifs | 74 |
| I.1 Généralités sur les mines d'uranium en France | 75 |
| I.2 Cernes d'arbre : témoin du passé d'un site | 76 |
| I.3 Objectifs de cette étude | |
| II. Description du site de Rophin | |
| III. Matériels et Méthodes | |
| III.1 Stratégie d'échantillonnage | |
| III.2 Caractérisation des échantillons | |
| III.3 Préparation des étalons et des échantillons pour les deux techniques d'ans | alyse 87 |
| III.3.1 Analyse par AL-ICP-MS-HR | |
| III.3.2 Analyse par ICP-MS-HR solution | |
| III.4 Optimisation des paramètres de (AL)-ICP-MS-HR | |
| III.5 Méthodologie pour la cartographie élémentaire quantitative à deux dimer | nsions (2D) 95 |
| III.6 Traitement des données | 97 |
| III.6.1 Calcul des concentrations et les erreurs associées | 97 |
| III.6.2 Limites de détection | |
| IV. Résultats et discussion | |
| IV.1 Distribution de l'uranium dans les cernes d'arbre | |

| IV.2 Quantification de l'uranium des échantillons par AL-ICP-MS-HR | |
|---|---------------------|
| IV.3 Comparaison Laser vs Solution | |
| IV.4 Enregistrement temporel de la teneur d'uranium | |
| V. Conclusion | 116 |
| Références bibliographiques : | |
| Chapitre 3 : (AL)-ICP-MS-HR comme outil de quantification d | 'éléments |
| dans l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx) : application | pour la |
| détermination des <i>K</i> _d | 127 |
| I. Contexte de l'étude | |
| I.1 L'argilite du Callovo-Oxfordien | |
| I.1.1 Composition minéralogique | |
| I.1.2 Composition de l'eau synthétique du COx | |
| II. Objectifs de cette étude | |
| Partie A : Étude du comportement des éléments naturellement présents dans | les argilites |
| du COx | |
| I. Introduction | |
| II. Matériels et méthodes | |
| II.1 Protocole des expériences de désorption en batch | |
| II.1.1 Préparation de l'eau synthétique du COx | |
| II.1.2 Protocole d'étude de désorption en batch | |
| II.1.3 Étude de la cinétique de désorption | |
| II.1.4 Mesure du pH | |
| II.2 Protocole de préparation des échantillons destinés aux analyses de distr éléments dans les différentes phases | ribution des 143 |
| II.2.1 Préparation des lames minces | 143 |
| II.2.2 Caractérisation des différentes phases | 144 |
| II.3 Paramètres opératoires (AL)-ICP-MS-HR | 145 |
| II.3.1 Paramètres d'AL-ICP-MS-HR pour la méthode « Sum normalization » | 146 |

| II.3.2 Paramètres AL-ICP-MS-HR pour évaluer la distribution des éléments dans le |
|---|
| différentes phases minérales du COx149 |
| II.3.2 Conditions opératoires pour les analyses en ICP-MS-HR solution |
| II.4 Traitement des données15 |
| III. Résultats et discussions |
| III.1 Application de la méthode « Sum-normalization » à l'argilite du COx |
| III.1.1 Validation de la méthode |
| III.1.2 Quantification des éléments dans le COx |
| III.2 Distribution des éléments d'intérêt dans les différentes phases minérales de l'argilite d |
| COx16 |
| III.3 Détermination de la part labile et des K_d "in situ" |
| III.3.1 Présentation de la méthode |
| III.3.2 Analyse élémentaire par ICP-MS-HR |
| III.3.3 Interprétation des données |
| IV. Conclusion |
| Références bibliographiques : 174 |
| Partie B : Expérimentations <i>in situ</i> sur des échantillons intacts : focus sur l'europium179 |
| I. Introduction |
| II. Conditions expérimentales |
| II.1 Méthodologie |
| II.2 Préparation des pastilles de COx à doper |
| II.3 Caractérisation des pastilles |
| II.4 Système de percolation |
| II.4.1 Dispositif expérimental |
| II.4.2 Hydratation des échantillons |
| II.4.3 Dopage des échantillons par la solution d'europium |
| II.4.4 Micro-analyse de l'europium par AL-ICP-MS-HR |
| III. Résultats et discussions |

| III.1 Suivi des eaux de sortie | |
|--|-----|
| III.2 Quantification de l'europium à la surface des échantillons dopés | 193 |
| III.3 Profil de concentration l'europium en fonction de l'épaisseur | |
| IV. Conclusion | |
| Références bibliographiques : | |
| Conclusion générale & perspectives : | |
| Annexes : | |

Liste des abréviations

| AES | Atomic Emission Spectroscopy |
|-----------|--|
| AL | Ablation Laser |
| ANDRA | Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs |
| ATG | Analyse Thermogravimétrique |
| ATSDR | Agency for Toxic Substances and Disease Registry |
| BRGM | Bureau de Recherches Géologiques et Minières |
| CEA | Commissariat à l'Energie Atomique |
| СОТ | Carbone Organique Total |
| COx | Callovo-Oxfordian |
| EC | Electrophorèse Capillaire |
| EFI | Elemental Fractionation Index |
| ETV | Electro-Thermal Vaporisation |
| EXIMER | EXCIted diMER |
| fs | femtoseconde |
| GC | Gas Chromatography |
| HAVL | Haute Activité à Vie Longue |
| HPLC | High Performance Liquid Chromatography |
| HR ICP-MS | High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry |
| IAEA | International Atomic Energy Agency |
| ICP-MS | Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry |
| ICP-MS MC | Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Multi-Collector |
| K_d | coefficient de distribution |
| LASER | Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation |
| MAVL | Moyenne Activité à Vie Longue |
| MEB-EDX | Microscopie Electronique à Balayage par Energie Dispersive de rayons X |
| MET | Microscopie Electronique à Transmission |
| m/z | rapport masse sur charge |
| Nd:YAG | Neodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet |
| NIST | National Institute of Standards and Technology |

| ns | nanoseconde |
|------|--------------------------------------|
| NWR | New Wave Research |
| OES | Optical Emission Spectrometry |
| PEEK | PolyEtherEtherKetone |
| PFA | PerFluoroAlkoxy |
| PIXE | Proton-Induced X-ray Emission |
| RF | Radiofréquence |
| SFC | Supercritical Fluid Chromatography |
| TIMS | Thermal Ionization Mass Spectrometry |
| TOF | Time Of Flight |
| UV | Ultra-Violet |
| WHO | World Health Organization |

Liste des figures

Chapitre 1

| Figure I-1 : Schéma du principe de fonctionnement de la technique AL-ICP-MS-HR |
|--|
| Figure I-2 : Principe d'émission stimulée |
| Figure I-3 : Comparaison de la stabilité et du gain en sensibilité des signaux ICP-MS obtenus |
| par ablation nanoseconde et femtoseconde (avec les mêmes paramètres), (a) de Zn pur, (b) de |
| NIST 627. Source : (Gonzalez, Liu, S. B. Wen, et al., 2007) |
| Figure I-4 : Illustration des mécanismes d'interaction dans le cas d'une impulsion longue (de |
| l'ordre de la nanoseconde et plus) et dans le cas d'une impulsion ultra-brève. Des exemples de |
| perçage dans le cuivre effectué à la même énergie mais pour des durées de 8 ns et 180 fs (photos |
| au microscope optique et au microscope électronique à balayage) sont montrés pour illustrer |
| les différences d'effets thermiques. Source : (Audouard, 2011) |
| Figure I-5 : Laser Nd:YAG UP213 NWR45 |
| Figure I-6 : Chambre d'ablation standard |
| Figure I-7 : Exemple d'un dispositif plasma-interface à deux cônes. Source : (Paucot and |
| <i>Potin-Gautier, 2010)</i> |
| Figure I-8 : Schéma de principe d'un filtre de masse quadripôlaire. Source : (O'Connor and |
| <i>Evans</i> , 2007) |
| Figure I-9 : Schéma descriptif d'un ThermoScientific $^{\mathbb{R}}$ Element XR avec un analyseur de masse |
| à double focalisation de type Nier-Johnson inversé |
| Figure I-10 : Système de détection du ThermoScientific [®] Element XR |
| Figure 11 : Plage de détection du détecteur constitué d'un multiplicateur d'électrons (SEM) et |
| d'une cage Faraday (ThermoScientific [®] Element XR) |
| Figure I-12 : ICP-MS-HR Element XR de ThermoScientific [®] |
| Figure I-13 : Schéma descriptif d'un ICP-MS à temps de vol. Source : (Wiedenbeck, 2016). 58 |
| Figure I-14 : Spectre du phosphore et ses principaux interférents polyatomiques mesurés par |
| ICP-MS à faible résolution massique (a) $m/\Delta m = 300$ et résolution massique moyenne (b) |
| $m/\Delta m = 3000. Source : (Becker, 2008)$ |
| |

Chapitre 2

| Figure II-1 : Les principaux axes de recherche du projet POLLUSOLS | . 74 |
|--|------|
| Figure II-2 : Coupe transversale du tronc, cernes de croissance | . 76 |

| Figure II-3 : Carte des zones tempérées. La zone chaude est située entre les deux lignes jaunes |
|---|
| |
| Figure II-4 : Localisation du site de Rophin |
| Figure II-5 : Frise chronologique de l'histoire du site de Rophin |
| Figure II-6 : Localisation des arbres échantillonnés (points verts, $n = 6$). La zone hachurée |
| indique le stockage des déchets miniers |
| Figure II-7 : Exemple de quelques cernes d'arbre caractérisés par la loupe binoculaire Leica |
| DFC290 HD (avant ablation). En haut individu 6b (amont) ; années : 1900, 1940, 1952, 1958 |
| & 1990 respectivement ; en bas individu 2a (aval); années : 1900, 1940, 1952, 1958 & 1990 |
| respectivement |
| Figure II-8 : Pastilles de poudre de cellulose |
| Figure II-9 : Cernes d'arbre après la découpe |
| Figure II-10 : Minéralisation des échantillons dans les « bombes Savillex » |
| Figure II-11 : Échantillon de cerne collé sur un support en époxy |
| Figure II-12 : Schéma d'ablation laser pour la cartographie quantitative 2D de l'uranium 96 |
| Figure II-13 : Cartographies quantitatives 2D de l'uranium à la surface des cernes d'arbre pour |
| les individus 6b (amont) et 3a (aval) respectivement |
| Figure II-14 : Localisation des cellules blanches et la fibre dans le chêne anglais 104 |
| Figure II-15 : Comparaison entre les concentrations en uranium dans les cernes obtenues par |
| AL-ICP-MS-HR (rouge) et ICP-MS-HR solution (vert) |
| Figure II-16 : Localisation des chênes échantillonnés (en haut à gauche) et histogrammes des |
| concentrations en uranium des cernes en fonction de l'âge des cernes |
| Figure II-17 : Moyenne des largeurs de cernes avant et après l'exploitation minière 113 |

Chapitre 3

| Figure III-1 : Schéma de principe du projet de stockage Cigéo | |
|---|--------------|
| Figure III-2 : Schéma du concept multi-barrières (ANDRA, 2005a) | |
| Figure III-3 : Schéma des différentes approches mises en place pour contr | ibuer à la |
| détermination des <i>K</i> _d | |
| Figure III-4 : Photographie de la boite à gants sous $N_2/CO_2 \ 1\%$ | |
| Figure III-5 : Agitateur mécanique | |
| Figure III-6 : Différentes phases du COx identifiées : respectivement pyrite (a et b) | , calcite (c |
| et d), matière organique (e) | |
| Figure III-7 : Repérage des phases avec le cerclage diamant | |

| Figure III-8 : Composition chimique moyenne du COx (EST51769 ; profondeur : 473-475 m) |
|---|
| d'après ANDRA (J.C. Robinet, <i>communication personnelle</i>)159 |
| Figure III-9 : Comparaison entre les résultats laser vs solution |
| Figure III-10 : Distribution des éléments d'intérêt dans les différentes phases du COx (1-10, |
| L1-L2 = nombre d'analyses) |
| Figure III-11 : Concentration des éléments mesurés en solution après 7 jours de contact en |
| fonction du rapport S/L. La courbe correspond à l'ajustement effectué avec les paramètres |
| donnés dans le texte sur la base de l'équation (7) |
| Figure III-12 : Découpe des carottes du COx avec la scie à fil |
| Figure III-13 : Caractérisation des pastilles de COx en microscopie optique (A) et MEB-EDX |
| (B) |
| Figure III-14 : Schéma de principe et photographies des expériences de percolation sur des |
| échantillons de COx intact en réacteurs (microcellules) |
| Figure III-15 : Photographies du dispositif de microcellule. L'échantillon de COx est le disque |
| noir au centre, entouré des deux frittés et des embouts vissés |
| Figure III-16 : Photographie du démontage d'un réacteur test |
| Figure III-17 : Face d'entrée des échantillons analysés |
| Figure III-18 : Concentration en Eu à la surface (face d'entrée) des échantillons dopés (RL, RG |
| et RN respectivement) |
| Figure III-19 : Isotherme de sorption d'Eu sur le COx (Réf : EST51769) à 20°C 196 |
| Figure III-20 : Concentration en Eu en fonction de l'épaisseur des échantillons dopés 199 |
| Figure III-21 : Photographies des analyses de profils de concentration en Eu en fonction de |
| l'épaisseur de l'échantillon |

Liste des tableaux

Chapitre 1

| Tableau I-1 : Comparaison des performances entre l'ICP-MS et AL-ICP- | MS pour l'analyse de |
|--|----------------------|
| matériau. Adapté de Becker, (2002) | |

Chapitre 2

| Tableau II-1 : Informations géographiques et physiques des individus carottés sur le site de |
|---|
| Rophin |
| Tableau II-2 : Programme de broyage et d'homogénéisation utilisé avec le vibro-broyeur Retsch |
| MM 400 |
| Tableau II-3 : Programme de minéralisation par micro-ondes 88 |
| Tableau II-4 : Concentrations d'uranium dans les deux étalons externes déterminées par ICP- |
| MS-HR solution |
| Tableau II-5 : Concentrations de carbone dans les échantillons et les étalons |
| Tableau II-6 : Paramètres optimisés pour les deux modes d'analyses |
| Tableau II-7 : Teneur en uranium de cernes de chênes datés et échantillonnés sur le site de |
| Rophin |
| Tableau II-8 : Concentrations d'uranium pour l'individu 6 année 1958, échantillonné à trois |
| endroits différents sur le tronc |

Chapitre 3

| Tableau III-1 : Composition minéralogique moyenne du COx (Réf : EST51769) | 0 |
|--|----|
| Tableau III-2 : Composition chimique moyenne de l'eau porale du COx 13 | 1 |
| Tableau III-3 : Poids des réactifs utilisés pour la préparation d'un litre d'eau du COx 14 | 0 |
| Tableau III-4 : Les rapports S/L et les pH mesurés pour l'expérience de désorption14 | -2 |
| Tableau III-5 : Paramètres opératoires d'AL-ICP-MS-HR 14 | -8 |
| Tableau III-6 : Paramètres opératoire en ICP-MS-HR solution | 51 |
| Tableau III-7 : Concentrations moyennes des éléments dans le NIST 679 Brick clay | 5 |
| Tableau III-8 : Composition chimique moyenne dans l'argilite du COx (EST51769 |); |
| profondeur : 473-475 m) 15 | 7 |

| Tableau III-9 : Concentrations moyennes des éléments dans les différentes pl | nases analysées |
|---|-----------------|
| | |
| Tableau III-10 : Valeurs de K _d et quantité labile des éléments | |
| Tableau III-11 : Caractéristiques des échantillons utilisés pour la percolation | |
| Tableau III-12 : Conditions opératoires d'AL-ICP-MS-HR | |

Introduction Générale

L'analyse chimique a étroitement accompagné le développement historique des connaissances en chimie et dans bien d'autres domaines scientifiques. Les méthodes d'analyse furent très rudimentaires au départ, mais l'évolution des connaissances en physique ou en physico-chimie a permis le développement de nombreuses techniques d'analyse utilisées aujourd'hui. Pour ce qui est de l'analyse des composés inorganiques, la quantification d'éléments chimiques à l'état de traces ou (ultra-traces) dans les échantillons exige des outils d'analyse rapides, précis et de plus en plus sensibles. En effet, cela représente un enjeu important dans de nombreux domaines, parmi lesquels les sciences du climat et de l'environnement, la science des matériaux, les géosciences, la police scientifique... Différentes techniques pour l'analyse directe ou indirecte (dissolution puis analyses) disponibles sur le marché, peuvent être utilisées. Il convient de noter que très peu de méthodes d'analyse ont une influence aussi importante et un impact aussi considérable dans le domaine des sciences et technologies que la spectrométrie de masse.

La Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif (ICP-MS) est sans doute la technique d'analyse multi-élémentaire et isotopique la plus utilisée actuellement. Introduite au début des années 80 par Robert Samuel Houk, l'ICP-MS n'a cessé de gagner en intérêt depuis jusqu'à s'imposer comme une méthode de choix pour l'analyse élémentaire et isotopique. L'idée initiée par Joseph John Thomson de pouvoir différencier et quantifier les atomes en fonction de leur masse dans les années 40, a considérablement ouvert le champ d'investigation en chimie analytique. L'ICP-MS fait dorénavant partie intégrante du parc analytique de nombreux laboratoires. Toutefois, la présence d'interférences (correspondant à la détection par spectrométrie de masse de deux ions différents dont le rapport m/z (masse/charge) est trop proche pour être résolu) constitue sa principale limite. En effet, à mesure que la technique d'ICP-MS s'est développée, une attention particulière a été portée à la réalisation d'analyses totalement exemptes d'interférences.

Une des réponses à cette problématique a été la conception de l'ICP-MS à haute résolution (ICP-MS-HR) à la fin des années 80. Celui-ci permet de s'affranchir de la plupart des interférences grâce à sa résolution de masse plus élevée (jusqu'à 10 000, voire plus). Plus récemment, l'avènement de la technologie des cellules de collision/réaction a révolutionné l'ICP-MS quadripôlaire dans la réduction des interférences.

L'introduction des échantillons en ICP-MS se faisant sous forme liquide, ceci nécessite une mise en solution des échantillons solides. Cette étape peut être parfois complexe à réaliser et peut présenter des risques de contamination. C'est ainsi, toujours dans les années 80, qu'Alan L. Gray a eu l'idée de coupler l'ICP-MS avec un système d'Ablation Laser (AL). Le but est donc de s'affranchir de cette étape de dissolution/préparation qui est une contrainte pour des échantillons solides en utilisant le laser comme un échantillonneur afin de générer un aérosol pouvant être directement ionisé dans la torche à plasma. La technique, outre son gain de temps évident, ouvre aussi la porte à des analyses *in-situ*. Cette idée a séduit de nombreux chimistes analystes par le fait que cette technique permet une analyse directe "sans préparation d'échantillon au préalable". Toutefois, les premiers lasers infrarouges (IR) utilisés pour le couplage ont vite montré leurs limites dus à des effets thermiques dommageables pour l'échantillon qui se répercutent sur la génération d'aérosols et la qualité de l'analyse. Mais grâce au développement des lasers ultraviolets (UV) et à la réduction de la durée d'impulsion (avec les lasers femtosecondes), la technique a évolué peu à peu pour devenir la référence en matière d'analyse des échantillons solides.

Au cours de ces dernières années, la technique d'ICP-MS est donc devenue une technique assez courante dans de nombreux laboratoires grâce aux efforts fournis par les fabricants pour rendre les systèmes plus faciles à utiliser. Bien que beaucoup soient enchantés (à juste titre) de cette popularisation, la technique devient une "boîte noire" pour certains utilisateurs (cf. schéma cidessous).



« boite noire »

L'utilisateur inexpérimenté a souvent peu de compréhension de ce qui se passe "sous le capot" ce qui peut parfois poser des soucis si les résultats qui en ressortent ne reflètent pas l'échantillon analysé. Mais le couplage ICP-MS-HR avec un système d'ablation laser reste encore une technique assez complexe nécessitant une personne compétente pour l'utiliser.

L'objectif de mon travail de thèse réalisé au laboratoire SUBATECH, est d'utiliser l'ICP-MS-HR à double focalisation et mono-collection couplé à un système d'ablation laser solide de type Nd:YAG fonctionnant dans l'ultra-violet profond à 213 nm comme technique de quantification des éléments d'intérêt dans des échantillons solides naturels de matrices minérale et organique. Le développement analytique sera appliqué, à deux sujets d'intérêt.

Le premier sujet est lié à la problématique de la gestion post-exploitation des mines d'uranium. Il se focalise sur la quantification de l'uranium dans des cernes de chênes (*Quercus petraea*) pluri-centenaires datés pour y établir un enregistrement temporel de la teneur en uranium. L'objectif est d'évaluer si les cernes d'arbre sont des bio-indicateurs fiables pour caractériser des contaminations passées ou récentes d'uranium. Le développement analytique consistera à mettre au point une méthode de quantification de l'uranium dans les cernes d'arbre par ICP-MS-HR solution (après dissolution des cernes) et une méthode de cartographie quantitative à deux dimensions (2D) pour évaluer l'hétérogénéité de la distribution spatiale de l'uranium à la surface des cernes.

Le deuxième sujet, composé de deux parties est associé à la problématique du stockage des déchets radioactifs dans la formation argileuse du Callovo-Oxfordien (COx). Il a pour objectif de contribuer à caractériser les propriétés de rétention de la formation vis-à-vis d'éléments d'intérêt dans le but de proposer des valeurs de K_d (coefficient de partage) qui caractérisent cette interaction. La première partie de ce chapitre s'intéresse aux éléments naturellement présents dans le COx. Une méthodologie est proposée pour remonter à des valeurs des Kd « in situ». Elle se base notamment sur deux aspects : (i) la détermination de la distribution des éléments dans les différentes phases minérales du COx afin d'identifier les principaux "réservoirs" et (ii) l'étude du caractère labile de l'interaction de ces éléments, c'est-à-dire la capacité d'un élément retenu à se remettre rapidement en équilibre avec la concentration en solution. Dans la deuxième partie, le travail consistera à évaluer la valeur de K_d d'un élément fortement adsorbé, l'europium (un élément chimique dont les propriétés sont proches d'actinides présents dans les déchets radioactifs Am et Cm), dans des échantillons intacts à l'issue d'expériences réalisées dans des cellules de percolation (c'est-à-dire sous pression) après dopage. Ces données doivent permettre de définir des valeurs de K_d de référence qui seront utilisées pour l'analyse de sûreté du stockage. Comme pour la première partie de la thèse, la technique (AL)-ICP-MS-HR est nécessaire pour la bonne réalisation de cette deuxième partie ; l'analyse directe sur le solide et la sensibilité de la technique sont les deux caractéristiques qui sont particulièrement exploitées. Notons que l'approche de quantification élémentaire par étalonnage externe et standardisation interne utilisée en ICP-MS-HR laser dans la première partie de la thèse sera remplacée par la somme à 100% (m/m) de la concentration des éléments majeurs et traces sous forme d'oxydes. Le travail d'optimisation de la mesure sera réalisé sur

des échantillons de matériaux constitutifs des barrières naturelles et ouvragées d'un site de stockage.

Les résultats de ces deux sujets sont présentés dans les chapitres 2 et 3 de ce manuscrit de thèse. Le premier chapitre est consacré à la présentation de la technique d'(AL)-ICP-MS qui est l'outil analytique central de cette thèse. Il s'agit d'un chapitre d'introduction à cette technique ; il décrit d'une manière succincte le principe de fonctionnement et les performances de celle-ci. Un descriptif non exhaustif des différents types de lasers et de spectromètres est présenté. Enfin, les principales limitations analytiques de ce couplage pour la quantification élémentaire sont également discutées.

Une conclusion générale, synthétisant les principaux résultats obtenus et les discussions associées, présentant les perspectives de poursuite de ces travaux est finalement proposée.

Chapitre 1 : (Ablation Laser) couplée à l'ICP-MS-HR : outil analytique pour l'analyse élémentaire d'échantillons solides Ce chapitre est une introduction de la technique d'ablation laser couplée à l'ICP-MS-HR, outil analytique central de cette thèse utilisé pour l'analyse des éléments d'intérêt dans différentes matrices. Il décrit d'une manière succincte le principe de fonctionnement de cette technique et ses performances. Un descriptif non exhaustif des différents types de lasers et de spectromètre est présenté. Enfin, les principales limitations analytiques de ce couplage pour la quantification élémentaire sont également discutées.

I. Généralités

Dans le cadre de cette thèse, la technique d'ablation laser couplée à l'ICP-MS-HR a été utilisée pour la quantification des différents éléments dans des matrices d'intérêt (des cernes d'arbre, l'argilite du Callovo-Oxfordien...). C'est une technique d'analyse qui a été introduite dans les années 80 (Gray, 1985) et qui depuis a suscité un grand intérêt dans la communauté scientifique. En effet, elle permet une analyse directe de la composition élémentaire et/ou isotopique des matériaux solides. Le couplage ICP-MS laser pour la détermination des éléments majeurs, mineurs et traces est rapide, très sélectif, quasi non-destructif et opérationnel avec une préparation minimale de l'échantillon. Il offre une analyse *in-situ* précise avec une résolution spatiale à l'échelle micrométrique (10-100 μ m). C'est une technique qui a bénéficié d'importantes avancées technologiques et qui s'est développée fortement ces dernières années. Elle trouve ses applications dans plusieurs domaines scientifiques tels que les sciences de l'environnement, la géochimie, l'archéologie, la science des matériaux, les sciences biologiques et médicales...

Le principe de fonctionnement est le suivant (Fig. I-1). L'échantillon à analyser est placé dans une chambre d'ablation (ou dite cellule d'ablation) qui est balayée en continu par le gaz vecteur (généralement de l'argon ou de l'hélium). Le faisceau laser (de longueur d'onde fixe) est focalisé à la surface de l'échantillon avec une certaine énergie pour transformer l'échantillon en particules formant ainsi un aérosol. Cette matière ablatée est ensuite transportée vers la torche à plasma à l'aide du gaz vecteur où elle est décomposée, atomisée puis ionisée. Les ions ainsi créés sont introduits dans le spectromètre de masse par l'intermédiaire d'une interface. Les ions sont ensuite accélérés puis focalisés avant d'être séparés en fonction du rapport m/z (masse/charge) dans l'analyseur du spectromètre de masse. Une fois séparés, les ions arrivent finalement au niveau du détecteur où ils sont quantifiés.



Figure I-1 : Schéma du principe de fonctionnement de la technique AL-ICP-MS-HR

Le but de ce chapitre n'étant pas de faire une revue des différents types de laser et d'ICP-MS disponibles, nous nous limiterons à la présentation des systèmes qui sont les plus couramment utilisés dans différents domaines scientifiques.

II. La technique d'ablation laser

II.1 Principe de l'ablation laser

L'acronyme LASER signifie *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Amplification de la Lumière par Émission Stimulée du Rayonnement). Comme l'indique son nom, le laser est un dispositif qui consiste à créer et amplifier un faisceau de lumière et produit une lumière hautement directionnelle. Il émet de la lumière par un processus appelé émission stimulée (ou émission induite) différent de l'émission spontanée classique.

Le principe de fonctionnement du laser a été décrit en 1917 par Albert Einstein, mais il faut attendre les années soixante pour voir les premiers appareils. Il repose sur des phénomènes d'origine purement quantique qui décrivent l'interaction d'un atome avec la lumière et est brièvement résumé ci-dessous (Fig. I-2).

-L'absorption : dans ce processus, les atomes sont excités par l'absorption d'un photon. Les électrons à l'état fondamental absorbent l'énergie du photon (ce dernier disparaît) et passent du niveau E_1 à E_2 .

-L'émission spontanée : généralement un électron reste dans un état excité pendant une période d'environ 10⁻⁶ s puis il retourne spontanément à l'état inférieur (niveau E₁). La perte d'énergie potentielle donne lieu à l'émission spontanée. La direction, la phase et la polarisation du photon émis sont aléatoires (Rullière, 2005). C'est un phénomène naturel de retour à l'état fondamental de plus basse énergie qui se produit dans de nombreuses sources lumineuses.

-L'émission stimulée : c'est le processus par lequel un photon incident de bonne énergie $hv = E_2 - E_1$ interagit avec un électron excité. Ceci produit l'émission d'un deuxième photon qui a la même énergie, la même direction de propagation, le même état de polarisation et une phase identique que le photon incident. Le processus d'émission stimulée est très rapide par rapport au processus d'émission spontanée.



Figure I-2 : Principe d'émission stimulée

Cependant, la seule découverte d'émission stimulée n'est pas suffisante pour créer le laser. En effet pour avoir une amplification de la lumière dans un laser, il est nécessaire que le nombre d'atomes dans l'état excité soit plus conséquent que celui dans l'état fondamental. Or dans les conditions normales (à l'équilibre thermodynamique) plus un niveau d'énergie est élevé moins il est peuplé. Pour amplifier la lumière, il faut donc inverser la population, c'est-à-dire peupler sélectivement un état excité jusqu'à rendre la population dans cet état plus grande que celui de l'état fondamental. Cette inversion de population est induite par un dispositif de pompage externe, généralement optique ou électrique, de sorte que quelques photons d'énergie propre déclenchent la formation d'une cascade de photons de la même énergie. Cette dernière est focalisée à la surface de l'échantillon et il en résulte la création d'un aérosol qui est ensuite transporté vers l'ICP-MS.

Le faisceau laser est différent des autres sources de lumière, du fait que celui-ci ne possède pas les mêmes caractéristiques que ces dernières. Il se caractérise par un degré extrêmement élevé de monochromaticité (longueur d'onde très précise), de cohérence (spatiale et temporelle à la fois) et de directivité (très peu divergent). À ces propriétés s'ajoute une autre, il s'agit de la

capacité de produire de très courtes impulsions lumineuses. Celle-ci, bien que peut-être moins fondamentale, est néanmoins très importante (Vogt and Latkoczy, 2005). L'ensemble de toutes ces caractéristiques constitue la base de l'utilisation du laser et le rend particulièrement intéressant.

L'ablation laser devient alors la technique de couplage la plus fréquemment utilisée avec la spectrométrie de masse à source ICP. La bibliographie sur l'ablation laser couplée à l'ICP-MS a connu une croissance « quasi exponentielle » au cours de ces dernières années avec l'utilisation des lasers nanosecondes, picosecondes et le développement des lasers femtosecondes (Miller, 2003). Il existe actuellement une grande diversité de laser ayant des caractéristiques différentes telles que la durée d'impulsion, la longueur d'onde, la cadence de tir etc. Le choix ou l'orientation vers un type de laser s'effectue en fonction des besoins analytiques et/ou du moyen financier.

II.2 Les différents types de laser utilisés

II.2.1 Les lasers nanosecondes

Dans la famille des lasers nanosecondes (durée de l'impulsion laser 10⁻⁹ s) les plus communément utilisés sont les lasers solides du type Nd:YAG (pour *Neodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet* ou Grenat d'Yttrium-Aluminium dopé en Néodyme) et les lasers à gaz de type laser excimer (acronyme pour *EXCIted diMER*).

II.2.1.1 Les lasers Nd:YAG

Le laser Nd:YAG est un laser dont le milieu amplificateur est un solide (un cristal, le YAG) dopé par les ions Nd³⁺. Les premiers lasers Nd:YAG développés fonctionnaient à la longueur d'onde fondamentale qui est de 1064 nm (dans l'infrarouge). Ceux-ci ont la capacité de rendre possible l'application d'une grande quantité d'énergie, et donc l'obtention d'une forte puissance. Cependant dans certains cas, l'utilisation de cette longueur d'onde fondamentale peut poser des problèmes lors de l'analyse (ablation hétérogène, taille des particules ablatées trop grandes...). Pour certaines matrices (verre, quartz...), les radiations infrarouges sont très peu absorbées et ceci met en évidence les limites d'application de celles-ci. C'est pourquoi de nos jours l'écrasante majorité des lasers Nd:YAG utilisés ont une longueur d'onde de 266 nm ou 213 nm (4^{ème} et 5^{ème} harmonique respectivement). Cette réduction de longueur d'onde dans

l'ultra-violet (UV) s'effectue au moyen des générateurs d'harmonique mais celle-ci est suivie d'une forte réduction d'énergie (on passe de 2000 mJ à 1064 nm à 20 mJ maximum à 213 nm). Toutefois, Guillong and Günther, (2002); Gunther et al., (1997) ont pu montrer que la distribution granulométrique dépend de la longueur d'onde du laser et du comportement d'absorption de l'échantillon. En effet, plus la longueur d'onde des radiations lasers est courte, plus les particules produites sont fines. Ceci permet d'avoir une meilleure stabilité du signal ICP-MS et donc une faible variation de l'intensité du signal.

II.2.1.2 Les lasers à excimère

Les lasers à excimère (ou encore appelés les lasers à exciplexe) sont des lasers qui émettent dans l'ultra-violet et peuvent opérer à des cadences (fréquences de tirs) élevées. Le milieu amplificateur n'est plus un solide comme dans le cas des lasers à Nd:YAG mais une association à très courte durée de vie d'un atome de gaz rare (Ar, Kr ou Xe) et d'un atome d'halogène (Cl ou F) dans un état excité, et créé par une décharge électrique (Subran, Sagaut and Lapointe, 2009).

Ce sont les lasers les plus puissants dans l'ultra-violet et ils permettent d'obtenir des longueurs d'onde de plus en plus courtes en fonction du type de gaz utilisé et ce, sans perte d'énergie. Bien que ce type de laser existe avec différentes longueurs d'onde (157, 193, 222, 248, 308, 351 nm...), ceux qui sont les plus couramment utilisés sont les lasers ArF (λ = 193 nm) et les lasers KrF (λ = 248 nm). Ils sont utilisés dans une variété d'applications industrielles dont les plus courantes sont la photolithographie et la chirurgie oculaire.

II.2.2 Les lasers femtosecondes

Développés depuis les années 90, les lasers femtosecondes (fs LA) appelés encore, ultrarapides ou ultra-brefs, sont un type de laser qui produit des impulsions ultracourtes (en quelque 10⁻¹⁵ s). La durée de ces impulsions est un million de fois plus courte que celle des lasers nanosecondes. Pour produire les impulsions femtosecondes, ces lasers font appel à la technique dite de "blocage de mode" (*mode-locking*) en utilisant des colorants comme milieu amplificateur (Lazare and Mottay, 2007). On distingue le blocage de mode actif obtenu par exemple en utilisant un dispositif électro ou acousto-optique, du mode passif obtenu en utilisant un absorbant saturable dans la cavité (Keller, 2003). Mais en pratique c'est la méthode du blocage en mode passif qui est utilisé en grande majorité (Keller, 2003).
Ces lasers permettent de diminuer fortement les effets thermiques lors de l'ablation et de réaliser des analyses sur une large gamme des échantillons. De nombreuses publications (Liu et al., 2003; Poitrasson et al., 2003; Mozná et al., 2006; Gonzalez, Liu, S. B. Wen, et al., 2007; Gonzalez, Liu, S.-B. Wen, et al., 2007; Shaheen, Gagnon and Fryer, 2012; Poitrasson and D'Abzac, 2017) ont comparé les performances analytiques d'un laser nanoseconde par rapport un laser femtoseconde (couplé à l'ICP-MS) sur différents types d'échantillons. Les analyses avec ce dernier se sont révélées supérieures à celles d'un laser nanoseconde en terme de précision, de sensibilité, de reproductibilité, de résolution spatiale et de justesse. En effet, l'utilisation d'un laser femtoseconde permet d'éliminer "presque" tous les inconvénients rencontrés avec l'utilisation d'un laser nanoseconde. Par exemple, l'effet délétère de fusion observé lors d'une ablation nanoseconde est limité essentiellement à une très petite couche audelà des parois du cratère lorsqu'une ablation femtoseconde est utilisée (Poitrasson and D'Abzac, 2017). Par conséquent, à des fluences appropriées, l'ablation laser femtoseconde est presque athermique. Aussi, les particules produites lors d'une ablation laser femtoseconde sont très fines (granulométrie proche de 0,1 à 0,2 µm), celles-ci sont facilement transportées et ionisées dans la torche ICP (Liu et al., 2003; Mozná et al., 2006; Gonzalez, Liu, S.-B. Wen, et al., 2007; Shaheen, Gagnon and Fryer, 2012). Mais il faut cependant noter que la taille des particules dépend aussi de la longueur d'onde du laser utilisée (Guillong and Günther, 2002).

L'utilisation des lasers femtosecondes permet aussi d'améliorer la sensibilité et de limiter le fractionnement chimique (ablation non stœchiométrique, voir § II.4) (Poitrasson and D'Abzac, 2017). Gonzalez et al., (2007b) ont par exemple observé un gain en sensibilité du Zn d'un facteur environ 23 à 50 dans le standard certifié de zinc NIST 627 et une poudre de Zn pure respectivement (Fig. I-3). De plus, le signal obtenu avec l'ablation femtoseconde est beaucoup moins bruité que celui obtenu avec l'ablation nanoseconde. Les effets de matrices sont quasi inexistants (voire, totalement supprimés) avec l'utilisation des impulsions femtosecondes, ce qui permet d'effectuer des étalonnages plus précis à partir d'étalons de matrice différente de celle de l'échantillon (Poitrasson *et al.*, 2003; Gonzalez *et al.*, 2004; Bian *et al.*, 2005).



Figure I-3 : Comparaison de la stabilité et du gain en sensibilité des signaux ICP-MS obtenus par ablation nanoseconde et femtoseconde (avec les mêmes paramètres), (a) de Zn pur, (b) de NIST 627. Source : (Gonzalez, Liu, S. B. Wen, et al., 2007)

Ainsi, l'ablation femtoseconde conduit à l'amélioration des performances analytiques. Cependant, les applications du fs-LA-ICP-MS sont limitées en raison du coût élevé et la maintenance des lasers femtosecondes. Aussi, l'utilisation de ce type de laser reste complexe malgré les efforts de simplification accomplis. De plus, les lasers nanosecondes ont bénéficié entre temps d'un développement technologique considérable (réduction de la longueur d'onde, limitation des effets thermiques...). Des stratégies ont été élaborées pour obtenir des données plus fiables, ce qui rend dans certains cas, l'utilisation de laser femtoseconde moins intéressante (Poitrasson and D'Abzac, 2017).

À notre connaissance aucune étude n'a été encore entreprise avec un laser femtoseconde sur les échantillons analysés dans cette thèse (cernes d'arbre et l'argilite du Callovo-Oxfordian).

II.3 Interaction laser-matière

L'étude de l'interaction laser-matière commença peu après le développement des premiers lasers dans les années 60. Des recherches expérimentales et théoriques ont été initiées pour comprendre les phénomènes à l'origine de l'interaction de l'onde électromagnétique du laser avec la matière afin de mieux accompagner le développement des lasers et d'améliorer les performances analytiques. Dans cette optique, les cratères formés à la surface du matériau (résultantes de l'irradiation laser sur le matériau), furent généralement observés le plus souvent par microscopie électronique à balayage (MEB) ou en transmission (MET) pour mieux

identifier les mécanismes physiques induits lors de processus de l'ablation. Bien qu'il existe un grand nombre de publications en physique traitant de l'interaction du rayonnement laser avec différentes formes de matières, cela reste dans l'ensemble péniblement compréhensible pour un chimiste analyste moyen. Or ces processus fondamentaux étudiés sont intéressants pour évaluer les possibilités de l'échantillonnage laser à des fins d'analyse quantitative (Darke and Tyson, 1993).

L'interaction entre le faisceau laser et le matériau est un processus souvent complexe qui met en jeu plusieurs phénomènes (mécanique, thermique...) et elle reste partiellement incomprise encore aujourd'hui. En effet, l'impact du rayonnement laser à la surface de l'échantillon analysé dépend des phénomènes qui sont intiment liés aux paramètres du laser (l'énergie, la durée de l'impulsion, la longueur d'onde, la fréquence...) et aux propriétés physiques du matériau (transparence, conductivité, température de fusion, vaporisation, coefficient d'absorption, état de surface...). Toutefois, les mécanismes qui interviennent lors de processus d'ablation peuvent être décrits comme suit (Claverie, 2009; Cirisan, 2010; Torrent, 2013). La première étape est l'absorption de l'énergie des photons incidents par l'échantillon cible. Une partie du faisceau laser est réfléchie par la surface de l'échantillon, alors que l'autre partie est absorbée. L'énergie absorbée est alors transformée en énergie thermique ce qui conduit à une élévation de la température et à une diffusion de la chaleur au sein de l'échantillon selon le processus de transfert de chaleur. Si la température et l'énergie sont suffisantes, alors celles-ci vont engendrer la seconde étape qui est la fusion puis l'évaporation du matériau. Enfin dans la troisième étape, une partie de la matière est éjectée de la surface de l'échantillon (sous forme de vapeur ou fragments...) et celle-ci va former un plasma qui peut se développer au-dessus de l'échantillon. Ce plasma, composé d'électrons, d'atomes, d'ions, issus de l'échantillon irradié, va évoluer rapidement avec le temps (expansion) puis à la fin de l'impulsion laser celui-ci va commencer à se refroidir à cause de la désexcitation des atomes et des ions présents.



Figure I-4 : Illustration des mécanismes d'interaction dans le cas d'une impulsion longue (de l'ordre de la nanoseconde et plus) et dans le cas d'une impulsion ultra-brève. Des exemples de perçage dans le cuivre effectué à la même énergie mais pour des durées de 8 ns et 180 fs (photos au microscope optique et au microscope électronique à balayage) sont montrés pour illustrer les

différences d'effets thermiques. Source : (Audouard, 2011)

Parmi l'ensemble des paramètres qui influencent l'interaction du rayonnement laser avec la matière, la durée de l'impulsion est l'un des plus importants. En effet, en fonction de l'impulsion nanoseconde ou femtoseconde les mécanismes observés lors du processus d'ablation ne sont pas les mêmes.

En régime nanoseconde (Fig. I-4a), l'impulsion laser ayant une durée de l'ordre de 10⁻⁹ s, le mécanisme qui régit l'interaction laser-matière est essentiellement thermique. En effet, cette durée d'impulsion bien qu'elle soit très courte, est suffisante pour que l'énergie du faisceau laser se diffuse sous forme de chaleur au sein de la matière. La profondeur affectée thermiquement par le processus de transfert de chaleur dépend du temps d'interaction et du matériau. La conséquence principale est la transformation du solide en liquide puis en gaz dans des proportions relatives à la durée d'impulsion et de l'énergie fournie. Il s'ensuit un mécanisme d'éjection d'aérosol (si intensité suffisante) puis d'une création d'un micro-plasma à la surface du solide. Étant donné que la durée de l'impulsion laser est assez longue, le plasma créé audessus de l'échantillon absorbe, réfléchit et diffuse le faisceau laser incident ce qui diminue l'efficacité par rapport au régime femtoseconde, dans des proportions qui dépendent des paramètres expérimentaux.

En régime femtoseconde (Fig. I-4b), l'impulsion étant ultracourte, il y a découplage complet entre l'irradiation laser et la réaction du matériau (Audouard, 2011). Le mécanisme de l'interaction laser-matière est considéré comme « athermique ». Cependant, ce terme est à utiliser avec modération. Même si les zones affectées thermiquement sont très réduites, elles existent quand même. L'énergie laser est déposée dans un petit volume du matériau cible sur une échelle de temps très courte, la longueur de pénétration de la diffusion thermique est alors très limitée, ce qui réduit la zone affectée thermiquement et les dommages sur le matériau (Le Harzic *et al.*, 2002). L'ablation est dite froide. L'interaction de l'impulsion femtoseconde avec le plasma formé au-dessus du matériau est négligeable car celle-ci prend fin avant la formation du plasma. Ce qui diffère de l'ablation nanoseconde où une partie de l'impulsion laser est absorbée par le plasma produit. Une fois que le faisceau laser est absorbé, il s'ensuit des mécanismes complexes aboutissant à l'éjection rapide de la matière.

En résumé, les différences marquantes entre ces deux régimes sont principalement la zone affectée thermiquement et les dommages causés par le faisceau laser. L'impulsion femtoseconde permet d'obtenir des cratères dits "propres" (Fig. I-4) dus principalement à la réduction significative des effets thermiques et par conséquent ce qui permet de réduire sensiblement le fractionnement élémentaire.

II.4 Fractionnement élémentaire

Les analyses (quantitatives ou isotopiques) avec le laser en tant qu'outil d'échantillonnage nécessite de produire un aérosol transportable qui a une composition chimique identique à celle de l'échantillon (Shaheen, Gagnon and Fryer, 2012). Cependant, il peut arriver que l'aérosol produit ne reflète pas la stœchiométrie du matériau initial, ce phénomène est désigné alors par le terme du fractionnement élémentaire (Cromwell and Arrowsmith, 1995). Ce dernier est défini comme une ablation hétérogène (non-stœchiométrique) d'une impulsion laser ou une modification des rapports élémentaires durant la formation d'un cratère par impulsions laser répétées (Russo *et al.*, 2004).

Le fractionnement élémentaire a été mis en évidence dans de nombreuses études (Fryer, Jackson and Longerich, 1995; Hirata and Nesbitt, 1995; Jeffries *et al.*, 1996; Outridge, Doherty and Gregoire, 1997; Eggins, Rudnick and McDonough, 1998) qui par ailleurs ont démontré les limites de l'utilisation des lasers infrarouges. Il apparait dans les différentes étapes que sont l'échantillonnage, le transport des aérosols, la vaporisation, l'atomisation et l'ionisation dans la

source ICP (Guillong, Horn and Günther, 2003; Günther and Hattendorf, 2005). Il dépend des propriétés physiques, chimiques et optiques de l'échantillon, du gaz vecteur utilisé et du faisceau laser (la longueur d'onde, l'énergie, la durée d'impulsion, la forme et la taille du faisceau), ce qui entraîne des comportements d'ablation différents entre les éléments d'un même échantillon (par exemple ablation préférentielle des éléments volatils) et entre différents échantillons pour le même élément (Borisov, Mao and Russo, 2000; Guillong and Günther, 2002; Jackson and Günther, 2003). De plus, la distribution granulométrique (elle-même fonction de la longueur d'onde du laser et de l'absorption du matériau) des particules induites lors du processus d'ablation joue aussi un rôle majeur dans le degré de fractionnement des éléments (Hattendorf, Latkoczy and Gunther, 2003; Kuhn and Günther, 2003; Kroslakova and Günther, 2007).

Une manière de quantifier ce degré de fractionnement, est de déterminer l'indice de fractionnement élémentaire introduit par Fryer (EFI ou *Elemental Fractionation Index*) (Fryer, Jackson and Longerich, 1995). La méthode consiste à déterminer le rapport entre le signal d'un élément obtenu (normalisé par rapport à un étalon interne) sur deux zones contiguës et de même durée (cf. équation 1). Par exemple, le rapport du signal détecté pour un élément entre les trente premières secondes et les trente dernières d'une ablation continue d'une minute. Si l'EFI est de 1, il n'y a aucune variation de signal de l'élément, donc pas fractionnement, mais si celui-ci est différent de 1, alors un fractionnement a lieu durant l'acquisition.

$$EFI = \left(\frac{I_i}{I_{EI}}\right) \Delta t 1 / \left(\frac{I_i}{I_{EI}}\right) \Delta t 2$$
 (1)

Avec :

- Ii : Intensité du signal de l'élément d'intérêt
- IEI : Intensité du signal de l'étalon interne
- $\Delta t1$: Intervalle du temps de la zone 1
- $\Delta t2$: Intervalle du temps de la zone 2

Le fractionnement élémentaire affecte la justesse des analyses, ce qui rend assez difficile une quantification précise des éléments surtout lorsqu'on utilise un étalon externe de matrice différente par rapport à celle de l'échantillon. Donc, la façon la plus simple de s'affranchir de ce phénomène est d'utiliser un matériau de référence de la même composition chimique que l'échantillon à analyser. Cependant cette méthode a une limite, compte tenu du manque

d'étalons certifiés disponible sur le marché pour la plupart des échantillons d'intérêt. Ainsi, plusieurs stratégies ont été adoptées afin de s'affranchir ou du moins limiter au maximum ce problème. L'utilisation d'un faisceau laser ultraviolet permet de réduire fortement cet effet par rapport à l'utilisation d'un faisceau laser infrarouge qui lui favorise un mécanisme d'ablation par fusion du matériau conduisant parfois à la formation de produits de fusion dont la composition n'est pas parfaitement identique à l'échantillon (Barats, 2006). Il a été constaté que même au sein des lasers émettant dans l'ultraviolet, le fractionnement est fortement limité lorsqu'on diminue la longueur d'onde du faisceau de 266 nm à 213 nm ou à 193 nm (Guillong, Horn and Günther, 2003). En outre, la durée d'impulsion laser joue également un rôle important dans le fractionnement. En effet, les lasers femtosecondes conduisent à un fractionnement réduit qui est négligeable comparé à l'incertitude analytique (Liu *et al.*, 2003; Poitrasson *et al.*, 2003; Gonzalez *et al.*, 2004; Shaheen, Gagnon and Fryer, 2012). Les particules produites sont très fines et sont alors plus efficacement ionisées dans la source ICP, ce qui explique la quasi suppression du fractionnement élémentaire.

Bien que le fractionnement élémentaire constitue une limite dans l'essor de la technique d'ablation laser couplée à un ICP-MS, dans la mesure où les paramètres de fonctionnement de l'appareil et les procédures d'optimisation et de réglage sont très soigneusement choisis, il est possible de réduire au maximum voire de s'affranchir de ce phénomène.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser aux différents types de spectromètres de masse à plasma à couplage inductif couplés avec l'ablation laser pour l'analyse élémentaire avec un descriptif des principaux composants instrumentaux par type d'équipement et une présentation des principales limitations inhérentes à la technique et des solutions pour les contourner.

III. La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

L'ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer* ou spectromètre de masse à plasma à couplage inductif) s'est imposé au cours de ces dernières décennies comme l'une des techniques la plus importante pour l'analyse élémentaire et isotopique. Les ICP-MS font dorénavant partie intégrante du parc analytique de nombreux laboratoires impliqués dans les analyses des éléments traces (Paucot, 2007). Leur développement combiné à une diminution régulière des coûts, les a progressivement conduits à remplacer certains appareils d'analyse élémentaire (Absorption Atomique...). Le succès de l'ICP-MS repose sur le fait que presque la

« quasi-totalité » des éléments du tableau périodique peuvent être analysés avec une limite de détection de l'ordre de pg g⁻¹, voire encore plus faible pour certains éléments. Il existe plusieurs types de spectromètres de masse à source plasma à couplage inductif ayant des caractéristiques différentes adaptées aux besoins des utilisateurs. Bien que le marché soit dominé par les spectromètres de masse quadripôlaires (principalement en raison de leur coût), les ICP-MS à Haute Résolution (ICP-MS-HR) présentent un réel intérêt (Jakubowski *et al.*, 2014). Leur grande sensibilité alliée à une résolution de masse plus élevée permet de supprimer certaines interférences spectrales.

Les spectromètres de masse à source plasma à couplage inductif se composent des modules suivants : un système d'introduction de l'échantillon solide et/ou liquide, un système d'ionisation (torche à plasma), une interface, un analyseur (séparation des ions en fonction du rapport m/z) et un système de détection. L'objectif de cette partie est de présenter chaque module visible sur la Fig. I-1.

III.1 Système d'introduction des échantillons

Le principe général du système d'introduction consiste à injecter l'échantillon en continu sous forme d'un aérosol liquide ou de fines particules solides ou sous forme de gaz directement au cœur du plasma *via* l'injecteur (Paucot and Potin-Gautier, 2010). L'échantillon peut être introduit de différentes façons. Par exemple, nous avons vu précédemment que l'ablation laser peut être utilisée comme l'un des systèmes d'introduction. Mais, il faut noter que la majorité des applications ICP-MS réalisées aujourd'hui concernent l'analyse d'échantillons liquides. En effet la technique a été développée dans un premier lieu principalement pour analyser les solutions, puis elle a été adaptée au fil du temps pour effectuer des analyses directes sur solides.

Le choix adapté d'un système d'introduction dépend du type d'analyse à réaliser selon la sensibilité des instruments mais aussi de la nature de l'échantillon (solide ou liquide).

L'introduction d'un échantillon liquide nécessite bien souvent une étape de préparation en amont (minéralisation, filtration, dilution, chimie de pré-concentration et de purification...). Généralement, le système d'introduction est composé de deux composants principaux : un nébuliseur et une chambre de pulvérisation (ou de nébulisation). L'échantillon est introduit dans le nébuliseur *via* une pompe péristaltique (ou par aspiration libre) où il est transformé en un aérosol fin, afin qu'il puisse être ionisé efficacement dans le plasma. Le nébuliseur est situé

dans une chambre de nébulisation dont le rôle essentiel est d'éliminer les grosses gouttelettes d'aérosol. Seules celles qui ont une taille inférieure à 10 µm atteignent le plasma, ce qui constitue environ 1 à 2 % de l'échantillon. En effet, cette sélection granulométrique est effectuée afin d'éviter une fluctuation du signal, une instabilité du plasma qui pourrait se traduire par l'extinction de celui-ci. Il existe une grande variété de nébuliseur mais celui de loin le plus couramment utilisé en ICP-MS est le nébuliseur pneumatique. Il existe aussi actuellement une autre catégorie appelée micro-nébuliseur qui connait une utilisation importante. Cependant d'autres systèmes sont aussi utilisés de plus en plus, notamment les nébuliseurs à injection directe qui fonctionnent sans chambre de nébulisation, à savoir la nébulisation ultrasonique, la mise en œuvre d'une membrane de désolvatation (le dispositif APEX), le dispositif de vaporisation électrothermique (*Electrothermal vaporisation* ou ETV) etc.

Les échantillons liquides peuvent également être introduits dans le plasma à l'aide de techniques chromatographiques, notamment la chromatographie en phase liquide (CPL), la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la chromatographie en phase supercritique (CPS ou SFC) ou encore l'électrophorèse capillaire (EC), principalement pour les analyses de spéciation.

Bien que la plupart des échantillons soient introduits sous forme liquide à l'aide d'un nébuliseur, l'approche par la mise en œuvre d'un système d'ablation laser, permet l'analyse directe des solides. Par conséquent, celle-ci permet d'éviter l'étape de minéralisation d'échantillons solides qui est chronophage et qui est généralement coûteuse et potentiellement source de contamination. Etant donné que l'ablation laser permet la quantification des analytes dans les solides avec une résolution spatiale à l'échelle micrométrique, elle est idéale pour le micro-échantillonnage à la surface et l'analyse approfondie de profils de distribution. Dans certains cas, l'ablation laser est presque le seul moyen d'introduction d'échantillons comme par exemple pour l'analyse des inclusions fluides, des coupes de tissus biologiques ou encore l'échantillonnage "non destructif" d'objets anciens et archéologiques précieux (Ammann, 2007).

L'ablation laser est le système d'introduction central de cette thèse même si des analyses en mode solution ont été aussi effectuées en utilisant le micro-nébuliseur micromist. Le système d'ablation utilisé est le laser Nd:YAG UP213 NWR (New Wave Research) (Fig. I-5).



Figure I-5 : Laser Nd:YAG UP213 NWR

Le laser Nd:YAG UP213 NWR est un système d'ablation haute performance à UV profond (213 nm). Il fournit des cratères (spots) plats et une absorption élevée pour l'analyse des matériaux opaques et transparents. La longueur d'onde UV profonde de 213 nm produit une distribution plus fine des particules. Cela augmente l'efficacité de transport de l'aérosol, ce qui entraîne une meilleure sensibilité et des dépôts minimes dans le plasma et réduit le fractionnement. Ce système d'ablation combine la facilité d'utilisation et le "faible" coût d'exploitation d'un laser à solide avec l'efficacité de couplage élevée de la longueur d'onde UV profonde pour l'échantillonnage solide de différentes matrices. C'est pourquoi il convient pour l'échantillonnage des cernes d'arbre et les argilites du COx.

Le système laser est équipé d'une cellule d'ablation standard d'un volume de 30 cm³, 60 mm de diamètre intérieur et 50 mm de profondeur (Fig. I-6) montée sur une platine motorisée avec une résolution submicrométrique pour le mouvement de l'échantillon. L'inspection visuelle de ce dernier est effectuée au moyen d'un système de caméra à microscope/CCD intégré. L'échantillon peut être éclairé par la lumière réfléchie (coaxiale et annulaire) ainsi que par la lumière transmise.



Figure I-6 : Chambre d'ablation standard

Les tailles de spots peuvent être sélectionnées de 10 à 300 microns et les fréquences d'impulsions de 1 à 20 Hz. Les échantillons peuvent être ablatés en utilisant différents modes d'ablation (spot, ligne, raster...).

Une fois que l'aérosol est produit et transporté dans le plasma, le processus d'ionisation va prendre place quel que soit le système d'introduction utilisé.

III.2 Torche à plasma

La torche à plasma (Fig. I-7) est un composant essentiel de l'ICP-MS où l'ionisation d'un échantillon gazeux, liquide ou solide a lieu. Sa fonction essentielle est de véhiculer les gaz, d'introduire l'échantillon dans le plasma et de confiner le plasma à l'intérieur de la spire d'induction (Paucot and Potin-Gautier, 2010). Bien que de nombreux modèles existent, celles qui sont utilisées généralement sur les instruments commerciaux sont de type Fassel, qui sont conçues pour produire un plasma toroïdal stable (Jakubowski *et al.*, 2011). Son design n'a presque guère évolué depuis l'introduction de l'ICP-MS.



Figure I-7 : Exemple d'un dispositif plasma-interface à deux cônes. Source : (*Paucot and Potin-Gautier, 2010*)

Elle est constituée de trois tubes concentriques monobloc ou semi-démontables (principalement en quartz) de diamètres différents à travers lesquels circule l'argon (Fig. I-7). Dans le tube le plus à l'extérieur, le gaz plasmagène (ou de refroidissement) avec un débit d'environ 13-16 L min⁻¹ est utilisé pour maintenir le plasma et le stabiliser, ainsi que pour empêcher le plasma de fondre le tube extérieur. Ce gaz est aussi à l'origine de la formation du plasma d'ions Ar⁺. Dans le tube intermédiaire, circule le gaz auxiliaire généralement à un débit d'environ 0,5-1,5 L min ¹. La fonction principale de ce flux de gaz est de repousser le plasma du tube le plus à l'intérieur (le tube d'injection) et d'empêcher également le plasma de surchauffer le bord de ce dernier (Nelms, 2005). Enfin, dans le tube injecteur (appelé tube central), le gaz de nébulisation est utilisé à un débit approximatif de 1 L min⁻¹ pour transporter l'aérosol de l'échantillon et l'introduire au centre du plasma. Un bonnet en quartz est souvent utilisé pour protéger l'extrémité de la bobine de charge la plus proche du plasma (Beauchemin, 2000). Dans certains cas, une contre électrode (ou écran) peut être insérée entre la torche et la spire RF (Radiofréquence). Cet anneau de platine, de nickel ou recouvert d'or, permet de mettre à la masse le système ICP lors de son fonctionnement. Le potentiel électrique du plasma est diminué en minimisant les décharges secondaires (Burgoyne, Hieftje and Hites, 1997; Yamada, Takahashi and Sakata, 2002). Une distribution énergétique plus resserrée est obtenue avec pour conséquence une augmentation de la transmission des ions d'un facteur 3 à 20, conduisant à une amélioration des limites de détection (Appelblad, Rodushkin and Baxter, 2000).

Le plasma est généré par l'application d'un courant électrique à haute fréquence sur une spire d'induction métallique entourant la torche, générant de fait un champ magnétique. Ce courant est issu d'un générateur RF de fréquence de 27 ou 40 MHz relié à la spire d'induction susceptible de délivrer une puissance comprise entre 700 et 2000 W selon les modèles. Brièvement, le processus est le suivant (Nelms, 2005; Becker, 2008) : une décharge électrique est appliquée sur l'argon circulant dans le tube extérieur *via* une bobine Tesla et par conséquent des électrons sont générés. Ces électrons sont piégés et accélérés dans le champ magnétique oscillant et entrent ensuite en collision avec les atomes d'argon pour produire davantage d'ions Ar⁺. Une réaction en chaîne est alors établie. Il en résulte donc une croissance subséquente d'un plus grand nombre d'électrons et d'ions argon par stimulation de collision, qui seront eux-mêmes accélérés. Le mécanisme se poursuit jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint entrer l'ionisation de l'argon et la recombinaison des électrons avec des ions d'argon.

$$Ar \leftrightarrow Ar^+ + e^-$$

La quantité d'énergie nécessaire pour générer des ions argon dans ce processus est d'environ 15,8 eV (premier potentiel d'ionisation de l'argon), ce qui est suffisant pour ioniser la majorité des éléments dans le tableau périodique qui présentent un potentiel de première ionisation inférieur à celui de l'argon (Thomas, 2004).

Le plasma formé est à une température comprise entre 6000 et 10 000 K, alors, l'aérosol de l'échantillon est soumis à un chauffage rapide par conduction, convection et radiation où les molécules subissent une désolvatation, volatilisation (vaporisation), dissociation, atomisation et ionisation (Hill, Fisher and Liezers, 2005). Il y a atomisation de l'échantillon, c'est-à-dire sa transformation en ses atomes constitutifs en phase gazeuse, suivie de l'ionisation de ces atomes. Lors du processus d'ionisation (dans les conditions du plasma d'argon chaud), la plupart des éléments produisent principalement des ions mono-chargés. En effet, la plupart d'entre eux ont un premier potentiel d'ionisation de l'ordre de 4-12 eV bien inférieur à celui de l'argon (15,8 eV). Mais certains éléments, tels que Ba et Ce par exemple, ont aussi un second potentiel d'ionisation suffisamment faible (< à celui de l'argon) pour produire des quantités significatives d'ions doublement chargés (Hill, Fisher and Liezers, 2005).

Trois principaux procédés d'ionisation dans le plasma ont été proposés : l'ionisation par impact électronique (M + $e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$), le transfert de charge (M + Ar⁺ $\rightarrow M^+ + Ar$) et l'ionisation de Penning (M + Ar^m_{*} $\rightarrow M^+ + Ar + e^-$) (Beauchemin, 2000; Becker, 2008). Le degré d'ionisation d'un atome est gouverné par l'équation de Saha. Il est inversement proportionnel à l'énergie de première ionisation de l'atome.

Les ions ainsi produits sont extraits du plasma *via* l'interface. Celle-ci permet d'extraire les ions du plasma et de les introduire dans le spectromètre de masse. Elle permet de passer du plasma qui est à pression atmosphérique à l'analyseur sous vide. Elle est constituée le plus souvent de deux cônes (généralement en nickel). Le premier, l'échantillonneur (diamètre de l'orifice environ 1 mm), sert à extraire les ions du plasma. Derrière ce cône, on établit un vide de quelques mbar (grâce à une pompe primaire), créant ainsi un jet supersonique. Un deuxième cône, l'écrémeur (ou écorceur ; diamètre de l'orifice = 0,4-0,9 mm), prélève le centre du jet supersonique et permet le passage vers un second niveau de vide (10⁻⁵ Pa). Le faisceau d'ions est ensuite focalisé par l'optique ionique constitué d'un ensemble de lentilles électrostatiques. Il est introduit dans un système de lentilles qui élimine les photons et les neutres pouvant parasiter le détecteur, refocalise et optimise la trajectoire des ions et enfin l'injecte dans le spectromètre de masse.

III.3 Les différents types d'ICP-MS pour l'analyse élémentaire

L'analyseur de masse en tant que composant essentiel d'un spectromètre de masse (considéré comme le cœur du système) a pour rôle de séparer les ions issus du plasma en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z). Comme susmentionné, les ions sont extraits du plasma à la pression atmosphérique et transféré vers l'analyseur qui fonctionne sous vide *via* l'interface d'échantillonnage. Les faisceaux d'ions séparés sont ensuite envoyés au détecteur et le spectre de masse obtenu est alors présenté comme suit : l'enregistrement du nombre d'ions à un rapport m/z donné. Le type de spectromètre de masse varie en fonction du type d'analyseur couplé à la source ICP. Les spectromètres de masse peuvent être classés (arbitrairement) en deux catégories en fonction de leur résolution en masse (définie comme étant la capacité d'un analyseur à séparer des ions de valeurs m/z voisines). Ces différents types d'ICP-MS seront décrits dans les paragraphes suivants.

III.3.1 ICP-MS quadripôlaire

Développés dans les années 80, les analyseurs quadripôlaires sont de loin les plus répandus. Ils regroupent 80-85% des ICP-MS principalement en raison de leur coût. Ils sont constitués de quatre électrodes métalliques cylindriques ou hyperboliques de même longueur et diamètre

(Fig. I-8). Elles sont généralement fabriquées en acier inoxydable ou en molybdène et sont parfois revêtues d'un revêtement céramique résistant à la corrosion (Thomas, 2004). Les quadripôles utilisés dans les ICP-MS ont généralement une longueur de 15 à 20 cm, un diamètre d'environ 1 cm et fonctionnent à une fréquence de 2-3 MHz.



Figure I-8 : Schéma de principe d'un filtre de masse quadripôlaire. Source : (*O'Connor and Evans*, 2007)

Le principe de fonctionnement d'un analyseur quadripôle a été décrit par Paul and Steinwedel, (1953). Les quatre barreaux parallèles sont reliés électriquement par paires opposées. Celles-ci sont soumises à un potentiel +/- Φ_0 (avec $\Phi_0 = U$ -V cos (ω t)) composé d'une tension continue U et une tension alternative V. Il en résulte que les barres opposées ont toujours un potentiel identique et les barres adjacentes des tensions de signes opposés (Paucot and Potin-Gautier, 2010).

Les ions issus du plasma vont entrer longitudinalement au centre du quadripôle et subissent l'effet du champ quadripôlaire. Selon les tensions appliquées aux barres, certains ions vont adopter une trajectoire stable grossièrement hélicoïdale pour rester au milieu du quadripôle jusqu'à la fin et être détectés (Fig. I-8). En effet, les tensions des barres sont optimisées pour garantir que seuls les ions d'un seul rapport m/z vont être sélectionnés et envoyés vers le détecteur. Les autres ions de rapport m/z différent seront instables, passeront à travers les espaces entre les barreaux et seront éjectés du quadripôle. Ce processus de balayage est ensuite répété pour un autre élément de rapport m/z différent jusqu'à ce que tous les éléments d'intérêt aient été mesurés. Le spectre de masse est balayé en faisant varier U et V pour que le rapport 2U/V reste constant.

Les avantages d'un analyseur quadripôlaire sont multiples et résident dans sa taille relativement "petite" ce qui contribue à limiter l'encombrement, sa simplicité d'utilisation et sa rapidité d'analyse. De plus, sa maintenance est relativement faible et son couplage avec différents systèmes d'introduction est aisé. Par contre, son principal inconvénient reste sa faible résolution (0,8 uma) sur toute la gamme de masse, qui ne permet pas de s'affranchir des nombreuses interférences spectrales (isobariques, polyatomiques...). Toutefois, ce problème peut être résolu dans certain cas par l'utilisation des équations de correction d'interférences ou encore l'utilisation d'un plasma « froid » pour atténuer les interférences moléculaires formées avec l'atome d'argon. Mais le mieux reste l'utilisation d'une cellule de collision-réaction qui consiste en l'ajout d'une cellule pressurisée contenant un gaz ou un mélange de gaz inerte ou réactif permettant d'éliminer ou de neutraliser les ions polyatomiques. En effet, dans certains cas l'utilisation de celle-ci permet de supprimer les interférences concomitantes. De nombreuses cellules de collision-réaction ont vu le jour permettant l'étude fondamentale de la chimie des réactions ions-gaz afin de résoudre les interférences dans l'ICP-MS (Quemet, 2012). Elles se composent d'un multipôle qui diffère en fonction des constructeurs (quadripôle, hexapôle ou octopôle). Elle est installée au niveau de l'optique ionique avant l'analyseur quadripôlaire. Des tensions alternatives sont appliquées à ces pôles afin d'assurer le transport des ions. Deux philosophies d'utilisation peuvent être envisagées pour lever les interférences. La première consiste à modifier ou supprimer l'interférence par un mécanisme collisionnel ou réactionnel. La seconde consiste à modifier la masse de l'analyte par une réaction et à analyser l'espèce formée. Le choix du gaz est crucial et est déterminé par son efficacité lors du processus collisionnel ou réactionnel en fonction des données thermodynamiques et cinétiques (Quemet, 2012).

Les analyseurs de masse quadripôlaires sont essentiellement des systèmes séquentiels, bien qu'ils puissent être utilisés pour balayer rapidement plus de 200 m/z en moins de 1 ms (O'Connor and Evans, 2007).

III.3.2 ICP-MS-HR

Bien que la majorité des ICP-MS utilisés à travers le monde soient équipés d'analyseur quadripôlaire, ils se prêtent moins à la quantification de certains éléments en raison des interférences (Ca, Fe, S, As, ou Se...) et à l'analyse précise des rapports isotopiques. Par conséquent, cela a conduit à l'élaboration et la mise en place d'autres dispositifs de séparation

de masse à haute résolution, qui peuvent remédier à la plupart de ces problèmes. L'utilisation de l'ICP-MS-HR connait une forte croissance au cours de ces dernières années, surtout pour les analyses multi-élémentaires dans différents types d'échantillons (environnementaux, biologiques, géologiques...). Plusieurs études réalisées ont souligné la pertinence de cette technique. Au sein même de l'ICP-MS-HR, il existe différents modèles, chacun ayant ses caractéristiques qui sont présentés ci-dessous.

III.3.2.1 ICP-MS-HR ou ICP-MS à secteur magnétique double focalisation

Comme mentionné ci-dessus, les limitations des analyseurs quadripôlaires ont mené au développement et à l'usage des analyseurs de masse à haute résolution tel que le système à secteur magnétique à double focalisation (Fig. I-9). Commercialisés à la fin des années 80, ce type d'instrument offre un pouvoir de résolution supérieur à 10 000 comparé à un analyseur quadripôlaire qui lui a une résolution d'environ 800. Cette amélioration spectaculaire du pouvoir de résolution permet d'amender la mesure des éléments dans des matrices complexes en éliminant des nombreuses interférences isobariques et/ou polyatomiques. Néanmoins, il convient de noter que cela se fait au détriment de la sensibilité puisqu'elle diminue lorsque la résolution augmente.



Figure I-9 : Schéma descriptif d'un ThermoScientific[®] Element XR avec un analyseur de masse à double focalisation de type Nier-Johnson inversé

Notre instrument est constitué d'un dispositif Nier-Johnson inversé combinant un secteur magnétique et un secteur électrostatique. Il faut noter qu'il existe aussi un autre type de configuration appelé : configuration de type Mattauch-Herzog.

Le concept original de la technologie du secteur magnétique était de balayer sur une grande plage de masse en faisant varier le champ magnétique dans le temps avec une tension d'accélération fixe. Le principe de fonctionnement est le suivant, après la torche à plasma et avant l'analyseur de masse se situe l'interface (cf. Fig. I-9) ; comme susmentionné, cette interface permet d'extraire les ions du plasma à pression atmosphérique et de les transmettre vers la région soumise à un vide poussé (10⁻⁷ mbar) de l'analyseur et du détecteur. Elle permet aussi l'accélération (tension accélération 8000 V) puis la focalisation des ions vers l'entrée de l'analyseur. Mais avant d'être introduit dans le système de focalisation, une lentille d'extraction

placée après le cône écrémeur tire électrostatiquement les ions du côté arrière du cône. Ceci a l'avantage d'améliorer la transmission et donc la sensibilité et les limites de détection des éléments de faible masse (qui ont tendance à être poussés hors du faisceau ionique par les éléments plus lourds ; charge spatiale), résultant en une réponse plus uniforme sur toute la gamme de masse de 2-260 uma.

Pour obtenir une intensité de signal élevée, le faisceau d'ions doit être focalisé avant d'entrer dans l'analyseur de masse. Différentes tensions appliquées à un ensemble de lentilles cylindriques et quadripolaires accélèrent les ions et focalisent le faisceau ionique circulaire sur une fente rectangulaire. Le système de lentilles se trouve dans une chambre à vide poussé à l'intérieur du boîtier de l'analyseur.

À la sortie du système de focalisation se trouve les fentes de résolution (cf. Fig. I-9) qui permettent de modifier physiquement la largeur du faisceau ionique et par conséquent sélectionner le pouvoir de résolution de l'instrument (basse (300), moyenne (4000) et haute (10000)). Ceci permet de s'affranchir de la plupart des interférences spectrales. Le choix de travailler en basse, moyenne ou haute résolution est dépendant de nombreux paramètres comme le type de matrice, l'abondance de l'élément, et le type d'interférence à corriger (oxyde, hydrure, ion doublement chargé...) (Richard, 2009).

Après avoir traversé les fentes de résolution, les ions sont sélectionnés en masse par un double filtre combinant secteur magnétique et secteur électrostatique (cf. Fig. I-9). Le secteur magnétique se compose d'un tube de vol courbé, situé entre les pôles d'un aimant permanent ou, en pratique, d'un électroaimant à intensité de champ variable. Il permet la dispersion spatiale des ions de différent rapport m/z. Le secteur électrostatique se compose de deux plaques parallèles courbées auxquelles une tension continue est appliquée. Il a pour rôle de filtrer les ions en fonction de leur énergie cinétique puis les concentre sur la fente de sortie où se trouve le détecteur. Les ions sont injectés perpendiculairement au champ magnétique et traversent le champ selon différentes trajectoires circulaires en fonction de leur rapport m/z. En effet, lorsque les ions entrent dans le secteur magnétique, ils sont soumis à un champ magnétique parallèle aux fentes mais perpendiculaire au plan de leur trajet. Ainsi, chaque ion aura un rayon de courbure ou trajectoire unique en fonction de son m/z. Un filtre en énergie placé en amont de la fente de sortie permet d'améliorer l'abondance en sensibilité de l'instrument.

Le système de détection associé à l'Element XR est un mono-collecteur constitué d'un multiplicateur d'électrons (SEM) et d'une cage Faraday (Fig. I-10) permettant d'obtenir une

linéarité du détecteur sur 12 ordres de grandeur et une large gamme de concentrations allant du % au ppq (femtogramme par gramme).



Figure I-10 : Système de détection du ThermoScientific[®] Element XR

Le multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes assure deux modes de fonctionnement : (i) le mode comptage d'impulsions (PC) pour mesurer des signaux d'amplitude allant jusqu'à 5×10^6 cps, (ii) le mode analogique (ANA) qui permet une détection allant de 50 000 cps jusqu'à 1×10^9 cps. La cage de Faraday permet une détection allant de 5×10^7 cps jusqu'à plus de 1×10^{12} cps (Fig. I-11). Par conséquent, elle permet de gagner au moins trois ordres de grandeurs de plus par rapport à la gamme dynamique de détection offerte par l'instrument de la génération précédente l'Element 2. À la fin, le signal de l'isotope d'un élément donné exprimé en nombre de coups par seconde (cps) est théoriquement proportionnel à la teneur de l'élément dans l'échantillon.



Figure 11 : Plage de détection du détecteur constitué d'un multiplicateur d'électrons (SEM) et d'une cage Faraday (ThermoScientific[®] Element XR)

Les principaux atouts de l'ICP-MS-HR sont les suivants : haute sensibilité, bas bruit de fond, bonne stabilité en masse, limites de détection très basses pouvant atteindre le femtogramme par litre (fg L⁻¹) en solution pour les éléments non interférés, moyenne et haute résolution en masse, mesure isotopique précise à faible résolution (0,1%). Il faut toutefois noter que son coût d'achat et de maintenance plus élevé par rapport aux spectromètres quadripôlaires peut freiner son acquisition. De plus l'analyse multi-élémentaire est moins rapide que pour un ICP-MS quadripôlaire. Bien que ce type d'instrument soit très résolutif, ce qui est généralement suffisant pour séparer les interférences liées aux ions polyatomiques, cela reste insuffisant pour certaines interférences isobariques.

L'ICP-MS-HR installé au laboratoire SUBATECH est un ICP-MS-HR Element XR de ThermoScientific[®] qui a été mis en service en 2010 (cf. Fig. I-12). Tous nos travaux d'investigation et de développement analytique pour quantifier les traces d'uranium dans les cernes d'arbre ou encore les différents éléments d'intérêt dans les argilites du COx ont été réalisés avec cet instrument. Les analyses ont été effectuées soit en mode solution après la minéralisation de l'échantillon soit en mode laser après avoir couplée la machine avec le laser solide (ns)-Nd:YAG UP213 NWR (cf. § III.1).



Figure I-12 : ICP-MS-HR Element XR de ThermoScientific®

III.3.2.2 Les autres ICP-MS-HR

<u>ICP-MS à temps de vol</u>: Dans la famille des ICP-MS-HR, en plus des systèmes à secteur magnétique, on distingue aussi sur le marché des spectromètres à temps de vol (TOF ou *Time Of Flight*) qui permet de séparer les ions en fonction du temps (Fig. I-13). Le principe de base consiste à mesurer le temps que mettent les ions (de masse différente) à parcourir la distance du tube de vol (d'environ 1,2 m de long) après avoir été accélérés par un champ électrique. Le TOF fonctionne en fait comme un chronomètre mesurant le temps de vol des différents ions. La durée du vol de chaque ion est proportionnelle à la racine carrée de sa masse.



Figure I-13 : Schéma descriptif d'un ICP-MS à temps de vol. Source : (Wiedenbeck, 2016)

Ce type d'instrument possède un pouvoir de résolution compris entre 500 et 3 000 (ce qui est légèrement supérieur à celui d'un ICP-MS quadripôlaire) et un coût d'investissement compris entre celui du quadripôle et d'un système à secteur magnétique. Toutefois, il possède des limites de détection plus élevées que ces derniers.

<u>ICP-MS QQQ</u>: Outre les systèmes présentés précédemment, on retrouve aussi d'autres types d'instruments qui sont développés depuis peu et mis sur le marché, comme par exemple l'ICP-MS triple quadripôles (ICP-QQQ-MS). Le principe de fonctionnement est similaire à celui de l'ICP-MS simple quadripôle. Le système est constitué de deux quadripôles plus une cellule de collision/réaction (octopôle). Le premier quadripôle (Q1) est utilisé pour sélectionner les ions d'intérêt, puis seuls ceux-ci entrent dans la cellule de collision/réaction (Q2) et réagissent avec le gaz (généralement de l'oxygène ou de l'hélium), réduisant ainsi les interférences produites par les ions de la matrice. Les ions sortis de la cellule de collision/réaction sont analysés par le second quadripôle (Q3).

Ainsi, l'ensemble des instruments présentés ci-dessus sont développés principalement dans le but de limiter au maximum les interférences rencontrées lors des analyses par ICP-MS. Le dessein de la partie suivante est donc de présenter les différents types d'interférences rencontrées et les moyens utilisés pour s'affranchir d'elles ou du moins les limiter au maximum.

III.4 Les interférences en ICP-MS

Comme les autres techniques d'analyse élémentaire, l'ICP-MS est aussi confronté à un certain nombre d'interférences qui limitent ses performances analytiques et rendent parfois difficile l'interprétation des spectres. Une interférence peut être définie comme tout ce qui altère, modifie ou perturbe le signal d'un élément (Prohaska, 2015). Elles sont générées au niveau de la torche à plasma lorsqu'un ion a un rapport m/z identique à celui de l'ion à doser.

Bien que l'origine des interférences soit aujourd'hui bien comprise, celles-ci restent difficiles à corriger (en particulier dans des matrices complexes). Les interférences sont généralement classées en deux grands groupes : les interférences spectrales (ou spectroscopiques) et les interférences non spectrales appelées aussi « effets de matrice ».

III.4.1 Les interférences non spectrales

Les interférences non spectrales (non spectroscopiques) ou effets de matrice sont spécifiques aux différentes sources d'ionisation ou aux systèmes d'introduction des échantillons (Prohaska et al., 2015). Les effets de matrice sont provoqués par la présence en fortes concentrations des éléments facilement ionisables constituant la matrice de l'échantillon tels que les alcalins et les alcalino-terreux. Ils se traduisent par les dérives à court et long terme qui affectent la réponse des spectromètres. Elles découlent du cumul des variations de différentes caractéristiques instrumentales survenant au cours d'une séance d'analyse (les variations d'efficacité de nébulisation provenant des variations de propriétés physiques des solutions ou du bouchage progressif des cônes, les variations d'efficacité d'ionisation au sein du plasma dues à des concentrations variables en éléments facilement ionisables dans la matrice, les variations de l'efficacité d'extraction des ions du plasma dues à l'altération de la géométrie et de l'état de surface des cônes et enfin les variations d'efficacité de transmission des ions au niveau des lentilles électrostatiques dues aux effets de charges d'espaces qui résultent de la répulsion mutuelle des ions positifs au sein d'un faisceau très dense de particules de même charge et qui aboutissent à transmettre préférentiellement dans l'analyseur les ions lourds aux dépens des ions légers) (Pin, Lefevre and Joannon, 2000).

Ces effets peuvent compliquer le dosage jusqu'à le rendre parfois erroné. Néanmoins, il existe de nombreux moyens pour s'affranchir de l'interférence non spectrale comme l'utilisation de standards étalons de même matrice que l'échantillon à analyser (ou *matrix matching*), la quantification par ajouts dosés, la dilution de l'échantillon ou encore l'utilisation des standards internes. Avec cette dernière méthode, on ajoute dans toutes les solutions d'analyse (étalons et échantillons) un élément (ou plusieurs) de concentration connue et de masse atomique proche de l'isotope de l'élément à analyser. Le signal de l'élément à doser dans l'échantillon est corrigé des effets de matrice en le normalisant par rapport à un facteur déduit de la comparaison du signal du standard interne dans la solution échantillon et la solution du blanc qui est dépourvue de matrice. Si l'élément est encadré par deux standards internes, la correction de la dérive instrumentale est effectuée par interpolation linéaire.

III.4.2 Les interférences spectrales

Elles sont l'une des principales difficultés rencontrées lors de l'utilisation de la technique. Elles sont divisées généralement en trois catégories car elles peuvent être attribuées à la présence d'ions atomiques isobariques, d'ions doublement chargés (voire plus) ou encore d'ions polyatomiques.

III.4.2.1 Les interférences isobariques monoatomiques

Les interférences isobariques ou « isobares » proviennent des éléments ayant un isotope de même masse atomique que celle de l'analyte à doser. La résolution de l'instrument est insuffisante pour séparer le pic de l'interférent isobarique de celui de l'analyte, comme par exemple le cas pour ⁸⁷Rb⁺ qui interfère sur ⁸⁷Sr⁺ ou encore le ⁶⁴Zn⁺ qui interfère sur le ⁶⁴Ni⁺....

Toutefois, les interférences isobariques peuvent être corrigées par le choix d'un autre isotope de l'analyte à doser ou mathématiquement par des équations de correction basées sur les abondances isotopiques naturelles. De plus, un grand nombre d'interférences peuvent être résolues avec l'utilisation d'un instrument qui a une résolution de masse plus élevée (par exemple, l'CP-MS à secteur magnétique). Cependant dans certains cas la séparation entre deux pics nécessite une résolution très élevée qui n'est pas obtenue avec les instruments actuellement disponibles. Par exemple le ²⁴¹Pu qui interfère sur ²⁴¹Am demande une résolution de l'ordre de 190 000, donc dans ce cas il faut procéder à une séparation chimique de ces deux éléments avant l'analyse.

III.4.2.2 Les interférences polyatomiques

Les interférences polyatomiques (ou moléculaires) sont les plus connues et les plus courantes des interférences spectrales. Elles sont causées par une variété de facteurs qui sont souvent difficiles à prévoir, ce qui entraînent une incertitude considérablement accrue sur le signal analytique mesuré. Elles résultent habituellement d'une dissociation incomplète de deux ou plusieurs ions atomiques ou d'une recombinaison entre les atomes du plasma, de l'air et du milieu dans lequel est dilué l'échantillon mais aussi des éléments de la matrice de l'échantillon dans les zones plus froides du plasma ou au niveau de la surface du cône (à l'interface). À titre d'exemple, le dimère ⁴⁰Ar⁴⁰Ar⁺ qui interfère sur le ⁸⁰Se⁺ ou encore de manière analogue la mesure de ⁵⁶Fe⁺ qui est interférée par l'oxyde d'argon ⁴⁰Ar¹⁶O⁺. Parmi ces interférences, celles impliquant l'oxygène sont extrêmement nombreuses et affectent principalement les éléments qui présentent une forte énergie de liaison avec cet élément, comme les terres rares par exemple (Paucot and Potin-Gautier, 2010).

Pour minimiser ces types d'interférences, les méthodes proposées précédemment peuvent être utilisées dans ce cas aussi. Mais, la façon la plus efficace de supprimer ces interférences reste probablement l'utilisation d'un ICP-MS-HR surtout pour les éléments mono-isotopiques. À titre d'illustration, il faut une résolution d'environ 7 800 pour séparer l'ion mono-isotopique ⁷⁵As⁺ (masse exacte, 74,92160 uma) de l'interférent ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺ (masse exacte, 74,93124 uma) ou encore une résolution de plus de 1 500 est nécessaire pour séparer le ³¹P⁺ (masse exacte, 30,97376 uma) des interférents ¹⁵N¹⁶O⁺ (masse exacte, 30,99502 uma) et ¹⁴N¹⁶OH⁺ (masse exacte, 31,00581 uma) (Fig. I-14). Autre exemple, le ⁵⁶Fe⁺ (masse exacte, 55,93494 uma) est facilement séparable de son interférent principal ⁴⁰Ar¹⁶O⁺ (masse exacte, 55,95730 uma) avec une résolution de l'ordre de 2 500.

Par ailleurs, l'alternative pour limiter la production d'espèces moléculaires est d'utiliser une cellule collision/réaction en ICP-MS quadripolaire ou un désolvateur à membrane type APEX (ESI®) ou ARIDUS (Teledyne Cetac) ou encore une séparation chimique par chromatographie d'échange d'ions des éléments qui peuvent constituer des interférences polyatomiques sur l'élément d'intérêt avant l'analyse (Thomas, 2004; Peterson, Plionis and Gonzales, 2007; Pointurier, Hémet and Hubert, 2008).



Figure I-14 : Spectre du phosphore et ses principaux interférents polyatomiques mesurés par ICP-MS à faible résolution massique (a) $m/\Delta m = 300$ et résolution massique moyenne (b) $m/\Delta m$ = 3000. Source : Becker, (2008)

Dans notre cas, les analyses effectuées en mode laser sont très peu impactées par les interférences polyatomiques. En effet, en fonctionnant avec un plasma sec, la technique ICP-MS laser a aussi pour avantage de limiter la production des espèces polyatomiques de type oxydes, hydrures et hydroxydes.

III.4.2.3 Les espèces doublement chargées

Les ions doublement chargés (M²⁺) sont aussi formés dans le plasma mais fort heureusement avec un taux de formation significativement plus faible que les ions mono-chargés. Ils sont communs pour les éléments qui ont des potentiels de seconde ionisation plus faible que le premier potentiel d'ionisation de l'argon (environ 15,8 eV), comme par exemple le ¹³⁸Ba⁺⁺

(deuxième potentiel d'ionisation de 10 eV) ou encore les terres rares. La formation de ces espèces doublement chargées entraîne l'atténuation du signal et ceci est d'autant plus accentué si l'interférant est un constituant majeur de la matrice. Cependant, les solutions susmentionnées peuvent être appliquées pour s'affranchir de ce problème dans la majorité des cas.

Il existe aussi une autre source d'interférences qui résulte de l'électronique du système ou d'électrons parasites dans le système ou l'unité de détection. Par exemple, la diffusion d'électrons peut être observée lorsque des détecteurs de Faraday sont utilisés. Cependant, un suppresseur d'électrons ou un petit aimant est utilisé pour assurer qu'aucun électron secondaire ne soit libéré du détecteur (Prohaska *et al.*, 2015).

Dans cette étude, la quantification multi-élémentaire dans les argilites du COx (après minéralisation) en ICP-MS-HR solution a permis de s'affranchir de la plupart des interférences rencontrées. Pour certains éléments, des méthodes spécifiques ont été développées afin d'effectuer une quantification précise.

IV. Comparaison des deux modes de fonctionnement de l'ICP-MS-HR : AL-ICP-MS *vs* ICP-MS solution

L'analyse d'un échantillon par voie humide (indirecte) ou voie directe dépend des nombreux paramètres et des besoins analytiques. Il faut noter que la majorité des analyses pour la quantification élémentaire ou détermination de rapports isotopiques s'effectuent par la voie humide à l'aide d'un ICP-MS ou d'autres techniques (SAA, TIMS, ICP-AES...). Cela signifie que l'échantillon solide doit être mis en solution, généralement par attaque acide (plus H₂O₂ si présence de la matière organique) sous pression dans des réacteurs à chaud ou par micro-ondes ou par fusion alcaline (avec ajout de fondant) dans un four à induction et/ou four à moufle. Ces processus de minéralisation peuvent être complexes, long et parfois incomplets. De plus, la mise en solution de certains échantillons réfractaires (aluminosilicates, quartz, minéraux accessoires tels que zircon...) n'est pas toujours facile à réaliser. Il existe également un risque de contamination et de perte des éléments volatils.

Ainsi, l'utilisation d'un laser comme source d'introduction d'échantillon solide peut devenir un choix intéressant. En effet, l'ablation laser est opérationnelle avec une préparation minimale de l'échantillon. C'est une technique rapide nécessitant une quantité faible d'échantillon, quasi non destructive et permettant d'analyser diverses matrices allant des matériaux conducteurs

jusqu'aux non-conducteurs organiques ou inorganiques. Elle permet de réduire les risques de contamination de surface (en effectuant une pré-ablation) et permet d'effectuer des cartographies à deux dimensions (2D voire 3D) avec une résolution spatiale de l'ordre de quelques dizaines de µm pour déterminer la distribution élémentaire des échantillons. De plus comme mentionné ci-dessus, l'utilisation d'un laser permet de contourner le problème des interférences polyatomiques sous forme d'oxydes et d'hydroxydes, rencontré avec les analyses en solution. La technique d'ablation laser devient aussi incontournable pour certains types d'analyses (inclusions fluides, échantillons précieux ou œuvres d'art...).

Bien que l'ablation laser couplée à la spectrométrie de masse à source plasma présente de nombreux avantages à bien des égards, elle souffre des limites comme, la faible quantité de matière analysée qui pose le problème de la représentativité de l'analyse pour les échantillons hétérogènes et de manière générale, l'absence d'étalons solides spécifiques, ainsi que le coût élevé du dispositif (Paucot and Potin-Gautier, 2010). De plus elle souffre d'une autre contrainte importante qui est le fractionnement élémentaire qui affecte la justesse de la mesure. Enfin, rajoutons que la précision d'analyse est inférieure à celle obtenue avec l'analyse en mode solution.

Chacune de ces deux voies (directe ou humide), présentent ses avantages et ses inconvénients présentés dans le Tableau I-1 ci-dessous. Le choix final entre ces deux modes dépend principalement des besoins souhaités en termes d'analyse.

| | ICP-MS (voie | | AL-ICP-MS (voie | |
|----------------------------|---------------------------------------|---|--|---|
| | indirecte) | | directe) | |
| Préparation de | Souvent simple mais | _ | Peu ou pas | + |
| l'échantillon | onéreuse | | Ĩ | |
| Quantification | Excellente | + | Difficile, nécessite des | _ |
| | | | étalons solides certifiés | |
| Limites de détection | $0,001-0,1 \text{ ng } \text{L}^{-1}$ | + | 0,0001-0,1 µg g ⁻¹ (solide) | - |
| | (solution) | | | |
| Résolution spatiale | Non | - | > 10 µm | + |
| Résolution en | Non | - | > 1 µm | + |
| Profondeur | | | | |
| Étape de longue | Préparation de | - | Quantification | - |
| durée | l'échantillon | | | |
| Risque de | Élevé | - | Faible | + |
| contamination | | | | |
| Limitations | Interférences | - | Interférences, | |
| | | | fractionnement, | - |
| | | | hétérogénéité | |

 Tableau I-1 : Comparaison des performances entre l'ICP-MS et AL-ICP-MS pour l'analyse de matériau. Adapté de Becker, (2002)

V. Conclusion, objectifs et démarches de ce travail

Ce chapitre avait pour objectif de décrire la technique d'ablation laser couplée à l'ICP-MS HR, pour comprendre son mode de fonctionnement et ses performances. Les principaux types lasers avec leurs différentes propriétés et les mécanismes d'interaction laser-matière ont été décrits. Les différentes parties ainsi que le principe et le mode de fonctionnement des différents ICP-MS disponibles ont été aussi abordés. Les principales limitations analytiques rencontrées dans la littérature (fractionnements, interférences...) ont été également présentées. Parmi les solutions proposées, l'utilisation d'un ICP-MS-HR à secteur magnétique semble être un moyen très efficace pour s'affranchir de différentes types interférences. De plus, les analyses avec un laser UV de longueur d'onde courte (ou avec une durée d'impulsion ultra-courte) en tant qu'outil d'échantillonnage permet de limiter au maximum les effets dus aux fractionnements.

Enfin une dernière partie a été consacrée à la comparaison entre les analyses par la voie directe et indirecte.

La mise en place des méthodes qui permettent de surmonter les différentes limitations observées est un enjeu très important afin d'effectuer des analyses quantitatives fiables. L'objectif de ce travail de thèse est basé sur le développement analytique en (AL)-ICP-MS-HR pour quantifier des éléments d'intérêt dans différents échantillons afin de répondre aux problématiques posées. C'est pourquoi, cette étude est entièrement consacrée à l'évaluation de la concentration de ces éléments par ICP-MS-HR en mode solution et laser.

Dans un premier temps, le travail s'est focalisé sur la quantification et la cartographie spatiale 2D de l'uranium dans des cernes d'arbre datés afin d'établir un enregistrement temporel de la teneur en uranium et d'étudier la distribution de l'uranium à la surface des cernes d'arbre. Le travail a consisté à préparer les échantillons, automatiser la technique, acquérir, traiter et visualiser les données. La quantification des données à demander au préalable la fabrication de standards d'étalonnage qui soient représentatifs des matériaux à analyser. Un protocole de préparation d'échantillons de cernes d'arbre a été mis en place ensuite pour l'analyse quantitative. Enfin les résultats des deux modes d'analyse (laser *vs* solution) ont été comparés afin de définir la méthode la mieux adaptée pour la quantification de l'uranium dans les cernes d'arbre.

Dans un second temps, les études réalisées dans le cadre de cette thèse ont porté sur la mise en place d'une méthode de quantification autre que celle impliquant la standardisation interne, afin d'étudier les rétentions dans le COx d'éléments d'intérêt. La méthode analytique dite « *Sum normalization* » (somme des éléments sous forme d'oxydes normalisée à 100% m/m) a été mise en place. Celle-ci permet de compenser certaines limitations de la méthode de quantification classique par étalonnage externe avec standardisation interne. Des méthodes de quantification par ICP-MS-HR en modes solution/laser sont aussi proposées. Ce travail inclut la préparation des échantillons, l'acquisition et le traitement des données.

Les démarches et les résultats sont présentés dans les chapitres 2 et 3 de ce manuscrit.

Références bibliographiques :

Ammann, A. A. (2007) 'Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool Adrian', *Journal of Mass Spectrometry*, 42, pp. 419–427. doi: 10.1002/jms.

Appelblad, P. K., Rodushkin, I. and Baxter, D. C. (2000) 'The use of Pt guard electrode in inductively coupled plasma sector field mass spectrometry: Advantages and limitations', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(4), pp. 359–364. doi: 10.1039/a906531h.

Audouard, É. (2011) 'Lasers à impulsions ultrabrèves : applications', *Techniques de l'ingénieur*, 33(0), p. 25.

Barats, A. (2006) Micro analyse quantitative des éléments traces dans la calcite de la coquille Saint Jacques (Pecten maximus) par Ablation Laser ICP-MS: une archive journalière de la biogéochimie des environnements côtiers tempérés. Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Beauchemin, D. (2000) 'Chapter 1 Current status of ICP-MS', *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, pp. 1–212. doi: 10.1016/S0166-526X(00)34003-X.

Becker, J. S. (2002) 'Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science', in *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. Elsevier, pp. 1805–1820. doi: 10.1016/S0584-8547(02)00213-6.

Becker, S. (2008) *Inorganic mass spectrometry: principles and applications*. John Wiley & Sons.

Bian, Q. Z. *et al.* (2005) 'Non-matrix matched calibration using near-IR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(8), pp. 736–740. doi: 10.1039/b500632e.

Borisov, O. V, Mao, X. and Russo, R. E. (2000) 'Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry', *Spectrochimica acta, Part B: Atomic spectroscopy*. Elsevier, 55(11), pp. 1693–1704. doi: 10.1016/S0584-8547(00)00272-X.

Burgoyne, T. W., Hieftje, G. M. and Hites, R. A. (1997) 'Reducing the Energy Distribution in a Plasma-source Sector-field Mass Spectrometer Interface', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(October), pp. 1149–1153.

Cirisan, M. (2010) Dynamique d'expansion de la plume du plasma formée lors d'un impact laser Nd: YAG nanoseconde sur une surface métallique en milieu atmosphérique: caractérisation expérimentale et simulation numérique. Université de Bourgogne.

Claverie, F. (2009) Développement et application d'un système laser femtoseconde Infrarouge basse énergie et haute cadence de tir pour l'analyse d'éléments trace dans les solides par couplage Ablation Laser/ICPMS. Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Cromwell, E. F. and Arrowsmith, P. (1995) 'Semiquantitative Analysis with Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry', *Analytical Chemistry*, 67(1), pp. 131–138. doi: 10.1021/ac00097a021.

Darke, S. A. and Tyson, J. F. (1993) 'Interaction of laser radiation with solid materials and its significance to analytical spectrometry analytical spectrometry - A review', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8(2), pp. 145–209. doi: 10.1039/ja9930800145.

Eggins, S. ., Rudnick, R. . and McDonough, W. . (1998) 'The composition of peridotites and their minerals: a laser-ablation ICP–MS study', *Earth and Planetary Science Letters*. Elsevier, 154(1–4), pp. 53–71. doi: 10.1016/S0012-821X(97)00195-7.

Fryer, B. J., Jackson, S. E. and Longerich, H. P. (1995) 'the Design , Operation and Role Coupled With an Inductivelv Coupled Plasma . Mass Spectrometer in the Earth Sciences', *The Canadian Mineralogist*, 33, pp. 303–312.

Gonzalez, J. *et al.* (2004) 'UV-femtosecond laser ablation-ICP-MS for analysis of alloy', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, pp. 1165–1168.

Gonzalez, J. J., Liu, C., Wen, S.-B., *et al.* (2007) 'Glass particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements', *Talanta*, 73(3), pp. 577–582. doi: 10.1016/j.talanta.2007.04.028.

Gonzalez, J. J., Liu, C., Wen, S. B., *et al.* (2007) 'Metal particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements', *Talanta*, 73(3), pp. 567–576. doi: 10.1016/j.talanta.2007.04.029.

Gray, A. L. (1985) 'Solid Sample Introduction by Laser Ablation for Inductively Coupled', *Analyst*, 110(May 1985), pp. 551–556.

Guillong, M. and Günther, D. (2002) 'Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(8), pp. 831–837. doi: 10.1039/b202988j.

Guillong, M., Horn, I. and Günther, D. (2003) 'A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd:YAG laser for laser ablation ICP-MS', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(10), pp. 1224–1230. doi: 10.1039/b305434a.

Gunther, D. *et al.* (1997) 'Capabilities of an argon fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma', *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(September), pp. 939–944.

Günther, D. and Hattendorf, B. (2005) 'Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry', *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. Elsevier, 24(3 SPEC. ISS.), pp. 255–265. doi: 10.1016/j.trac.2004.11.017.

Le Harzic, R. *et al.* (2002) 'Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy', *Applied Physics Letters*, 80(21), pp. 3886–3888. doi: 10.1063/1.1481195.

Hattendorf, B., Latkoczy, C. and Gunther, D. (2003) 'It's the aerosol size that really matters in

this high-throughput technique for ultratrace analysis of solids.', *Analytical Chemistry*, pp. 341–347.

Hill, S. J., Fisher, A. and Liezers, M. (2005) *Plasma generation, ion sampling and focusing, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook.* Wiley Online Library.

Hirata, T. and Nesbitt, R. W. (1995) 'U-Pb isotope geochronology of zircon: evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique', *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Pergamon, 59(12), pp. 2491–2500. doi: 10.1016/0016-7037(95)00144-1.

Jackson, S. E. and Günther, D. (2003) 'The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(3), pp. 205–212. doi: 10.1039/b209620j.

Jakubowski, N. *et al.* (2011) 'Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry: Part I. Tutorial: Fundamentals and instrumentation', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. The Royal Society of Chemistry, 26(4), p. 693. doi: 10.1039/c0ja00161a.

Jakubowski, N. *et al.* (2014) 'Inductively coupled plasma mass spectrometry', in *Sector Field Mass Spectrometry for Elemental and Isotopic Analysis*. Royal Society of Chemistry, pp. 208–318.

Jeffries, T. E. *et al.* (1996) 'Chemical fractionation during infrared and ultraviolet laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry - Implications for mineral microanalysis', *Analytical Communications*, 33(1), pp. 35–39. doi: 10.1039/AC9963300035.

Keller, U. (2003) 'Recent developments in compact ultrafast lasers', *Nature*. Nature Publishing Group, 424, p. 831. Available at: https://doi.org/10.1038/nature01938.

Kroslakova, I. and Günther, D. (2007) 'Elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: Evidence for mass load induced matrix effects in the ICP during ablation of a silicate glass', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22(1), pp. 51–62. doi: 10.1039/b606522h.

Kuhn, H.-R. and Günther, D. (2003) 'Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser-induced brass aerosols.', *Analytical chemistry*, 75(4), pp. 747–53. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12622362.

Lazare, S. and Mottay, E. (2007) 'Spectrométries laser en analyse et caractérisation', *Techniques de l'ingénieur*, 33(0), pp. 1–16. Available at: http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=21791337.

Liu, C. *et al.* (2003) 'Nanosecond and femtosecond laser ablation of brass : Particulate and ICPMS measurements Author : Copyright Information : Nanosecond and Femtosecond Laser Ablation of Brass : Particulate and ICPMS Measurements', *Anal. Chem.*, 76(2), pp. 379–383.

Miller, J. C. (2003) Laser ablation: principles and applications, Optics & Laser Technology.

Edited by R. M. Osgood. doi: 10.1016/0030-3992(96)88348-4.

Mozná, V. *et al.* (2006) 'Quantitative analysis of Fe-based samples using ultraviolet nanosecond and femtosecond laser ablation-ICP-MS', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(11), pp. 1194–1201. doi: 10.1039/b606988f.

Nelms, S. (2005) *Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook*. Blackwell. Edited by S. Nelms.

O'Connor, G. and Evans, E. H. (2007) 'Fundamental Aspects of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS)', *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, pp. 134–159. doi: 10.1002/9780470988794.ch5.

Outridge, P. M., Doherty, W. and Gregoire, D. C. (1997) 'Ablative and transport fractionation of trace elements during laser sampling of glass and copper', *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. Elsevier, 52(14), pp. 2093–2102. doi: 10.1016/S0584-8547(97)00112-2.

Paucot, H. (2007) 'État de l'art et derniers développements en ICP-MS ICP-MS state of the art and last development', *Annales de Toxicologie Analytique*, XIX, pp. 3–10.

Paucot, H. and Potin-Gautier, M. (2010) 'ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse', *Techniques de l'ingénieur*, p2720(0), p. 12.

Paul, W. and Steinwedel, H. (1953) 'Notizen: Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld', *Zeitschrift für Naturforschung A*, 8, p. 448. doi: 10.1515/zna-1953-0710.

Peterson, D. S., Plionis, A. A. and Gonzales, E. R. (2007) 'Optimization of extraction chromatography separations of trace levels of actinides with ICP-MS detection', *Journal of Separation Science*, 30(10), pp. 1575–1582. doi: 10.1002/jssc.200600513.

Pin, C., Fevre, B. Le and Joannon, S. (2000) 'Dilution isotopique et spectrométrie de masse à source plasma: Une combinaison optimale pour l'analyse de haute précision des éléments en traces', *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 45, pp. 13–24.

Pointurier, F., Hémet, P. and Hubert, A. (2008) 'Assessment of plutonium measurement in the femtogram range by ICP-MS; Correction from interfering polyatomic species', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(1), pp. 94–102. doi: 10.1039/b708568k.

Poitrasson, F. *et al.* (2003) 'Comparison of Ultraviolet Femtosecond and Nanosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Analysis in Glass, Monazite, and Zircon', *Analytical Chemistry*, 75(22), pp. 6184–6190. doi: 10.1021/ac034680a.

Poitrasson, F. and D'Abzac, F. X. (2017) 'Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma source mass spectrometry for elemental and isotopic analysis: Are ultrafast lasers worthwhile?', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Royal Society of Chemistry, 32(6), pp. 1075–1091. doi: 10.1039/c7ja00084g.

Prohaska, T. (2015) 'CHAPTER 7 Interferences', in Sector Field Mass Spectrometry for Elemental and Isotopic Analysis. The Royal Society of Chemistry, pp. 121–125. doi:

10.1039/9781849735407-00121.

Prohaska, T. et al. (eds) (2015) Sector Field Mass Spectrometry for Elemental and Isotopic Analysis. The Royal Society of Chemistry (New Developments in Mass Spectrometry). doi: 10.1039/9781849735407.

Quemet, A. (2012) Contribution à la compréhension des réactions ion gaz dans les cellules de collision-réaction des ICP-MS : Application à la résolution d'interférences isobariques et polyatomiques. Université evry val d'essonne.

Richard, M. (2009) Analyse de la composition élémentaire de Pecten maximus par HR-ICP-MS Element 2 : développements méthodologiques et interprétations écologiques. université de Brest.

Rullière, C. (2005) *Femtosecond Laser Pulses Principles and Experiments*. Second. Edited by Springer.

Russo, R. E. *et al.* (2004) 'Laser assisted plasma spectrochemistry: Laser ablation', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(9), pp. 1084–1089. doi: 10.1039/b403368j.

Shaheen, M. E., Gagnon, J. E. and Fryer, B. J. (2012) 'Femtosecond (fs) lasers coupled with modern ICP-MS instruments provide new and improved potential for in situ elemental and isotopic analyses in the geosciences', *Chemical Geology*. Elsevier B.V., 330–331, pp. 260–273. doi: 10.1016/j.chemgeo.2012.09.016.

Subran, C., Sagaut, J. and Lapointe, S. (2009) 'Lasers: principes, applications et mesures énergétiques Lasers', *Techniques de l'ingénieur*, 33(0), pp. 0–15.

Thomas, R. (2004) Practical guide to ICP-MS, Marcel Pekker, Inc. New York.

Torrent, F. (2013) Fonctionnalisation de surfaces métalliques par des couches minces d'oxynitrures de titane obtenues par irradiation laser sous atmosphère contrôlée et par PVD. Université de Bourgogne.

Vogt, C. and Latkoczy, C. (2005) 'Laser Ablation ICP-MS', *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*. Wiley Online Library, pp. 228–258.

Wiedenbeck, M. (2016) 'Time-of-Flight Mass Spectrometry: A New Tool for Laser Ablation Analyses', *Elements*, pp. 370–372.

Yamada, N., Takahashi, J. and Sakata, K. (2002) 'The effects of cell-gas impurities and kinetic energy discrimination in an octopole collision cell ICP-MS under non-thermalized conditions', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(10), pp. 1213–1222. doi: 10.1039/b205416g.
Chapitre 2 : (AL)-ICP-MS-HR, outil de cartographie élémentaire 2D et d'enregistrement temporel de la teneur d'uranium dans les cernes de chênes (*Quercus petraea*) d'un ancien site minier uranifère

I. Contexte scientifique et objectifs

Le premier volet de ma thèse est lié à la problématique de la gestion post exploitation des mines d'uranium. Le projet s'inscrit dans le cadre des études menées au sein de la ZATU (Zone Atelier Territoires Uranifères dans l'Arc Hercynien) et du programme régional POLLUSOLS. L'objectif se concentre essentiellement sur les pollutions diffuses inorganiques dont on étudie le risque de dispersion et l'impact sur les écosystèmes de l'échelle locale à l'échelle territoriale. C'est un projet à long terme impliquant une approche pluridisciplinaire (chimie, écologie, sciences humaines et sociales, radiochimie, géochimie et biologie) avec des questions sociétales importantes : l'impact de la radioactivité sur l'environnement et la gestion des sites contaminés dans le but de contribuer à leur gestion à plus ou moins long terme et proposer des outils d'aide à la décision.

Le programme de recherche se décline autour de cinq groupes de travail constitués autour des thèmes suivants (Fig. II-1) :



Figure II-1 : Les principaux axes de recherche du projet POLLUSOLS

Pour chacun des thèmes, des données de toute nature sont collectées sur ou autour des sites anthropisés (anciennes mines) ou naturels. Ce présent travail s'intègre dans la thématique "Histoire et Empreinte" mais aussi dans une moindre mesure dans la thématique "Transport et transfert des radionucléides".

I.1 Généralités sur les mines d'uranium en France

L'uranium, métal radioactif (cf. annexe 1 : généralités sur l'uranium) fut mis en évidence en 1789 par le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth à partir de l'analyse d'un morceau de roche (la pechblende). Il est naturellement présent dans les différents compartiments de l'environnement (l'eau, l'air, le sol, les roches...) à des concentrations variables. Depuis la découverte de ses propriétés radioactives en 1896 par le physicien français Henri Becquerel, l'uranium fut étudié par de nombreux scientifiques en essayant de percer ses secrets. Et en 1939, les physiciens allemands Otto Hanh et Fritz Strassmann décrivirent la fission nucléaire de l'uranium dont chacun connait ses applications... L'uranium devient alors un élément de controverse qui suscite des débats jusqu'à nos jours, considéré par certains comme une alternative aux énergies fossiles carbonées et par d'autres comme une énergie dangereuse et destructrice.

L'exploitation de l'uranium en France a duré plus de 50 ans. Elle a commencé au lendemain de la seconde guerre mondiale puis elle s'est développée et a connu son apogée au cours des années 80 pour décliner par la suite jusqu'à la fermeture de la dernière mine métropolitaine en 2001 (site de Jouac dans la Haute-Vienne). L'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire) a entrepris un recensement exhaustif de l'ensemble des anciens sites d'exploration, d'exploitation et de traitement de minerai d'uranium, dans le cadre d'un programme intitulé MIMAUSA (Mémoire et Impact des Mines d'urAniUm : Synthèse et Archives). La plupart des sites sont localisés principalement sur le pourtour du Massif-Central ainsi qu'en Vendée, en Bretagne, en Alsace et, dans une moindre mesure, dans les Alpes et en Aquitaine. Plus de 250 sites répartis sur 27 départements ont été recensés dont 8 sites qui ont accueilli des usines de traitement de minerais (leur rôle était d'extraire et de concentrer l'uranium) et 16 sites qui accueillent des stockages de résidus issus du traitement des minerais (IRSN, 2017). Au total plus de 52 millions de tonnes de minerais ont été extraits et traités pour produire 80 000 tonnes d'uranium (IRSN, 2017).

Afin de limiter les risques sur l'environnement et l'Homme, après exploitation, la plupart des sites ont fait l'objet d'importants travaux de réaménagement. Les stockages de résidus de d'exploitation ont notamment été recouverts puis végétalisés. Il faut ajouter à cela les empreintes des activités autour des sites de stockage, et notamment les zones d'accumulation potentielles. Ces phénomènes d'accumulation pouvant être d'origine naturelle, il est important

de trouver des indicateurs des contaminations passées. C'est le cas des cernes en tant que bioaccumulateurs temporels fiables de contaminations passées de l'uranium.

I.2 Cernes d'arbre : témoin du passé d'un site

La dendrochimie ou encore la dendroanalyse, c'est-à-dire la quantification des éléments chimiques dans les cernes d'arbre, est basée sur l'hypothèse que les concentrations d'éléments dans un cerne d'arbre reflètent dans une certaine mesure les conditions environnementales de l'année de sa formation (Hagemeyer, 2000). Par conséquent, les résolutions annuelles qu'offrent les cernes d'arbre (Fig. II.2) sont largement utilisées pour suivre l'historique d'une pollution passée et/ou présente d'un site. En effet, les arbres peuvent enregistrer à travers leur croissance radiale des événements passés c'est-à-dire que les cernes peuvent enregistrer pendant leur formation une partie de la pollution de leur environnement.



Figure II-2 : Coupe transversale du tronc, cernes de croissance

Dans les régions tempérées (Fig. II-3) chaque année durant le printemps-été, les arbres produisent un cerne de croissance. Celui-ci est constitué d'une partie généralement plus claire, le bois de printemps (ou bois initial) et d'une partie plus foncée, le bois d'été (ou bois final). La largeur du cerne (croissance en diamètre) dépend de plusieurs facteurs tels que, le climat (la pluviométrie, l'ensoleillement, la température...), l'environnement (composition du sol, concurrence avec d'autres espèces végétales...), des facteurs anthropiques etc. Outre les facteurs environnementaux, tous les arbres ne croissent pas à la même vitesse sous les mêmes conditions, par exemple le chêne (qui a une durée de vie assez longue) croit lentement alors que

des arbres comme les saules ou les trembles (qui ont un cycle de vie assez court) croissent rapidement et donc leurs cernes annuels sont plus larges.



Figure II-3 : Carte des zones tempérées. La zone chaude est située entre les deux lignes jaunes

L'utilisation des anneaux de croissance des arbres est très importante pour la datation par dendrochronologie dans les régions tempérées. Les analyses dendrochimiques sont de plus en plus utilisées dans les études de surveillance environnementale. Les applications comprennent la bio-surveillance de la pollution environnementale (Burken, Vroblesky and Balouet, 2011), la détection et la datation des éruptions volcaniques (Pearson *et al.*, 2005, 2009), la reconstruction des changements à long terme des conditions environnementales (Watmough and Hutchinson, 1996; Berger, Köllensperger and Wimmer, 2004; Lageard *et al.*, 2008; Kuang, Zhou and Wen, 2009; Liu *et al.*, 2018). Plusieurs raisons, dont son abondance, la "facilité" d'échantillonnage et datation peuvent expliquer le choix des cernes d'arbre pour ce genre d'études (Monticelli et al., 2009). De plus, certains arbres ont une espérance de vie longue et accumulent passivement les éléments d'intérêt avec une chronologie annuelle (McHugh *et al.*, 2016).

Une étude dendrochimique fiable, implique deux conditions : (i) les arbres enregistrent chronologiquement les changements dans la mesure où les éléments sont disponibles dans leur environnement et (ii) il n'y a pas de translocation radiale des éléments (Nabaisa, Freitasa and Hagemeyerb, 1999; Padilla and Anderson, 2002; Bukata and Kyser, 2008; Mihaljevič *et al.*,

2008; Scharnweber *et al.*, 2016). Cependant, les voies d'absorption, l'incorporation et le déplacement potentiel d'éléments dans le xylème (tissu conducteur de la sève brute) restent mal compris et varient considérablement d'une espèce à l'autre (Cutter and Guyette, 1993; T Smith *et al.*, 1996). C'est pourquoi le choix des espèces d'arbre est crucial. En effet, tous les arbres ne sont pas seyants pour les études dendrochimiques. Selon les espèces, les cernes sont plus ou moins appropriés à enregistrer les événements du passé et cela est peut-être expliqué par la nature du bois (Cutter and Guyette, 1993). Des études expérimentales ont montré que les espèces comme le chêne (*Quercus*) (Eklund, 1995; Jonsson, Eklund and Håkansson, 1997) ou encore l'érable (*Acer*) (Baes and Ragsdale, 1981; Frelich, Bockheim and Leide, 1988; Watmough and Hutchinson, 1996; Watmough, Hutchinson and Sager, 1998) peuvent être utilisés avec succès pour des études dendrochimiques. Dans certains cas, il faut cependant prendre en compte la blessure ou le stress physiologique non lié à la pollution qui peut avoir une grande influence sur les concentrations des éléments dans les cernes.

Toutefois, il existe quelques rares études qui mettent en cause l'utilisation des cernes d'arbre en tant que bio-accumulateurs temporels d'une partie de la contamination. Garbe-Schönberg et al., (1997) ont soutenu l'idée que les cernes d'arbre ne sont pas appropriés pour des études dendrochimiques. Ils émettent l'hypothèse que les arbres se comportent d'une manière individuelle dans l'absorption des métaux lourds, et que ceci est probablement dû à un stress sévère en raison de la forte pollution de la zone. Dans une moindre mesure, Edmands et al., (2001) ont avancé l'hypothèse que les cernes de chêne ne sont pas adaptés pour la biosurveillance efficace de pollution historique de l'uranium. Néanmoins ces études restent marginales dans la littérature devant celles qui démontrent avec succès l'utilisation des cernes d'arbre comme un bio-accumulateur temporel de la pollution historique et des changements environnementaux.

I.3 Objectifs de cette étude

Dans cette étude, des cernes d'arbres échantillonnés à proximité d'un ancien site d'extraction d'uranium dans la région Auvergne (Massif Central) ont été utilisés pour obtenir un enregistrement temporel du transport passé de l'uranium. Les études dendrogéochimiques spécifiquement consacrées à cet élément sont rares dans la littérature. Dans le nord de l'Italie, Monticelli et al., (2009) ont détecté des profils d'uranium comparables dans la série des cernes de *Larix decidua Miller* (mélèze européen) et dans des carottes de sédiments du lac Scais

prélevées à proximité du gisement d'uranium du Val Vedello (Alpes orobiques). Märten et al., (2015) ont reconstitué l'historique de la contamination d'une zone (la région de Thuringe, Allemagne) influencée par 40 ans d'exploitation minière de l'uranium (et les mesures d'assainissement qui en ont découlé), au moyen de la dendroanalyse des chênes (*Quercus sp.*). En se basant sur la distribution radiale des trois arbres étudiés, ils ont conclu à la pertinence de cette technique pour l'étude de la contamination passée et récente de l'uranium dans les zones minières. Inversement, dans l'Ohio (USA), Mitchell et al., (2008) n'ont pas réussi à quantifier l'uranium dans les anneaux de croissance d'*Acer saccharum* (Erable à sucre), *Quercus coccinea* (Chêne écarlate) et *Populus deltoides* (Peuplier) poussant sur le site d'une ancienne usine de traitement d'uranium.

Si la dendrochronologie présente un intérêt au vu des travaux susmentionnés, une condition préalable à son utilisation est la quantification précise et fiable des concentrations des éléments. Dans la littérature, une grande variété de méthodes analytiques sont utilisées en dendroanalyse pour quantifier un large éventail d'éléments chimiques dans les cernes d'arbre : Analyse par activation neutronique (INAA ou Instrumental Neutron Activation Analysis) (Sheppard and Funk, 1975), ICP-MS (Yu et al., 2007; Beramendi-Orosco et al., 2013; Morton-Bermea et al., 2016), spectrométrie de masse à ionisation thermique (TIMS ou Thermal Ionization Mass Spectrometry) (Edmands, Brabander and Coleman, 2001; McHugh et al., 2016), spectroscopie par fluorescence X (Scharnweber et al., 2016), émission de rayons X induite par protons (PIXE ou Proton-Induced X-ray Emission) (McClenahen, Vimmerstedt and Scherzer, 1989), AL-ICP-MS (Hoffmann et al., 1994; Monticelli et al., 2009; Perone et al., 2018; Shaun A. Watmough et al., 1998). Une façon courante de quantifier l'uranium dans les anneaux de croissance des arbres est basée sur la technique d'AL-ICP-MS (Märten et al., 2015; Monticelli et al., 2009). Le choix de cette technique est souvent justifié par les avantages qu'offre celle-ci (analyse rapide, sélective, très sensible, quasi non-destructif, opérationnel avec une préparation minimale de l'échantillon). Cependant, il peut s'avérer difficile d'obtenir des mesures quantitatives fiables (Da Silva and Arruda, 2013). Le principal inconvénient inhérent à cette technique est l'absence de matériaux de référence certifiés pour l'étalonnage (Jiménez, Gómez and Castillo, 2007; Stärk and Wennrich, 2011; Nunes et al., 2016; Perone et al., 2018). De plus, la distribution de l'analyte dans l'échantillon peut également avoir un impact sur le résultat. Il est bien connu que les anneaux de croissance des arbres sont composés à la fois du bois initial (ou bois de printemps) et le bois final (ou bois d'été) (Higuchi, 1997). Des densités variables du bois à l'intérieur des cernes ont également été identifiées, en raison du caractère saisonnier et des variations climatiques (Moberg *et al.*, 2005). Certaines investigations ont souligné que les cernes d'arbre peuvent être considérés comme un matériau hétérogène lorsqu'on effectue des analyses par AL-ICP-MS (Watmough et al., 1997). Cependant, ces études qui caractérisent l'hétérogénéité des éléments traces sont rares et la question cruciale de la représentativité des données obtenues par le laser reste mal documentée. De plus, la cohérence entre les données obtenue par ICP-MS solution (après dissolution des cernes) et l'ablation laser pour l'uranium est rarement discutée (Hoffmann *et al.*, 1994).

En résumé, l'objectif principal du présent travail est d'évaluer si l'arbre est un biomarqueur des contaminations associées à l'exploitation des gisements d'uranium sur l'arc hercynien (Massif Central). Pour répondre à cette problématique, une méthode fiable pour la quantification de l'uranium dans les cernes d'arbre est mise au point. Deux méthodes sont testées et comparées, les techniques AL-ICP-MS-HR et ICP-MS-HR solution. Dans le premier cas afin de caractériser l'hétérogénéité de l'échantillon, une méthode de cartographie 2D de la concentration d'uranium des cernes est proposée ; un travail sur le choix du standard utilisé pour la quantification de l'uranium a également été réalisé. Dans le deuxième cas, l'analyse est effectuée après dissolution des échantillons de cernes d'arbres.

II. Description du site de Rophin

Situé à environ 60 km au nord-est de Clermont-Ferrand, le site de Rophin est localisé sur deux communes (Lachaux et Ris) dans le département de Puy-de-Dôme (Fig. II-4). Il est l'un des 15 sites de stockage de résidus miniers d'uranium produits en France au cours du XX^{ème} siècle (IRSN, 2018). C'est une installation classée au titre des ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement).



Figure II-4 : Localisation du site de Rophin

Les premières explorations géologiques ont commencé dans les années 20, mais à l'époque le gisement de minerai radioactif était exploité pour extraire du radium à qui on conférait des propriétés « miraculeuses ». Le gisement de Rophin a été exploité de 1949 à 1954 par le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique). Cette découverte marque les débuts de l'exploitation minière industrielle d'uranium en France. Plusieurs autres gisements découverts à proximité de la mine Rophin ont également été exploités, notamment Gagnol (1949-1953), Etang du Reliez (1951-1954), Reliez (1949-1952) et Bancherelle (1952-1954) (cf. Fig. II-4) (Himeur, 2010).

En ce qui concerne la minéralogie, le secteur de Lachaux peut être divisé en deux parties (Est et Ouest). Les gisements de la partie ouest, dont fait partie Rophin contiennent principalement des minéraux d'uranium secondaires, à savoir les phosphates d'uranyle de plomb, cuivre et calcium (parsonsite, torbernite et autunite). Pour le traitement du matériau extrait, une laverie mécanique du minerai a été construite en 1947 sur le site de Rophin. Elle avait pour objectif de concentrer les minerais d'uranium issus des travaux miniers locaux de 0,7‰ à 4,4% avant traitement à l'usine du Bouchet (Morvan). Elle a fonctionné en phase de test de 1947 à 1950 avant d'entrer en pleine régime de 1951 à 1957. Dans un premier temps, le traitement du minerai se faisait par gravimétrie avec une seule table vibrante, puis l'installation a été complétée avec des machines de concassage et un circuit de flottation (Himeur, 2010). Les eaux issues du traitement étaient décantées dans trois bassins puis rejetées dans le cours d'eau en aval (Le Gourgeat). Pendant plusieurs mois en 1950, un procédé de lavage chimique du minerai a été avec du carbonate de sodium sous pression (Himeur, 2010).

Au total, entre 1948-1957 sur le site de Rophin, quelque 44 625 tonnes de minerai ont été traités pour produire environ 33,9 tonnes d'uranium. Plus de 30 000 tonnes de résidus miniers et de résidus de traitement ont été stockées à l'emplacement de l'ancienne mine de Rophin (Fig. II-4 zone hachurée). Après la fermeture de l'exploitation, un certain nombre de mesures ont été prises afin de réduire l'empreinte des opérations minières et en particulier celle du site de stockage des résidus à Rophin. En 1957, la majorité des installations de l'usine de traitement a été démontée et stockée dans les anciens bassins de décantation. De 1982 à 1985, le site de stockage a été recouvert de terre, des tranchées ont été aménagées et des tuyaux de drainage ont été installés. En 2002, le reste des installations a été enlevé, d'autres tuyaux de drainage ont été installés, le site de stockage a été nivelé et recouvert d'une couche de terre végétale. En 2010, le site a été clôturé et la végétation a recouvert peu à peu le sommet de la zone de stockage. L'ensemble de l'histoire du site est résumé sur la Fig. II-5 (Guiollard, 2002).



Figure II-5 : Frise chronologique de l'histoire du site de Rophin

III. Matériels et Méthodes

III.1 Stratégie d'échantillonnage

Sur la base des données de la littérature (Eklund, 1995; Jonsson, Eklund and Håkansson, 1997; T. Prohaska *et al.*, 1998; Watmough, 1999; Fisher, Nicholas and Scheuerman, 2002), les chênes ont été sélectionnés pour cette étude. Plusieurs chênes centenaires (*Quercus petraea*) sont présents en amont et en aval du site. Des carottes de cernes de ces chênes ont été échantillonnées sur trois arbres en amont (individus 1a, 6b et 7b) et trois autres en aval (individus 2a, 3a et 5a)

de la zone du stockage (Fig. II-6). Les notions d'aval et d'amont se réfèrent à l'écoulement hydrodynamique caractérisant le site.



Figure II-6 : Localisation des arbres échantillonnés (points verts, n = 6). La zone hachurée indique le stockage des déchets miniers

Les individus amont (1a, 6b et 7b) sont distants de quelques dizaines de mètres sur la même station et se situent à une altitude moyenne de 520 m. Les individus aval (2a, 3a et 5a) quant à eux se situent à une altitude moyenne de 500 m sur la même station. Les arbres sélectionnés sont sains et appartiennent tous à la même cohorte (i.e. germination et croissance à peu près à la même période) (Tableau II-1).

| Individu | Coordonnées | | Diamètre du tronc (cm) | Nombre d'années observées | |
|------------|-------------|------------|---------------------------|------------------------------|-----|
| | Longitude N | Latitude E | Altitude (m) | | |
| 1 a | | | 530 | 49 | 130 |
| 6b | 46,00992° | 3,55201° | 519 | 53 | 118 |
| 7b | 46,00975° | 3,55203° | 520 | 65 | 152 |
| 2a | 46,00804° | 3,55138° | 499 | 64 | 165 |
| 3 a | 46,00798° | 3,55129° | 500 | 67 | 164 |
| 5a | 46,00750° | 3,55008° | 500 | 62 | 135 |

Tableau II-1 : Informations géographiques et physiques des individus carottés sur le site de Rophin

Les carottes de cernes ont été prélevées sur chaque arbre à hauteur de poitrine (environ 1,5 m) à l'aide d'une tarière de Pressler (diamètre interne 5 mm). Les années à étudier sont : l'année 1900 (avant l'exploitation du site : bruit de fond géochimique), 1940, 1952, 1958 (pendant l'exploitation) et 1967, 1990 (après l'exploitation, pendant et après la phase de réaménagement). Pour l'individu 6b (année 1958), un prélèvement a été réalisé à trois endroits différents le long de la trajectoire circulaire du tronc.

La stratégie d'échantillonnage permet d'évaluer l'hétérogénéité de l'uranium au niveau du cerne (échelle $\sim\mu$ m), de l'arbre et de l'endroit où les arbres ont été échantillonnés (échelle ~10 m). L'échantillonnage a été effectué avec le plus grand soin afin d'éviter toute contamination, c'està-dire que la tarière est nettoyée avec de l'éthanol et de l'eau Milli-Q entre chaque prélèvement. Après l'échantillonnage, tous les échantillons ont été immédiatement scellés dans des tubes individuels en plastique et transportés au laboratoire.

Une fois au laboratoire, les échantillons ont été séchés à température ambiante et poncés à l'aide d'un papier abrasif pour faire ressortir les cernes et ainsi avoir une meilleure lisibilité. Afin d'éviter toute contamination croisée, les échantillons ont ensuite été dépoussiérés par soufflage à l'air comprimé.

III.2 Caractérisation des échantillons

Les échantillons ont été placés sur une planche puis scannés à l'aide d'un scanner à haute résolution (1600 dpi). Le logiciel CooRecorder (Lars-Åke Larsson, 2016) a été utilisé ensuite pour dater les cernes (±1 an). La période d'observation des cernes est de 130, 118 et 162 ans respectivement pour les individus 1a, 6b et 7b (individus amont) et de 165, 164 et 132 ans respectivement pour les individus 2a, 3a et 5a (individus aval) (Tableau II-1). Les échantillons ont ensuite été découpés en morceaux d'environ 2,4 cm de long afin qu'ils puissent entrer dans la cellule d'ablation.

Avant les analyses par AL-ICP-MS-HR, les échantillons ont été caractérisés par une loupe binoculaire Leica DFC290 HD qui est une caméra d'imagerie en temps réel et en couleur avec une résolution de 2048×1536 mégapixels. Cette caractérisation permet de déterminer la surface optimale à analyser pour tous les cernes (Fig. II-7 et annexe 2). De plus, elle fournit des informations sur la structure de la surface, la taille et la dimension des cernes.





Figure II-7 : Exemple de quelques cernes d'arbre caractérisés par la loupe binoculaire Leica DFC290 HD (avant ablation). En haut individu 6b (amont) ; années : 1900, 1940, 1952, 1958 & 1990 respectivement ; en bas individu 2a (aval); années : 1900, 1940, 1952, 1958 & 1990 respectivement

Comme susmentionné, les cernes d'arbre sont composés de deux parties, le bois initial et le bois final formés respectivement durant le printemps et l'été (voire début de l'automne jusqu'au début de la période de repos végétatif). Le bois de printemps est poreux et caractérisé par des cellules blanches de grand diamètre, tandis que le bois d'été est composé de petites cellules à parois épaisses, résistantes et densément stratifiées. Cependant, tous les cernes de croissance ne sont pas uniformes, certains sont plus fins, d'autres plus épais, d'autres plus clairs et d'autres plus foncés (Fig. II-7). En général, la largeur du cerne diminue de l'intérieur vers l'extérieur du tronc. Parmi les échantillons caractérisés, la largeur des cernes varie de 0,4 à 4 mm.

Pour des raisons d'optimisation et de représentativité, le bois final a été choisi afin de permettre l'ablation d'une quantité maximale de matériau. La surface optimale à analyser est d'environ 1 mm² (constante pour tous les cernes). Il faut noter que la partie minéralisée pour les mesures d'uranium par ICP-MS-HR solution correspond également au bois final.

III.3 Préparation des étalons et des échantillons pour les deux techniques d'analyse

III.3.1 Analyse par AL-ICP-MS-HR

III.3.1.1 Les étalons externes

La quantification des éléments par AL-ICP-MS nécessite des étalons externes appropriés. Cependant, les étalons certifiés pour AL-ICP-MS sont très rares et se limitent principalement aux verres (Barats *et al.*, 2007). Pour les cernes d'arbre, la quantification reste encore un challenge du fait que les standards certifiés de même matrice ne sont pas disponibles sur le marché. Par conséquent, des étalons "fait maison", des pastilles de cellulose dopées à l'uranium ont été utilisées (Hoffmann *et al.*, 1994; T. Prohaska *et al.*, 1998; Barrelet *et al.*, 2006). Le choix de la poudre de cellulose peut être expliqué par le fait que la cellulose est le composant principal du bois et que sa composition est similaire à celle de la plupart des types de bois. Un autre étalon SRM NIST 1570a feuilles d'épinards (concentration d'uranium = $0,155 \pm 0,023 \ \mu g \ g^{-1}$ (2 σ)) a été également introduit comme standard en plus d'avoir servi de contrôle qualité.

Les pastilles de cellulose dopées à l'uranium ont été préparées comme suit : des portions de 2 g de poudre ont été placées dans des flacons Savillex en PFA (Perfluoroalkoxy) et dopées avec 10 mL de solution contenant 0, 0,01, 0,02, 0,04 et 0,08 µg mL⁻¹ d'uranium pour obtenir une concentration finale de 0, 50, 100, 200 et 400 ng g⁻¹ (ppb). Les mélanges poudre-solution ont été effectués à l'aide d'un agitateur magnétique (jusqu'à l'obtention d'une solution homogène). Ensuite, ceux-ci ont été séchés à 80°C jusqu'à obtenir un poids constant en utilisant le système d'évaporation fermé EvapoClean[®] afin d'éviter toute contamination extérieure. Les poudres obtenues ont été broyées et homogénéisées dans un vibro-broyeur (Retsch MM 400) avec des bols en oxyde de zirconium (ZrO₂) de 10 mL de volume en appliquant le programme donné dans le Tableau II-2

| Fréquence | 25 Hz |
|--------------------------|-----------|
| Temps | 180-300 s |
| Diamètre des billes | 9 mm |
| Nombre des billes/bol | 2 |

Tableau II-2 : Programme de broyage et d'homogénéisation utilisé avec le vibro-broyeur Retsch MM 400

Les paramètres de broyage ont été soigneusement sélectionnés afin d'obtenir une poudre homogène la plus fine possible et un temps de préparation le plus court possible. Environ 300 mg de poudre sont pressés à 8 tonnes pendant 5 min à l'aide d'une presse hydraulique manuelle (SPECAC[®] 15 tonnes) pour obtenir des pastilles de 13 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur (Fig. II-8). L'étalon NIST 1570a a été transformé en pastilles selon le même procédé.



Figure II-8 : Pastilles de poudre de cellulose

La justesse du dopage a été vérifiée en analysant les pastilles obtenues. La teneur en uranium a été déterminée par ICP-MS-HR solution après dissolution des pastilles par voie acide à l'aide d'un four micro-ondes Anton Paar Multiwave 3000[®]. Environ 0,1 g de poudre a été pesé dans des tubes en téflon puis 3 mL d'acide nitrique (70% HNO₃) concentré et 0,5 mL de peroxyde d'hydrogène (30-35% H₂O₂) ont été ajoutés. Les solutions d'acide nitrique utilisées sont purifiées par distillation sous ébullition (système utilisé : Savillex[®] DST1000). La dissolution est effectuée en suivant le programme indiqué dans le Tableau II-3

Tableau II-3 : Programme de minéralisation par micro-ondes

| Puissance (W) | Rampe (min) | Palier (min) |
|---------------|-------------|--------------|
| 800 | 10 | 15 |
| 0 | 0 | 20 |

Après refroidissement, un volume de 20 ml d'eau Milli-Q a été ajouté aux échantillons minéralisés. Les solutions obtenues ont été diluées par 100 ou 50 dans de l'acide nitrique à 2 % (0,35 M) avant d'être analysées. Par ailleurs, l'étalon certifié NIST 1570a a été minéralisé de la même façon afin de valider le protocole de minéralisation. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau II-4.

| Échantillons | Valeurs calculées (gravimétrie) | Valeurs mesurées (ICP-MS-HR) | |
|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| | $[U] (\mu g k g^{-1} \pm 2\sigma)$ | $[U] (\mu g k g^{-1} \pm 2\sigma)$ | |
| Blanc | - | < LD | |
| Blanc (chimie) | - | < LD | |
| Point 1 | 48 ± 2 | 44 ± 3 | |
| Point 2 | 98 ± 3 | 102 ± 5 | |
| Point 3 | 203 ± 4 | 209 ± 13 | |
| Point 4 | 403 ± 7 | 413 ± 32 | |
| NIST 1570a | 155*±23 | 166 ± 11 | |

Tableau II-4 : Concentrations d'uranium dans les deux étalons externes déterminées par ICP-MS-HR solution

**valeur certifiée*

Les résultats obtenus sont en accord (dans l'incertitude de mesure 2σ) avec les valeurs cibles.

III.3.1.2 Etalon interne

L'utilisation d'un étalon interne est indispensable pour effectuer une analyse quantitative par AL-ICP-MS. En effet ce dernier a pour fonction de corriger les variations de signal se produisant au cours d'une même session d'analyse. Il permet aussi de corriger la différence de rendement d'ablation entre l'étalon et l'échantillon, les effets de matrice et les différences d'efficacité de transport (Barrelet *et al.*, 2006).

Le signal de l'uranium mesuré est normalisé par rapport à celui de l'étalon interne ¹³C. Le choix du ¹³C comme étalon interne est fréquent en dendroanalyse (Hoffmann *et al.*, 1994; Garbe-Schönberg, Reimann and Pavlov, 1997; Shaun A Watmough, Hutchinson and Evans, 1998; Kyser *et al.*, 2003). En effet, le carbone est largement utilisé comme étalon interne lors de

l'analyse d'échantillons organiques par AL-ICP-MS en raison de son homogénéité à travers les échantillons. Il est le constituant majeur du bois de matrice organique et de plus, sa teneur dans les cernes d'arbre est du même ordre de grandeur que celle mesurée dans les pastilles de cellulose ou encore dans le NIST 1570a. Toutefois, le ¹³C doit être utilisé avec précaution (Frick and Günther, 2012) ; les concentrations de carbone dans les échantillons et les étalons doivent être déterminées avec une autre technique de mesure.

Les teneurs en carbone des échantillons et des étalons ont été déterminées à l'aide d'un analyseur élémentaire Thermo Scientific Flash 2000 CHNS/O. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau II-5.

| Échantillons | [C] (% m/m) (± 2σ) |
|---------------------|--------------------|
| Poudre de cellulose | $42,2 \pm 0,1$ |
| NIST 1570a | $39,9 \pm 0,9$ |
| Cernes d'arbre | 46 ± 1 |

Tableau II-5 : Concentrations de carbone dans les échantillons et les étalons

La teneur moyenne en carbone (n = 5) dans les cernes d'arbre est supérieure d'environ 10% à celle de la poudre de cellulose et d'environ 14% à celle du NIST 1570a.

III.3.2 Analyse par ICP-MS-HR solution

Les analyses en ICP-MS solution sont réalisées après mise en solution de l'échantillon à analyser par le biais d'une préparation chimique adaptée. Pour cela, les cernes sont dans premier temps découpés à l'aide d'un scalpel stérilisé lavé à l'éthanol, à HNO₃ 5% et rincé à l'eau Milli-Q entre chaque coupe. Les masses des échantillons obtenus varient entre 10 et 40 mg (Fig. II-9).



Figure II-9 : Cernes d'arbre après la découpe

Au vue des masses obtenues, il a été nécessaire de mettre en place une procédure de minéralisation appropriée aux échantillons de faible poids. Cette dernière a été adaptée de celle décrite par Bukata and Kyser (2008). Les échantillons ont été lavés avec de HNO₃ 0,1 M pendant environ une heure, puis séchés dans une étuve pendant 7 heures à 70°C (jusqu'à obtenir un poids constant). Les échantillons sont ensuite pesés dans des « réacteurs Savillex » de volume 5 mL puis 1 mL de HNO₃ concentré (15,5 M) a été ajouté (Fig. II-10). Ensuite les contenants ont été placés sur une plaque chauffante à 80 °C pendant une journée (24h), puis 0,5 mL de H₂O₂ à 30 % (ultra pur) a été ajouté et les contenants ont été replacés sur la plaque pour une journée supplémentaire.





Une fois les échantillons dissous, les solutions ont été refroidies puis diluées dans HNO₃ 0,35 M. La pertinence et la justesse du protocole de minéralisation mis en place ont été testées en dissolvant le NIST 1570a avec la même procédure.

Pour chaque série d'échantillons, des blancs sont préparés en suivant les mêmes étapes que pour les échantillons. Ces blancs permettent de mesurer le blanc protocole.

Concernant les mesures par ICP-MS-HR solution, une droite d'étalonnage est réalisée en mesurant une gamme de solutions étalons préparées gravimétriquement. Des solutions étalons ayant des concentrations d'uranium allant de 10 à 50 ng L⁻¹ ont été préparées en diluant une solution mère commerciale d'uranium pour ICP (SCP Science ; $[U] = 999 \pm 6 \text{ mg L}^{-1} (2\sigma)$) avec une solution de 50 ng L⁻¹ de thallium (Tl ; étalon interne) dans HNO₃ 0,35 M obtenue à partir de la solution mère de thallium pour ICP (SCP Science ; $[TI] = 1004 \pm 8 \text{ mg L}^{-1} (2\sigma)$). La gamme d'étalonnage est réalisée en accord avec la plage de travail désirée. Les valeurs du coefficient de corrélation (R²) des courbes d'étalonnage étaient comprises entre 0,999 et 1,00 sur la durée de l'étude.

La droite d'étalonnage donne la réponse de l'instrument pour chaque analyte en fonction de sa concentration en solution. De même que pour les analyses en laser, l'utilisation d'un étalon interne (ou plusieurs) est indispensable pour les analyses en ICP-MS-HR solution afin de

corriger les variations du signal. Le dosage par étalonnage interne consiste à doper toutes les solutions à analyser (échantillons et étalons) avec une solution contenant un ou plusieurs éléments. Comme l'étalon interne va servir de référence, il doit présenter certaines propriétés : ne pas se trouver dans l'échantillon, être distinguable des analytes cibles et présenter des masses atomiques ainsi que des potentiels d'ionisation proches des analytes. Le choix final de l'étalon interne s'est porté sur le thallium.

La correction du signal (intensité) d'un analyte A par rapport à un seul étalon interne se fait de la façon suivante :

 $I_{Acorr(\acute{e}ch)} = I_{A(\acute{e}ch)} x [I_{EI(blanc)}/I_{EI(\acute{e}ch)}]$

| Avec | $I_{A \text{corr}(\text{\'ech})}$: | intensité de l'analyte A corrigée de la dérive instrumentale |
|------|-------------------------------------|--|
| | IA(éch): | intensité mesurée de la solution échantillon |
| | IEI(blanc): | intensité de l'Étalon Interne (EI) dans le blanc, mesurée au début de la session d'analyse car elle sert de référence. |
| | I _{EI(éch)} : | intensité mesurée de l'Étalon Interne dans la solution échantillon |

À partir de la droite d'étalonnage, on calcule la concentration de l'analyte dans un échantillon inconnu dilué à l'aide de la solution de standard interne. Le protocole de minéralisation et de préparation des échantillons de cerne conduit à un blanc en uranium variant de 1,8 pg à 5 pg pendant toute la durée de l'étude, ce qui correspond à une valeur variant de 0,4% à 10% de la teneur totale en uranium dans les cernes. L'incertitude de mesure (2σ) sur la concentration en uranium intégrant la propagation des erreurs varie de 3,4% à 14%. La concentration en uranium des cernes est corrigée du blanc analytique.

III.4 Optimisation des paramètres de (AL)-ICP-MS-HR

L'analyse directe de l'uranium dans les cernes d'arbre a été effectuée sur le spectromètre ICP-MS-HR Element XR de Thermo Scientific couplé à un système d'ablation laser Nd:YAG UP213 de New Wave Research (cf. chapitre 1 pour plus de détails sur le couplage).

Avant les analyses, la sensibilité de la machine est optimisée en modifiant principalement le débit des gaz et la position de la torche. L'instrument est calibré dans un premier temps en mode solution, puis le système d'introduction de l'échantillon liquide est remplacé par le dispositif d'ablation laser (le plasma étant toujours allumé).

L'optimisation en mode laser est réalisée à l'aide d'un étalon de verre certifié, le NIST 612 en utilisant les paramètres laser suivants : mode d'ablation = raster, espace entre les lignes = 100 μ m, vitesse de balayage = 5 μ m s⁻¹, fréquence de répétition = 10 Hz, diamètre du faisceau laser = 80 μ m et énergie de 60% (1,12 mJ). Cette étape permet d'optimiser les conditions du plasma en jouant principalement sur les débits du gaz de transport (He) et de nébulisation (Ar). L'objectif est d'obtenir le maximum d'intensité pour les signaux avec une excellente stabilité et une bonne sensibilité pour les ions ⁴³Ca, ¹³⁹La, ²³²Th et ²³⁸U, une production minimale d'oxyde (c'est à dire rapport ²³²Th¹⁶O/²³²Th < 0,03%) et un ratio ²³²Th/²³⁸U proche de 1. La calibration des masses (centrage des pics) est réalisée avec l'ablation du NIST 612 à une énergie de 40% (0,33mJ). L'étalonnage croisé du détecteur (multiplicateur d'électrons secondaire (SEM) en comptage d'impulsion (PC)-SEM en analogique (ANA) et cage de faraday (F)) a été effectué à l'aide de ³⁶Ar avec un signal de l'ordre de 5×10⁸ cps couvrant les trois modes de détection.

Concernant les analyses en mode solution, l'optimisation des paramètres a été effectuée à l'aide d'une solution multi-élémentaire. Ce dernier ne diffère pas beaucoup de celui utilisé en mode laser, l'objectif reste le même, c'est-à-dire d'obtenir le maximum d'intensité pour le signal avec une excellente stabilité et une bonne sensibilité avec une production minimale d'oxydes. Le système d'introduction des échantillons liquides comprend un passeur d'échantillons intégré ESI SC-E2, une boucle d'injection Fast, un refroidisseur Peltier PC³ contenant une chambre de nébulisation cyclonique ESI[®], une micro-pompe péristaltique MP² et un nébuliseur Micromist (Glass Expansion ; débit = 100 μ L min⁻¹). L'analyse débute toujours par la mesure des blancs pour estimer le bruit de fond. La réponse de l'appareil varie au cours du temps (dérive instrumentale), ce qui a pour tendance de diminuer ou augmenter l'intensité du signal. Une mesure du blanc et de la solution d'étalon interne est réalisées toutes les cinq mesures de l'échantillon. L'ordre de passage des échantillons est défini de telle manière que les moins concentrés sont analysés en premier.

Les paramètres optimisés (AL)-ICP-MS-HR pour les analyses de l'uranium sont résumés dans le Tableau II-6.

| LASER | NWR UP 213 |
|---|--|
| Longueur d'onde du laser | 213 nm |
| Énergie | 0,5 mJ (50%) |
| Fluence | 11 J cm ⁻² |
| Fréquence de tir | 10 Hz |
| Diamètre du faisceau | 80 µm |
| Vitesse d'ablation | (Pre)-ablation : (30 μ m s ⁻¹) ; 5 μ m s ⁻¹ |
| Mode d'ablation (longueur) | Ligne (100 µm) |
| Nombre de lignes | 56 |
| Distance entre les lignes | X = 200 μm ; Y = 120 μm |
| Temps de nettoyage de la cellule | 50 s |
| Gaz de transport (He) | 0,75-0,87 L min ⁻¹ |
| Gaz de nébulisation (Ar) | 0,80-0,92 L min ⁻¹ |
| Durée du pulse laser | ~ 4 ns |
| ICP-MS-HR | Thermo Scientific Element XR |
| Puissance du générateur | 1200 W |
| Gaz de refroidissement (Ar) | 16 L min ⁻¹ |
| Gaz auxiliaire (Ar) | 0,8 L min ⁻¹ |
| Cônes | Ni |
| Temps d'acquisition | 60 s (en laser) ; 75 s (mode solution) |
| Etalons internes | ¹³ C (en laser) ; ²⁰⁵ Tl (mode solution) |
| | |
| Mode du détecteur | Triple |
| Mode du détecteur Mass window | Triple 50% |
| Mode du détecteur Mass window Nombre de runs × passes | Triple 50% 55 × 1 (en laser) ; 5 × 5 (en solution) |
| Mode du détecteur Mass window Nombre de runs × passes Nébuliseur | Triple 50% 55 × 1 (en laser) ; 5 × 5 (en solution) Micromist GE [®] |
| Mode du détecteur Mass window Nombre de runs × passes Nébuliseur Dwell time | Triple 50% 55 × 1 (en laser) ; 5 × 5 (en solution) Micromist GE [®] 10 ms (en solution) |

Tableau II-6 : Paramètres optimisés pour les deux modes d'analyses

III.5 Méthodologie pour la cartographie élémentaire quantitative à deux dimensions (2D)

La visualisation/cartographie est probablement l'une des approches la plus puissante pour analyser le monde physique, chimique et biologique qui nous entoure (Zitek, Aléon and Prohaska, 2014). La cartographie désigne la création de représentations visuelles bidimensionnelles ou tridimensionnelles de la distribution spatiale des caractéristiques chimiques (éléments, isotopes, molécules...) dans tout type d'échantillon (l'imagerie chimique). Ainsi, la création d'images chimiques de différentes structures physiques et biologiques a pris une importance considérable dans plusieurs disciplines.

La distribution spatiale des éléments d'intérêt donne des informations qui ne seront pas obtenues après analyse totale de l'échantillon (analyses en solution après dissolution). Dans notre cas, l'objectif est de visualiser l'hétérogénéité de la distribution d'uranium et d'utiliser ces données pour quantifier l'uranium présent dans les cernes (détermination des concentrations moyennes).

Les échantillons ont été tout d'abord caractérisés préalablement avec un microscope binoculaire (Leica DFC290 HD) afin de définir la surface optimale à ablater pour tous les cernes (cf. paragraphe III.4). Pour identifier les cernes à analyser, des marques ont été faites à l'aide d'un marqueur. Les cernes découpés en morceaux d'environ 2,4 cm de long ont été collés sur des supports en époxy (synthétisés au laboratoire) à l'aide d'un adhésif Araldite[®] Cristal (Fig. II-11).



Figure II-11 : Échantillon de cerne collé sur un support en époxy

Pour effectuer les mesures, l'ICP-MS-HR a été synchronisé avec le laser (external trigger mode). Avant l'acquisition des données, une pré-ablation est réalisée sur chaque cerne afin de nettoyer la surface et d'enlever toute contamination. Les échantillons ont été analysés en utilisant le mode « ligne d'ablation » (en balayage). En effet ce mode d'ablation permet d'échantillonner une surface plus grande et d'obtenir une meilleure stabilité de signal. L'ablation laser par cratère (single spot, ligne de spots et grille de spots) n'a pas été utilisée car elle conduirait à un temps d'analyse plus long pour couvrir la "grande" surface à échantillonner. De plus, lors d'une ablation en cratère le signal obtenu est moins homogène et présente une intensité de signal moins importante. Cette instabilité de signal peut s'expliquer par une éjection moins efficace des particules. L'ablation laser en profondeur conduit à la formation d'aérosols au fond du cratère qui sont difficilement extraits.

Après l'ablation, les aérosols produits sont transportés vers la torche à plasma d'argon par un courant de gaz porteur (He) à travers un tube en Tygon[®] de 1,5 m de long (4 mm de diamètre intérieur) où les espèces sont dissociées, atomisées et ionisées, avant d'être extraites puis dirigées dans le spectromètre de masse soumis à un vide poussé. La procédure optimale pour la cartographie quantitative 2D d'uranium (cf. tableau II-6) par ICP-MS-HR laser comprend les étapes suivantes: (i) mesure des étalons (pastilles de cellulose dopées en uranium + NIST 1570a) avec le mode lignes d'ablation (cinq mesures par étalon) ; (ii) mesure de l'échantillon : 56 lignes d'ablation (Fig. II-12) sont faites pour une surface totale d'environ 1 mm² (1,3 mm × 0,84 mm) ; (iii) mesure des étalons. Les mesures des étalons encadrent celles de l'échantillon afin de corriger la dérive des signaux observée au cours du temps.



Figure II-12 : Schéma d'ablation laser pour la cartographie quantitative 2D de l'uranium

Le protocole défini a permis d'effectuer 55 balayages (runs) en 1 minute dont 20 s d'acquisition du signal de d'échantillon pendant l'ablation laser et 40 s de mesure de bruit de fond sans ablation. Compte tenu du temps de nettoyage de la chambre d'ablation (*washout time*) (50 s) qui a nécessité un temps d'acquisition du bruit de fond d'au moins 40 s, l'acquisition du signal de l'échantillon pendant 20 s conduit à une résolution spatiale équivalente à (100 μ m (x) - 80 μ m (y)).

III.6 Traitement des données

III.6.1 Calcul des concentrations et les erreurs associées

À la fin de la session d'analyse, toutes les données brutes obtenues (intensité du signal ²³⁸U et ¹³C en cps en fonction du temps) pour chaque échantillon ont été exportées de l'instrument sous format ASCII ou FIN2 et traitées avec une Macro Microsoft Excel 2010TM développée au laboratoire (sous langage VBA).

Concernant les données laser, la moyenne de l'intensité du signal du bruit fond enregistré sans ablation laser a été calculée, puis soustraite au signal de l'uranium obtenu pendant l'ablation laser. L'intensité du signal de l'uranium (²³⁸U) de chaque ligne est normalisée par rapport à celle de l'étalon interne ¹³C. La moyenne et l'écart type associé du rapport normalisé ont été calculés après avoir éliminé les valeurs aberrantes à 2σ puis à l'aide du test statistique Tau (τ) modifié de Thompson (Thompson, 1935; Tetreault, 1965). L'intensité du signal ²³⁸U normalisée au ¹³C de l'étalon mesuré à une position N_i dans la séquence d'analyse est calculée par interpolation linéaire des moyennes des intensités du signal ²³⁸U normalisées au ¹³C des étalons encadrant (positions N₁ et N₂) la mesure de l'échantillon. La concentration de l'uranium et l'erreur associée (1 σ) de chaque analyse ont été calculées à partir des équations suivantes :

$$[U]_{ECH} = [U]_{STD} \times \frac{[C]_{ECH}}{[C]_{STD}} \times \frac{\hat{l}_{U}^{ECH}}{\hat{l}_{C}^{ECH}} \times \frac{(N_2 - N_1)}{\left[\left[\left(\frac{\hat{l}_{U}^{STD}}{\hat{l}_{C}^{STD}}\right)_1 \times (N_2 - N_i)\right] + \left[\left(\frac{\hat{l}_{U}^{STD}}{\hat{l}_{C}^{STD}}\right)_2 \times (N_i - N_1)\right]\right]}$$

Où :

[U]_{ECH,STD} et [C]_{ECH,STD} : sont les teneurs en uranium et en carbone dans l'échantillon (ECH) et l'étalon (STD) ;

 $\frac{\hat{I}_U^{ECH}}{\hat{I}_L^{ECH}}$: l'intensité moyenne normalisée du signal de l'²³⁸U dans l'échantillon ;

 $\left(\frac{\hat{l}_{U}^{STD}}{\hat{l}_{C}^{STD}}\right)_{1,2}$: les intensités moyennes normalisées du signal de l'²³⁸U mesurées dans l'étalon avant (1) et après (2) l'analyse de l'échantillon ;

N1, N2 et Ni : sont les numéros d'analyses (dans l'ordre) ou positions dans la séquence

$$\operatorname{Err}_{[U]_{ECH}} = [U]_{ECH} \times \sqrt{\left(\frac{\operatorname{Err}_{[U]_{STD}}}{[U]_{STD}}\right)^{2} + \left(\frac{\operatorname{Err}_{[C]_{ECH}}}{[C]_{ECH}}\right)^{2} + \left(\frac{\operatorname{Err}_{[C]_{STD}}}{[C]_{STD}}\right)^{2} + \left(\frac{\operatorname{Err}_{\left(\frac{1}{U}_{C}^{ECH}\right)}}{\left(\frac{1}{U}_{C}^{ECH}\right)}\right)^{2} + \left(\frac{\operatorname{Err}_{\left(\frac{1}{U}_{C}^{STD}\right)}}{\left(\frac{1}{U}_{C}^{ECH}\right)}\right)^{2} + \left(\frac{\operatorname{Err}_{\left(\frac{1}{U}_{C}^{STD}\right)}}{\left(\frac{1}{U}_{C}^{STD}\right)}\right)^{2} + \left(\frac{$$

$$\operatorname{avec}\left(\frac{\operatorname{Err}_{\left(\frac{\hat{I}_{U}^{\mathrm{STD}}}{\hat{I}_{C}^{\mathrm{STD}}}\right)}}{\left(\frac{\hat{I}_{U}^{\mathrm{STD}}}{\hat{I}_{C}^{\mathrm{STD}}}\right)}\right)^{2} = \frac{\left(\operatorname{Err}_{\left(\frac{\hat{I}_{U}^{\mathrm{STD}}}{\hat{I}_{C}^{\mathrm{STD}}}\right)_{1}} \times (N_{2} - N_{i})\right)^{2} + \left(\operatorname{Err}_{\left(\frac{\hat{I}_{U}^{\mathrm{STD}}}{\hat{I}_{C}^{\mathrm{STD}}}\right)_{2}} \times (N_{i} - N_{1})\right)^{2}}{\left[\left(\frac{\hat{I}_{U}^{\mathrm{STD}}}{\hat{I}_{C}^{\mathrm{STD}}}\right)_{1}} \times (N_{2} - N_{i}) + \left(\frac{\hat{I}_{U}^{\mathrm{STD}}}{\hat{I}_{C}^{\mathrm{STD}}}\right)_{2}} \times (N_{i} - N_{1})\right]^{2}}\right]$$

Où Err sont les erreurs associées (1 σ) calculées à partir des valeurs mesurées : concentrations de carbone dans l'échantillon et les étalons, intensités normalisées du signal de ²³⁸U, valeurs gravimétriques (concentrations d'uranium dans les étalons "fait maison") et certifiées par le NIST (concentration d'uranium dans l'étalon NIST 1570a).

Les cartographies quantitatives 2D de la distribution de l'uranium ont été obtenues en traçant l'intensité du signal de chaque ligne sur la base des coordonnées recalculées. Les images 2D ont été représentées avec le logiciel Origin[®] 8.6.

De même pour les analyses en ICP-MS-HR solution, les données obtenues ont été traitées au moyen d'une autre Macro Microsoft Excel 2010TM développée aussi au laboratoire. À partir de la droite d'étalonnage, la concentration en uranium est calculée dans les échantillons des cernes mis en solution. Les erreurs sur les valeurs mesurées sont calculées par une formule de propagation d'erreur incluant l'incertitude sur les paramètres de la régression linéaire en lien avec la droite d'étalonnage, l'incertitude sur les mesures (analyte et standard interne) et l'incertitude sur la dilution de l'échantillon.

III.6.2 Limites de détection

La limite de détection (LD) d'une méthode analytique définit la valeur minimale détectable d'un élément lors d'une analyse par cette méthode. C'est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable mais non quantifiée comme une valeur exacte. Elle se calcule en effectuant une analyse statistique sur la stabilité du bruit de fond (en laser) ou du blanc 2% (v/v) HNO₃ (solution). En calculant un écart-type sur toute la durée d'enregistrement, on peut déduire une valeur minimale au-dessus de laquelle un signal sera considéré comme étant différent du bruit de fond ou du blanc HNO₃.

Les limites de détection sont donc fonction de la stabilité du bruit de fond, mais aussi de l'intensité relative des étalons utilisés.

Les limites de détection de l'uranium avec la technique ICP-MS-HR laser ont été calculées avec la relation suivante :

$$[LD]_{U}^{ECH} = \frac{3 \times \sigma_{U}^{BF}}{\hat{I}_{C}^{ECH}} \times [U]_{STD} \times \frac{[C]_{ECH}}{[C]_{STD}} \times \frac{[(L)_{ECH}}{[C]_{STD}} \times \frac{(N_{2} - N_{1})}{\left[\left[\left(\frac{\hat{I}_{U}^{STD}}{\hat{I}_{C}^{STD}}\right)_{1} \times (N_{2} - N_{i})\right] + \left[\left(\frac{\hat{I}_{U}^{STD}}{\hat{I}_{C}^{STD}}\right)_{2} \times (N_{i} - N_{1})\right]\right]}$$

Avec σ_U^{BF} l'écart type de la mesure du bruit de fond sur ²³⁸U avant l'ablation de l'échantillon. Les autres termes sont similaires à ceux introduits dans la relation littérale précédente.

Avec la technique ICP-MS-HR solution, les limites de détection ont été calculées avec la relation suivante :

$$LD_{[U]} = (3\sigma \times CONC_{[U]})/(S_{[U]} - B)$$

Avec σ l'écart type calculé sur les dix mesures du bruit de fond (blanc HNO₃)

CONC[U] : Concentration d'une solution étalon de l'uranium

- $S_{[U]}$: Signal de la solution étalon d'uranium
- B : Signal du blanc HNO3 à la masse atomique 238 de l'uranium

Les limites de détection de l'uranium en ICP-MS-HR laser varient de 0,01 à 1,5 ng g⁻¹ et celles en ICP-MS-HR solution varient de 0,002 à 0,27 ng g⁻¹. Les limites de détection déterminées en laser sont environ 5 à 750 fois plus élevées que celles obtenues en mode solution. Cette différence est principalement due à la grande variabilité de l'intensité des signaux pour les mesures en laser par rapport à celle en mode solution. De plus, la quantité (masse) d'échantillon ablatée et transportée dans le plasma est inférieure à celle en mode solution malgré le facteur de dilution de ce dernier.

IV. Résultats et discussion

IV.1 Distribution de l'uranium dans les cernes d'arbre

Les plantes ont besoin des différents éléments chimiques pour assurer leur croissance, leur développement et leur reproduction. Certains éléments jouent un rôle clé et si leur teneur devient faible ou élevée, cela peut inhiber les processus métaboliques et la croissance des plantes (Wu, Chen and Becker, 2009). Les éléments majeurs comme K, Ca, P et S sont essentiels pour les plantes et ils sont absorbés en quantités élevées. Les éléments mineurs (Cu, Fe, Mn, Ni et Zn) sont également essentiels, mais peuvent devenir toxiques si leur teneur dépasse un certain niveau. D'autres éléments (par exemple Cd, Ce, Cr et La) peuvent être absorbés par la plante, bien qu'ils ne remplissent aucune fonction dans le système métabolique et/ou sont toxiques même en petites quantités (Kötschau et al., 2013). L'uranium est un des éléments non essentiels pour les plantes mais il est présent malgré le fait qu'il n'exerce aucune fonction métabolique connue (Mitchell et al., 2008). De plus c'est un élément qui présente une toxicité à la fois chimique et radiologique pour la plante. Son omniprésence dans notre environnement rend compte de son inévitable absorption par les plantes. Cependant n'étant pas un élément nutritif majeur des plantes, on le retrouve en faibles quantités (sauf dans les zones uranifères ou les zones contaminées par les activités anthropiques) mais avec une grande variabilité en fonction des espèces.

La distribution de l'élément à quantifier peut avoir un impact sur les analyses dendrochimiques par AL-ICP-MS. Il est donc important de prendre en compte la répartition de l'élément dans le choix de la technique d'analyse. Pour obtenir la distribution spatiale de l'uranium dans les cernes, la méthode développée précédemment a été appliquée (cf. paragraphe III.5 et Tableau II-6). Les cartographies quantitatives 2D et les histogrammes de distribution de l'uranium sont présentés Fig. II-13 et annexe 3.







5,0









Figure II-13 : Cartographies quantitatives 2D de l'uranium à la surface des cernes d'arbre pour les individus 6b (amont) et 3a (aval) respectivement

La résolution spatiale des images 2D dépend du temps d'intégration du spectromètre de masse ainsi que du temps de transport des aérosols générés par laser et du temps de nettoyage de la cellule d'ablation (Wang *et al.*, 2011). De plus, le signal obtenu par AL-ICP-MS peut ne pas être attribué directement à une position spécifique sur l'échantillon en raison de temps du transport des aérosols (qui lui-même dépend de la granulométrie des aérosols produits, du débit du gaz de transport ou encore de la longueur du tube de transport...) à moins qu'un soin particulier ne soit apporté à l'analyse (Kaiser *et al.*, 2009).

Les images 2D obtenues montrent que la distribution de l'uranium à l'échelle de l'anneau de croissance est effectivement très hétérogène, conduisant à une concentration moyenne avec une erreur associée significative (1σ) de l'ordre de 37 à 100% (avec rejet des valeurs aberrantes). De plus, la distribution de l'uranium diffère d'un échantillon à l'autre. L'uranium semble être réparti de façon presque homogène dans certains cernes (6b_1952, 5b_1900, 5b_1940 et 5b_1952) alors que pour les autres échantillons, la distribution reste totalement hétérogène. Les histogrammes obtenus montrent une répartition aléatoire des données qui ne suivent pas une distribution normale. Bien que la majorité des lignes soit dans les deux premiers intervalles de concentration, il reste encore un nombre non négligeable qui est repartie dans les autres intervalles ce qui met en évidence l'hétérogénéité de la distribution de l'uranium.

Récemment, Locosselli et al., (2018) ont évalué la distribution de certains éléments (Cd, Cu, Ni et Pb) dans les cernes de Tipuana tipu (Fabaceae). Les résultats ont révélé une distribution non aléatoire de ces éléments dans les cernes, avec une teneur plus élevée dans les parois cellulaires des vaisseaux et une teneur plus faible dans les fibres. Dans notre cas, on retrouve l'uranium à une concentration très élevée (> 300 μ g kg⁻¹) dans certaines parties des cernes (points chauds), mais aucune corrélation entre ces "points chauds" et un emplacement spécifique des cernes n'est observée. Les raisons de ces maxima localisés ne sont pas claires et le mécanisme qui contrôle la distribution de l'uranium n'est pas encore assez bien connu pour expliquer ces observations. Nous pouvons toutefois émettre l'hypothèse que ceci peut être corrélé avec l'anatomie des anneaux de croissance des arbres. Les cernes peuvent en effet être considérés comme des échantillons hétérogènes ou multiphasiques (cf. Fig. II-7), et les éléments prélevés par un arbre sont fixés en fonction de leur affinité avec les différentes cellules des cernes causant ainsi cette hétérogénéité de distribution. En effet, la distribution des métaux est influencée non seulement par la structure des tissus des arbres, mais aussi par la spéciation/complexation des métaux dans la sève, la compétition avec d'autres cations, les variations saisonnières dans la croissance des essences étudiées et les propriétés changeantes

du bois avec la direction géographique (T Prohaska *et al.*, 1998; Watmough and Hutchinson, 2002; Patrick and Farmer, 2006). Cette hypothèse doit sans aucun doute être étayée davantage. Cependant, pour certains cernes (Individus 1a, 6b, 5b) la concentration moyenne de l'uranium dans les cellules blanches est deux à quatre fois plus élevée que celle dans la fibre. Cela suppose que l'uranium se concentre principalement dans les cellules blanches du bois final (Fig. II-14), ce qui va dans le sens des observations faites par Locosselli et al., (2018). Mais cette observation n'a pu être généralisée pour l'ensemble des cernes.





Narewski et al., (2000) ont constaté que les éléments présents à des concentrations plus élevées (éléments majeurs) dans les échantillons d'écorce sont caractérisés par une concentration moyenne avec une erreur associée (1σ) inférieure à 15% alors que les éléments qui sont présents à une concentration moyenne beaucoup plus faible ont une incertitude (1σ) comprise entre 20 et 30%. L'hypothèse avancée ici est que plus un élément est présent en grande quantité plus il sera susceptible d'être reparti d'une manière homogène. Mais là également, d'autres études sont nécessaires pour obtenir des informations plus complètes. Quel que soit la raison expliquant cette hétérogénéité, une distribution non homogène d'un élément mène à un échantillonnage non représentatif par le laser et par conséquent à une mauvaise précision de mesure (Müller and Guillong, 2010). L'exactitude et l'interprétation des données (c'est à dire l'analyse quantitative) peuvent donc être remises en question. Cet aspect est traité dans la section suivante.

IV.2 Quantification de l'uranium des échantillons par AL-ICP-MS-HR

La quantification des éléments dans les anneaux de croissance par AL-ICP-MS reste encore un challenge en raison de la difficulté de trouver un matériau de référence ayant une matrice similaire à celle des échantillons analysés. Dans cette étude, la calibration a été effectuée avec deux types d'étalons (pastilles de cellulose dopées à l'uranium et NIST 1570a). Une légère

différence concernant les concentrations en uranium entre les deux étalons de quantification a été obtenue (cf. annexe 4). En effet, à l'échelle micrométrique, une faible hétérogénéité (de la distribution de l'uranium) dans les pastilles de cellulose a été observée, ce qui pourrait expliquer cette petite différence. Cela est certainement dû aux conditions de préparation des pastilles dopées. Le temps de broyage choisi et la taille des particules obtenue sont étroitement liés à l'hétérogénéité des pastilles d'étalons fabriquées (Jiménez, Gómez and Castillo, 2007). Plus le temps de broyage sera long, plus la taille des particules sera petite et plus les étalons produits seront homogènes (en terme de l'élément dopé). Néanmoins, si on tient compte de la distribution de l'uranium dans les cernes et de l'incertitude de mesure élevée qui en résulte, cette différence n'est pas du tout significative. Mais, le NIST 1570a a été utilisé comme étalon externe pour la quantification.

IV.3 Comparaison Laser vs Solution

La comparaison entre les données obtenues par AL-ICP-MS-HR et ICP-MS-HR solution sont présentées ci-dessous (Fig. II-15) :











Figure II-15 : Comparaison entre les concentrations en uranium dans les cernes obtenues par AL-ICP-MS-HR (rouge) et ICP-MS-HR solution (vert)

Les concentrations d'uranium mesurées après dissolution acide sont pour la plupart significativement différentes de celles obtenues par AL-ICP-MS-HR mais elles sont du même ordre de grandeur. Ces écarts peuvent être expliqués par l'hétérogénéité de la distribution de l'uranium, qui a été mise en évidence par la cartographie 2D de l'uranium (cf. Fig. II-13 et annexe 3). En effet, pour les échantillons (6b_1952, 5b_1900, 5b_1940, 5b_1952) dont l'uranium semble être distribué de façon presque homogène, il existe une cohérence entre les résultats obtenus par analyse solution et ceux par analyse du solide. Pour les autres, aucune corrélation n'est trouvée. Les concentrations moyennes obtenues par AL-ICP-MS-HR sont
néanmoins le plus souvent plus élevées que celles mesurées après minéralisation. De plus les erreurs associées aux concentrations sont significativement élevées comprises entre 37 et 100% (1 σ). En fonction de la zone analysée du même cerne, la concentration varie considérablement ce qui explique ces incertitudes si élevées.

Gough, L. and Ridley, (2004) ont obtenu pour certains éléments des résultats différents en dupliquant les analyses (par AL-ICP-MS) pour le même cerne (de pin gris). Cela met en exergue que la dispersion au sein du même cerne peut avoir un impact sur le résultat. Dans ce cas, les différences possibles entre les cernes ne peuvent pas être évaluées pour établir les tendances de ces éléments en fonction des années. Bellis et al., (2004) sont arrivés eux aussi au même constat. En effet, après avoir analysé différents éléments dans l'écorce et les cernes d'un hêtre commun (*Fagus sylvatica*) par AL-ICP-MS, ils ont conclu que même si cette technique s'est révélée efficace pour mesurer la distribution spatiale des éléments, elle s'est avérée inadaptée pour mesurer les tendances en terme de concentration. Ils ont obtenu des incertitudes élevées comprises entre 48 et 85% pour différents éléments (l'uranium ne fait pas partie de la liste) liées principalement à leur dispersion dans le cerne.

Une autre étude plus récente, celle de Perone et al., (2018) va aussi dans le même sens que les précédentes. Les teneurs en uranium obtenues dans les cernes de chêne pubescent (*Quercus pubescens*) étaient difficiles à expliquer, alors que les teneurs des éléments présents en grande quantité pouvaient être reliées aux contaminants rejetés par un incinérateur situé à proximité.

Ces résultats suggèrent que la méthode adaptée pour la cartographie quantitative élémentaire 2D peut ne pas convenir à la quantification absolue de l'uranium dans un cerne.

Bien que le faisceau laser ait recouvert une "grande surface", la quantité de matériau vaporisée peut ne pas être suffisante pour une bonne représentativité de l'échantillon. La masse résultante de l'ablation dépend fortement des paramètres laser (modes de balayage, diamètre du faisceau, énergie, nombre de lignes ou de spots, etc.) et des propriétés physico-chimiques de l'échantillon (densité, conductivité thermique, etc.). Il existe un grand nombre de publications sur la quantification des éléments traces dans des cernes d'arbre par AL-ICP-MS, mais la quantité de matière extraite et l'hétérogénéité des échantillons sont rarement discutées. De plus les paramètres laser utilisés sont souvent décrits d'une manière très succincte et donc très rarement décrits en détails. Ces points peuvent avoir des conséquences majeures sur l'interprétation des résultats.

Dans cette étude, la masse de matière ablatée par cerne d'arbre est d'environ 1 mg (l'échantillon a été pesé avant et après ablation) ; cette valeur est du même ordre de grandeur que celle mentionnée par Prohaska et al., (1998) (1-2 mg), mais inférieure à celle de Hoffmann et al., (1994) (~5 mg). La faible quantité de matière analysée pourrait limiter la quantification par AL-ICP-MS pour les échantillons non homogènes même si l'analyse est réalisée dans des conditions telles que les étalons externes et les échantillons ont la même matrice. Ainsi, pour augmenter le niveau de précision des analyses par AL-ICP-MS tout en surmontant les hétérogénéités, il faudrait analyser une surface importante afin de produire une quantité de matière suffisamment représentative de l'échantillon, soit découper le cerne et le broyer en très fines particules afin d'effectuer une pastille. Cette dernière approche est non seulement chronophage, mais elle peut être aussi sujette à une potentielle contamination qui peut survenir durant la phase de préparation de la pastille.

La quantification d'éléments distribués de façon hétérogène dans les anneaux de croissance d'arbre par AL-ICP-MS semble donc être une tâche complexe. Dans la littérature on y trouve un nombre très limité d'articles comparant la technique ICP-MS laser et la technique ICP-MS solution pour la quantification d'éléments traces dans les cernes. Toutefois, on peut souligner deux études, celles de Hoffmann et al., (1994) et Watmough et al., (1997) qui ont effectué cette comparaison. Dans leurs travaux, ils ont trouvé une bonne corrélation entre les concentrations des différents éléments mesurés avec ces deux techniques pour les cernes de pin et d'érable sycomore (*Acer pseudoplatanus*) respectivement. Malgré ces résultats, la première étude mentionne que le processus d'ablation est complexe et peut causer des difficultés en termes de précision et d'étalonnage et la seconde étude indique que les concentrations des éléments obtenus par le mode laser sont susceptibles de différer légèrement de celles obtenues après dissolution.

L'analyse par ablation laser peut certainement devenir plus représentative lorsqu'on extrait une masse d'échantillon suffisamment importante, mais à la lumière des résultats obtenus dans cette étude, l'ICP-MS-HR solution semble être la méthode la plus précise pour quantifier l'uranium dans les cernes. Malgré le fait que celle-ci est contraignante en terme de préparation (découpe + dissolution) qui peut être potentiellement une source de contamination, elle semble plus adaptée pour évaluer si les cernes de chênes peuvent établir un enregistrement temporel de la teneur d'uranium. De plus les incertitudes associées aux concentrations sont faibles (< 10%). Ainsi, seules les analyses effectuées en mode solution ont été considérées et discutées dans la section suivante.

IV.4 Enregistrement temporel de la teneur d'uranium

Les études dendrochimiques nécessitent une évaluation précise des facteurs écologiques et physiologiques ainsi que des procédures analytiques robustes en raison des faibles concentrations de métaux impliqués et de la nature particulière de l'échantillon, c'est-à-dire la possibilité d'une distribution hétérogène des éléments d'intérêt à l'échelle du cerne (Monticelli et al., 2009). C'est dans cette optique que les arbres échantillonnés ont été sélectionnés avec une grande précaution comme expliqué précédemment (cf. § III.1). Ensuite, une méthode d'analyse robuste par ICP-MS-HR, comprenant la préparation des échantillons, le réglage des paramètres et la stratégie de quantification a été développée. La méthode a été mise en application pour quantifier l'uranium dans les cernes d'arbre échantillonnés en amont et en aval de la zone de stockage de Rophin. La concentration d'uranium en fonction de l'âge des cernes correspondant aux différentes périodes de l'histoire du site minier de Rophin est reportée cidessous (Tableau II-7 & Fig. II-16).

| | Individus amont | | Individus aval | | |
|--------|---------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|---------------|---------------|
| | $[U] \pm 2\sigma \ (\mu g \ kg^{-1})$ | | $[U] \pm 2\sigma (\mu g \ kg^{-1})$ | | |
| Années | Indv_1a | Indv_6b | Indv_2a | Indv_3a | Indv_5b |
| 1900 | $5,2 \pm 0,3$ | $1,9 \pm 0,2$ | $1,1 \pm 0,1$ | $0,9 \pm 0,1$ | $1,9 \pm 0,1$ |
| 1940 | $3,0 \pm 0,2$ | $1,8 \pm 0,2$ | $6,4 \pm 0,5$ | $3,3 \pm 0,2$ | $3,7 \pm 0,3$ |
| 1952 | - | $4,\!4 \pm 0,\!4$ | 15,7 ± 1,8 | 42,8 ± 1,7 | 3,6 ± 0,3 |
| 1958 | $5,5 \pm 0,3$ | $7,7 \pm 0,4$ | $28,9 \pm 1,4$ | 19,8 ± 0,8 | $5,1 \pm 0,3$ |
| 1967 | - | $7,0\pm0,8$ | 27,4 ± 1,0 | $9,8 \pm 0,4$ | $2,6 \pm 0,2$ |
| 1990 | $4,1 \pm 0,2$ | $5,6\pm0,7$ | $29,9 \pm 1,1$ | 21,3 ± 1,0 | $7,6\pm0,5$ |

Tableau II-7 : Teneur en uranium de cernes de chênes datés et échantillonnés sur le site de Rophin



Figure II-16 : Localisation des chênes échantillonnés (en haut à gauche) et histogrammes des concentrations en uranium des cernes en fonction de l'âge des cernes

L'uranium a été détecté et quantifié dans tous les cernes analysés. Différents profils de concentration en fonction des années ont été obtenus pour les chênes échantillonnés.

La compréhension des tendances naturelles de concentration des éléments traces est importante afin d'évaluer l'utilisation des cernes comme bio-indicateurs fiables. Les profils observés doivent être évalués par rapport à ceux d'un arbre de référence (non affecté). Ainsi, l'analyse des cernes correspondant aux années sans perturbation anthropique ou de celles des zones non influencées permet de donner une bonne estimation du bruit de fond géochimique. La concentration d'uranium déterminée avant les activités minières (< 1940) varie de 1 à 5 μ g kg⁻¹ (cf. Tableau II-7). Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles obtenues par Edmands et al., (2001) ou encore Monticelli et al., (2009) qui sont entre 0,3 et 1 μ g kg⁻¹ respectivement. Cela peut s'expliquer par le fait que l'environnement du Rophin est naturellement riche en uranium. Donc, ces arbres ont grandi dans une région où l'uranium est présent en quantité importante dans le sol. Ils pourraient donc l'absorber même si ce dernier ne fait pas partie des éléments essentiels à leur croissance.

Pour les arbres localisés en amont, la concentration d'uranium n'a guère varié avec le temps ou très légèrement. Ceci est cohérent avec le fait que ces arbres sont situés un peu plus en altitude par rapport au site de stockage (cf. Fig. II-6) et ne devraient donc pas être influencés par les

eaux drainées en provenance de la zone de stockage. Pour l'individu 1a, aucune variation de concentration d'uranium avec le temps (avant, pendant et après l'exploitation du site) n'a été observée. Les concentrations obtenues pour les différentes années analysées sont dans le même ordre de grandeur allant de 3 à 5 µg kg⁻¹. Concernant l'individu 6b bien qu'elle ne soit pas sous influence du réseau hydraulique provenant de la zone de stockage des résidus, une légère augmentation de l'uranium a été observée pendant la période de l'exploitation minière. Cette petite incorporation de l'uranium vient probablement d'une autre voie (du moins principalement) que celle "classique" via le système racinaire. Le transfert d'éléments à l'intérieur des cernes est un processus complexe qui dépend de nombreux paramètres tels que le pH du sol, la matière organique du sol, la biodisponibilité de l'élément en question, son abondance dans l'environnement, la capacité d'absorption des arbres... (Cutter and Guyette, 1993). Cette faible influence peut certainement provenir de la contamination atmosphérique (durant les années d'exploitation du site) qui est aussi une des voies de transport du métal dans les arbres (Lepp, 1975). Celle-ci correspond principalement à l'absorption foliaire, avec exportation ultérieure de la feuille par le phloème, suivie d'un mouvement latéral de ce tissu dans le xylème (Lepp, 1975). Autrement dit, une partie de la poussière générée pendant l'exploitation de la mine s'est déposée sur les feuilles et l'uranium est transloqué à l'intérieur de l'arbre. Ce schéma d'incorporation est d'autant plus valable que l'arbre en question (individu 6b) est situé très proche de l'ancienne mine. Mais la relation entre le niveau de dépôt sur les feuilles et la partie incorporée dans les feuilles et les autres parties de l'arbre reste à ce jour inconnue. Il faut noter qu'il existe aussi une autre voie (une troisième) d'absorption des éléments, celle de translocation via l'écorce. Ce dépôt direct sur les surfaces des troncs, suivi d'un mouvement latéral à travers l'écorce et dans le bois reste marginal par rapport aux deux autres voies susmentionnées, mais il a le mérite d'exister d'autant plus si l'exploitation génère beaucoup de suspension atmosphérique.

Concernant les arbres localisés en aval, il y a une hétérogénéité sur les profils obtenus.

Pour les individus 2a et 3a, on observe une forte augmentation de la concentration d'uranium avec le temps. Ces arbres se trouvent près du cours d'eau en aval direct du site ICPE ou l'exploitation minière s'est produite. Les profils obtenus au final pour ces deux individus (surtout celui du 3a) montrent bien une corrélation entre la concentration de l'uranium et l'historique des activités minières. Ces arbres ont donc bien été influencés par cette exploitation minière. Pour l'individu 3a il y a même une corrélation entre les largeurs de cernes et le profil de la teneur d'uranium obtenu (Fig. II-17). La croissance moyenne des cernes avant 1945 est

nettement supérieure à celle d'après l'exploitation de la mine. Cela est peut-être engendré par un stress lié à la présence de l'uranium en quantité anormalement élevée dans cet arbre. Mais cette observation a été faite uniquement pour cet individu alors que pour les autres aucune différence n'a été remarquée.



Figure II-17 : Moyenne des largeurs de cernes avant et après l'exploitation minière

Les concentrations les plus élevées sont enregistrées pendant la période d'exploitation minière. Ce résultat confirme un transport passé de l'uranium dans le système hydraulique sous une forme soluble/biodisponible. Il est intéressant de noter que les concentrations ne sont pas revenues au niveau du bruit de fond géochimique même bien après l'arrêt des activités minières (en 1958). Cela peut être expliqué par une remobilisation de l'uranium retrouvé en quantité importante dans la zone humide où se trouve les arbres (Fichtner et al., 2019 *en préparation*). Une autre explication serait un transport de l'uranium du site ICPE vers l'extérieur dû à une altération des résidus stockés par les eaux de pluie. On peut également imaginer un transport d'uranium qui résulte des travaux d'aménagement qui ont eu lieu dans les années 80 (cf. § II) sur une période assez longue (plus de 3 ans). À ce stade de l'étude, il n'est pas possible de conclure. Par contre, ces résultats sont importants puisqu'ils indiquent l'existence d'un état dynamique qui ne coïncide pas avec le passé ; en d'autres termes, la trace de l'empreinte humaine est encore présente.

Quant à l'individu 5b bien que celui-ci est situé en aval, il n'a pas le même profil que les autres. Il est moins influencé que ces derniers et la concentration de l'uranium varie très légèrement avec le temps. Cela est certainement lié à sa position. En effet, il est situé un peu plus loin en aval de la zone de stockage et il est légèrement plus en altitude que les deux autres. De plus, il est à proximité d'un cours d'eau où la concentration d'uranium est plus faible du fait de la dilution après croisement avec les autres ruisseaux qui ne sont pas impactés. La distance entre l'individu 5b et le ruisseau le plus proche est plus grande que celle des individus 2a et 3a avec le ruisseau provenant de la zone de stockage. Ainsi, l'ensemble de ces raisons pourraient expliquer le profil obtenu et confirmerait la voie de transfert racinaire *via* le réseau hydraulique comme plus importante.

La comparaison entre les données laser et solution avait fait ressortir l'importance de l'erreur associée à la concentration. Les faibles incertitudes sur les valeurs obtenues par l'ICP-MS-HR après dissolution ont permis l'interprétation des profils de l'uranium. Cependant, si la précision de la mesure au niveau du cerne est importante, alors cet aspect doit être évalué par rapport à l'hétérogénéité de la distribution dans le cerne au niveau de l'arbre et de la zone d'échantillonnage. Pour l'individu 6 (année 1958), l'uranium a été mesuré à trois endroits le long de la trajectoire circulaire du tronc. En effet, pour l'année 1958, des cernes ont été échantillonnés à différents endroits du tronc (à la même hauteur) distants de 120° et les résultats sont présentés dans le Tableau II-8.

 Tableau II-8 : Concentrations d'uranium pour l'individu 6 année 1958, échantillonné à trois endroits différents sur le tronc

| Échantillons | $[U] \pm 2\sigma \ (\mu g \ kg^{-1})$ |
|--------------|---------------------------------------|
| Indv_6a_1958 | $3,6 \pm 0,2$ |
| Indv_6b_1958 | $7,7 \pm 0,7$ |
| Indv_6c_1958 | $4,2 \pm 0,2$ |

La concentration varie légèrement entre ces trois échantillons mais reste dans le même ordre de grandeur et la moyenne obtenue est de $5,2 \pm 2,2 \ \mu g \ kg^{-1}$. La précision obtenue sur la moyenne (~ 40%) est beaucoup plus élevée que celle sur la mesure individuelle de cerne (< 10%). Cette variation est nettement plus faible que celle observée par Prohaska et al., (1998) (jusqu'à 60%), qui résulte de la variation de la compression du bois sur les différents côtés du tronc. D'où l'importance d'une sélection rigoureuse des arbres à échantillonner. L'individu choisi ici n'est pas concerné par la compression au niveau du tronc, qui survient généralement à cause du vent, la pente du terrain ou encore la proximité avec un autre arbre.

La comparaison des concentrations à l'échelle de la zone d'échantillonnage est plus complexe à évaluer. En effet, les arbres ne se comportent pas tous de la même manière. L'absorption et l'immobilisation des éléments toxiques sont propres à chaque individu et sont influencées par de nombreux facteurs abiotiques et biotiques (Lepp, 1975; Watmough, 1999). Mais il faut s'assurer cependant que les concentrations aient le même ordre de grandeur afin d'interpréter les données dendrochimiques. Les concentrations d'uranium mesurées dans les trois arbres en amont (individus 1, 6 et 7 années 1958) sont du même ordre de grandeur, avec une concentration moyenne de $4,5 \pm 2,2 \ \mu g \ kg^{-1}$. L'incertitude (~ 50%) est cependant aussi beaucoup plus élevée que celle obtenue pour un seul cerne. Bien qu'il soit important que l'incertitude sur les mesures des éléments dans les cernes soit faible, cette condition doit être mise en perspective si la précision au niveau de l'arbre ou de la zone d'échantillonnage est importante.

Concernant les arbres en aval, même si on observe une influence sur ceux-ci (2a et 3a principalement), les concentrations déterminées restent cependant très basses. Si on compare nos valeurs avec celles obtenues par Märten et al., (2015) pour une région elle aussi influencée par l'exploitation minière, on est à plus d'un ordre de grandeur plus bas. Cette différence peut émaner de la durée de l'exploitation du site, du traitement et la quantité du minerai extrait. En effet, contrairement à cette dernière qui a été exploitée pendant plus de 40 ans, le site de Rophin n'a été exploité en tout et pour tout que pendant 5 ans (1949-1954) dont en plus une année d'arrêt (en 1951) pour raison économique. Même en tenant compte de la durée du fonctionnement de la laverie utilisée pour le traitement du matériau extrait, l'ensemble de la période d'exploitation reste inférieur à 10 ans. Cette "courte" période d'exploitation a certainement permis de limiter l'impact de ces activités minières sur les plantes de cette région. Il faut noter que la faible présence des éléments toxiques dans les plantes d'une région contaminée peut aussi résulter du mécanisme de transfert et d'incorporation. En effet, certaines plantes développent des stratégies d'évitement pour se protéger du stress métallique en limitant leur absorption ou encore des stratégies de tolérance afin de limiter les effets néfastes dans l'organisme. Chez certaines espèces la translocation d'éléments toxiques est plus importante que chez d'autres, pouvant conduire à une accumulation des métaux dans les feuilles et les autres parties aériennes, sans que l'on sache avec rigueur si elle est due à un transport plus actif ou une absence d'immobilisation dans les racines (Foy, Chaney and White, 1978). Une fois que les métaux pénètrent dans les arbres, ils ne sont pas nécessairement limités aux anneaux de croissance formés durant l'année en cours (Lepp, 1975). L'uranium est principalement stocké dans le cortex de la racine servant ainsi de barrière efficace qui limite sa translocation vers les autres parties (Thiry et al., 2005). El Hayek et al., (2018) ont mis en évidence que l'uranium peut être fortement absorbé et accumulé dans les racines de certaines plantes. À l'intérieur des

parois des cellules racinaires, l'uranium peut précipiter avec le phosphore endogène sous forme U(VI)-phosphate. Ainsi, la majeure partie de l'uranium pourrait être immobilisée dans la racine et seule une faible quantité pourrait être transloquée passivement avec la sève du xylème ascendant, très probablement sous forme d'un complexe soluble.

V. Conclusion

L'objectif principal de cette étude était d'évaluer si l'arbre est un biomarqueur des perturbations associées à l'exploitation des gisements d'uranium sur l'arc hercynien (Massif Central). Mais le challenge à relever était de développer une méthode de quantification de l'uranium dans les cernes de chênes. Des analyses par ICP-MS-HR ont été effectuées en mode solution et laser. Les concentrations d'uranium mesurées entre ces deux modes sont souvent significativement différentes mais elles sont dans le même ordre de grandeur. Une faible corrélation entre les résultats a été observée, sauf pour les échantillons 6b 1952, 5b 1900, 5b 1940, 5b 1952. Bien que l'AL-ICP-MS soit souvent mis en avant dans la littérature pour quantifier différents éléments dans les cernes d'arbre, cette étude a montré qu'avant d'effectuer les analyses en laser, il faut d'abord s'assurer que l'échantillon soit suffisamment homogène pour produire des résultats représentatifs. Le laser devient intéressant que si certaines conditions sont réunies. Dans ce travail, la distribution de l'uranium dans les cernes des arbres échantillonnés s'est révélée très hétérogène et celle-ci a été mise en évidence par la cartographie élémentaire 2D conduisant à une concentration moyenne avec une erreur associée significative (1σ) de l'ordre de 37 à 100%. Il faut noter que la quantification est possible avec l'étalon certifié NIST 1570a. L'origine de cette distribution non homogène n'est pas encore bien comprise, mais elle peut être liée à la faible concentration ou encore à l'anatomie des cernes. Ainsi l'analyse par ICP-MS-HR solution est donc préférable pour la quantification absolue de l'uranium dans les cernes de chênes. Même si la préparation des échantillons est contraignante et peut augmenter la probabilité de contamination, elle semble être plus adaptée pour établir un enregistrement temporel de l'uranium. De plus, la méthode est beaucoup plus sensible et les incertitudes obtenues sont faibles (< 10%). Cette dernière considération doit cependant être traitée avec prudence. En effet, au niveau de l'arbre, la concentration d'uranium peut varier en fonction de l'endroit de prélèvement le long de la trajectoire circulaire du tronc, conduisant à une concentration moyenne avec un écart-type d'environ 40%. Il est donc préférable pour un même cerne d'échantillonner à différent endroits (à la même hauteur) sur le tronc et ensuite utiliser la moyenne des mesures. Les analyses par ICP-MS-HR solution fournissent des valeurs quantitatives précises au niveau du cerne tandis que la moyenne des mesures au niveau du tronc donnerait une bonne représentativité de la concentration au niveau de l'arbre.

En revanche, l'analyse en mode laser est une technique puissante pour le développement de la cartographie quantitative élémentaire 2D. Son utilisation permettrait d'améliorer la compréhension des mécanismes de distribution des éléments dans les anneaux de croissance. Elle reste néanmoins incontournable lorsque les cernes à analyser sont étroits (très difficile à découper), auquel cas l'hétérogénéité doit être prise en compte.

L'évaluation des profils de concentration de l'uranium obtenus ont mis en exergue une très faible influence du temps sur les arbres localisés en amont. Celle-ci est cohérente avec l'hypothèse que ces individus ne sont pas impactés (ou du moins très peu). Par rapport à la concentration du fond géochimique (~ $2 \mu g k g^{-1}$), les résultats ont montré une augmentation de la concentration pour les arbres situés en aval (Individus 2a et 3a). Cette augmentation est cohérente avec l'historique des événements qui se sont déroulés sur le site de Rophin. Il faut noter cependant que le système n'est pas revenu à son état originel (c'est-à-dire avant 1940). Il serait important en perspective d'essayer de comprendre l'origine de l'uranium dans les cernes bien après l'arrêt des activités minières : mobilisation depuis la zone humide contaminée et/ou zone ICPE ? Ces arbres peuvent potentiellement être utilisés comme des bio-indicateurs des événements passés ou présents d'un site. Concernant l'individu 5b, il est moins influencé certainement à cause de sa localisation et sa proximité avec un ruisseau moins impacté.

Références bibliographiques :

Baes, C. F. and Ragsdale, H. L. (1981) 'Age-specific lead distribution in xylem rings of three tree genera in Atlanta, Georgia', *Environmental Pollution. Series B, Chemical and Physical*. Elsevier, 2(1), pp. 21–35. doi: 10.1016/0143-148X(81)90005-7.

Barats, A. *et al.* (2007) 'Matrix-matched quantitative analysis of trace-elements in calcium carbonate shells by laser-ablation ICP-MS: Application to the determination of daily scale profiles in scallop shell (Pecten maximus)', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(3), pp. 1131–1140. doi: 10.1007/s00216-006-0954-8.

Barrelet, T. *et al.* (2006) 'Seasonal Profiles of Sulphur, Phosphorus, and Potassium in Norway Spruce Wood', *Plant biol (Stuttg)*. 11.05.2006, 8(04), pp. 462–469. doi: 10.1055/s-2006-924044.

Bellis, D. J. *et al.* (2004) 'Application of Laser Ablation ICP-MS for the Analysis of the Relative Distribution of Trace Elements between the Bark Pockets and Annual Rings of a Beech (Fagus sylvatica L) Tree', *Eurasian Journal of Forest Science*, 7(1), pp. 21–25.

Beramendi-Orosco, L. E. *et al.* (2013) 'Correlations between metals in tree-rings of Prosopis julifora as indicators of sources of heavy metal contamination', *Applied Geochemistry*, 39, pp. 78–84. doi: 10.1016/j.apgeochem.2013.10.003.

Berger, T. W., Köllensperger, G. and Wimmer, R. (2004) 'Plant-soil feedback in spruce (Picea abies) and mixed spruce-beech (Fagus sylvatica) stands as indicated by dendrochemistry', *Plant and Soil*, 264(1), pp. 69–83. doi: 10.1023/B:PLSO.0000047714.43253.25.

Bukata, A. R. and Kyser, T. K. (2008) 'Tree-ring elemental concentrations in oak do not necessarily passively record changes in bioavailability', *Science of The Total Environment*. Elsevier, 390(1), pp. 275–286. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2007.09.005.

Burken, J. G., Vroblesky, D. A. and Balouet, J. C. (2011) 'Phytoforensics, Dendrochemistry, and Phytoscreening: New Green Tools for Delineating Contaminants from Past and Present', *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 45(15), pp. 6218–6226. doi: 10.1021/es2005286.

Cutter, B. E. and Guyette, R. P. (1993) 'Anatomical, Chemical, and Ecological Factors Affecting Tree Species Choice in Dendrochemistry Studies', *Journal of Environmental Quality*. Madison, WI: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, 22, pp. 611–619. doi: 10.2134/jeq1993.00472425002200030028x.

Edmands, J. D., Brabander, D. J. and Coleman, D. S. (2001) 'Uptake and mobility of uranium in black oaks: Implications for biomonitoring depleted uranium-contaminated groundwater', *Chemosphere*, 44(4), pp. 789–795. doi: 10.1016/S0045-6535(00)00376-3.

Eklund, M. (1995) 'Cadmium and Lead Deposition around a Swedish Battery Plant as Recorded in Oak Tree Rings', *Journal of Environment Quality*, 24(1), p. 126. doi: 10.2134/jeq1995.00472425002400010018x.

Fisher, S., Nicholas, N. S. and Scheuerman, P. R. (2002) 'Dendrochemical analysis of lead and calcium in Southern Appalachian American Beech', *Journal of environmental quality*. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science ..., 31(4), pp. 1137–1145.

Foy, C. D., Chaney, R. . and White, M. . (1978) 'The Physiology of metal toxicity in plants', *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 29, pp. 511–566.

Frelich, L. E., Bockheim, J. G. and Leide, J. E. (1988) 'Historical trends in tree-ring growth and chemistry across an air-quality gradient in Wisconsin', *Canadian Journal of Forest Research*, 19(1), pp. 113–121. doi: 10.1139/x89-015.

Frick, D. A. and Günther, D. (2012) 'Fundamental studies on the ablation behaviour of carbon in LA-ICP-MS with respect to the suitability as internal standard', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(8), p. 1294. doi: 10.1039/c2ja30072a.

Garbe-Schönberg, C.-D., Reimann, C. and Pavlov, V. A. (1997) 'Laser ablation ICP-MS analyses of tree-ring profiles in pine and birch from N Norway and NW Russia -- a reliable record of the pollution history of the area?', *Environmental Geology*, 32(1), pp. 9–16. doi: 10.1007/s002540050188.

Gough, L. and Ridley, I. (2004) Laser Ablation ICP-Mass Spectrometry -- A New Tool for Analyzing Metals in Tree Rings. Version 1., Fact Sheet. Version 1. doi: 10.3133/fs20043031.

Guiollard, P.-C. (2002) The uranium of Morvan and Forez.

Hagemeyer, J. (2000) 'Chapter 13 Trace metals in tree rings: what do they tell us?', *Trace Metals in the Environment*. Elsevier, 4(C), pp. 375–385. doi: 10.1016/S0927-5215(00)80016-8.

El Hayek, E. *et al.* (2018) 'Effect of Calcium on the Bioavailability of Dissolved Uranium(VI) in Plant Roots under Circumneutral pH', *Environmental Science and Technology*, 52(22), pp. 13089–13098. doi: 10.1021/acs.est.8b02724.

Higuchi, T. (1997) *Biochemistry and Molecular Biology of Wood*. Edited by T. E. Timell. Springer. doi: 10.1007/978-3-642-60469-0.

Himeur, N. (2010) Bilan environnemental sites miniers de l'Allier.

Hoffmann, E. *et al.* (1994) 'Analytical investigations of tree rings by laser ablation ICP-MS', *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 350(4–5), pp. 253–259. doi: 10.1007/BF00322478.

IRSN (2017) *L'extraction de l'uranium en France : données et chiffres clés*. Available at: www.irsn.fr.

IRSN (2018) No Title. Available at: https://mimausabdd.irsn.fr/.

Jiménez, M. S., Gómez, M. T. and Castillo, J. R. (2007) 'Multi-element analysis of compost by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry', *Talanta*. doi: 10.1016/j.talanta.2007.01.006.

Jonsson, A., Eklund, M. and Håkansson, K. (1997) 'Heavy Metals of the 20th Century Recorded in Oak Tree Rings', *Journal of Environment Quality*, 26(6), p. 1638. doi: 10.2134/jeq1997.00472425002600060025x.

Kaiser, J. *et al.* (2009) 'Mapping of lead, magnesium and copper accumulation in plant tissues by laser-induced breakdown spectroscopy and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry', *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 64(1), pp. 67–73. doi: 10.1016/j.sab.2008.10.040.

Kötschau, A. *et al.* (2013) 'Mapping of macro and micro elements in the leaves of sunflower (Helianthus annuus) by Laser Ablation-ICP-MS', *Microchemical Journal*, 110, pp. 783–789. doi: 10.1016/j.microc.2012.12.011.

Kuang, Y., Zhou, G. and Wen, D. (2009) 'Environmental bioindication of sulfur in tree rings of Masson pine (Pinus massoniana L.) in the Pearl River Delta of China', *Frontiers of Forestry in China*, 4(1), pp. 1–6. doi: 10.1007/s11461-009-0003-9.

Kyser, K. *et al.* (2003) 'Application of Laser Ablation and High Resolution ICPMS to the Analysis of Metal Contents in Tree Rings, Ages of Uranium-rich minerals and Se Contents in Sulphide Ores', *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, pp. 258–268.

Lageard, J. G. A. *et al.* (2008) 'The utility of Pinus sylvestris L. in dendrochemical investigations: Pollution impact of lead mining and smelting in Darley Dale, Derbyshire, UK', *Environmental Pollution*. Elsevier, 153(2), pp. 284–294. doi: 10.1016/J.ENVPOL.2007.08.031.

Lars-Åke Larsson (2016) *CDendro & CooRecorder Program Package for Tree Ring Measurements and Crossdating of the Data*. Available at: http://www.cybis.se/forfun/dendro/.

Lepp, N. W. (1975) 'The potential of tree-ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns', *Environmental Pollution (1970)*, 9(1), pp. 49–61. doi: 10.1016/0013-9327(75)90055-5.

Liu, Y. *et al.* (2018) 'Elements content in tree rings from Xi'an, China and environmental variations in the past 30 years', *Science of The Total Environment*. Elsevier, 619–620, pp. 120–126. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2017.11.075.

Locosselli, G. M. *et al.* (2018) 'Tree rings reveal the reduction of Cd, Cu, Ni and Pb pollution in the central region of São Paulo, Brazil', *Environmental Pollution*. Elsevier, 242, pp. 320–328. doi: 10.1016/J.ENVPOL.2018.06.098.

Märten, A. *et al.* (2015) 'The dendroanalysis of oak trees as a method of biomonitoring past and recent contamination in an area influenced by uranium mining', *Environmental Science and Pollution Research*, 22(24), pp. 19417–19425. doi: 10.1007/s11356-015-4902-z.

McClenahen, J. R., Vimmerstedt, J. P. and Scherzer, A. J. (1989) 'Elemental concentrations in tree rings by PIXE: statistical variability, mobility, and effects of altered soil chemistry', *Canadian Journal of Forest Research*. NRC Research Press, 19(7), pp. 880–888. doi: 10.1139/x89-134.

McHugh, K. C. *et al.* (2016) 'Analysis of a sugar maple tree core for monitoring environmental uranium contamination', *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 307(3), pp. 1691–1696. doi: 10.1007/s10967-015-4369-x.

Mihaljevič, M. *et al.* (2008) 'A comparison of tree rings and peat deposit geochemical archives in the vicinity of a lead smelter', *Water, Air, and Soil Pollution*, 188(1–4), pp. 311–321. doi: 10.1007/s11270-007-9546-2.

Mitchell, T. *et al.* (2008) 'Feasibility of using dendroanalysis of uranium as a biomarker for environmental contamination', *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Springer (Kluwer Academic Publishers), 277(1), pp. 223–225. doi: 10.1007/s10967-008-0734-3.

Moberg, A. *et al.* (2005) 'Highly variable Northern Hemisphere temperatures reconstructed from low- and high-resolution proxy data', *Nature*, 433(7026), pp. 613–617. doi: 10.1038/nature03265.

Monticelli, D. *et al.* (2009a) 'Tree ring microanalysis by LA--ICP--MS for environmental monitoring: validation or refutation? Two case histories', *Microchimica Acta*, 164(1), pp. 139–148. doi: 10.1007/s00604-008-0049-7.

Monticelli, D. *et al.* (2009b) 'Tree ring microanalysis by LA-ICP-MS for environmental monitoring: Validation or refutation? Two case histories', *Microchimica Acta*, 164(1–2), pp. 139–148. doi: 10.1007/s00604-008-0049-7.

Morton-Bermea, O. *et al.* (2016) 'Increase in platinum group elements in Mexico City as revealed from growth rings of Taxodium mucronatum ten', *Environmental Geochemistry and Health*, 38(1), pp. 195–202. doi: 10.1007/s10653-015-9703-2.

Müller, B. and Guillong, M. (2010) 'Laser Ablation ICP-MS Analysis of Marine Sedimentsfrom the Oxfordian (Late Jurassic): A Comparison of Three Preparation Techniques', OpenMineralogyJournal,4,pp.9–19.Availableat:http://benthamscience.com/open/tomj/articles/V004/9TOMJ.pdf.

Nabaisa, C., Freitasa, H. and Hagemeyerb, J. (1999) 'Dendroanalysis: A tool for biomonitoring environmental pollution?', *Science of the Total Environment*, 232(1–2), pp. 33–37. doi: 10.1016/S0048-9697(99)00107-2.

Narewski, U. *et al.* (2000) 'Application of laser ablation inductively coupled mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the determination of major, minor, and trace elements in bark samples', *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 366(2), pp. 167–170. doi: 10.1007/s002160050032.

Nunes, M. A. G. *et al.* (2016) 'External calibration strategy for trace element quantification in botanical samples by LA-ICP-MS using filter paper', *Analytica Chimica Acta*, 905, pp. 51–57. doi: 10.1016/j.aca.2015.11.049.

Padilla, K. L. and Anderson, K. A. (2002) 'Trace element concentration in tree-rings biomonioring centuries of environmental change', *Chemosphere*, pp. 575–585.

Patrick, G. J. and Farmer, J. G. (2006) 'A stable lead isotopic investigation of the use of

sycamore tree rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination', *Science of the Total Environment*. Elsevier, 362(1–3), pp. 278–291. doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.12.004.

Pearson, C. *et al.* (2005) 'Can tree-ring chemistry reveal absolute dates for past volcanic eruptions?', *Journal of Archaeological Science*. Academic Press, 32(8), pp. 1265–1274. doi: 10.1016/J.JAS.2005.03.007.

Pearson, C. L. *et al.* (2009) 'Dendrochemical analysis of a tree-ring growth anomaly associated with the Late Bronze Age eruption of Thera', *Journal of Archaeological Science*. Academic Press, 36(6), pp. 1206–1214. doi: 10.1016/J.JAS.2009.01.009.

Perone, A. *et al.* (2018) 'Oak tree-rings record spatial-temporal pollution trends from different sources in Terni (Central Italy)', *Environmental Pollution*. Elsevier, 233, pp. 278–289. doi: 10.1016/J.ENVPOL.2017.10.062.

Prohaska, T. *et al.* (1998) 'Investigation of element variability in tree rings of young Norway spruce by laser-ablation-ICPMS', *Science of the Total Environment*, 219(1), pp. 29–39. doi: 10.1016/S0048-9697(98)00224-1.

Prohaska, T. *et al.* (1998) 'Investigation of element variability in tree rings of young Norway spruce by laser-ablation-ICPMS', *Science of The Total Environment*. Elsevier, 219(1), pp. 29–39. doi: 10.1016/S0048-9697(98)00224-1.

Scharnweber, T. *et al.* (2016) 'Common trends in elements? Within- and between-tree variations of wood-chemistry measured by X-ray fluorescence — A dendrochemical study', *Science of The Total Environment.* Elsevier, 566–567, pp. 1245–1253. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2016.05.182.

Sheppard, J. C. and Funk, W. H. (1975) 'Trees as Environmental Sensors Monitoring Long-Term Heavy Metal Contamination of Spokane River, Idaho', *Environmental Science and Technology*, 9(7), pp. 638–642. doi: 10.1021/es60105a006.

Da Silva, M. A. O. and Arruda, M. A. Z. (2013) 'Laser ablation (imaging) for mapping and determining Se and S in sunflower leaves', *Metallomics*, 5(1), pp. 62–67. doi: 10.1039/c2mt20154b.

Stärk, H.-J. and Wennrich, R. (2011) 'A new approach for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using thin layers of spiked agarose gels as references', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(6), pp. 2211–2217. doi: 10.1007/s00216-010-4413-1.

T Smith, K. et al. (1996) 'Tree biology and dendrochemistry', Environment, pp. 629-635.

Tetreault, F. G. (1965) *A statistical outlier methodology for observed points and lines*. Iowa State University.

Thiry, Y. *et al.* (2005) 'Uranium distribution and cycling in Scots pine (Pinus sylvestris L.) growing on a revegetated U-mining heap', *Journal of Environmental Radioactivity*, 81(2–3), pp. 201–219. doi: 10.1016/j.jenvrad.2004.01.036.

Thompson, W. R. (1935) 'On a criterion for the rejection of observations and the distribution of the ratio of deviation to sample standard deviation.', *Annals of Mathematical Statistics*, 6, pp. 214–219. doi: 10.1214/aoms/1177732567.

Wang, H. A. O. *et al.* (2011) 'Quantitative Chemical Imaging of Element Diffusion into Heterogeneous Media Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Synchrotron Micro-X-ray Fluorescence, and Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy', *Analytical Chemistry*. American Chemical Society, 83(16), pp. 6259–6266. doi: 10.1021/ac200899x.

Watmough, S. A. and Hutchinson, T. C. (1996) 'Analysis of tree rings using inductively coupled plasma mass spectrometry to record fluctuations in a metal pollution episode', *Environmental Pollution*. Elsevier, 93(1), pp. 93–102. doi: 10.1016/0269-7491(95)00107-7.

Watmough, S. A. and Hutchinson, T. C. (2002) 'Historical changes in lead concentrations in tree-rings of sycamore, oak and Scots pine in north-west England', *Science of the Total Environment*. Elsevier, 293(1–3), pp. 85–96. doi: 10.1016/S0048-9697(01)01149-4.

Watmough, S. A., Hutchinson, T. C. and Evans, R. D. (1997) 'Application of laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry in dendrochemical analysis', *Environmental Science and Technology*, 31(1), pp. 114–118. doi: 10.1021/es960168d.

Watmough, S. A., Hutchinson, T. C. and Evans, R. D. (1997) 'Application of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry in Dendrochemical Analysis', *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 31(1), pp. 114–118. doi: 10.1021/es960168d.

Watmough, S. A., Hutchinson, T. C. and Evans, R. D. (1998) 'Development of solid calibration standards for trace elemental analyses of tree rings by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry', *Environmental Science and Technology*, 32(14), pp. 2185–2190. doi: 10.1021/es980008x.

Watmough, S. A., Hutchinson, T. C. and Evans, R. D. (1998) 'Development of Solid Calibration Standards for Trace Elemental Analyses of Tree Rings by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry', *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, 32(14), pp. 2185–2190. doi: 10.1021/es980008x.

Watmough, S. A., Hutchinson, T. C. and Sager, E. P. S. (1998) 'Changes in tree ring chemistry in sugar maple (Acer saccharum) along an urban-rural gradient in southern Ontario', *Environmental Pollution*. Elsevier, 101(3), pp. 381–390. doi: 10.1016/S0269-7491(98)00054-2.

Watmough, S. a (1999) 'Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis.', *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 106(3), pp. 391–403. doi: 10.1016/S0269-7491(99)00102-5.

Wu, B., Chen, Y. and Becker, J. S. (2009) 'Study of essential element accumulation in the leaves of a Cu-tolerant plant Elsholtzia splendens after Cu treatment by imaging laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)', *Analytica Chimica Acta*,

633(2), pp. 165–172. doi: 10.1016/j.aca.2008.11.052.

Yu, K.-F. *et al.* (2007) 'High-precision analysis on annual variations of heavy metals, lead isotopes and rare earth elements in mangrove tree rings by inductively coupled plasma mass spectrometry', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* North-Holland, 255(2), pp. 399–408. doi: 10.1016/J.NIMB.2006.11.127.

Zitek, A., Aléon, J. and Prohaska, T. (2014) 'Chemical imaging', in *Sector Field Mass Spectrometry for Elemental and Isotopic Analysis*. Royal Society Of Chemistry, pp. 152–182.

Chapitre 3 : (AL)-ICP-MS-HR comme outil de quantification d'éléments dans l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx) : application pour la détermination des K_d Dans ce chapitre, la technique (AL)-ICP-MS-HR est utilisée pour l'étude des éléments d'intérêt dans les argilites du Callovo-Oxfordien. Des développements spécifiques ont été réalisés. Cela concerne la mise en place d'une méthode de quantification basée sur la somme à 100% (m/m) de la concentration des éléments majeurs et traces sous forme d'oxydes et des propositions de méthodes de quantification par ICP-MS-HR en modes solution et laser. La première partie de ce chapitre s'intéresse à l'étude du comportement des éléments naturellement présents dans le COx. La deuxième partie se focalise sur la caractérisation des capacités de rétention du COx sur des échantillons intacts dopés avec l'europium (Eu).

Ce travail sert à appréhender les propriétés de rétention du COx vis-à-vis d'éléments d'intérêt dans des conditions "in-situ".

I. Contexte de l'étude

Le deuxième volet de cette thèse est lié à la problématique de stockage des déchets nucléaires. Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet Cigéo (Centre industriel de stockage géologique) coordonné par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs (ANDRA). Ce projet est conçu pour stocker les déchets de haute et moyenne activité et à vie longue (HA et MA-VL) en couche géologique profonde, à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne (Fig. III-1). Ces déchets proviennent principalement du secteur de l'industrie électronucléaire et des activités de recherche associées, ainsi que, dans une moindre part, des activités liées à la force de dissuasion et à la propulsion navale nucléaire menées par le CEA (ANDRA, 2005a). Ceux-ci ne peuvent être entièrement retraités ou recyclés et nécessitent donc un stockage sécurisé et fiable pour des centaines de milliers d'années. Le principe est donc d'isoler les matières radioactives afin de protéger l'Homme et l'environnement de leur dangerosité pendant le temps nécessaire à la décroissance de leur radioactivité.



Figure III-1 : Schéma de principe du projet de stockage Cigéo

La philosophie du stockage de ces déchets repose sur un concept multi-barrières (Fig. III-2). Celles-ci ont pour fonction de s'opposer à la circulation des fluides, de limiter la mobilité des radionucléides vers la biosphère et de conserver des conditions géochimiques favorables dans les conditions de contraintes mécaniques, thermiques et chimiques induites par la mise en place des colis de déchets radioactifs.



Figure III-2 : Schéma du concept multi-barrières (ANDRA, 2005a)

Le système multi-barrières comprend :

- Le déchet confiné,
- ➢ La barrière ouvragée,

La barrière géologique naturelle

Le système de stockage est donc au cœur du milieu géologique. C'est lui qui doit assurer, sur des échelles de temps très longues, le confinement des substances radioactives et les éléments chimiques qui sont renfermés dans les colis. En effet, la durée de vie des surconteneurs est estimée à environ quelques milliers d'années. De ce fait, les radionucléides peuvent être au contact de l'eau porale et de la roche hôte au bout d'un certain temps. Leur relâchement est principalement contrôlé par l'altération du verre qui va se dissoudre bien que ceci prendra un temps relativement long (environ 400 000 ans) (ANDRA, 2005b). En France, c'est l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx) qui est étudiée comme la barrière géologique. Celle-ci a été choisie pour différentes raisons qui lui confèrent de nombreux avantages dont la stabilité géologique. En effet, la composition minéralogique est homogène le long de la formation. Ensuite, elle se caractérise par une très faible perméabilité, donc la circulation de l'eau est lente, très réduite et contrôlée par le phénomène de diffusion. Elle se caractérise aussi par une faible variation des propriétés physico-chimiques et présente des propriétés favorables pour piéger (précipitation) et retenir la plupart des radionucléides. C'est cette capacité de rétention qui nous intéresse dans ce travail.

I.1 L'argilite du Callovo-Oxfordien

I.1.1 Composition minéralogique

D'une profondeur comprise entre 420 et 550 m, cette formation argileuse est vieille d'environ 155 millions d'années et est homogène sur une surface d'environ 200 km². C'est une formation géologique qui appartient au bassin parisien et est composée d'une alternance de couches argilocalcaires, déposées dans un milieu marin stable à l'époque jurassique. En terme de minéralogie, l'argilite du COx est constituée principalement de minéraux argileux ou phyllosilicates (20 à 60% en masse de la roche, principalement de l'illite, l'illite/smectite interstratifiées, kaolinite, chlorite), de carbonates (15-45% en masse de la roche, principalement de la calcite et de la dolomite), de tectosilicates (10-40% en masse de la roche, principalement du quartz et du feldspath) et de phases minoritaires comme les sulfures (0-3% en masse de la roche, principalement de la pyrite), d'oxydes et de matière organique naturelle (0,5-1% en masse de la roche). La composition minéralogique moyenne de l'argilite du COx entre 473 et 475 m de profondeur (Réf : EST51769) est fournie dans le Tableau III-1 :

| Réf : EST51769 | | Moyenne (% m/m) | |
|-----------------------|-------------------------------------|-----------------|--|
| | Illite | 17 | |
| Fraction | Les interstratifiés illite/smectite | 28 | |
| argneuse | Kaolinite | 2-3 | |
| | Chlorite | 3 | |
| Quartz + feldspath | | 25 | |
| Calcite (carbonates) | | 25 | |
| Pyrite | | 0,8-1 | |
| Matière organique | | 0,5-0,8 | |

Tableau III-1 : Composition minéralogique moyenne du COx (Réf : EST51769)

I.1.2 Composition de l'eau synthétique du COx

La composition de l'eau porale du COx est essentielle pour évaluer le comportement chimique des radionucléides, ainsi que la stabilité des matières présentes dans les déchets nucléaires. Connaître les principales conditions chimiques de l'eau de pore de la roche hôte est donc une étape importante dans la prédiction du comportement dans le temps de la barrière géologique (Altmann, 2008).

La teneur en eau représente en moyenne 6 à 9 % massique de la roche ou 15 à 25 % en volume (Gaucher *et al.*, 2004). La composition chimique de l'eau porale du COx a été déterminée par des mesures *in situ* (Appelo *et al.*, 2008) et par des calculs géochimiques prenant en compte la composition minéralogique (Gaucher *et al.*, 2009; Beaucaire *et al.*, 2012). Les valeurs calculées sont cohérentes avec les valeurs mesurées *in situ*.

Les compositions chimiques présentées dans le Tableau III-2 sont fournies par le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) d'après les recommandations fournies dans le rapport de Tournassat et al., (2008). Dans notre étude, toutes les eaux synthétiques préparées

suivent cette composition en négligeant les éléments dont les concentrations sont inférieures à 2.10^{-4} mol L⁻¹ (Al, Si, Fe...).

| | Espèce ionique | Conc. (mmol L ⁻¹) |
|---------|--------------------|-------------------------------|
| Cations | Sr^{2+} | 0,20 |
| | \mathbf{K}^+ | 1,03 |
| | Mg^{2+} | 6,67 |
| | Ca ²⁺ | 7,36 |
| | Na ⁺ | 45,6 |
| | SO4 ²⁻ | 15,6 |
| Anions | Cl- | 41,0 |
| | CO3 ²⁻ | 3,34 |

Tableau III-2 : Composition chimique moyenne de l'eau porale du COx à 25°C

L'eau porale du COx est caractérisée par un pH proche de la neutralité (7,2), une force ionique de 0,09 M et un potentiel d'oxydo-réduction représentatif d'un milieu réducteur avec une valeur de Eh voisine de -190 mV (ENH). La pression partielle de CO₂ en équilibre avec le système géochimique caractéristique du COx est proche de 10^{-2} atm.

II. Objectifs de cette étude

L'analyse de sûreté des déchets radioactifs ou chimiques toxiques à longue durée de vie nécessite la prédiction du comportement du système de stockage sur de très longues périodes. Pour évaluer la sûreté à long terme du site de stockage, il est important de comprendre/caractériser/quantifier le transport des radionucléides dans les argilites du COx. Pour évaluer la prédiction du transport, il faut connaitre le paramètre qui caractérise la capacité de rétention du radionucléide avec la roche ; plus celui-ci est important, moins les éléments migrent. Des processus tels que l'adsorption à la surface de minéraux, la précipitation sous forme de phases peu solubles, la co-précipitation lors de la formation de minéraux ou l'incorporation dans des phases solides, peuvent retarder le transport d'un élément ou l'immobiliser.

Les processus de rétention sont considérés comme propres au site parce que de nombreux processus différents coexistent et dépendent fortement des conditions *in situ* (le pH, la composition du milieu géologique, le potentiel d'oxydo-réduction, la présence des micro-organismes...). Ils peuvent être classés en deux types : les processus réversibles et irréversibles (NEA, 2002).

Le degré de sorption d'un radionucléide (ou d'un élément chimique en général) sur une phase solide est souvent quantifié par le coefficient de distribution solide-liquide (K_d), qui peut être utilisé pour évaluer la mobilité globale des radionucléides dans une formation géologique (IAEA, 2010). Le K_d est défini ici comme le rapport entre la concentration du radionucléide sorbé sur la phase solide et sa concentration dans la phase liquide :

$$K_d(L g^{-1}) = \frac{C_s (\text{mol } g^{-1})}{C_l (\text{mol } L^{-1})}$$
(1)

L'approche K_d est la plus simple ; il s'agit d'un paramètre opérationnel associé à des conditions expérimentales spécifiques qui ne prend pas en compte explicitement les mécanismes de rétention. L'hypothèse de base est que le soluté adsorbé sur la phase solide est en équilibre rapide avec le soluté dans la solution, et que l'échange entre ces phases est réversible (IAEA, 2010). On parle dans ce cas de "labilité" (= part adsorbé) qui décrit la capacité du radionucléide en interaction avec le substrat de se remettre rapidement en équilibre avec sa forme « libre ».

Le K_d est souvent utilisé mais sa valeur reste variable pour une même formation géologique et un même radionucléide en fonction de paramètres susmentionnés. La valeur du K_d d'un élément donne des indications sur sa mobilité, plus celle-ci devient faible, plus l'élément sera mobile.

Si on tient compte du critère de solubilité, trois familles sont identifiées (ANDRA, 2005c) :

- Les radionucléides « mobiles » dont la solubilité est élevée et la sorption est faible ou nulle (ex : ¹²⁹I ou ³⁶Cl) ;
- Les radionucléides « moyennement mobiles » dont la solubilité est élevée et la sorption forte (ex : Cs)
- Les radionucléides « très peu mobiles » dont la solubilité est faible et la sorption forte comme les actinides (ex : Pu, Am, Cm) ou les lanthanides (ex : Sm ou Eu)

L'inventaire radiologique des colis de déchets comporte surtout des éléments des deux dernières familles pour lesquels les phénomènes de rétention sont déterminants pour garantir leur confinement dans la roche, en champ proche du stockage.

Au-delà de la mesure de valeurs de K_d opérationnelles, il est fondamental d'avoir une bonne compréhension mécaniste des processus de sorption et de construire des modèles prédictifs pour accompagner le choix des paramètres à utiliser dans les codes de calculs. Le challenge est donc de faire le lien entre le système modèle (à partir duquel l'approche mécaniste peut être abordée) et le système réel (à partir duquel des valeurs de K_d réalistes peuvent être déterminées).

Au laboratoire SUBATECH depuis quelques années, une méthodologie a été mise en place pour permettre d'avoir une approche globale, du système modèle au système réel, pour fournir les données qui permettront à l'ANDRA de proposer des valeurs de K_d de référence pour l'analyse de sûreté. L'approche est divisée en trois parties (Fig. III-3) :

- Une première approche dite « bottom-up », dans laquelle on tente de quantifier/décrire par des outils de modélisation géochimique le comportement des éléments d'intérêt à l'aide des bases de données existantes (des minéraux « modèle » comme la montmorillonite ou illite) en considérant le principe d'additivité, c'est-à-dire une phase pure réagit de la même manière qu'elle soit isolée (système modèle) ou en présence d'autres phases (système naturel).
- > Du système dispersé au système intact : pour des questions de simplicité, les valeurs de K_d sont en général mesurées dans des conditions représentatives du site (matériau naturel, eau de pore reconstituée...) en mode « batch » avec le matériau broyé et pour des rapport solide/liquide faible (on parle de système dispersé). Il est important de valider ces résultats issus de la première approche dans des conditions plus réalistes, c'est-à-dire pour des matériaux intacts et/ou compactés. Cela permet de fournir des valeurs de K_d de référence mais également d'appréhender d'éventuels effets de la compaction (accessibilité des sites réactifs, interactions électrostatiques entres particules) sur les phénomènes d'adsorption.
- La dernière approche concerne l'étude du comportement des éléments naturellement présents. La majorité des éléments étudiés sont présents dans les matériaux naturels. Une des originalités du travail est d'étudier leur comportement et de vérifier si celui-ci est cohérent avec les résultats des deux autres approches. Par comportement, on entend la caractérisation de la répartition de l'élément entre les différentes phases du matériau et l'étude du caractère labile de l'interaction.



Figure III-3 : Schéma des différentes approches mises en place pour contribuer à la détermination des K_d

L'objectif ici est de déterminer les valeurs de K_d d'éléments d'intérêt selon les deux dernières approches expérimentales. Ainsi, cette étude sera articulée autour de deux parties. La première partie va s'intéresser aux éléments naturellement présents ; le but est de quantifier ces éléments dans le COx, déterminer leur distribution dans les différentes phases du COx et analyser la part labile. La deuxième partie va être focalisée sur l'expérimentation *"in situ"* sur des échantillons intacts. Le travail consistera à déterminer la valeur de K_d d'un élément fortement adsorbé (l'europium, un élément chimique dont les propriétés sont proches de celles des actinides présents dans les déchets radioactifs Am et Cm) dans des échantillons intacts à l'issue d'expériences réalisées dans des cellules de percolation (c'est-à-dire sous pression).

L'utilisation de la technique (AL)-ICP-MS-HR est fondamentale pour mener à bien ces deux études. En effet, certains éléments sont à l'état de trace (voire même d'ultra-trace), donc la sensibilité de l'ICP-MS-HR est cruciale pour les quantifier. D'autre part, des analyses dans le solide avec une bonne résolution sont nécessaires et le couplage AL-ICP-MS-HR sera dans ce contexte indispensable. Cela nécessite par ailleurs de mettre en place des méthodes de quantification adaptées à chaque analyse. La quantification élémentaire par étalonnage externe et standardisation interne utilisée en ICP-MS-HR laser dans la première partie de la thèse sera remplacée par la somme à 100% (m/m) de la concentration des éléments majeurs et traces sous forme d'oxydes (« *Sum normalization* »). Le travail d'optimisation de la mesure sera réalisé sur des échantillons de matériaux constitutifs des barrières naturelles et ouvragées du site de stockage et un étalon certifié de matrice argileuse : le NIST 679 *Brick Clay*. L'analyse élémentaire ponctuelle par ICP-MS-HR laser sur le COx sera aussi comparée à l'analyse

solution après minéralisation de ce dernier. De plus, des méthodes spécifiques seront proposées pour les analyses en ICP-MS-HR solution dans le souci de s'affranchir des interférences.

Partie A : Étude du comportement des éléments naturellement présents dans les argilites du COx

I. Introduction

La modélisation des processus de transport des radionucléides dans la formation argileuse nécessite de nombreux paramètres en entrée des modèles, dont beaucoup ont été déterminés dans des conditions de laboratoire pour lesquelles il n'est pas toujours évident de savoir s'ils sont applicables sur le terrain. Cela concerne notamment la détermination des valeurs de K_d . Des méthodes ont été proposées pour déterminer des valeurs de K_d *in situ*. Celles-ci ont par exemple été proposées pour des éléments analogues dans le cadre du stockage en couche géologique profonde afin d'évaluer le transfert des radionucléides dissous dans les eaux souterraines par interaction avec la roche hôte (McKinley and Alexander, 1993; McKinley and Alexander, 1992). Un certain nombre d'obstacles ont été identifiés et discutés par les auteurs. On rappelle ici deux aspects qui sont particulièrement étudiés dans ce travail :

- Les concentrations observées dans les eaux souterraines ne sont pas toujours liées aux processus d'adsorption mais peuvent être contrôlées par des équilibres de solubilité.
- > Dans de nombreux cas, les K_d *in situ* sont obtenus en mesurant simplement les concentrations en éléments traces dans la roche et dans l'eau porale associée. Une telle approche ne tient pas compte de la labilité de l'interaction et le contenu dans la roche intègre le métal retenu sous différentes formes (précipité, co-précipité, incorporé ou adsorbée).

La difficulté est de définir parmi les différentes phases du COx, celles qui sont les principales phases porteuses des éléments en question, d'évaluer laquelle de ces phases ou combinaison de phases contrôle la concentration de ces éléments dans les eaux porales. À condition qu'il soit possible d'évaluer la partie labile (part adsorbé), la valeur de K_d "*in situ*" peut être obtenue. Cela reste cependant complexe dans des conditions de concentrations à l'état de traces où les outils spectroscopiques ne sont pas applicables.

Le présent travail propose une méthodologie pour identifier des valeurs de K_d "in situ" pour le COx pour des éléments d'intérêt. La part labile est obtenue sur la base d'une nouvelle méthode basée sur l'étude du rééquilibre des éléments naturellement présents dans des conditions proches de celles rencontrées *in-situ*. L'ICP-MS-HR solution a été utilisée pour quantifier les éléments à l'échelle des traces après les expériences de désorption. Cela a nécessité la mise en place de méthodes spécifiques pour supprimer les interférences moléculaires et/ou isobariques. Pour aider à l'interprétation des données la concentration moyenne de ces éléments dans le COx

et leur distribution ont été évaluées par ICP-MS-HR laser. La méthode « *Sum normalization* » a été mise en place dans ce contexte. Les résultats sont discutés à la lumière des valeurs de K_d obtenues par les approches classiques par dopage (lorsqu'elles sont disponibles).

II. Matériels et méthodes

II.1 Protocole des expériences de désorption en batch

Les expériences de désorption sont réalisées en réacteur fermé ("batch"). Cela consiste à mettre en contact du COx broyé et de l'eau synthétique à différents rapports S/L (solide/liquide) pendant un temps (durée définie après une expérience de cinétique) en laissant l'élément présent dans le COx s'équilibrer avec l'eau synthétique. Les éléments d'intérêt sont ensuite quantifiés par ICP-MS-HR solution.

II.1.1 Préparation de l'eau synthétique du COx

La récupération directe d'un volume d'eau porale de l'argilite du COx suffisant pour réaliser les expériences étant impossible (perméabilité et porosité faibles), il s'est avéré nécessaire de la reconstituer en laboratoire à partir de sels appropriés. La composition chimique de l'eau synthétique sélectionnée est celle décrite dans le § I.1.2 (Gaucher *et al.*, 2007; Tournassat, Blanc and Gaucher, 2008).

L'eau porale synthétique est préparée en boîte à gants sous atmosphère N_2/CO_2 à 1% de CO_2 (Fig. III-4) afin de se placer dans les conditions physico-chimiques similaires à celles de la formation géologique.



Figure III-4 : Photographie de la boite à gants sous N₂/CO₂ 1%

La synthèse d'eau porale est effectuée par dissolution de sels (ultra-purs ; cf. Tableau III-3) dans une eau Milli-Q qui a été dégazée au préalable. Le mélange est ensuite laissé sous barbotage N₂/CO₂ 1% pendant une heure environ. Le Tableau III-3 présente les réactifs utilisés et les masses de sels dissous pour préparer 1L d'eau synthétique du COx. Le pH de la solution d'eau porale synthétisée est de $7,3 \pm 0,1$.

| Réactifs | Masses pour un 1L (g) | Pureté (%) | Fournisseur |
|---------------------------------------|--------------------------|------------|---------------|
| SrCl ₂ , 6H ₂ O | 0,0562 | 99,9965 | Alfa Aesar |
| KCl | 0,0786 | 99,999 | Sigma Aldrich |
| MgCl ₂ , 6H ₂ O | 1,1127 | 99,995 | Sigma Aldrich |
| CaCl ₂ , 2H ₂ O | 1,2697 | 99,9965 | Alfa Aesar |
| NaCl | 0,6666 | 99,999 | Sigma Aldrich |
| Na2SO4, 10H2O | 4,8005 | 99,9955 | Alfa Aesar |
| NaHCO ₃ | 0,2111 | 99,998 | Alfa Aesar |

Tableau III-3 : Poids des réactifs utilisés pour la préparation d'un litre d'eau du COx

II.1.2 Protocole d'étude de désorption en batch

L'échantillon de roche (EST 51769) est issu de carottages réalisés par ANDRA au niveau du laboratoire souterrain de Bure (à une profondeur de -473 à -475 m). Il a été broyé, homogénéisé et tamisé à une granulométrie < 200 μ m au BRGM avant d'être envoyé à SUBATECH. La désorption des éléments a été étudiée en utilisant la méthode batch. Les expériences ont été effectuées dans une boite à gants sous N₂/CO₂ 1% à T = 20 ± 2°C. Différents rapports solide-liquide S/L (de 0,1 à 1000 g L⁻¹) de poudre du COx dans l'eau synthétique sont introduits, dans des tubes Nalgène[®] PPCO de 35mL (cf. Tableau III-4), lavés au préalable à HNO₃ 5% (sur plaque chauffante pendant au moins 24 H) et rincés à l'eau Milli-Q. Une étude préliminaire a été réalisée en absence de COx pour s'assurer de la non rétention des éléments d'intérêt à la surface des tubes (en introduisant des quantités connues de ces éléments à l'échelle des traces dans l'eau du COx). Le mélange poudre du COx-eau synthétique est mis sous agitation mécanique pendant 7 jours (cf. § II.1.3 pour la durée de l'équilibre de désorption). Les tubes ont été mis dans des pochettes aluminisées sous vide afin d'éviter tout contact avec l'air (Fig. III-5).



Figure III-5 : Agitateur mécanique

Après la phase de contact, le liquide est séparé du solide par centrifugation (Sorvall RC6 Plus[®]) à 20000 tr min⁻¹ (soit 47810 g), pendant 10 min, avec un rotor angulaire 5536. Une partie du surnageant a alors servi aux mesures de pH (Tableau III-4) et l'autre partie est utilisée pour doser les éléments d'intérêt par ICP-MS-HR.

| Nom de série | S/L (g L ⁻¹) $\pm 2\sigma$ | pH (après mise en équilibre) ± 2σ | |
|----------------|--|--------------------------------------|--|
| Eau S_blanc | / | $7,25 \pm 0,10$ | |
| COx_Eau S_0,1 | $0,102 \pm 0,003$ | $7,25 \pm 0,10$ | |
| COx_Eau S_0,2 | $0,207 \pm 0,002$ | $7,30 \pm 0,10$ | |
| COx_Eau S_0,4 | $0,\!423 \pm 0,\!002$ | $7,30 \pm 0,10$ | |
| COx_Eau S_0,5 | $0,504 \pm 0,002$ | $7,30 \pm 0,10$ | |
| COx_Eau S_1 | $0,981 \pm 0,002$ | $7,35 \pm 0,10$ | |
| COx_Eau S_5 | $4,898 \pm 0,003$ | $7,35 \pm 0,10$ | |
| COx_Eau S_20 | $19,902 \pm 0,005$ | $7,35 \pm 0,10$ | |
| COx_Eau S_50 | $48,\!67 \pm 0,\!01$ | $7,30 \pm 0,10$ | |
| COx_Eau S_100 | $108,50 \pm 0,09$ | $7,35 \pm 0,10$ | |
| COx_Eau S_200 | $205,4 \pm 0,2$ | $7,30 \pm 0,10$ | |
| COx_Eau S_500 | $507,5 \pm 1,1$ | $7,35 \pm 0,10$ | |
| COx_Eau S_1000 | $1020,9 \pm 1,3$ | $7,35 \pm 0,10$ | |

Tableau III-4 : Les rapports S/L et les pH mesurés pour l'expérience de désorption

II.1.3 Étude de la cinétique de désorption

Une étude de cinétique de désorption a été effectuée afin d'évaluer le temps nécessaire pour atteindre un état de pseudo-équilibre (équilibre entre la concentration de l'eau synthétique et les espèces labiles de surface). Celle-ci a été menée selon le protocole suivant :

Plusieurs suspensions à 1 g L⁻¹ ont été préparées dans des tubes Nalgène[®] PPCO de 35 mL puis mises sous agitation mécanique.

Les temps de contact ont été fixés à 1, 3, 7, 11, 21 et 52 jours. Pour chaque temps un blanc (tube contenant uniquement l'eau synthétique sans le COx broyé) est inclus dans la série. Ainsi, au bout de chaque temps t, une des suspensions mises sous agitation, est centrifugée et le

surnageant est prélevé et analysé par ICP-MS-HR. Plusieurs éléments mono, di, tri et tétravalent ont été analysés et les résultats (cf. annexe 5) ont montré qu'après environ 7 jours, un état stable (stationnaire) est atteint pour l'ensemble de ces éléments.

Ce temps de contact est fixé pour l'expérimentation en fonction du rapport S/L et on suppose que le rapport S/L n'affecte pas significativement ce temps. Cela a été vérifié pour un autre rapport S/L à 10 g L^{-1} .

II.1.4 Mesure du pH

Les mesures du pH sont réalisées à l'aide d'une électrode de verre rodée de type Metrohm[®] et d'un pH-mètre Mettler Toledo[®]. L'étalonnage est effectué à l'aide de solutions tampons Mettler Toledo[®] de pH 4, 7 ou 10 suivant les pH mesurés. L'erreur sur la mesure du pH est estimée à \pm 0,1 unité pH.

II.2 Protocole de préparation des échantillons destinés aux analyses de distribution des éléments dans les différentes phases

Avant les analyses des éléments d'intérêt répartis dans les différentes phases du COx, il convient de préparer les échantillons sur des lames minces. Cette préparation effectuée au BRGM permet d'identifier et de caractériser par microscopie optique, les différentes phases afin de les analyser par ICP-MS-HR laser.

II.2.1 Préparation des lames minces

Pour identifier les différentes phases du COx au microscope, il est nécessaire de réaliser une préparation de très faible épaisseur sur une lame mince pour observer l'échantillon en lumière transmise. Cette fabrication consiste principalement à scier la carotte du COx, la coller sur une lame de verre et enfin l'abraser pour obtenir une faible épaisseur.

Les carottes du COx ont été découpées à l'aide d'une scie circulaire diamantée afin d'obtenir des fragments ayant une taille d'un "morceau de sucre". Ces derniers ont été collés sur des lames de verre à l'aide d'un adhésif cristal Araldite[®]. Les échantillons ont été polis à sec à l'aide de papiers STRUERS de carbure de silicium (SiC) à des granulométries de plus en plus fines (80, 500, 1200, 4000). Les lames produites ont une épaisseur d'environ 30 µm.
II.2.2 Caractérisation des différentes phases

Les lames minces préparées précédemment ont été caractérisées à l'aide d'un microscope optique. L'observation a été effectuée avec le microscope optique Olympus BH2 en lumière transmise et réfléchie. Les différentes phases identifiées sont présentées ci-dessous (Fig. III-6) :



Figure III-6 : Différentes phases du COx identifiées : respectivement pyrite (a et b), calcite (c et d), matière organique (e)

Il faut noter que les images de la phase argileuse n'ont pas été présentées en raison de leur couleur très sombre. Une fois que les différentes phases ont été identifiées, un "cerclage diamant" a été effectué afin de les repérer lors de l'analyse avec le laser (Fig. III-7). Le cerclage diamant est une pointe diamant que l'on insère dans l'échantillon pour marquer les zones d'intérêt (pyrite, calcite, matière organique, phase argileuse) sans contaminer ce dernier.



Figure III-7 : Repérage des phases avec le cerclage diamant

II.3 Paramètres opératoires (AL)-ICP-MS-HR

Les analyses des éléments d'intérêt ont été effectuées avec le spectromètre ICP-MS-HR Element XR de Thermo Scientific couplé à un système d'ablation laser Nd:YAG UP213 de New Wave Research (cf. § III.4 du chapitre 2). L'optimisation de l'appareil a été réalisée afin d'obtenir la sensibilité maximale pour les éléments à analyser, une production minimale d'oxydes (< 0,03% en mode laser et < 0,3% en mode solution) et un ratio 232 Th/ 238 U proche de 1 pour la technique ICP-MS-HR laser.

Dans ce travail, l'ICP-MS-HR a été utilisé dans les deux modes de fonctionnement (laser et solution) et différentes méthodes ont été développées afin de quantifier les éléments cibles. La stratégie adoptée suit la démarche suivante. Dans un premier temps, une analyse "bulk" des éléments dans l'argilite du COx a été réalisée par AL-ICP-MS-HR à l'aide de la méthode dite « *Sum normalization* ». Cette première étape permet de déterminer la concentration des éléments dans le COx. Ensuite, toujours avec AL-ICP-MS-HR, des analyses ont été effectuées sur différentes phases du COx (caractérisées précédemment), avec la méthode de quantification par étalonnage externe et standardisation interne. Enfin, les phases liquides issues des expériences de désorption en batch ont été analysées par ICP-MS-HR solution. Concernant

cette dernière, le nombre d'éléments à analyser étant important (environ 20), différentes méthodes ont été définies en utilisant les trois modes de résolution (LR, MR et HR) pour s'affranchir des interférences.

Les paramètres utilisés pour ces différentes méthodes mises en place dans les deux modes de fonctionnement sont discutés ci-dessous.

II.3.1 Paramètres d'AL-ICP-MS-HR pour la méthode « Sum normalization »

Théorie de la méthode : La composition chimique du COx a été déterminée à l'aide de la méthode « *Sum normalization* » ou somme des concentrations des oxydes des éléments majeurs et traces normalisée à 100% (m/m). Cette méthode de quantification plus adaptée aux échantillons hétérogènes, a été développée pour compenser certaines limitations de la méthode de quantification "classique" par étalonnage externe avec standardisation interne. En effet, avec cette dernière, l'étalon interne choisi doit être un élément majeur, distribué de façon homogène et sa concentration doit être connue avec précision (Lin *et al.*, 2016). Par conséquent, cela suppose qu'une autre technique (par exemple la microsonde électronique, l'ICP-MS solution (après dissolution) ou la Fluorescence X...) est nécessaire pour déterminer la concentration de l'étalon interne.

Leach and Hieftje, (2000) ont été les premiers à explorer une procédure d'étalonnage par normalisation de la somme du spectre pour déterminer les éléments dans les alliages par AL-ICP-TOF-MS sans utiliser la normalisation à l'aide de l'étalon interne. Bien que la méthode mise en place ne soit pas adaptée pour les minéraux silicatés ou les échantillons hétérogènes, elle a suscité l'intérêt pour les analyses des éléments majeurs et traces de matériaux solides sans étalon interne. Pour améliorer la méthode, Guillong et al., (2005) ont contraint la somme de tous les oxydes d'éléments à 100% (m/m) après étalonnage externe avec des verres de référence.

Le principe de la méthode consiste à mesurer simultanément au total 54 éléments (ou plus), représentant tous les principaux éléments et la majorité des éléments mineurs et traces présents dans l'échantillon et normaliser à 100% (m/m) sur la base de leurs concentrations d'oxyde correspondantes (Liu *et al.*, 2008; Van Elteren, Tennent and Šelih, 2009; Šelih and Van Elteren, 2011). Cela consiste essentiellement à calculer les concentrations des éléments cibles en utilisant tous les éléments de l'échantillon (ou presque) comme étalons internes (Lin *et al.*,

2016). La méthode « *Sum normalization* » permet donc de réaliser la quantification sans connaissance préalable de la concentration d'un étalon interne dans l'échantillon (réduction des coûts et de la charge de travail) et de contourner l'incertitude liée à l'hétérogénéité de l'étalon interne. Elle permet d'obtenir des résultats précis même si l'échantillon et le matériau de référence (l'étalon externe) n'ont pas la même matrice. Ainsi, cette méthode élargit le champ d'application de la technique AL-ICP-MS à l'analyse des minéraux silicatés inconnus (Gagnon *et al.*, 2008).

Cependant, il convient de mentionner que tous les éléments de la matrice doivent être déterminés dans cette méthode. Si tel n'est pas le cas, alors l'hypothèse de départ selon laquelle la somme des concentrations analysées est égale à 100 % (m/m) n'est pas vérifiée, ce qui induit une erreur sur les valeurs des concentrations qui seront surestimées. Dans le cas de concentrations plus élevées d'anions (par exemple Cl, F, Br...), une présence d'eau ou de matière organique très importante, cette approche ne donnera pas accès à des concentrations précises (Liu *et al.*, 2008).

Conditions opératoires : Les analyses ont été effectuées avec l'instrument présenté précédemment. Les paramètres (débits des gaz, sensibilité, taux d'oxydes, fractionnement chimique...) ont été optimisés avec le verre certifié NIST 612. Pour l'étalonnage, il est indispensable d'avoir des étalons homogènes avec des concentrations d'oxydes élémentaires déterminées avec une grande précision. Les standards NIST 610 ou 612 ont donc été utilisés comme étalon externe. Ces deux matériaux de référence ont l'avantage d'être bien caractérisés et les concentrations de tous les éléments traces sont similaires et suffisamment élevées (~ 500 ppm et 50 ppm, respectivement). Les interférences d'oxydes, d'hydroxydes et d'hydrures sont minimisées avec la génération d'un plasma sec en ICP-MS-HR laser. Les interférences d'ions doublement chargés et d'oxydes sont réduits en optimisant le débit de gaz de nébulisation et de transport pour obtenir une intensité de signal maximale, tout en maintenant des rapports ThO/Th (< 0,03%) et Ca²⁺/Ca⁺ (< 0,4\%) faibles. La liaison ThO est parmi les plus fortes connues pour les oxydes et donc le rapport ThO/Th représente le taux de production d'oxyde maximum attendu pour un ensemble donné de conditions plasma. La compaction sous forme de pastille d'un échantillon du COx a été réalisée comme suit : environ 250 mg de poudre ont été pressés à 10 tonnes pendant 5 min à l'aide d'une presse hydraulique manuelle (SPECAC[®] 15 tonnes) pour obtenir des pastilles de 13 mm de diamètre. Les conditions détaillées sont présentées dans le Tableau III-5.

Le choix des isotopes des éléments d'intérêt s'est porté sur ceux qui étaient les moins interférés. Concernant les éléments majeurs, les isotopes les moins abondants ont été généralement choisis (c'est-à-dire, ²⁹Si, ⁴³Ca, ⁵⁷Fe, ²⁵Mg). L'analyse d'un échantillon comprend la mesure pendant l'ablation laser (130 s) puis celle du bruit de fond (80 s). Le standard NIST 610 est analysé cinq fois avant et après l'analyse de l'échantillon.

| LASER | NWR UP 213 | |
|-----------------------------|---|--|
| Longueur d'onde du laser | 213 nm | |
| Énergie | 0,5 mJ (50%) | |
| Fluence | 11 J cm ⁻² | |
| Fréquence de tir | 10 Hz | |
| Diamètre du faisceau | 65 µm | |
| Vitesse d'ablation | 5 µm s ⁻¹ | |
| Mode d'ablation (longueur) | Ligne (650 µm) | |
| Gaz de transport (He) | 0,7-0,9 L min ⁻¹ | |
| Gaz de nébulisation (Ar) | 0,8-0,95 L min ⁻¹ | |
| Durée du pulse laser | $\sim 4 \text{ ns}$ | |
| ICP-MS-HR | Thermo Scientific Element XR | |
| Puissance du générateur | 1250 W | |
| Gaz de refroidissement (Ar) | 16 L min ⁻¹ | |
| Gaz auxiliaire (Ar) | 0,84 L min ⁻¹ | |
| Cônes | Ni | |
| Etalon externe | NIST 610 | |
| Isotopes mesurés (58) | ⁷ Li, ⁹ Be, ¹¹ B, ²³ Na, ²⁵ Mg, ²⁷ Al, ²⁹ Si, ³¹ P, ³⁹ K, ⁴³ Ca, ⁴⁵ Sc, ⁴⁷ Ti, ⁵¹ V, ⁵³ Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁷ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁶⁹ Ga, ⁷⁵ As, ⁷⁷ Se, ⁸⁵ Rb, ⁸⁸ Sr, ⁸⁹ Y, ⁹⁰ Zr, ⁹³ Nb, ⁹⁵ Mo, ¹⁰⁷ Ag, ¹¹¹ Cd, ¹¹⁵ In, ¹¹⁸ Sn, ¹²¹ Sb, ¹³³ Cs, ¹³⁷ Ba, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu, ¹⁷⁸ Hf, ¹⁸¹ Ta, ¹⁸² W, ¹⁹⁷ Au, ²⁰⁸ Pb, ²⁰⁹ Bi ²³² Th, ²³⁸ U | |
| Temps total d'acquisition | 210 s (dont 80 s de mesure de bruit de fond) | |
| Mode du détecteur | Triple | |

Tableau III-5 : Paramètres opératoires de l'AL-ICP-MS-HR

| Mass window | 20-50% |
|-------------------------|---------------|
| Nombre de runs × passes | 64×1 |
| Résolution | 300 |

II.3.2 Les paramètres AL-ICP-MS-HR pour évaluer la distribution des éléments dans les différentes phases du COx

Pour l'analyse de la distribution des éléments dans le COx, les conditions d'analyse mises en place ont été adaptées à la fragilité des phases caractérisées (très faible épaisseur). Des conditions optimales de fonctionnement du laser ont été obtenues pour une fréquence laser de 10 Hz, une énergie de 50 % (~ 0,5 mJ) et un faisceau laser de 55 µm de diamètre. L'échantillon cible est placé dans la cellule d'ablation motorisée dans les directions x et y. Les analyses ont été effectuées en utilisant le mode "ligne d'ablation" (ou en balayage). Les standards NIST 610 et 612 ont été utilisés comme étalons externes. Les étalons internes utilisés varient en fonction de la phase analysée (Si et Al pour la phase argileuse, Ca pour la calcite et Fe pour la pyrite). Ce sont des éléments majeurs de chaque phase, distribués de façon homogène et dont la concentration a été déterminée par calcul à partir de la stœchiométrie de la phase minérale ou bien mesurée par microsonde électronique.

Chaque analyse dure 120 s dont 30 à 60 s d'ablation laser de l'échantillon en fonction de la longueur du faisceau et 60 s de mesure le bruit de fond. La longueur du faisceau laser est adaptée à la taille de la phase minérale analysée.

II.3.3 Conditions opératoires pour les analyses en ICP-MS-HR solution

Dans l'argilite du COx, la plupart des éléments sont présents en quantité très variable (cf. § III.1.2). Cette grande variabilité de concentration est source de différents types d'interférences lors des analyses solution. Différentes méthodes ont donc été mises en place regroupant les éléments ne donnant pas d'interférences croisées (espèces monoatomique et polyatomique). Les éléments à quantifier sont les suivants : Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Se, Y, I, Cs, Ba, Ce, Eu, Pb, Th et U.

La première méthode regroupe les éléments suivants : Y, Cs, Ba, Ce, Eu, Pb, Th, U. La méthode a été optimisée (débits de gaz, position de la torche...) afin de diminuer au maximum le taux

d'oxydes. En effet les lanthanides sont spécialement connus pour former facilement des oxydes. La démarche pour les analyses par ICP-MS-HR solution a déjà été décrite en détail précédemment (cf. § III.3.2 du chapitre 2). Les droites d'étalonnage ont été réalisées en mesurant une gamme de solutions étalons préparées de manière gravimétrique ayant des concentrations allant de 20 à 200 ng L⁻¹. Les solutions étalons ont été diluées avec une solution de standards internes ²⁰⁵Tl et ¹¹⁵In à 50 ng L⁻¹ dans 0,35M HNO₃. Les valeurs du coefficient de corrélation (R²) des droites d'étalonnage sont comprises entre 0,999 et 1,00.

La deuxième méthode regroupe les éléments suivants : Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Se. Les analyses ont été effectuées avec une haute résolution en masse pour le ⁷⁷Se pour s'affranchir de l'interférence ³⁹K³⁸Ar⁺ et une moyenne résolution en masse pour le reste des éléments. En haute résolution, la trainée du pic de l'interférence ³⁹K³⁸Ar⁺ continue d'interférer légèrement. Pour remédier à cela, la fenêtre d'intégration « Mass window » a été diminuée. La procédure d'analyse reste identique à la précédente, des solutions étalons de concentrations allant de 0,1 à 5 µg L⁻¹ préparées à l'aide d'une solution de standards internes ²⁰⁵Tl et ¹¹⁵In à 0,5 µg L⁻¹ dans HNO₃ 0,35M. Les coefficients de corrélation (R²) obtenus sont compris entre 0,998 et 1,00.

La troisième méthode mise en place est spécifique à l'iode (I). Le milieu d'analyse est l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH à 2% (v/v) préparé à partir d'une solution mère de 20-27% NH₃ Optima Grade (Fisher). En effet, l'iode est moins stable en milieu acide (Vanhoe *et al.*, 1993; Landon *et al.*, 2017). Pour résoudre ce problème, il est recommandé de diluer les échantillons dans une solution alcaline pour assurer la stabilité chimique de l'iode (Oliveira, Trevizan and Nóbrega, 2010). De plus, les effets de mémoire des halogènes en milieu acide affectent considérablement la précision de l'analyse (He *et al.*, 2018). La droite d'étalonnage est réalisée en mesurant une gamme de solutions étalons ayant des concentrations d'iode allant de 50 à 500 ng L⁻¹. Le tellure (¹²⁵Te) a été choisi comme étalon interne plus stable que l'indium dans l'hydroxyde d'ammonium et de plus l'indium peut précipiter et mener à la formation de In(OH)₃ (Vanhoe *et al.*, 1993; Mesko *et al.*, 2016). Par ailleurs, le tellure présente une masse atomique (m/z = 125) proche de celle de l'iode (m/z = 127) ainsi que du premier potentiel d'ionisation, 9 eV pour Te, 10 eV pour I (Jerše *et al.*, 2018).

Le Tableau III-6 présente les paramètres opératoires définis.

| ICP-MS-HR | Thermo Scientific Element XR | | |
|--------------------------------|--|--|--|
| Puissance du générateur | 1180 W | | |
| Gaz de refroidissement (Ar) | 16 L min ⁻¹ | | |
| Gaz auxiliaire (Ar) | 0,8 L min ⁻¹ | | |
| Gaz de nébulisation (Ar) | 0,9-1 L min ⁻¹ | | |
| Cônes | Ni | | |
| | <u>LR</u> : 89 Y, 127 I, 133 Cs, 137 Ba, 140 Ce, 153 Eu, 208 Pb, 232 Th et 238 U | | |
| Isotopes mesurés | <u>MR</u> : ⁴⁵ Sc, ⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶⁶ Zn et ⁶⁹ Ga, | | |
| | <u>HR</u> : ⁷⁷ Se | | |
| Étalons internes | ¹¹⁵ In, ¹²⁵ Te, ²⁰⁵ Tl (3 modes) | | |
| Temps d'acquisition | 70 à 220 s | | |
| Mode du détecteur | Triple | | |
| Dwell time | 10 ms | | |
| Mass window | 20-150% | | |
| Résolution | 300, 4000 et 10000 | | |
| Nébuliseur | Micromist GE [®] | | |

Tableau III-6 : Paramètres opératoires en ICP-MS-HR solution

II.4 Traitement des données

Après les analyses, les données brutes sont exportées sous format ASCII ou FIN2 (uniquement données laser) et traitées hors ligne à l'aide de macros Microsoft Excel 2010TM développées au laboratoire sous langage VBA. Le traitement des données est adapté au mode d'analyse utilisé ou à la méthode employée.

Concernant les analyses réalisées par ICP-MS-HR laser, la première étape a consisté à calculer les moyennes des intensités de signal des éléments pendant l'ablation laser de l'échantillon

soustraites de la moyenne des intensités de signal du bruit de fond mesuré sans ablation laser. Pour l'analyse élémentaire par étalonnage externe et standardisation interne, le traitement des données a été effectué comme décrit antérieurement (cf. § III.6.1 du chapitre 2). Les équations utilisées pour la détermination de la concentration et l'erreur associée ont été adaptées de celles de Longerich et al., (1996) et elles intègrent la dérive linéaire de la mesure du standard certifié au cours de la session d'analyse (cf. § III.6.1 du chapitre 2).

Pour l'analyse élémentaire utilisant la méthodologie de la « *Sum normalization* », différentes approches sont proposées dans la littérature avec l'introduction d'un ou plusieurs standards certifiés comme étalons externes. Pour cette étude, un seul étalon externe est utilisé avec l'approche de Šelih and Van Elteren (2011). Dans la théorie initiale de la « *Sum normalization* » (Van Elteren, Tennent and Šelih, 2009), les différences d'efficacité de l'ablation laser entre des matrices de compositions chimiques différentes sont corrigées en utilisant SiO₂ comme "étalon interne" lors de l'étalonnage avec plusieurs étalons externes. Toutefois, lorsqu'un seul étalon externe est utilisé, la correction appliquée précédemment peut être omise (Šelih and Van Elteren, 2011). Compte tenu du fait que la somme de toutes les concentrations d'éléments exprimées en oxydes (selon leur état d'oxydation présent dans l'échantillon) devrait être de 100% m/m pour un échantillon silicaté anhydre donné, les équations suivantes ont été proposées pour effectuer une analyse quantitative. L'intensité du signal ÎⁱECH (en cps) pour chacun des oxydes élémentaires *i* (1 à n) contenus dans l'échantillon peut être convertie en une concentration non normalisée CⁱECH (unnorm) (en % (m/m)):

$$C_{ECH}^{i}(unnorm) = \frac{\hat{l}_{ECH}^{i}}{\hat{l}_{STD}^{i}/C_{STD}^{i}}$$
(2)

Avec \hat{I}^{i}_{STD} et C^{i}_{STD} , l'intensité du signal (en cps, soustraite du bruit de fond) et la concentration en oxydes élémentaires (en % (m/m)) dans l'étalon externe respectivement ($\hat{I}^{i}_{STD}/C^{i}_{STD}$ est aussi appelé le facteur de réponse pour l'oxyde élémentaire *i*). Ensuite, la concentration d'oxydes élémentaires cumulée Ct dans l'échantillon est désignée par :

$$Ct = \sum_{i=1}^{n} C_{ECH}^{i}(unnorm)$$
(3)

Les concentrations normalisées d'oxydes élémentaires C^{i}_{ECH} (norm) (en % (m/m)) sont calculées par normalisation à 100% (m/m):

$$C_{\rm ECH}^{\rm i}(\rm norm) = \frac{C_{\rm ECH}^{\rm i}(\rm unnorm)}{Ct} \times 100$$
 (4)

152

L'équation (4) peut s'écrire sous une autre forme en remplaçant C^{i}_{ECH} (unnorm) et Ct par leurs valeurs :

$$C_{\text{ECH}}^{i}(\text{norm}) = \frac{\frac{\hat{l}_{\text{ECH}}^{i}}{\hat{l}_{\text{STD}}^{i}/C_{\text{STD}}^{i}}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{\hat{l}_{\text{ECH}}^{i}}{\hat{l}_{\text{STD}}^{i}/C_{\text{STD}}^{i}}} \times 100$$
(5)

Ainsi, les concentrations de tous les éléments peuvent être déterminées par l'équation (5) qui dérive de la combinaison des équations (2) et (3). En introduisant l'estimation de la mesure du standard certifié à une position Nx dans la séquence d'analyse à partir de l'interpolation linéaire des mesures aux positions N_1 et N_2 encadrant la mesure de l'échantillon, l'équation (5) s'écrit de la façon suivante :

$$C_{ECH}^{i}(norm) = 100 \times \frac{\hat{I}_{Nx}^{ECH}}{\frac{\left[\hat{I}_{N2}^{STD} \times (N_{x} - N_{1}) + \hat{I}_{N1}^{STD} \times (N_{2} - N_{x})\right]}{(N_{2} - N_{1})}} \times \frac{C_{STD}^{i}}{\sum_{i=1}^{n} c_{ECH}^{i}(unnorm)}$$
(6)

Les incertitudes associées aux concentrations ont été calculées d'après les relations suivantes :

$$\operatorname{Err}C_{\text{ECH}}^{i} = C_{\text{ECH}}^{i}(\%) \times \sqrt{\left(\frac{\operatorname{Err}\hat{l}_{\text{ECH}}}{\hat{l}_{\text{ECH}}}\right)_{i}^{2} + \left(\frac{\operatorname{Err}\hat{l}_{\text{STD}}}{\hat{l}_{\text{STD}}}\right)_{i}^{2} + \left(\frac{\operatorname{Err}C_{\text{STD}}}{C_{\text{STD}}}\right)_{i}^{2} + \left(\frac{\operatorname{Err}\sum_{i=1}^{n}c_{\text{ECH}}^{i}(\text{unnorm})}{\sum_{i=1}^{n}c_{\text{ECH}}^{i}(\text{unnorm})}\right)^{2}}$$

Avec :

$$\left(\frac{\mathrm{Err}\hat{\mathbf{I}}_{\mathrm{STD}}}{\hat{\mathbf{I}}_{\mathrm{STD}}}\right)_{i}^{2} = \frac{\left(\mathrm{Err}\left(\hat{\mathbf{I}}_{\mathrm{STD}}^{i}\right)_{\mathrm{N2}} \times (\mathrm{N}_{\mathrm{x}} - \mathrm{N}_{1})\right)^{2} + \left(\mathrm{Err}\left(\hat{\mathbf{I}}_{\mathrm{STD}}^{i}\right)_{\mathrm{N1}} \times (\mathrm{N}_{2} - \mathrm{N}_{\mathrm{x}})\right)^{2}}{\left(\left(\hat{\mathbf{I}}_{\mathrm{STD}}^{i}\right)_{\mathrm{N2}} \times (\mathrm{N}_{\mathrm{x}} - \mathrm{N}_{1}) + \left(\hat{\mathbf{I}}_{\mathrm{STD}}^{i}\right)_{\mathrm{N1}} \times (\mathrm{N}_{2} - \mathrm{N}_{\mathrm{x}})\right)^{2}}$$

$$\operatorname{Err}\sum_{i=1}^{n} c_{\text{ECH}}^{i}(\text{unnorm}) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (\operatorname{Err}C_{\text{ECH}}^{i}\text{unnorm})^{2}}$$

$$\left(\frac{\text{ErrC}_{\text{ECH}}\text{unnorm}}{\text{C}_{\text{ECH}}}\right)_{i}^{2} = \left(\frac{\text{Err}\hat{\textbf{I}}_{\text{ECH}}}{\hat{\textbf{I}}_{\text{ECH}}}\right)_{i}^{2} + \left(\frac{\text{Err}\hat{\textbf{I}}_{\text{STD}}}{\hat{\textbf{I}}_{\text{STD}}}\right)_{i}^{2} + \left(\frac{\text{ErrC}_{\text{STD}}}{\text{C}_{\text{STD}}}\right)_{i}^{2}$$

Pour les analyses élémentaires en mode solution, les incertitudes associées aux concentrations obtenues par étalonnage externe sont déterminées en propageant l'erreur sur tous les paramètres à l'aide de la loi de propagation des erreurs.

III. Résultats et discussions

III.1 Application de la méthode « Sum-normalization » à l'argilite du COx

La méthode « *Sum normalization* » est mise en place pour la mesure de la concentration moyenne des éléments dans l'argilite du COx. Comme susdit, cette méthode est adaptée pour des échantillons silicatés déshydratés avec une très faible quantité de matière organique. La teneur en eau dans l'échantillon a été déterminée à environ 2% par analyse thermogravimétrique (ATG). Cette valeur est inférieure à celle déterminée *in situ* dans le laboratoire souterrain qui est d'environ 6%. Ceci peut s'expliquer par le fait que notre échantillon de COx est stocké en boîte à gants sous N₂/CO₂ 1% qui est une atmosphère asséchante. La quantité de matière organique dans le COx est estimée à environ 0,5 % en masse de la roche (cf. Tableau III-1). La faible présence d'eau et de matière organique dans l'échantillon, nous permet de valider l'intérêt de la méthode. Avant de l'appliquer sur le COx, celle-ci a été évaluée sur d'autres échantillons afin de déterminer les meilleures conditions analytiques (débits de gaz, énergie et taille du faisceau, temps d'acquisition...).

III.1.1 Validation de la méthode

Pour tester la justesse de la méthode, celle-ci a été vérifiée sur différentes matrices. Elle a été testée dans un premier temps sur le NIST 612 avec le NIST 610 comme étalon externe. Les résultats obtenus sont cohérents avec les valeurs certifiées (cf. annexe 6). Ensuite, la méthode a été appliquée sur une autre matrice vitreuse, le verre nucléaire R7T7. Les concentrations déterminées sont là encore en cohérence avec les valeurs certifiées (cf. annexe 6). Mais pour évaluer la méthode sur une matrice argileuse semblable à celle du COx, le NIST 679 *Brick Clay* a été sélectionné comme bon candidat. Ce dernier est un étalon certifié pour certains éléments, de matrice argileuse anhydre. L'analyse du NIST 679 est réalisée en utilisant le standard certifié NIST 610 comme étalon externe. Les analyses ont été réalisées comme susmentionnées et l'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau III-7.

Concernant les concentrations certifiées ou données à titre indicatif, les résultats obtenus sont en accord avec ces dernières (en tenant compte des incertitudes) sauf pour Hf (~ 30% d'écart).

Pour les éléments non certifiés par le NIST, les concentrations obtenues ont été comparées à celles de la base de données GeoRem (http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/). Ces valeurs

déterminée par différentes techniques analytiques sont issues de différentes publications (Meloni *et al.*, 2000; Hein *et al.*, 2002; Scheid *et al.*, 2009; Wagner and Jędral, 2011; Hunt *et al.*, 2014). Les concentrations mesurées dans cette étude sont cohérentes avec ces valeurs publiées (cf. Tableau III-6) à l'exception de Ga (une seule valeur publiée) et Se (25% d'écart). Cependant, il faut noter que pour les éléments : Cr, Zn, Rb et Sr, la gamme de concentrations compilées est assez large, c'est-à-dire qu'il y a une dispersion assez conséquente entre les valeurs publiées. Pour d'autres (Be, B, Mo, Ag, Cd, In et Bi), il n'existe tout simplement pas (du moins à notre connaissance) de valeurs certifiées ou publiées afin de comparer avec celles déterminées. Ce sont généralement des éléments qui sont présents à l'état de trace (sauf le bore), d'où l'absence de concentrations de référence. Nous proposons donc les premières valeurs pour ces éléments.

| Éléments | Valeurs mesurées | Valeurs NIST | Valeurs |
|--------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------|
| [C] (% m/m) $\pm 2\sigma$ | SUBATECH | SRM* | GeoRem** |
| Na ₂ O | $0,21 \pm 0,07$ | $0,176 \pm 0,05$ | 0,12-0,25 |
| MgO | $1,23 \pm 0,06$ | $1,25 \pm 0,01$ | 1,16-1,41 |
| Al ₂ O ₃ | $22,9 \pm 3,6$ | $20,8 \pm 0,7$ | 18,5-21,6 |
| SiO ₂ | $53,5 \pm 2,1$ | $52,1 \pm 0,1$ | 51,2-54,8 |
| K ₂ O | $3,2 \pm 0,2$ | $2,\!93\pm0,\!06$ | 2,55-3,06 |
| CaO | $0,\!27 \pm 0,\!06$ | $0,\!228 \pm 0,\!002$ | 0,23-0,28 |
| TiO ₂ | $0,99 \pm 0,13$ | $0,\!96\pm0,\!05$ | 0,85-1,22 |
| MnO | $0,\!19\pm0,\!07$ | | 0,08-0,23 |
| Fe ₂ O ₃ | $12,8 \pm 1,4$ | $12,9 \pm 0,3$ | 12,9 |
| CONC (µg g ⁻¹) | | | |
| (±2σ) | | | |
| Li | 81 ± 4 | 72 ± 6 | 72 |
| Be | $4,0 \pm 0,5$ | | |
| В | 105 ± 20 | | |
| Р | 785 ± 91 | 750 | 750-810 |
| Sc | $22,7 \pm 2,0$ | 22,5 | 18,3-23,9 |
| V | 182 ± 11 | | 164-198 |
| Cr | 115 ± 7 | 110 ± 5 | 54-123 |
| Со | $26,8 \pm 4,3$ | 26 | 23,9-26,1 |
| Ni | 66 ± 6 | | 55-64 |

Tableau III-7 : Concentrations moyennes des éléments dans le NIST 679 Brick clay

| Cu | 35 ± 4 | | 28,4-34 |
|----|-----------------------------------|----------------|-----------|
| Zn | 128 ± 17 | 150 | 33-160 |
| Ga | 59 ± 2 | | 25,5 |
| As | $11,8 \pm 1,4$ | | 9,3-25 |
| Se | $2,3 \pm 0,3$ | | 2,9 |
| Rb | 218 ± 40 | 190 | 80-199 |
| Sr | 78 ± 10 | $73,4 \pm 2,6$ | 30-82 |
| Y | 31 ± 5 | | 30-42 |
| Zr | 114 ± 25 | | 139-169 |
| Nb | 18 ± 3 | | 13-19 |
| Мо | $1,4 \pm 0,2$ | | |
| Ag | $0,08 \pm 0,03$ | | |
| Cd | $0,11 \pm 0,10$ | | |
| In | $0,20 \pm 0,11$ | | |
| Sn | $4,0 \pm 0,2$ | | 3,2-4 |
| Sb | $0,95 \pm 0,05$ | | 0,71-1,05 |
| Cs | $10,5 \pm 1$ | 9,6 | 8-10 |
| Ba | $450\pm38 \qquad \qquad 432\pm10$ | | 389-439 |
| La | $48,2 \pm 3,2$ | | 49,7-53,7 |
| Ce | 104 ± 15 | 105 | 102-114 |
| Pr | $11,8 \pm 1,2$ | | 11,5-12,4 |
| Nd | 45 ± 4 | | 44-49 |
| Sm | $9,2 \pm 1,0$ | | 8,7-9,2 |
| Eu | $1,8 \pm 0,2$ | 1,9 | 1,7-1,9 |
| Gd | $7,5 \pm 1,1$ | | 4,9-8,7 |
| Tb | $1,1 \pm 0,1$ | | 1,14-1,24 |
| Dy | $6,1 \pm 0,7$ | | 6,6-7,2 |
| Ho | $1,2 \pm 0,2$ | | 1,2-1,7 |
| Er | $3,3 \pm 0,4$ | | 3,58-3,84 |
| Tm | $0,5 \pm 0,1$ | | 0,46-0,62 |
| Yb | $3,2 \pm 0,4$ | | 3,6-3,8 |
| Lu | $0,5 \pm 0,1$ | | 0,51-0,54 |
| Hf | $3,2 \pm 0,3$ | 4,6 | 4,2-4,8 |
| Та | $1,2 \pm 0,1$ | | 1,2-1,5 |
| W | $2,0 \pm 0,2$ | | 1,5-1,8 |
| Pb | 24 ± 3 | | 24-25 |

| Bi | $0,5 \pm 0,1$ | | |
|----|----------------|----|---------|
| Th | $14,2 \pm 1,6$ | 14 | 13.5-21 |
| U | $2,8 \pm 0,4$ | | 2,6-2,8 |

* En bleu : valeurs non certifiées mais données à titre indicatif

** En vert : valeurs compilées par le GeoRem (<u>http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/</u>)

En résumé, l'analyse du NIST 679 a permis d'évaluer la pertinence de l'utilisation de la méthode « *Sum normalization* » sur une matrice argileuse et par la même occasion celle de NIST 610 comme matériau de référence pour ce genre de matrice. Il en résulte que les concentrations déterminées sont cohérentes avec les valeurs de référence ou celles publiées. Il faut noter aussi que la valeur déterminée pour Eu est en bon accord avec celle donnée par le NIST. Cette méthode permet donc d'obtenir des résultats précis même si l'échantillon et l'étalon externe n'ont pas une matrice similaire. Ainsi la méthode a été appliquée sur l'argilite du COx et cet aspect est traité plus en détail dans la section suivante.

III.1.2 Quantification des éléments dans le COx

Après avoir évaluée la méthode sur différentes matrices, elle a été appliquée au COx. Les résultats élémentaires, ainsi que la composition calculée sur la base d'oxyde sont donnés dans le Tableau III-8. Les concentrations obtenues ont été comparées dans un premier temps avec les valeurs de ANDRA (Fig. III-8) et celles de Gaucher et al., (2004) pour l'échantillon prélevé à -475 m de profondeur. Les résultats obtenus sont jugés satisfaisants, à l'exception du Zr pour lequel l'écart est plus important (50%).

Tableau III-8 : Composition chimique moyenne de l'argilite du COx (EST51769 ; profondeur : 473-475 m)

| Éléments | [C] (% m/m) (± 2σ) | Éléments | [C] (% m/m) (± 2σ) |
|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| Na ₂ O | $0,32 \pm 0,07$ | CaCO ₃ | $24,9 \pm 1,4*$ |
| MgO | $2,5 \pm 0,3$ | TiO ₂ | $0,\!60\pm0,\!07$ |
| Al ₂ O ₃ | $14,2 \pm 1,7$ | MnO | $0,041 \pm 0,007$ |
| SiO ₂ | 52 ± 6 | Fe ₂ O ₃ | $4,4 \pm 0,5$ |
| K ₂ O | $2,8 \pm 0,3$ | | |
| | $[C] (\mu g g^{-1}) (\pm 2\sigma)$ | | $[C] (\mu g g^{-1}) (\pm 2\sigma)$ |
| Li | 35 ± 3 | Sb | $0,6 \pm 0,1$ |

| Be | $2,4 \pm 0,3$ | Cs | $9,1 \pm 0,9$ |
|----|-------------------|----|---------------------|
| В | 120 ± 10 | Ba | 197 ± 30 |
| Р | 415 ± 51 | La | 29 ± 4 |
| Sc | $11,2 \pm 1,0$ | Ce | 55 ± 8 |
| V | 110 ± 8 | Pr | $6,3 \pm 0,9$ |
| Cr | 84 ± 8 | Nd | 25 ± 4 |
| Со | $10,5 \pm 0,8$ | Sm | $4,6 \pm 0,8$ |
| Ni | 46 ± 7 | Eu | $0,9 \pm 0,2$ |
| Cu | $10,1 \pm 1,7$ | Gd | $3,5 \pm 0,6$ |
| Zn | 54 ± 7 | Tb | $0,5 \pm 0,1$ |
| Ga | 24 ± 2 | Dy | $2,7 \pm 0,6$ |
| As | $8,9 \pm 1,7$ | Но | $0,6 \pm 0,1$ |
| Se | $1,3 \pm 0,3$ | Er | $1,6 \pm 0,4$ |
| Rb | 121 ± 15 | Tm | $0,25 \pm 0,06$ |
| Sr | 485 ± 46 | Yb | $1,5 \pm 0,4$ |
| Y | 15 ± 3 | Lu | $0,\!25 \pm 0,\!07$ |
| Zr | 72 ± 18 | Hf | $2,2 \pm 1,2$ |
| Nb | $12,6 \pm 2,5$ | Та | $0,\!9 \pm 0,\!2$ |
| Mo | $0,7 \pm 0,2$ | W | $1,4 \pm 0,3$ |
| Ag | $0,05 \pm 0,04$ | Pb | 15 ± 3 |
| Cd | $0,11 \pm 0,07$ | Bi | $0,3 \pm 0,1$ |
| In | $0,\!08\pm0,\!05$ | Th | $9,2 \pm 1,4$ |
| Sn | $2,7 \pm 0,4$ | U | $2,1 \pm 0,3$ |

*valeur obtenue en tenant compte de la teneur du carbone total (TC) et carbone organique total (COT)

Une légère différence en termes de concentration est aussi observée pour Zn. Les concentrations déterminées pour ces éléments sont inférieures aux valeurs recommandées. En effet, la sensibilité beaucoup plus élevée du Si pour le NIST 610 se traduit par des teneurs plus faibles en Zr, Hf et terres rares dans les minéraux silicatés, lorsqu'il est étalonné par rapport au NIST 610 (Liu *et al.*, 2008, 2010; Chen *et al.*, 2011). Il convient aussi de mentionner que les valeurs de référence sur lesquelles on se compare ne sont données qu'à titre indicatif.



Figure III-8 : Composition chimique moyenne du COx (EST51769 ; profondeur : 473-475 m) d'après ANDRA (J.C. Robinet, *communication personnelle*)

Toutefois pour effectuer des comparaisons et évaluer l'application de la méthode « *Sum normalization* » au COx, la minéralisation par voie humide d'un échantillon de COx a été réalisée pour l'analyse multi-élémentaire par ICP-MS-HR solution. Un protocole de minéralisation complet du COx a été mis en place (cf. annexe 7). Celui-ci a été développé après plusieurs essais réalisés préalablement en faisant varier les volumes des différents acides utilisés. Les concentrations de quelques éléments majeurs, mineurs et traces (Si, Ca, Al, Na, Mg, Mn, Fe, Eu et U) ont été mesurées. La comparaison entre les résultats obtenus précédemment et ceux par ICP MS HR solution est présentée ci-dessous (Fig. III-9) :







Figure III-9 : Comparaison entre les résultats laser vs solution

Il existe une cohérence entre les résultats obtenus après dissolution et ceux par ablation laser sauf pour Al et Fe où un écart est observé (respectivement de 92% et 45%). Ceci peut s'expliquer par la présence d'espèces insolubles ou de phases minérales réfractaires après minéralisation avec le mélange HNO₃/HCl/HF/H₃BO₃ par four micro-ondes (Pruseth *et al.*, 2005). Les teneurs Al₂O₃ et Fe₂O₃ sont proches des valeurs de Gaucher *et al.*, (2004) (Al₂O₃ = 11,3 % (m/m) et Fe₂O₃ = 3,9 % (m/m)) pour l'argilite à la même profondeur. Par ailleurs, la justesse de la mesure du Fe et Al par AL-ICP-MS-HR a été montrée avec le NIST 679.

En résumé, l'application de la méthode « *Sum normalization* » à un échantillon d'argilite du COx a permis de déterminer la concentration de plus d'une cinquantaine d'éléments. Les concentrations obtenues ont été vérifiées pour confirmer la justesse de la méthode. La microanalyse élémentaire a été effectuée dans les différentes phases de COx caractérisées précédemment (cf. Fig III-6) afin d'identifier les principaux « réservoirs ». Ce travail est présenté en détail dans la section suivante.

III.2 Distribution des éléments d'intérêt dans les différentes phases minérales de l'argilite du COx

Les différentes phases du COx (argile, calcite, pyrite) caractérisées antérieurement (cf. § II.2.2) ont été analysées par AL-ICP-MS-HR pour déterminer la distribution de certains éléments (V, Fe, Co, Se, Eu, Th et U). Ceux-ci représentent différentes familles : les métaux divalents (Co), les métaux trivalents (Eu), les métaux tétravalents (Th), les métaux sensibles au redox (U, V) et les anions sensibles au redox (Se). Ces données permettront de contribuer à l'interprétation des résultats présentés dans la section suivante (§ III.3). La quantification est réalisée avec la procédure habituelle par étalonnage externe et standardisation interne. Les standards internes sont Si pour les analyses élémentaires dans la phase argileuse, Ca pour la phase calcite et Fe pour la pyrite. Les concentrations de différents éléments analysés, sont données dans les Fig. III-10.









Le traitement des données a été effectué ligne par ligne afin de sélectionner uniquement la partie qui correspond à la phase analysée. Pour les argiles, l'intégration des signaux est effectuée sur les fenêtres où l'intensité du Ca est la plus basse. En effet, l'analyse de la fraction argileuse reste complexe en raison de sa taille très petite ($\sim 2 \mu m$) et de plus, elle est souvent mélangée avec d'autres phases. Il faut donc trouver une partie où la fraction argileuse est suffisamment "étendue" permettant l'ablation laser.

Les concentrations moyennes obtenues dans les phases analysées sont données dans le Tableau III-9 :

| | Conc. totale COx (μg g ⁻¹) (2σ) | Conc. moyenne dans les argiles (μg g ⁻¹) (2σ) | Conc. moyenne dans la calcite (μg g ⁻¹) (2σ) | Conc. moyenne dans la pyrite (μg g ⁻¹) (2σ) |
|--|--|---|--|---|
| Fe ₂ O ₃ (% m/m) | $4,4 \pm 0,5$ | $4,3 \pm 0,8$ | $1,8 \pm 0,2$ | - |
| V | 110 ± 8 | 123 ± 31 | $6,2 \pm 4,2$ | $1,2 \pm 0,5$ |
| Со | $10,5 \pm 0,8$ | nd* | nd | 134 ± 23 |
| Se | $1,3 \pm 0,3$ | nd | nd | $2,7 \pm 0,6$ |
| Eu | $0,9 \pm 0,2$ | $1,2 \pm 0,5$ | $0,33 \pm 0,15$ | < 0,001 |
| Th | $9,2 \pm 1,5$ | $8,4 \pm 2,8$ | $4,3 \pm 0,6$ | < 0,06 |
| U | $2,1 \pm 0,3$ | $2,4 \pm 0,7$ | $1,1 \pm 0,2$ | < 0,01 |

Tableau III-9 : Concentrations moyennes des éléments dans les différentes phases analysées

*nd = non déterminée

V, Eu, Th et U sont présents essentiellement dans la fraction argileuse. Les teneurs mesurées dans cette phase sont homogènes et du même ordre de grandeur que les concentrations moyennes dans le COx. La phase argileuse (~ 50% en masse de la roche dans le COx ; cf. Tableau III-1) contribue donc pour ceux-ci à une hauteur d'environ 50% pour la concentration moyenne dans le COx.

Pour la phase calcite (~ 25% en masse de la roche dans le COx ; cf. Tableau III-1), les concentrations obtenues pour V, Eu, Th et U sont plus faibles que celles déterminées dans la phase argileuse. Pour V, il y a même plus d'un facteur 20 de différence. La contribution de la calcite à la concentration moyenne dans le COx est d'environ 10%, 12% et 13% pour Fe, Th et U respectivement. Concernant U et Th, les concentrations obtenues dans la calcite sont en accord avec celles proposées par Lerouge et al., (2017).

Dans la pyrite, sont présents essentiellement Se et Co alors que Eu, U et Th sont à des quantités négligeables. Bien que la pyrite soit estimée à moins de 1% en masse de la roche dans le COx, elle contribue néanmoins à hauteur de 10% à la concentration moyenne dans le COx pour Co. Mais sa contribution pour Se est d'environ $\sim 2\%$ et celle pour V est négligeable.

L'exploitation de ces résultats indique que la fraction argileuse est le principal « réservoir » de la plupart des éléments. Cette conclusion est à priori en accord avec l'hypothèse générale faite pour l'approche « bottom-up » qui considère que la fraction argileuse est responsable de la sorption réversible des éléments sur COx (Chen et al., 2014). Mais sont-ils adsorbés ? Les analyses directes avec les outils spectroscopiques ne pourront pas répondre à cette question. Ainsi, une méthode indirecte a été proposée pour évaluer la quantité labile. Cet aspect est discuté dans la section suivante.

III.3 Détermination de la part labile et des K_d "in situ"

III.3.1 Présentation de la méthode

Dans la mesure où le caractère labile des éléments naturellement présents peut être quantifié, il serait possible de remonter à des valeurs de K_d "*in-situ*" si on connait la concentration de l'élément dans l'eau en présence de matériau. Cela permettrait d'obtenir des valeurs de référence pour la validation des modèles.

L'évaluation de la part labile est souvent réalisée par échange isotopique ou encore par extraction séquentielle.

Pour la méthode d'extraction séquentielle, il n'existe pas une définition claire de la fraction labile. Elle permet plutôt d'estimer le contenu d'un élément dans différents compartiments suivant le produit chimique utilisé. De plus, elle présente un certain nombre d'inconvénients comme la perturbation du système roche-solution, la ré-adsorption du métal pendant l'étape d'extraction (Rendell, Batley and Cameron, 1980) ou le manque de sélectivité des produits chimiques utilisés (Singh, 2006)...).

La technique d'échange isotopique quant à elle est considérée comme plus appropriée pour étudier la labilité des éléments en milieu naturel, selon laquelle la fraction de l'élément labile est définie comme la "fraction isotopiquement échangeable" pour un temps défini. Elle a été appliquée pour différents éléments potentiellement toxiques dans les sols : Pb (Degryse, Waegeneers and Smolders, 2007; Huang *et al.*, 2011; Mao *et al.*, 2014), Cd (Huang *et al.*, 2011), Cu (Nolan *et al.*, 2004), U (Ahmed, 2014). En 2015, cette technique a été appliquée à l'argilite du COx afin de déterminer la fraction labile du Ni (Grangeon *et al.*, 2015). Un équilibre rapide est obtenu après 48 H, pendant lequel la part adsorbée/labile du Ni est échangée ; une valeur de K_d de l'ordre de 80 mL g⁻¹ est ainsi trouvée. Une augmentation lente de la rétention est ensuite observée pour atteindre une valeur de rétention d'environ 600 mL g⁻¹ pour un temps de contact de 3 mois. Un processus d'incorporation du Ni est proposé pour expliquer ce résultat obtenu sur le long terme.

Dans cette étude, une méthodologie simple et nouvelle est proposée pour caractériser la partie labile d'éléments d'intérêt. Cette dernière est obtenue en équilibrant l'échantillon du COx avec l'eau synthétique pour différents rapports S/L. Les conditions du travail sont très proches de celles rencontrées *in situ*, c'est-à-dire les expériences ont été effectuées dans des conditions "anoxiques" en utilisant la composition de l'eau porale du COx. Le paramètre non contrôlé est le redox ($\sim 0 vs$ -190 mV/ENH). En première approximation, nous supposons que la réactivité des phases sensibles au redox (pyrite) ne modifie pas le comportement des éléments traces présents.

Si les éléments en phase aqueuse sont contrôlés par un équilibre de sorption, dans la mesure où l'on suppose que le modèle K_d est applicable (la valeur de K_d est constante quel que soit la concentration en élément), on obtient alors la relation suivante qui lie la concentration dans la phase aqueuse en fonction du rapport S/L :

$$[X]_{aq} = \frac{n \cdot \frac{S}{L} + [X]_0}{\left(1 + Kd \times \frac{S}{L}\right)}$$
(7)

Où $[X]_{aq}$, S/L, n, $[X]_0$ et K_d sont respectivement la concentration de l'élément X mesurée en solution (en μ g L⁻¹), le rapport solide/liquide (en g L⁻¹), la teneur d'élément mobilisable, c'està-dire la part labile associée au COx ainsi que la quantité initialement présente dans les eaux porales (en μ g g⁻¹), la concentration de l'élément X présente initialement dans l'eau synthétique préparée (en μ g L⁻¹) et le K_d (en L g⁻¹).

L'un des grands avantages de cette méthode est d'étudier le rééquilibre des éléments présents dans le COx, une approche qui est à l'opposé de celle utilisée pour les expériences de sorption en batch où on dope l'élément dans la phase aqueuse en contact avec le solide.

Si cette méthode est simple, il est important de rappeler deux autres cas. Si la concentration en élément dans l'eau est contrôlée par la solubilité d'une phase (et si on se trouve dans des conditions de sursaturation), la concentration mesurée dans l'eau ne variera pas avec le rapport S/L. Si pour un rapport S/L donné, les conditions de sursaturation ne sont plus respectées, la phase va se dissoudre et la courbe obtenue se rapprochera du cas où le phénomène d'adsorption contrôle la concentration en solution.

La connaissance des phases porteuses des éléments d'intérêt est donc fondamentale pour aider à l'interprétation des profils obtenus.

Le paramètre fondamental à définir est le temps d'équilibre de désorption à fixer pour les expériences afin de caractériser la partie labile. Des études de cinétique ont été effectuées (cf. section II.1.3). Après 7 jours de contact, un état de pseudo-équilibre est obtenu et la concentration ne change pas significativement dans l'échelle de temps étudiée (jusqu'à 50 jours) (cf. annexe 5). Ainsi, un temps de contact de 7 jours a été fixé pour toutes les expériences.

III.3.2 Analyse élémentaire par ICP-MS-HR

La grande sensibilité et la haute résolution en masse qu'offre l'ICP-MS-HR, nous permettent de mesurer les éléments présents à l'état des ultra-traces dans les solutions issues des expériences de désorption en batch. En se basant sur les concentrations dans le COx déterminées précédemment (cf. Tableau III-7), presque une vingtaine d'éléments (Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Se, Y, I, Cs, Ba, Ce, Eu, Pb, Th et U) ont été sélectionnés pour évaluer

leur K_d et quantité échangeable (labile). Le challenge analytique est d'éliminer les différentes interférences pouvant induire un biais sur les analyses afin de réaliser des mesures précises de ces éléments. Il faut noter que le COx est une matrice qui contient la plupart des éléments du tableau périodique (cf. Tableau III-7), ce qui complique la tâche pour éliminer les interférences. Comme susmentionné, les éléments ont été analysés en utilisant les différentes résolutions de la machine. Les résultats élémentaires et les limites de détection sont présentés dans l'annexe 8.

III.3.3 Interprétation des données

Les résultats de l'expérience réalisée en fonction du rapport S/L sont donnés dans les figures cidessous (Fig. III-11) :







Figure III-11 : Concentration des éléments mesurés en solution après 7 jours de contact en fonction du rapport S/L. La courbe correspond à l'ajustement effectué avec les paramètres donnés dans le texte sur la base de l'équation (7)

Les différents cas rencontrés sont présentés ci-dessous.

<u>*Cas du Pb et Cs*</u> Pour Pb, le résultat n'a pas pu être interprété du fait de la contamination rencontrée lors des analyses et ce malgré toutes les précautions prises (nettoyage des matériels utilisés par HNO₃ à 10% sur plaque chauffante puis à l'eau MilliQ...). Des mesures supplémentaires doivent être envisagées (expériences dans une salle blanche...) afin de s'affranchir des contaminations. Pour Cs, la concentration mesurée dans l'eau synthétique du COx (le blanc) est plus élevée que celles mesurées dans les solutions issues après des expériences de désorption et ce pour tous les rapports S/L. L'explication vient du fait que deux des réactifs utilisés dans la préparation de l'eau synthétique, chlorure de potassium Suprapur[®] et chlorure de sodium contiennent respectivement 0,9 et 1,3 μ g g⁻¹ de Cs. Ainsi, le *K_d* et la part labile n'ont pas pu être évalués.

<u>Cas du Sc, Cr et Ga</u>: La concentration du Sc, Cr et Ga est inférieure à la limite de détection pour tous les rapports S/L. Bien que ces éléments soient présents à des quantités assez importantes dans le COx (cf. Tableau III-7), en supposant qu'il ne s'agit pas d'un problème cinétique, la part labile doit être extrêmement faible et/ou la valeur de K_d est forte. Comme pour le cas précédent, le K_d et la part labile n'ont pas pu être déterminés.

<u>Cas du Fe et Zn</u>: Concernant ces éléments, l'équilibre dans l'eau porale est certainement contrôlé par la solubilité d'une phase. En effet, la concentration reste globalement constante quel que soit le ratio S/L (Fig. III-11). Il faut noter que l'analyse du zinc est très sensible aux contaminations, ce qui complique la dispersion des points. Les précautions prises pourraient ne pas suffire pour éliminer la contamination sur certaines analyses. Les phases qui pourraient probablement contrôler la concentration du Fe et Zn dans l'eau porale sont respectivement la goethite (Kars *et al.*, 2015) et la sphalérite (Lerouge *et al.*, 2011).

<u>*Cas de l'iode*</u>: Concernant l'iode, celui-ci n'est pas retenu par le COx (du moins très faiblement). La concentration moyenne dans le COx est estimée entre 1 et 5 µg g⁻¹ dont la majeure partie n'est pas associée à la matière organique, mais plutôt sous une forme inorganique associée aux minéraux carbonatés (Claret *et al.*, 2010). L'ajustement (le fit) de la courbe sur les points expérimentaux donne un K_d de 0,55 ± 0,05 mL g⁻¹ et une quantité labile de 0,04 ± 0,01 µg g⁻¹. Cette valeur de K_d obtenue est dans le même ordre de grandeur avec celles déterminées dans la littérature par Bazer-Bachi et al., 2006 (0,15-0,33 mL g⁻¹), Tournassat et al., (2007) (0-0,5 mL g⁻¹), Descostes et al., 2008 (0,004-0,42 mL g⁻¹) et Montavon et al., 2014 (0,01-0,31 mL g⁻¹). Celles-ci ont été mesurées après des expériences de sorption en batch sur des échantillons de COx broyés avec des solutions d'iode stables et/ou radioactives dans des conditions

anoxiques ou lors d'expériences en percolation sur des échantillons de COx intacts. De manière générale, les espèces anioniques ne sont pas retenues (du moins pas fortement) par les minéraux en raison de répulsions électrostatiques. Ceci résulte en une mobilité accrue des radionucléides négativement chargés et notamment des produits de fission et d'activation tels que ¹²⁹I, ⁷⁹Se, ¹⁴C et ³⁶Cl (ANDRA, 2005c; Grambow *et al.*, 2006). Des travaux récents indiquent que cette rétention observée ne serait pas liée à un équilibre de sorption/incorporation/précipitation mais plutôt à une concentration privilégiée de paires d'ion (par ex. NaI(aq)) à la surface des minéraux liée à la forte polarisabilité de I⁻ et à la plus faible constante diélectrique de l'eau différemment structurée à la surface des minéraux chargés (Miller *et al.*, 2015).

<u>*Cas du V, Mn, Co, Ni, Se, Ba, Th et U*</u>: Pour ces éléments, les données obtenues peuvent être expliquées avec le modèle proposé, en supposant un équilibre de sorption. Les valeurs de K_d et la part labile sont regroupées dans le Tableau III-10 :

| Eléments | [C] _{tot} dans le COx (μg g ⁻¹) ± 2σ | K_d "in situ" (mL g ⁻¹) ± 2 σ | Part labile (µg g^{-1}) ± 2 σ | % labile | Valeurs littérature (mL g ⁻¹) |
|----------|---|---|---|----------|---|
| V | 110 ± 8 | 8 ± 3 | $0,014 \pm 0,8$ | ~ 0,01 | - |
| Mn | 349 ± 42 | 120 ± 30 | $3,3 \pm 0,8$ | ~ 1 | - |
| Co | $10,5 \pm 0,8$ | 230 ± 70 | $2,6 \pm 0,7$ | ~ 25 | $198 \pm 32^{(*)}$ |
| Ni | 46 ± 7 | 77 ± 31 | 4,9 ± 1,1 | ~ 11 | 60-300 ^(**) 82 ^(***) |
| Se | $1,3 \pm 0,3$ | $0,70 \pm 0,14$ | $0,062 \pm 0,005$ | ~ 5 | - |
| Ba | 197 ± 30 | 26 ± 2 | $1,44 \pm 0,09$ | ~ 0,7 | - |
| Th | $9,2 \pm 1,4$ | $10\ 000\pm 300$ | $0,093 \pm 0,026$ | ~ 1 | - |
| U | 2,1 ± 0,3 | $4,0 \pm 0,2$ | $0,028 \pm 0,001$ | ~ 1 | $\sim 6^{(****)}$ |

Tableau III-10 : Valeurs de K_d et quantité labile des éléments

*Résultat SUBATECH; **Chen et al., (2014); ***Grangeon et al., (2015); ****Maia, (2018)

Les valeurs de K_d obtenues varient de 0,7 mL g⁻¹ pour Se (l'élément le moins retenu) à 10 000 ± 300 mL g⁻¹ pour Th (l'élément le plus sorbé). La quantité labile reste très faible pour la plupart de ces éléments sauf peut-être pour Co qui est de l'ordre de 25% de la concentration totale dans le COx. Il faut noter que pour certains éléments les points expérimentaux ont été dupliqués. Les K_d déterminés pour le Co, Ni et U sont en accord avec ceux obtenus par les expériences de sorption en batch (cf. Tableau III-9). Ceci montre que la concentration de ces éléments dans la phase aqueuse est contrôlée par un processus de sorption et non par un mécanisme de solubilité du moins dans l'échelle de temps des expériences.

Notons que la valeur de K_d déterminée pour U est cohérente avec la présence d'uranium au degré d'oxydation (VI) (Maia, 2018). Cela est expliqué au travers de modélisations prédictives réalisées suivant l'approche « bottom-up ».

Pour le reste des éléments (V, Mn, Se, Ba, et Th), aucune valeur de comparaison n'a été trouvée (à notre connaissance) dans la littérature. Il serait donc intéressant de réaliser des expériences de sorption en batch à titre de comparaison. La prédiction des valeurs de K_d suivant l'approche « bottom-up » est également un aspect qu'il reste à réaliser.

<u>*Cas du Eu, Y et Ce :*</u> Pour Eu, le profil obtenu est compatible avec le modèle « K_d » proposé. Par contre, la valeur obtenue (212 ± 190 mL g⁻¹) est très inférieure par rapport à celles publiées dans la littérature (ANDRA, 2005c; Schott *et al.*, 2012; Descostes *et al.*, 2017) qui varient de 50 000 à 100 000 mL g⁻¹. De plus l'incertitude associée à la valeur du K_d est très élevée. Cet important écart reste encore inexpliqué à l'heure actuelle. On pourrait donc se retrouver dans un des cas susmentionnés (conditions de sursaturation) mais cela reste une hypothèse non justifiée. Une autre explication plausible pourrait éventuellement venir du temps de contact choisi ; celui-ci peut ne pas être suffisant pour permettre l'équilibre entre Eu sorbé et celui dans la phase aqueuse malgré le fait que l'étude cinétique effectuée a montré qu'au bout de 3 jours un "équilibre" semble être atteint. Concernant Y et Ce, le modèle proposé ne permet pas d'ajuster la courbe sur les points expérimentaux. Aucun modèle simple ne permet d'expliquer le profil de la courbe, à savoir une diminution puis une ré-augmentation de la concentration en élément lorsque le rapport S/L diminue. D'autres phénomènes ou paramètres non maitrisés ou non pris en compte pourraient être à l'origine. Pour l'heure aucune piste n'a pu aboutir à une explication.

IV. Conclusion

Dans ce présent travail, l'utilisation de la technique (AL)-ICP-MS-HR s'est avérée fondamentale pour mener à bien ce projet. C'est une technique appropriée pour mesurer les éléments à l'échelle des ultra-traces ce qui est une condition préalable pour l'analyse des profils

obtenus en fonction du rapport S/L. Des méthodes spécifiques ont été développées en l'ICP-MS-HR solution pour quantifier et permettre de s'affranchir des différents types d'interférences présentés dans le premier chapitre. La mise en place de la méthode « *Sum normalization* » a permis dans un premier temps d'évaluer la concentration moyenne des éléments dans le COx. Le travail d'optimisation de la mesure a été réalisé sur des échantillons de différentes matrices. Ensuite, l'identification des phases porteuses (ou « réservoirs » ; la fraction argileuse, la calcite et la pyrite) pour certains éléments dans le COx est effectué moyennant une caractérisation des échantillons au préalable. Cela est fait pour V, Fe, Co, Se, Eu, Th et U. La fraction argileuse s'est avérée être le principal « réservoir » de la plupart de ces éléments. Il existe d'autres techniques comme le MEB EDX ou la microsonde électronique très résolutives pour évaluer la distribution des éléments dans des phases minérales (même de très petite taille) mais, elles restent moins sensibles que la technique AL-ICP-MS-HR.

Ces informations, même si elles sont intéressantes, ne permettent pas de remonter à des facteurs de rétention. Pour cela, il faut déterminer la part labile. Une méthode a donc été proposée. Globalement, l'approche fonctionne pour la majorité des éléments (c'est-à-dire contrôle par le mécanisme de sorption). La part labile des éléments analysés est très inférieure à la concentration totale dans le COx. Lorsque des valeurs de K_d (isotherme de sorption en batch) sont connues, en général celles-ci sont en bon accord, sauf pour l'europium où il existe un grand écart. Cet élément sera davantage étudié dans la partie suivante. Pour d'autres éléments (Cs, Pb) le modèle ne fonctionne pas par manque de justesse des données expérimentales affectées par la contamination, ou bien l'équilibre est contrôlé par la solubilité d'une phase (Fe, Zn). Enfin, pour certains (Y, Ce) aucune explication n'a été trouvée à ce jour.

En conclusion, les premiers résultats sont prometteurs mais l'étude doit être poursuivie, notamment concernant l'application de l'approche « bottom-up ».

Références bibliographiques :

Ahmed, H. M. M. (2014) *Lability and solubility of uranium and thorium in soil*. University of Nottingham. doi: 10.1073/pnas.1010210108.

Altmann, S. (2008) ''Geo'chemical research: A key building block for nuclear waste disposal safety cases', *Journal of Contaminant Hydrology*. Elsevier, 102(3–4), pp. 174–179. doi: 10.1016/j.jconhyd.2008.09.012.

ANDRA (2005a) Dossier 2005 Argile: Tome Architecture et gestion du stockage géologique.

ANDRA (2005b) Dossier 2005 Argile – Synthèse Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse.

ANDRA (2005c) Évolution Phénoménologique Du Stockage Géologique. https://www.andra.fr/download/site-principal/document/editions/269.pdf.

Appelo, C. A. J. *et al.* (2008) 'Obtaining the porewater composition of a clay rock by modeling the in- and out-diffusion of anions and cations from an in-situ experiment', *Journal of Contaminant Hydrology*. Elsevier, 101(1–4), pp. 67–76. doi: 10.1016/j.jconhyd.2008.07.009.

Bazer-Bachi, F. *et al.* (2006) 'Characterization of iodide retention on Callovo-Oxfordian argillites and its influence on iodide migration', *Physics and Chemistry of the Earth.* Pergamon, 31(10–14), pp. 517–522. doi: 10.1016/j.pce.2006.04.015.

Beaucaire, C. *et al.* (2012) 'A thermodynamic model for the prediction of pore water composition of clayey rock at 25 and 80 °C — Comparison with results from hydrothermal alteration experiments', *Chemical Geology*. Elsevier, 334, pp. 62–76. doi: 10.1016/J.CHEMGEO.2012.09.040.

Chen, L. *et al.* (2011) 'Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100%', *Chemical Geology.* Elsevier B.V., 284(3–4), pp. 283–295. doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.03.007.

Chen, Z. *et al.* (2014) 'Approaches to surface complexation modeling of Ni(II) on Callovo-Oxfordian clayrock', *Applied Clay Science*, 101, pp. 369–380. doi: 10.1016/j.clay.2014.07.034.

Claret, F. *et al.* (2010) 'Natural iodine in a clay formation: Implications for iodine fate in geological disposals', *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Elsevier Ltd, 74(1), pp. 16–29. doi: 10.1016/j.gca.2009.09.030.

Degryse, F., Waegeneers, N. and Smolders, E. (2007) 'Labile lead in polluted soils measured by stable isotope dilution', *European Journal of Soil Science*, 58(1), pp. 1–7. doi: 10.1111/j.1365-2389.2005.00788.x.

Descostes, M. *et al.* (2008) 'Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute–Marne, France)', *Applied Geochemistry*. Pergamon, 23(4), pp. 655–677. doi: 10.1016/J.APGEOCHEM.2007.11.003.

Descostes, M. *et al.* (2017) 'Adsorption and retarded diffusion of EuIII-EDTA- through hard clay rock', *Journal of Hydrology*, 544, pp. 125–132. doi: 10.1016/j.jhydrol.2016.11.014.

Van Elteren, J. T., Tennent, N. H. and Šelih, V. S. (2009) 'Multi-element quantification of ancient/historic glasses by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using sum normalization calibration', *Analytica Chimica Acta*, 644(1–2), pp. 1–9. doi: 10.1016/j.aca.2009.04.025.

Gagnon, J. E. *et al.* (2008) 'Quantitative analysis of silicate certified reference materials by LA-ICPMS with and without an internal standard', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(11), pp. 1529–1537. doi: 10.1039/b801807n.

Gaucher, E. *et al.* (2004) 'ANDRA underground research laboratory: Interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling', *Physics and Chemistry of the Earth*, 29(1), pp. 55–77. doi: 10.1016/j.pce.2003.11.006.

Gaucher, E. *et al.* (2007) 'Caractérisation géochimique des forages PAC et nouvelles modélisations THERMOAR', *BRGM Reports*.

Gaucher, E. C. *et al.* (2009) 'A robust model for pore-water chemistry of clayrock', *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Pergamon, 73(21), pp. 6470–6487. doi: 10.1016/j.gca.2009.07.021.

Grambow, B. *et al.* (2006) 'Sorption of Cs, Ni, Pb, Eu(III), Am(III), Cm, Ac(III), Tc(IV), Th, Zr, and U(IV) on MX 80 bentonite: An experimental approach to assess model uncertainty', *Radiochimica Acta*, 94(9–11), pp. 627–636. doi: 10.1524/ract.2006.94.9-11.627.

Grangeon, S. *et al.* (2015) 'The influence of natural trace element distribution on the mobility of radionuclides. The exemple of nickel in a clay-rock', *Applied Geochemistry*. Elsevier Ltd, 52, pp. 155–173. doi: 10.1016/j.apgeochem.2014.11.009.

Guillong, M. *et al.* (2005) 'Preliminary Characterisation of New Glass Reference Materials (GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G and GSE-1G) by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Using 193 nm, 213 nm and 266 nm Wavelengths', *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(3), pp. 315–331. doi: 10.1111/j.1751-908x.2005.tb00903.x.

He, T. *et al.* (2018) 'A Rapid Acid Digestion Technique for the Simultaneous Determination of Bromine and Iodine in Fifty-Three Chinese Soils and Sediments by ICP-MS', *Geostandards and Geoanalytical Research*, 42(3), pp. 309–318. doi: 10.1111/ggr.12212.

Hein, A. *et al.* (2002) 'Standardisation of elemental analytical techniques applied to provenance studies of archaeological ceramics: An inter laboratory calibration study', *Analyst*, 127(4), pp. 542–553. doi: 10.1039/b109603f.

Huang, Z. Y. *et al.* (2011) 'Labile Cd and Pb in vegetable-growing soils estimated with isotope dilution and chemical extractants', *Geoderma*. Elsevier B.V., 160(3–4), pp. 400–407. doi: 10.1016/j.geoderma.2010.10.010.

Hunt, A. M. W. *et al.* (2014) 'Major, minor and trace element mass fractions determined using ED-XRF, WD-XRF and INAA for five certified clay reference materials: NCS DC 60102–60105; NCS DC 61101 (GBW 03101A, 03102A, 03103, and 03115)', *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 302(1), pp. 505–512. doi: 10.1007/s10967-014-3266-z.

IAEA (2010) Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater, Technical Reports Series 472.

Jerše, A. *et al.* (2018) 'Determination of iodine in plants by ICP-MS after alkaline microwave extraction', *Microchemical Journal*, 137, pp. 355–362. doi: 10.1016/j.microc.2017.10.007.

Kars, M. *et al.* (2015) 'Identification of nanocrystalline goethite in reduced clay formations: Application to the Callovian-Oxfordian formation of Bure (France)', *American Mineralogist*, 100(7), pp. 1544–1553. doi: 10.2138/am-2015-5096.

Landon, G. *et al.* (2017) 'Validation and Comparison of Two Calibration Methods for the Measurement of Stable Iodine in the Urinary Matrix by ICP-MS: Standard Addition vs. External Calibration', *American Journal of Analytical Chemistry*, 08(04), pp. 245–263. doi: 10.4236/ajac.2017.84019.

Leach, A. M. and Hieftje, G. M. (2000) 'Methods for shot-to-shot normalization in laser ablation with an inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometer', *Journal of analytical atomic spectrometry*, 15(9), pp. 1121–1124. doi: 10.1039/b001968m.

Lerouge, C. *et al.* (2011) 'Mineralogical and isotopic record of biotic and abiotic diagenesis of the Callovian-Oxfordian clayey formation of Bure (France)', *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Pergamon, 75(10), pp. 2633–2663. doi: 10.1016/j.gca.2011.02.025.

Lerouge, C. *et al.* (2017) 'Role of Carbonate Minerals in the Distribution of Trace Elements in Marine Clay Formations', *Procedia Earth and Planetary Science*. Elsevier, 17, pp. 798–801. doi: 10.1016/j.proeps.2017.01.043.

Lin, J. *et al.* (2016) 'Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios', *Solid Earth Sciences*. Elsevier Ltd, 1(1), pp. 5–27. doi: 10.1016/j.sesci.2016.04.002.

Liu, Y. *et al.* (2008) 'In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard', *Chemical Geology*. Elsevier B.V., 257(1–2), pp. 34–43. doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.08.004.

Liu, Y. *et al.* (2010) 'Reappraisement and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-', *Bulletin, Chinese Science*, 55(May 2010), p. 1535–1546. doi: 10.1007/s11434-010-3052-

Longerich, H. P., Jackson, S. E. and Günther, D. (1996) 'Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation', *J. Anal. At. Spectrom.* doi: 10.1039/JA9961100899.

Maia, F. (2018) Impact of increasing the temperature up to 80 °C on the behaviour of radionuclides Callovo-Oxfordian formation: Application to uranium. IMT Atlantique.

Mao, L. *et al.* (2014) 'Lability of Pb in soil: Effects of soil properties and contaminant source', *Environmental Chemistry*, 11(6), pp. 690–701. doi: 10.1071/EN14100.

McKinley, I. G. and Alexander, W. R. (1992) 'Constraints on the applicability of "in-situ distribution coefficient" values', *Journal of Environmental Radioactivity*, 15(1), pp. 19–34. doi: 10.1016/0265-931X(92)90040-Z.

McKinley, I. G. and Alexander, W. R. (1993) 'Assessment of radionuclide retardation: realistic application of natural analogue studies', *Journal of Contaminant Hydrology*, 13, pp. 249–259.

Meloni, S. *et al.* (2000) 'The production of ceramic materials in Roman Pavia: An archaeometric NAA investigation of clay sources and archaeological artifacts', *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, pp. 553–558. doi: 10.1023/A:1006763822207.

Mesko, M. F. *et al.* (2016) 'Halogen determination in food and biological materials using plasma-based techniques: Challenges and trends of sample preparation', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31(6), pp. 1243–1261. doi: 10.1039/c5ja00488h.

Miller, A. *et al.* (2015) 'Iodide uptake by negatively charged clay interlayers?', *Journal of Environmental Radioactivity*. Elsevier, 147, pp. 108–114. doi: 10.1016/J.JENVRAD.2015.05.024.

Montavon, G. *et al.* (2014) 'Retention of iodide by the Callovo-Oxfordian formation: An experimental study', *Applied Clay Science*. Elsevier B.V., 87, pp. 142–149. doi: 10.1016/j.clay.2013.10.023.

NEA (2002) *Radionuclide Retention in Geologic Media*, *Radioactive Waste Management*. doi: 10.1787/9789264196148-en.

Nolan, A. L. *et al.* (2004) 'Measurement of labile Cu in soil using stable isotope dilution and isotope ratio analysis by ICP-MS', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380(5–6), pp. 789–797. doi: 10.1007/s00216-004-2816-6.

Oliveira, A. A., Trevizan, L. C. and Nóbrega, J. A. (2010) 'Iodine determination by inductively coupled plasma spectrometry', *Applied Spectroscopy Reviews*, 45(6), pp. 447–473. doi: 10.1080/05704928.2010.502207.

Pruseth, K. L. et al. (2005) 'Problems in microwave digestion of high-Si and high-Al rocks', Current Science. JSTOR, 89(10), pp. 1668–1671.

Rendell, P. S., Batley, G. E. and Cameron, A. J. (1980) 'Adsorption as a Control of Metal

Concentrations in Sediment Extracts', *Environmental Science and Technology*, 14(3), pp. 314–318. doi: 10.1021/es60163a002.

Scheid, N. *et al.* (2009) 'Forensic investigation of brick stones using instrumental neutron activation analysis (INAA), laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) and X-ray fluorescence analysis (XRF)', *Applied Radiation and Isotopes*, 67(12), pp. 2128–2132. doi: 10.1016/j.apradiso.2009.05.009.

Schott, J. *et al.* (2012) 'The influence of temperature and small organic ligands on the sorption of Eu(III) on Opalinus Clay', *Radiochimica Acta*, 100(5), pp. 315–324. doi: 10.1524/ract.2012.1921.

Šelih, V. S. and Van Elteren, J. T. (2011) 'Quantitative multi-element mapping of ancient glass using a simple and robust LA-ICP-MS rastering procedure in combination with image analysis', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(2), pp. 745–755. doi: 10.1007/s00216-011-5119-8.

Singh, B. R. (2006) 'Natural attenuation of trace element availability assessed by chemical extraction', in *Natural attenuation of trace element availability in soils*. CRC Press, pp. 15–32.

Tournassat, C. *et al.* (2007) 'On the mobility and potential retention of iodine in the Callovian-Oxfordian formation', *Physics and Chemistry of the Earth*, 32(8–14), pp. 539–551. doi: 10.1016/j.pce.2005.12.004.

Tournassat, C., Blanc, P. and Gaucher, E. (2008) 'Estimation de la composition de l'eau porale du Callovo-Oxfordien à 50, 70, 80 et 90 C', *Rapport final, BRGM report/RP-56171-FR, BRGM, Orléans, France.*

Vanhoe, H. *et al.* (1993) 'Effect of solvent type on the determination of total iodine in milk powder and human serum by inductively coupled plasma mass spectrometry', *The Analyst*, 118(8), pp. 1015–1019. doi: 10.1039/AN9931801015.

Wagner, B. and Jędral, W. (2011) 'Open ablation cell for LA-ICP-MS investigations of historic objects', *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(10), pp. 2058–2063. doi: 10.1039/c1ja10137d.

Partie B: Expérimentations *in situ* sur des échantillons intacts : focus sur l'europium
I. Introduction

La première partie de ce chapitre s'est focalisée sur les éléments naturellement présents dans le COx. Les valeurs de K_d "*in situ*" et la part labile des éléments d'intérêt ont été évaluées à l'aide d'un modèle simple après avoir effectué les analyses par (AL)-ICP-MS-HR. Une autre manière d'obtenir des valeurs de K_d réalistes est de travailler avec des échantillons dopés en milieu intact.

Dans la littérature, la plupart des expériences sont réalisées en milieu dispersé souvent pour des raisons de temps ou encore pour la "facilité" de mise en œuvre des expériences. Mais une interrogation fondamentale reste en suspens, à savoir la transposition des résultats obtenus en milieu dispersé au milieu intact. Y a-t-il une différence ? Cette différence, si elle existe, peut être négligeable ou positive (augmentation de la valeur de K_d) ou négative (diminution de la valeur de K_d) (Bradbury and Baeyens, 2003; Ochs et al., 2003; Montavon, Alhajji and Grambow, 2006; Maes et al., 2008; Van Loon, Baeyens and Bradbury, 2009). Ceci pose la question de la validité des coefficients de distribution mesurés en batch pour la roche intacte dans les conditions de formation du COx.

Les études sur les éléments présentant une forte interaction avec les milieux argileux/compactés sont notamment peu fréquentes dans la littérature ; ce type d'étude demande en effet des temps d'expérimentation importants.

Dans ce travail, nous proposons de travailler sur le système Eu/COx. L'europium est considéré comme un analogue chimique de certains actinides trivalents comme Am, Cm ou Pu qui sont présents dans les déchets radioactifs. Des expériences de percolation (dans des microcellules sous pression) sont proposées pour surmonter les inconvénients liés à l'utilisation de cellules de diffusion où les temps d'expérimentation sont longs. Celles-ci sont en effet mieux adaptées aux espèces qui s'adsorbent fortement (Aertsens, De Cannière and Moors, 2003). Elles permettent d'étudier la migration des solutés dans un échantillon de COx, préalablement conditionné, sous l'effet d'un gradient de pression entre l'entrée et la sortie du système (Durce, 2011; Chen *et al.*, 2014; Montavon *et al.*, 2014).

La technique AL-ICP-MS-HR est essentielle dans ce contexte pour déterminer des profils de concentration qui seront mesurés à l'échelle micrométrique suite aux expériences de percolation. Le travail d'optimisation de la mesure sera réalisé sur des échantillons tests.

II. Conditions expérimentales

Il faut noter qu'une attention particulière, dans la mise en place du dispositif expérimental, est portée pour limiter le contact du COx avec l'oxygène et si certaines étapes, comme l'usinage, sont réalisées à l'air, le temps de contact est réduit.

II.1 Méthodologie

L'europium est un élément qui s'adsorbe très fortement sur l'argilite du COx. Des valeurs de K_d variant de 50 à 100 m³ kg⁻¹ sont reportées dans la littérature pour le COx (ANDRA, 2005; Schott *et al.*, 2012; Descostes *et al.*, 2017). Dans le cas idéal, pour remonter à une valeur de K_d « intact », l'expérience de percolation se termine lorsque la concentration en sortie de montage correspond à celle injectée. Dans ces conditions, la concentration en Eu dans l'eau de pore est connue et correspond donc à la concentration d'entrée. Connaissant la quantité en Eu adsorbée sur le COx, il est donc possible de calculer cette valeur de K_d .

Bien que la cellule ait été conçue pour limiter l'épaisseur (~ 0,5-0,8 mm) de l'échantillon pour favoriser l'obtention de temps de transport courts afin d'atteindre cet état « d'équilibre », l'expérience reste compliquée (en terme de temps) pour les éléments fortement adsorbés comme l'europium.

Afin d'avoir des résultats relativement « rapidement », il est possible d'envisager cet état d'équilibre « rapidement » sur des échantillons micrométriques ; en d'autres termes, cela demande d'analyser la surface de l'échantillon par une technique (ici AL-ICP-MS-HR) qui permet d'accéder à ces épaisseurs. C'est pourquoi l'analyse de la surface en contact avec la solution d'entrée sera systématiquement analysée pour envisager de remonter à cette valeur de K_d « intact ». Les analyses de profil de Eu dans les échantillons ont été réalisées en complément.

Des développements spécifiques ont dû être réalisés pour optimiser les analyses par AL-ICP-MS-HR.

II.2 Préparation des pastilles de COx à doper

Les carottes échantillonnées par l'ANDRA (Réf : EST45989 ; 42 mm de diamètre, 25 mm de longueur) ont été usinées dans un premier temps par le service Mécanique de SUBATECH dans le but d'obtenir des carottes plus petites de même diamètre que le diamètre interne des réacteurs

(ou cellules). Les dimensions finales sont d'environ 5 mm de diamètre et 5 cm de longueur. Ces échantillons ont été ensuite conservés sous double pochette aluminisée dans une boîte à gants jusqu'à leur utilisation.

Des réacteurs spécifiques (diamètres internes 5 mm) ont été conçus (par le service Mécanique de SUBATECH) pour cette étude. Ils sont en PEEK (Polyétheréthercétone ou *Polyetheretherketone*) afin d'éviter/limiter les phénomènes d'adsorption. Le dimensionnement de ces réacteurs a été pensé pour pouvoir accueillir des pastilles sub-millimétrique (~ 0,5-0,8 mm d'épaisseur), condition préalable à l'étude d'éléments significativement retenus par la roche afin de limiter le temps d'expérimentation. Le diamètre de la cellule (~ 5 mm) est imposé par la taille des frittés en PEEK disponibles dans le commerce.

Les carottes ont été découpées à l'aide d'une scie à fil diamanté (Escil[®] W3032 ; diamètre du fil = 0,3 mm et diamant de 60 μ m) pour obtenir des pastilles de 5 mm de diamètre et 0,5 à 0,8 mm d'épaisseur. Les dimensions des échantillons ont été mesurées avec un pied à coulisse numérique (Garrand[®]). Le dispositif de la découpe est présenté ci-dessous à la Figure III-12.



Figure III-12 : Découpe des carottes du COx avec la scie à fil

Les échantillons sont conservés ensuite dans la boîte à gants sous l'atmosphère N2/CO2 1%.

II.3 Caractérisation des pastilles

Avant de débuter les expériences, les échantillons ont été caractérisés dans un premier temps par microscopie optique et microscopie électronique à balayage par énergie dispersive de rayons X (MEB-EDX) afin de choisir les "bons candidats". Il s'agit de choisir ceux qui sont caractérisés par une distribution homogène des différentes phases de COx. Etant donné la faible taille des échantillons, il ne faut pas qu'il y ait une prédominance d'une phase par rapport aux

autres dans les échantillons. Les pastilles du COx découpées précédemment ont donc été caractérisées au BRGM. Les échantillons ont été transportés dans des pochettes aluminisées et tirées sous vide à l'aide de la "machine sous vide à cloche" (MULTIVAC[®] C200). Les analyses au MEB-EDX ont été réalisées dans des conditions "environnementales" c'est-à-dire sans métalliser les échantillons afin de les utiliser par la suite pour les expériences de percolation. Les paramètres de la machine ont été modifiés pour obtenir des images avec des contrastes bien qu'ils n'aient pas été métallisés. Les images obtenues sont présentées Figure III-13.





Figure III-13 : Caractérisation des pastilles de COx en microscopie optique (A) et MEB-EDX (B)

Les analyses ont permis d'écarter les pastilles de COx qui ont une fissure (pas visible à l'œil nu) ou celles qui ont des bords effrités (Fig. III-13 A) et de sélectionner uniquement celles qui ont une distribution homogène des différentes phases plus représentatives du COx (Fig. III-13 B).

II.4 Système de percolation

II.4.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental pour les expériences de percolation est présenté à la Figure III-14. Il a été adapté de celui décrit par Montavon et al., (2014). Afin de travailler sur des échantillons intacts en milieu mécaniquement confiné, les réacteurs ont été conçus de manière à assurer une totale étanchéité du système et pour permettre la récupération de l'échantillon une fois l'expérience terminée. Pour cela, ils doivent bénéficier d'une bonne résistance au gradient de pression imposé et ne pas présenter d'espace annulaire entre la roche et les parois du réacteur. En effet, la présence d'un espace vide, qui plus est, sur toute la longueur de l'échantillon serait un chemin préférentiel pour le transport des espèces. Les réacteurs sont composés d'une cellule en PEEK de deux frittés en PEEK et de l'échantillon du COx. Un montage avec quatre réacteurs (RG, RL, RN et RP) montés en parallèle est effectué afin de réaliser plusieurs expériences avec une seule pompe (Fig. III-14).



Échantillon COx intact



Figure III-14 : Schéma de principe et photographies des expériences de percolation sur des échantillons de COx intact en réacteurs (microcellules)

Les pastilles de COx (5 mm de diamètre et 0,5 à 0,8 mm d'épaisseur), découpées précédemment, sont placées dans les réacteurs entre deux frittés. L'étanchéité est assurée par des raccords vissés avec férules en PEEK et aussi par le gonflement de l'échantillon lors de l'hydratation. L'ensemble des capillaires (tuyaux) après la pompe est aussi en PEEK. Les photos du dispositif éclaté sont présentées à la Figure III-15.



Figure III-15 : Photographies du dispositif de microcellule. L'échantillon de COx est le disque noir au centre, entouré des deux frittés et des embouts vissés

L'eau synthétique du COx est injectée par une pompe haute pression Gilson 5SC en mode "pression constante". Lorsque la valeur de la pression affichée devient inférieure à celle de la consigne, le fluide est alors injecté avec un débit de 5 μ L min⁻¹ jusqu'à ce que la valeur de la pression égalise de nouveau celle de la consigne. Afin de maintenir le pH de la solution synthétique constant durant toute la durée de l'expérience (plus d'un an), un barbotage avec un mélange N₂/CO₂ 1% est réalisé 2 à 3 fois par semaine pendant au minimum 15 min. Les solutions sont recueillies dans des flacons en verre conditionnés sous N₂/CO₂ 1% et fermés avec un bouchon septum. Le débit de sortie est déterminé régulièrement par pesée des flacons de prélèvement.

L'europium est introduit par l'intermédiaire d'une boucle d'injection présentant un volume suffisamment important (7,85 mL) couplée à une vanne multivoie pour la chromatographie (injection en mode "pulse"). De cette manière, le risque d'adsorption de l'europium sur la tête de la pompe (en inox) est évité.

II.4.2 Hydratation des échantillons

La première étape consiste à hydrater les échantillons en travaillant à faible pression pendant plusieurs jours avant d'augmenter celle-ci progressivement jusqu'à 20 bar (hydratation dynamique) avec pour objectif d'atteindre un débit constant et satisfaisant à la sortie des réacteurs. Par conséquent, après la mise en place des différents montages, les échantillons sont donc hydratés et équilibrés avec l'eau synthétique. Cette hydratation est suivie par des prélèvements réguliers en sortie de cellule et les caractéristiques physico-chimiques de la solution percolée sont déterminées par chromatographie ionique.

L'échantillon est jugé hydraté lorsque les concentrations en ions majeurs sont constantes et identiques à celles de la solution synthétique et le débit de sortie est constant pour une perte de charge constante.

Les pastilles de COx sont hydratées individuellement, c'est-à-dire un échantillon par pompe. Plusieurs difficultés ont été rencontrées lors de cette étape. Nous avons fait face à de nombreux contretemps qui ont duré plusieurs mois (plus de trois mois). Sur certains échantillons, aucune montée en pression n'a été possible. Après ouverture du réacteur, l'observation à l'œil nu des échantillons hydratés n'a pas mis en évidence de fissures générées à la fermeture ou à la mise sous pression. Sur les échantillons pour lesquels la montée en pression (20 bar) a été possible, une diminution constante du débit a été observée. Aussi, une grande différence de débits entre certains échantillons pour une même pression a été observée. Le coefficient de perméabilité [K = $(D^*e)/(S^*\Delta H)$; avec K (m s⁻¹), D : le débit (m³ s⁻¹), ΔH : la différence des hauteurs piézométriques en amont et en aval de l'échantillon, e et S : respectivement épaisseur (m) et surface de l'échantillon (m²)] de ces échantillons a été calculé entre 10⁻¹³ et 4 10⁻¹³ m s⁻¹, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur des échantillons de COx (ANDRA, 2005).

Des tests ont été réalisés avec des échantillons plus épais (jusqu'à 1 mm d'épaisseur contre 0,45 mm pour les plus fins) mais sans succès (mêmes problèmes rencontrés). Le volume annulaire autour de l'échantillon dans la cellule peut atteindre 0,3 mm³, soit 14% de la porosité libre de l'échantillon. Ce volume à combler lors de l'hydratation n'est pas négligeable, et peut expliquer l'impossibilité de monter en pression avec certains échantillons.

Finalement, après plusieurs tentatives, quatre échantillons (sur plus d'une vingtaine) ont pu être hydratés jusqu'à 20 bar. Les caractéristiques de ces échantillons sont données dans le Tableau III-11. Les débits moyens varient entre 100 et 200 μ L jour⁻¹. Ces échantillons ont été ensuite montés en parallèle sur une seule pompe (cf. Fig. III-14).

| Échantillons | RG | RL | RN | RP |
|-----------------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| Diamètre (mm) | 4,96 ± 0,01 | 4,96 ± 0,01 | 4,96 ± 0,01 | 4,95 ± 0,01 |
| Épaisseur (mm) | $0,65 \pm 0,01$ | $0,53 \pm 0,01$ | $0,66 \pm 0,01$ | 0,63 ± 0,01 |
| Masse (mg) | $27,\!66\pm0,\!01$ | $23,\!14 \pm 0,\!01$ | $29,\!19\pm0,\!01$ | $26,\!40 \pm 0,\!01$ |
| Surface (mm ²) | $19,32 \pm 0,06$ | $19,32 \pm 0,06$ | $19,32 \pm 0,06$ | $19,24 \pm 0,05$ |
| Débit moyen (µL j ⁻¹) | 201 ± 12 | 158 ± 10 | 132 ± 7 | 101 ± 9 |

Tableau III-11 : Caractéristiques des échantillons utilisés pour la percolation

En cours d'expérience, une solution de d'eau tritiée (HTO, traceur de l'eau) a été injectée dans le montage *via* la boucle d'injection et les activités volumiques (Bq mL⁻¹) ont été mesurées dans les flacons de prélèvements. Ces données servent à définir les paramètres de coefficients de dispersion hydrodynamique du système, ainsi que les volumes « morts ».

II.4.3 Dopage des échantillons par la solution d'europium

Après cette étape d'hydratation, les échantillons ont été dopés avec une solution de EuCl₃ à 10⁻⁷ mol L⁻¹. Celle-ci a été préparée par dissolution de sel EuCl₃, 6H₂O (Alfa Aesar ; pureté 99,99%) dans l'eau synthétique de COx. Les chlorures d'europium sont choisis car ils sont très solubles dans l'eau. De plus, les ions chlorures sont déjà présents en grande quantité dans l'eau de COx. La concentration de la solution préparée a été mesurée par ICP-MS-HR solution et s'élève à $8,5 \pm 0,9 \ 10^{-8} \ mol \ L^{-1}$.

Comme susdit, la solution de Eu est injectée *via* la boucle d'injection d'un volume de 7,85 mL. Cela permet de s'affranchir du risque de sorption de l'europium sur la tête de pompe, mais sa mise en œuvre est plus longue et nécessite une surveillance particulière quant au volume percolé. Dans notre cas, le débit moyen hebdomadaire pour les quatre réacteurs est d'environ 4,1 mL, ainsi la solution dans la boucle d'injection est renouvelée chaque semaine (au plus tard 10 jours pour ne pas dépasser le 2/3 du volume de la boucle). La concentration en Eu dans la solution d'entrée est vérifiée régulièrement afin de s'assurer qu'elle est constante.

Le dopage des réacteurs par la solution de Eu à $8,5 \pm 0,9 \ 10^{-8} \ \text{mol } L^{-1}$ a démarré début août 2018 (le 08/08/18 plus précisément).

Il a été décidé d'arrêter les réacteurs successivement au bout de 6, 9, 12 et 18 mois. Les analyses post-mortem des échantillons sont réalisées par AL-ICP-MS-HR.

II.4 Micro-analyse de l'europium par AL-ICP-MS-HR

Les analyses post-mortem des échantillons ont été réalisées par (AL)-ICP-MS-HR. L'instrument utilisé est le même que celui présenté précédemment. La méthode « *Sum normalization* » décrite antérieurement a été utilisée pour la quantification. L'optimisation des paramètres (débits des gaz, sensibilité, taux d'oxyde, fractionnement...) a été effectuée de la même façon que celle décrite précédemment dans le § II.3.1 de la première partie de ce chapitre. Les paramètres détaillés sont présentés dans le Tableau III-12. Le NIST 610 a été choisi comme étalon externe et pour chaque analyse le NIST 679 est introduit pour être analysé afin de s'assurer de la justesse des mesures. Pour rappel, les pastilles dopées ont été analysées en surface (solide en contact avec la solution d'entrée) et en profondeur (épaisseur). Deux modes d'ablation ont été employés. Le mode « ligne d'ablation » (en balayage) est utilisé pour analyser la surface et le mode « simple spot » est utilisé pour l'analyse en profondeur. Concernant ces dernières, plusieurs expériences d'optimisation de la méthode ont été réalisées de façon à définir la taille des spots et l'énergie optimum du faisceau laser permettant de minimiser l'incertitude sur les mesures et le fractionnement élémentaire. Le choix final s'est porté pour une taille de spot de 55 μ m et une énergie de 50% (~ 0,5 mJ).

| LASER | NWR UP 213 | | |
|-----------------------------|---------------------------------|--|--|
| Longueur d'onde du laser | 213 nm | | |
| Énergie | 0,5 mJ (50%) | | |
| Fluence | 11 J cm ⁻² | | |
| Fréquence de tir | 10 Hz | | |
| Diamètre du faisceau | 55 µm (spots) et 65 µm (lignes) | | |
| Vitesse d'ablation | 5 μm s ⁻¹ | | |
| Mode d'ablation (longueur) | Lignes (650 µm) et spots | | |
| Gaz de transport (He) | 0,7-0,9 L min ⁻¹ | | |
| Gaz de nébulisation (Ar) | 0,8-0,95 L min ⁻¹ | | |
| Durée du pulse laser | $\sim 4 \text{ ns}$ | | |
| ICP-MS-HR | Thermo Scientific Element XR | | |
| Puissance du générateur | 1250 W | | |
| Gaz de refroidissement (Ar) | 16 L min ⁻¹ | | |
| Gaz auxiliaire (Ar) | 0,84 L min ⁻¹ | | |
| Cônes | Ni | | |
| Étalon externe | NIST 610 | | |

Tableau III-12 : Conditions opératoires d'AL-ICP-MS-HR

| Isotopes mesurés (58) | ⁷ Li, ⁹ Be, ¹¹ B, ²³ Na, ²⁵ Mg, ²⁷ Al, ²⁹ Si, ³¹ P, ³⁹ K, ⁴³ Ca, ⁴⁵ Sc, ⁴⁷ Ti, ⁵¹ V, ⁵³ Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁷ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁶⁹ Ga, ⁷⁵ As, ⁷⁷ Se, ⁸⁵ Rb, ⁸⁸ Sr, ⁸⁹ Y, ⁹⁰ Zr, ⁹³ Nb, ⁹⁵ Mo, ¹⁰⁷ Ag, ¹¹¹ Cd, ¹¹⁵ In, ¹¹⁸ Sn, ¹²¹ Sb, ¹³³ Cs, ¹³⁷ Ba, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu, ¹⁷⁸ Hf, ¹⁸¹ Ta, ¹⁸² W, ¹⁹⁷ Au, ²⁰⁸ Pb, ²⁰⁹ Bi, ²³² Th, ²³⁸ U | |
|---------------------------|--|--|
| Temps total d'acquisition | Lignes : 210 s (dont 80 s de mesure du bruit de fond) ; Spots 115 s (dont 55 s de mesure du bruit de fond) | |
| Mass window | 20-50% | |
| Nombre de runs × passes | 32×1 | |
| Mode du détecteur | Triple | |
| Résolution | 300 et 4000 | |

Concernant les analyses en profil, l'europium est quantifié aussi par calibration externe et standardisation interne. Le ²⁹Si a été sélectionné comme étalon interne et les analyses ont été réalisées à moyenne résolution (R = 4000).

III. Résultats et discussions

L'étude du transport en roche intacte nécessite de maîtriser les propriétés hydrodynamiques des échantillons du COx qui ont été préalablement caractérisées. Les courbes de débits moyens de sortie de cellule ont été mesurées en fonction du gradient de pression imposé pour chaque réacteur afin de valider la loi de Darcy. Pour chaque échantillon, la linéarité obtenue entre débit et gradient de pression, dans la gamme étudiée, valide l'applicabilité de la loi de Darcy dans nos conditions expérimentales. Les valeurs de perméabilité obtenues varient entre 1,6 10^{-12} et 4,2 10^{-13} m s⁻¹ (cf. annexe 9). Celles-ci sont en bon accord avec les données de la littérature en roche intacte (ANDRA, 2005) sauf celle de l'échantillon RG (perméabilité = 1,6 10^{-12} m s⁻¹) qui est dans la limite supérieure des valeurs classiquement admises comme caractéristiques de la formation du COx.

III.1 Suivi des eaux de sortie

Le suivi effectué régulièrement en sortie du montage a permis de détecter la présence de l'europium dans les flacons de sortie à différente concentration en fonction du réacteur (cf. annexe 10 pour les concentrations en Eu dans les flacons de sortie).

Les valeurs de K_d en Eu dans le COx publiées dans la littérature (ANDRA, 2005; Schott *et al.*, 2012; Descostes *et al.*, 2017) sont importantes et laissent présager que celui-ci devrait exclusivement s'adsorber sur le COx et ne pas se retrouver à la sortie des réacteurs. Donc, l'europium détecté à la sortie de certains réacteurs peut résulter de l'existence d'un chemin préférentiel probablement sur les bords des échantillons ; il y aurait donc l'existence d'un espace entre les parois de la cellule et l'échantillon qui n'était pas comblé par le gonflement de ce dernier lors de l'hydratation. À ce jour aucune autre explication n'a été trouvée pour éclaircir nos observations. Cependant, si cette explication est plausible, ces chemins doivent être très limités puisque le débit reste constant avec des perméabilités cohérentes.

Il faut noter que la concentration en Eu mesurée à la sortie varie énormément en fonction des réacteurs et selon la période (c'est-à-dire sur le temps ; cf. annexe 10). Pour les réacteurs RN et RP les quantités mesurées sont négligeables par rapport à la concentration d'entrée (à peine 1% de la concentration initiale). De plus, souvent l'europium n'est pas détecté à la sortie de ces réacteurs. Concernant le réacteur RL, bien que l'europium est fréquemment détecté dans les flacons de sortie mais la concentration mesurée est très faible environ 3 10⁻⁹ mol L⁻¹. Seul le réacteur RG semble être problématique, en effet l'europium est détecté constamment à la sortie avec une concentration plutôt stable d'environ 8 10⁻⁹ mol L⁻¹.

Cependant, il faut noter que la majorité de l'europium injecté est immobilisée au sein de l'échantillon. Dans la mesure où l'analyse en Eu est réalisée directement sur l'échantillon, ces fuites n'impacteront pas l'interprétation de nos données de rétention.

Parallèlement au suivi effectué pour l'europium, des mesures de pH et d'alcalinité ont été aussi réalisées à la sortie des réacteurs. Des grands flacons ont été mis à la sortie des réacteurs pour collecter suffisamment de volume afin d'effectuer les mesures susdénommées. Les mesures du pH sont réalisées dans des conditions anoxies sous un flux du N₂/CO₂ 1%. Les pH déterminés varient entre 7,18 et 7,75 pour les différents réacteurs et l'alcalinité obtenue varie entre 2,3 et 2,5 meq L⁻¹. Ces données sont globalement cohérentes avec la composition de l'eau injectée, même si des valeurs de pH un peu supérieures sont mesurées pour quelques échantillons.

III.2 Quantification de l'europium à la surface des échantillons dopés

Après un peu plus de 5 mois de percolation, un premier réacteur (RL) est arrêté pour être analysé. Le volume de percolation (volume de la solution de Eu passé à travers l'échantillon durant toute la période du dopage) est estimé à 25 mL. L'échantillon est récupéré avec beaucoup de précautions en prenant soin d'identifier la face d'entrée. Les frittés sont enlevés à l'aide d'une pince puis la pastille est découpée en deux avec un scalpel stérilisé. Une partie a servi pour les analyses en AL-ICP-MS-HR et l'autre partie est conservée pour des expériences de désorption. Des essais ont été effectués au préalable sur des échantillons tests afin d'optimiser le processus de récupération de l'échantillon après l'arrêt du réacteur (Fig. III-16).



Figure III-16 : Photographie du démontage d'un réacteur test

L'échantillon est ensuite stocké dans une boîte à gants sous N_2/CO_2 1% pendant 24 H afin de le sécher avant les analyses. Mais auparavant, une cinétique de séchage dans la boite à gants sous N_2/CO_2 1% a été effectuée sur des échantillons tests et celle-ci a démontré qu'au bout de 24 H la masse de pastille ne varie presque plus. Une fois séché, l'échantillon est posé sur une lame mince en vue de la réalisation des analyses.

La même démarche a été appliquée aussi pour les autres réacteurs RG et RN qui ont été arrêtés respectivement au bout de 9 et 12 mois. Les volumes de percolation sont d'environ 50 et 49 mL respectivement pour RG et RN.

Les analyses élémentaires ont été donc réalisées sur la face d'entrée des échantillons (Fig. III-17).



Figure III-17 : Face d'entrée des échantillons analysés

La quantification a été effectuée à l'aide de la méthode « *Sum normalization* » et les résultats obtenus sont donnés à la Figure III-18. Il faut noter l'échantillon RP sera arrêté après la fin de cette thèse.







Figure III-18 : Concentration en Eu à la surface (face d'entrée) des échantillons dopés (RL, RG et RN respectivement)

Malgré les différents temps de dopage entre ces réacteurs, la concentration moyenne de l'europium à la surface d'entrée reste du même ordre de grandeur (en tenant compte des incertitudes associées qui sont importantes). La concentration moyenne en Eu à la surface est de 40 ± 12 (2σ) µg g⁻¹, 43 ± 30 (2σ) µg g⁻¹ et 117 ± 65 µg g⁻¹ (2σ) respectivement pour les échantillons RL, RG et RN. Les incertitudes associées aux concentrations obtenues pour les échantillons RG et RN sont plus élevées que celle de RL (70% et 56% pour RG et RN contre 30% pour RL). L'europium semble être distribué de façon plus homogène sur la face d'entrée de l'échantillon RL que celle du RG ou RN (Fig. III-17).

L'origine de cette hétérogénéité reste encore inexpliquée. Est-ce lié à la distribution des phases ? Pour valider ou infirmer cette hypothèse, il faudrait effectuer une cartographie résolutive sensible pour justement étudier la distribution de l'europium à la surface (face d'entrée). Ces analyses sont prévues mais ne pourront pas être présentés dans le manuscrit pour des questions de temps.

On peut noter que l'hétérogénéité la plus importante est observée pour le réacteur pour lequel la fuite en Eu observée est la plus importante. Le lien entre ces deux observations reste un fait et une explication plus rationnelle reste compliquée à donner.

Les valeurs de K_d déterminées à partir des concentrations mesurées à la surface (en supposant que la concentration dans l'eau de pore en surface corresponde à la concentration injectée) des échantillons et celle de la solution d'entrée sont respectivement de : 3061 ± 1007 mL g⁻¹, 3344 ± 2351 mL g⁻¹ et 9056 ± 5120 mL g⁻¹ pour RL, RG et RN. Ces valeurs ont été donc comparées avec celles déterminées par des études en milieu dispersé (Fig. III-19).





Pour une concentration à l'équilibre de 8 10^{-8} mol L⁻¹ (point en jaune), un K_d de 11925 ± 935 mL g⁻¹ est déterminé. Cette valeur de K_d est plus élevée que celles obtenues pour les réacteurs RL et RG. Pour ces échantillons, cela peut signifier que l'équilibre à la surface n'est pas atteint (c'est-à-dire la concentration de la solution d'entrée ne correspond pas à la concentration

mesurée dans l'eau porale). Néanmoins, ce K_d est en accord avec celui déterminé pour l'échantillon RN même si l'incertitude associée est plus importante.

Compte tenu des différences de K_d observées pour les réacteurs la question sur la concentration réelle de la solution qui entre en contact avec les échantillons s'est posée. Ce questionnement est notamment issu des premières simulations réalisées sur les résultats obtenus avec le réacteur RL (données non présentées dans le manuscrit). En effet, le profil ne pouvait être expliqué que si la concentration d'entrée était fortement diminuée. Pour rappel, seule la concentration de la solution de Eu injectée dans le montage est connue et vérifiée fréquemment. Il a été décidé donc de recueillir les quelques gouttes de solution juste à la sortie du capillaire qui rentre dans le réacteur lors de l'arrêt de ce dernier.

Pour les réacteurs RG et RN, après l'arrêt, la solution à la sortie du capillaire a été échantillonnée. Celles-ci furent analysées par ICP-MS-HR et les concentrations obtenues étaient de $2,70 \pm 0,09 \ 10^{-8} \ mol \ L^{-1}$ et $2,39 \pm 0,07 \ 10^{-8} \ mol \ L^{-1}$ pour RG et RN respectivement, soit une différence d'environ un facteur trois par rapport à la concentration de la solution de Eu injectée ($8,5 \pm 0,9 \ 10^{-8} \ mol \ L^{-1}$). Cette diminution de concentration n'est pas évidente à expliquer. En effet le montage a été conçu pour réaliser plusieurs expériences avec une seule pompe. Le mode d'injection "pulse" (c'est-à-dire injection d'un volume défini *via* une boucle d'injection) a été choisi à la base pour éviter l'adsorption de l'europium à la tête de la pompe. Mais il se peut que la solution de Eu injectée dans la boucle se dilue lors de la percolation avec l'eau du COx injectée en continu depuis la bouteille pour pousser cette dernière. Cependant, on ne peut pas négliger une adsorption de Eu sur le PEEK.

Ainsi, en tenant compte de ces nouvelles concentrations en Eu, des valeurs de K_d de 10564 ± 7352 mL g⁻¹ et 32194 ± 17924 mL g⁻¹ sont obtenues pour RG et RN respectivement. Ces valeurs de K_d sont plus importantes que celles précédentes. En considérant ces nouvelles concentrations comme celles à l'équilibre, les deux points ont été placés sur la courbe de l'isotherme de sorption de Eu (cf. Fig. III-19 ; les points en rouge). En tenant compte de l'incertitude, ces dernières sont en accord avec la valeur de K_d « batch » pour une concentration en Eu à l'équilibre d'environ 2,5 10⁻⁸ mol L⁻¹. En résumé, le K_d de sorption obtenu en milieu dispersé est cohérent avec ceux obtenus sur des échantillons intacts. Pour l'échantillon RL, la concentration en Eu n'ayant pas été mesurée en entrée du réacteur, aucune valeur de K_d ne peut être déterminée.

Il s'agit de deux des rares valeurs de K_d disponibles dans la littérature pour les éléments fortement sorbés sur des phases minérales en milieu intact. Notons le travail de Glaus et al., (2019) réalisé avec l'illite compacté (pour Eu et Cs). Des valeurs de K_d déduites d'expériences de diffusion en fonction du pH sont apparues également cohérentes avec celles mesurées en milieu dispersé. Ce résultat n'est par contre pas cohérent avec le travail de Wang et al., (2003). Ils ont comparé les valeurs de K_d pour Eu provenant d'expériences de batch et celles obtenues sur un échantillon de bentonite compacté. Les valeurs de K_d pour ce dernier sont bien inférieures à celles de la bentonite en poudre provenant d'expériences de batch. Cette différence pourrait être liée à une différence d'accessibilité des sites de sorption entre les milieux dispersés et intacts ou à la modification du champ électrostatique entourant les particules d'argile et l'impact en retour sur les propriétés de rétention.

Néanmoins, dans le cas du COx, ce résultat est en accord avec de précédents résultats obtenus pour le Cs(I) (Chen et al., 2014), Ni(II) (Montavon et al., 2019 *en préparation*) et U(VI) (Montavon et al., 2020 *en préparation*).

III.3 Profil de concentration en europium en fonction de l'épaisseur

L'analyse du profil de concentration en Eu en fonction de l'épaisseur de l'échantillon par AL-ICP-MS-HR a été effectuée immédiatement après celles réalisées sur la face d'entrée. Les résultats sont présentés aux Figures III-20.









Comme il peut être observé sur ces "profils de percolation", il existe une hétérogénéité en terme de concentration en Eu surtout dans les 100 premiers microns (c'est-à-dire les premiers spots ; diamètre du faisceau laser = $55 \mu m$). Cela dépend en effet de la distance entre le premier point (spot) et le bord de l'échantillon (la surface), car tous les premiers points ne sont pas alignés, c'est-à-dire n'ont pas la même ordonnée (Fig. III-21). Ceci peut s'expliquer par une "l'altération" partielle de la bordure de l'échantillon lors de la découpe. Comme l'europium s'adsorbe très fortement sur le COx, si on veut comparer les profils entre eux il faut que les spots soient alignés sur le même axe des ordonnées et que la distance entre ces premiers points

et le bord de l'épaisseur (la surface) soit la même. Cependant, après 100 μ m d'épaisseur, les concentrations de Eu sont en bon accord pour tous les profils.



Figure III-21 : Photographies des analyses de profils de concentration en Eu en fonction de l'épaisseur de l'échantillon

L'europium est donc principalement immobilisé dans les premiers micromètres (< 50 μ m) de l'échantillon, mais toutefois il a migré jusqu'à approximativement 200 μ m. En effet, c'est à partir de 200 μ m d'épaisseur qu'on retrouve une teneur en Eu en accord avec celle initialement présente dans le COx soit environ 0,9 μ g g⁻¹. Il faut noter que des analyses ont été également effectuées en moyenne résolution pour s'assurer de la justesse des concentrations en Eu obtenues.

Le K_d de Eu étant important, celui-ci s'adsorbe très fortement sur le COx d'où une migration très faible à travers l'échantillon. En connaissant le K_d et le débit de percolation, une modélisation pourrait être réalisée à l'aide du logiciel PHREEQC pour prédire le comportement de transport de l'europium dans la formation du COx. Toutefois, ce travail se situe en dehors des objectifs de cette thèse et ne sera pas présenté dans ce manuscrit.

IV. Conclusion

Une méthode basée sur l'utilisation des microcellules est proposée afin de déterminer les paramètres de rétention de l'europium pour des échantillons intacts. Le temps pour atteindre l'équilibre de sorption avec la solution d'entrée (du moins dans les premiers micromètres), peut être diminué en accélérant ce transfert par connexion du réacteur à une pompe haute pression. Après l'arrêt d'un réacteur, la technique d'AL-ICP-MS-HR est utilisée pour évaluer les concentrations en Eu pour déterminer les valeurs K_d et les "profils de percolation". Pour cela, les méthodes analytiques mises en place précédemment ont été appliquées.

Les valeurs de K_d obtenues à partir de l'expérience de percolation pour le milieu intact sont du même ordre de grandeur que celles déterminées à partir des expérimentations en milieu dispersé. Néanmoins, les incertitudes associées à ces valeurs de K_d sont importantes. Cela est lié à la distribution assez hétérogène de l'europium rencontrée à la surface. Des expériences complémentaires de cartographie seront réalisées pour compléter ce travail. Le bon accord dispersé/intact est cohérent avec des résultats préalables obtenues avec Ni(II), Cs(I) et U(VI) pour le COx. Il complète donc le « tableau » en proposant une valeur de K_d « intact » pour un élément trivalent pour lesquels très peu de données sont disponibles dans la littérature.

La dilution probable de la concentration de la solution de Eu injectée peut soulever la question de l'intérêt d'un montage en parallèle. Il pourrait être préférable d'utiliser un seul réacteur par pompe afin de mieux maitriser la concentration de la solution de dopage.

Concernant la migration de l'europium au sein du COx, les "profils de percolation" déterminés par les analyses AL-ICP-MS-HR après plus de 12 mois de dopage, montrent bien que celui-ci est principalement immobilisé dans les premières cinquantaines de micromètre, ce qui témoigne également de la forte interaction avec le COx. Au-delà de 200 μ m, la concentration de Eu revient à son niveau initialement présent dans le COx.

Des calculs de modélisation, de la même manière que pour le précédent travail présenté, seront réalisés afin de tester les approches prédictives de type « bottom-up ».

Références bibliographiques :

Aertsens, M., De Cannière, P. and Moors, H. (2003) 'Modelling of silica diffusion experiments with 32 Si in Boom Clay', in *Journal of Contaminant Hydrology*. Elsevier, pp. 117–129. doi: 10.1016/S0169-7722(02)00140-7.

Altmann, S. *et al.* (2012) 'Diffusion-driven transport in clayrock formations', *Applied Geochemistry*. Pergamon, 27(2), pp. 463–478. doi: 10.1016/j.apgeochem.2011.09.015.

ANDRA (2005) Évolution Phénoménologique Du Stockage Géologique. https://www.andra.fr/download/site-principal/document/editions/269.pdf.

Appelo, C. A. J., Van Loon, L. R. and Wersin, P. (2010) 'Multicomponent diffusion of a suite of tracers (HTO, Cl, Br, I, Na, Sr, Cs) in a single sample of Opalinus Clay', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(4), pp. 1201–1219. doi: 10.1016/j.gca.2009.11.013.

Bradbury, M. and Baeyens, B. (2003) A Comparison of Apparent Diffusion Coefficients Measured in Compacted Kunigel V1 Bentonite with those Calculated from Batch Sorption Measurements and D e (HTO) Data: A Case Study for Cs (I), Ni (II), Sm (III), Am (III), Zr (IV) and Np (V). Paul Scherrer Institut.

Chen, Z. *et al.* (2014) 'Key factors to understand in-situ behavior of Cs in Callovo-Oxfordian clay-rock (France)', *Chemical Geology*. Elsevier B.V., 387(1), pp. 47–58. doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.08.008.

Descostes, M. *et al.* (2017) 'Adsorption and retarded diffusion of EuIII-EDTA- through hard clay rock', *Journal of Hydrology*, 544, pp. 125–132. doi: 10.1016/j.jhydrol.2016.11.014.

Durce, D. (2011) Interactions et transfert de macromolécules organiques et de colloïdes dans l'argilite nanoporeuse du Callovo-Oxfordien. Université de Nantes.

Glaus, M. A., Frick, S. and Van Loon, L. R. (2019) 'A coherent approach for cationsurface diffusion in clay minerals and cation sorption models: Diffusion of Cs+ and Eu3+ in compacted illite as case examples', *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Maes, N. *et al.* (2008) 'Retention of Cs in Boom Clay: Comparison of data from batch sorption tests and diffusion experiments on intact clay cores', *Physics and Chemistry of the Earth.* Pergamon, 33(SUPPL. 1), pp. S149–S155. doi: 10.1016/j.pce.2008.10.002.

Montavon, G. *et al.* (2014) 'Retention of iodide by the Callovo-Oxfordian formation: An experimental study', *Applied Clay Science*. Elsevier B.V., 87, pp. 142–149. doi: 10.1016/j.clay.2013.10.023.

Montavon, G., Alhajji, E. and Grambow, B. (2006) 'Study of the interaction of Ni2+ and Cs+ on MX-80 bentonite; effect of compaction using the "capillary method", *Environmental Science and Technology*, 40(15), pp. 4672–4679. doi: 10.1021/es052483i.

Ochs, M. *et al.* (2003) 'Sensitivity analysis of radionuclide migration in compacted bentonite: A mechanistic model approach', in *Journal of Contaminant Hydrology*. Elsevier, pp. 313–328.

doi: 10.1016/S0169-7722(02)00126-2.

Schott, J. *et al.* (2012) 'The influence of temperature and small organic ligands on the sorption of Eu(III) on Opalinus Clay', *Radiochimica Acta*, 100(5), pp. 315–324. doi: 10.1524/ract.2012.1921.

Van Loon, L. R., Baeyens, B. and Bradbury, M. H. (2009) 'The sorption behaviour of caesium on Opalinus Clay: A comparison between intact and crushed material', *Applied Geochemistry*. Pergamon, 24(5), pp. 999–1004. doi: 10.1016/j.apgeochem.2009.03.003.

Wang, X. K., Montavon, G. and Grambow, B. (2003) 'A new experimental design to investigate the concentration dependent diffusion of Eu(III) in compacted bentonite', *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 257(2), pp. 293–297. doi: 10.1023/A:1024771410467.

Conclusion générale & perspectives

L'objet de ce travail de thèse était d'utiliser l'(AL)-ICP-MS-HR comme technique de quantification d'éléments d'intérêt dans des échantillons de matrices organique et minérale. Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont montré les apports de cette technique pour l'analyse de ces éléments. En effet, celle-ci présente une très bonne sensibilité pour de nombreux éléments et son panel de résolution en masse permet de s'affranchir de la plupart des interférences rencontrées. De plus, le laser utilisé permet les analyses directes sur le solide tout en limitant au maximum les effets dus au fractionnement élémentaire. Cependant, une mise au point optimale des paramètres adaptés à chaque analyse est nécessaire pour obtenir des données justes et précises.

Les apports de la technique (AL)-ICP-MS-HR ont été évalués à travers deux études :

Dans la première étude, nous avons évalué si les anneaux de croissance de chênes sont des biomarqueurs des perturbations associées à l'exploitation des gisements d'uranium sur l'arc hercynien (Massif Central). L'analyse de la concentration en uranium des cernes par ICP-MS-HR a été effectuée dans les deux modes de fonctionnement de l'instrument (laser et solution). Les concentrations d'uranium mesurées entre ces deux modes sont souvent significativement différentes mais elles sont dans le même ordre de grandeur. En effet, les cartographies quantitatives 2D réalisées par ICP-MS-HR laser ont mis en évidence une distribution très hétérogène de l'uranium dans les cernes des arbres échantillonnés, conduisant à une concentration moyenne avec une erreur associée significative (1σ) de l'ordre de 37 à 100%. Bien que la technique AL-ICP-MS est souvent utilisée dans la littérature pour quantifier différents éléments dans les cernes d'arbre (certainement par souci d'un gain de temps), notre étude a montré qu'avant de réaliser ces analyses pour les éléments traces, il faut d'abord s'assurer que l'échantillon soit suffisamment homogène pour produire des résultats représentatifs. Ainsi dans notre cas, l'analyse en ICP-MS-HR solution est donc préférable pour la quantification absolue de l'uranium dans les cernes de chênes afin d'établir l'enregistrement temporel de l'uranium. Il faut noter que si les concentrations obtenues sont précise (incertitude < 10%), ces valeurs doivent être mis en regard de l'hétérogénéité à l'échelle de l'arbre (~ 40%) et de la zone de prélèvement (~ 50%).

L'évaluation des profils obtenus a montré une très faible influence de l'exploitation minière sur les arbres localisés en amont hydraulique. Par rapport au fond géochimique estimé à 2 μ g kg⁻¹,

les résultats ont montré une augmentation de la concentration d'uranium pour les arbres situés en aval (Individus 2a et 3a). Cette augmentation apparaît lors de l'exploitation de la mine mais également après l'exploitation. Il serait important en perspective d'essayer de comprendre l'origine de l'uranium observé dans les cernes bien après l'arrêt des activités minières : s'agitil d'une remobilisation de l'uranium de la zone humide contaminée ou de l'uranium relâchée de la zone ICPE ? Il serait intéressant d'évaluer la concentration de l'uranium sur plus d'un siècle (avec une résolution annuelle ou bien tous les 3-5 ans) sur plusieurs arbres en amont et aval. Bien que cela entraîne un nombre conséquent d'analyses, l'approche reste une façon robuste (statistiquement) de tirer des enseignements fiables sur l'impact de l'exploitation minière dans cette région. Il serait aussi intéressant d'échantillonner des carottes du sol dans les environs proches (1 à 2 m) de chacun des chênes étudiés pour déterminer la fraction « biodisponible » de l'uranium dans le sol et liée celle-ci avec les concentrations dans les cernes. La caractérisation du réseau hydraulique serait dans ce contexte primordiale pour contribuer à évaluer les mécanismes de transfert de l'uranium du sol vers les arbres.

Dans la seconde étude, l'utilisation de l'ICP-MS-HR dans les deux modes de fonctionnement a été primordiale pour évaluer les propriétés de rétention des argilites du COx vis-à-vis de différents éléments au travers de la détermination des valeurs de K_d . Cette étude divisée en deux parties, s'est d'abord intéressée aux éléments naturellement présents. Un modèle simple pour déterminer les K_d "in situ" et la quantité "labile" des éléments d'intérêt dans le COx a été proposé. La méthode « Sum normalization » mise en place, a permis dans un premier temps d'apprécier la concentration moyenne des éléments dans le COx. La concentration de certains éléments a été mesurée dans différentes phases du COx (fraction argileuse, calcite et pyrite) moyennant une caractérisation des échantillons au préalable. Les analyses ont mis en évidence les phases « réservoirs » (ou phase porteuses) des éléments analysés dans le COx. Pour les éléments étudiés (V, Fe, Co, Se, Eu, Th et U), la phase argileuse apparaît comme le principal « réservoir » (soit une contribution à hauteur de 50% de la concentration totale dans le COx) sauf pour Co et Se où la pyrite semble être le « réservoir ». La quantification des éléments d'intérêt en ICP-MS-HR solution après les expériences de désorption a nécessité la mise en place des méthodes spécifiques dans le but de supprimer les différents types d'interférences. Les résultats de K_d obtenus pour la plupart des éléments évalués sont en bon accord avec les valeurs de la littérature obtenues à partir d'un dopage. Mais, il faut noter qu'une partie des résultats n'a pu être interprété. Il est important dans les perspectives d'effectuer des expériences d'isotherme de sorption en batch pour certains éléments (V, Mn, Se, Ba, Th) pour mesurer des valeurs de K_d afin de comparer avec celles obtenues par les expériences de désorption en fonction du rapport S/L. Il serait peut-être judicieux de réaliser une expérience d'échange isotopique pour évaluer la fraction « labile » des éléments et la comparer à celle déterminée par la nouvelle méthode proposée.

Dans la deuxième partie de cette étude, une méthode basée sur l'utilisation des microcellules (expériences de percolation) est proposée pour la détermination des paramètres de rétention de l'europium pour des échantillons intacts. À la fin des expériences la technique AL-ICP-MS-HR est utilisée pour évaluer les concentrations en Eu afin de déterminer les K_d (à la surface) et de caractériser son transport dans les échantillons. Les valeurs de Kd obtenues pour ces échantillons intacts sont du même ordre de grandeur que celles déterminées à partir des expériences en batch (isotherme de sorption). Ce travail complète celui déjà réalisé pour Cs, Ni et U(VI) où des résultats similaires ont été obtenus. Néanmoins, les incertitudes associées à ces valeurs de K_d sont importantes. Concernant le transport de l'europium au sein du COx, "les profils de percolation" déterminés par les analyses AL-ICP-MS-HR après plus de 12 mois de dopage, montrent que celui-ci est principalement immobilisé dans les premières cinquantaines de micromètre, ce qui confirme la forte interaction avec le COx. Des modélisations sont en cours suivant l'approche « bottom-up » pour permettre une interprétation plus poussée des données. Il est également prévu de déterminer la distribution de l'europium au sein de l'échantillon dopé afin de vérifier si la phase argileuse contrôle la rétention. Ce résultat permettra également de pouvoir rationaliser les hétérogénéités observées qui conduisent à des incertitudes importantes sur les valeurs de K_d . On pourrait envisager également d'effectuer la percolation avec un seul réacteur par pompe, pour éviter la variation de la concentration observée dans la solution de dopage.

En résumé, la technique (AL)-ICP-MS-HR est apparue fondamentale pour mener à bien les travaux identifiés dans la thèse. Au-delà des développements réalisés, c'est une technique qui a ouvert de nouveaux horizons. Différentes étapes ont été franchies depuis sa mise sur marché et elle a également bénéficié de nombreuses avancées technologiques qui ont permis de surmonter ses principales limitations (interférences, fractionnement élémentaire...). Il est probable que cet essor continue dans les années à venir.

Annexes

| Annexe n°1 : Généralités sur l'uranium |
|---|
| Annexe n°2 : Caractérisation des cernes par loupe binoculaire avant ablation laser217 |
| Annexe n°3 : Cartographies quantitatives 2D de l'uranium à la surface des cernes219 |
| Annexe n°4 : Comparaison de la teneur en uranium par AL-ICP-MS HR entre les deux |
| méthodes de quantification (pastilles de cellulose dopées vs NIST 1570a)222 |
| Annexe n°5 : Étude de la cinétique de désorption224 |
| Annexe n°6 : Concentrations des éléments dans le NIST 612 et le verre nucléaire CSD- |
| B226 |
| Annexe n°7 : Protocole de minéralisation de l'argilite du COx |
| Annexe n°8 : Concentrations des éléments dans les eaux de batch après expérience de |
| désorption |
| Annexe n°9 : Validation de la loi de Darcy |
| Annexe n°10 : Concentrations en Eu dans les eaux à la sortie des réacteurs |

Annexe 1 : Généralités sur l'uranium

I.1 Un peu d'histoire...

Uranium de symbole U, fut mis en évidence en 1789 par le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth à partir de l'analyse d'un morceau de roche (la pechblende) qui provient du gisement de Jaochimsthal en Bohême. Il le baptisa uranium en hommage à la planète Uranus qui a été découverte quelques années plus tôt par l'astronome anglais William Herschel. Mais le composé découvert était en réalité un oxyde d'uranium et non le corps pur. Ce n'est qu'en 1841 que le chimiste français Eugène-Melchior Péligiot a pu isoler le métal pour la première fois en réduisant le tétrachlorure d'uranium par le potassium.

En 1896, le physicien français Henri Becquerel découvrit les propriétés radioactives de l'uranium par « accident ». Alors qu'il étudiait les sels d'uranium pour la fluorescence, il remarqua qu'au contact du minerai, les plaques photographiques sont imprimées sans avoir été soumises à la lumière. Deux ans plus tard en 1898 sa doctorante, Marie-Curie réussit à décrire correctement le nouveau phénomène qu'est la radioactivité. Elle la nomma ainsi en référence à un autre élément, le radium qu'elle venait de découvrir en travaillant avec son mari Pierre Curie.

Après ces premiers travaux de Pierre et Marie Curie sur la radioactivité, l'uranium devint un des éléments le plus important. Mais à cette époque, il était exploité pour extraire du radium car on lui conférait des propriétés « miraculeuses ». Cependant de nombreux scientifiques continuèrent à étudier l'uranium en essayant de percer ses secrets. Et en 1939, les physiciens allemands Otto Hanh et Fritz Strassmann décrivirent la fission nucléaire de l'uranium dont chacun connait ses applications....

L'uranium devient alors un élément de controverse, considéré par certains comme une alternative aux énergies fossiles carbonées et par d'autres comme une énergie dangereuse et destructrice.

I.2 Propriétés physico-chimiques et radioactives

I.2.1 Propriétés physico-chimiques

L'uranium, élément chimique de numéro atomique (Z) 92 et de masse molaire 238,03 g mol⁻¹, est l'élément naturel le plus lourd dans le tableau périodique de Mendeleïev. Il fait partie de la famille des actinides qui comprend quinze (15) membres, de l'actinium (Z = 89) à lawrencium (Z = 103). C'est un métal faiblement radioactif, dense ($\rho = 19$ g cm⁻³), malléable, ductile, de couleur gris-blanc avec une température de fusion de 1133 °C. C'est un élément qui possède au total plus de 20 isotopes naturels et artificiels qui sont tous radioactifs. Étant très électropositif (électronégativité de Pauling : 1,7), l'uranium est très réactif et par conséquent il n'est jamais à l'état pur dans l'environnement. Il est associé avec d'autres éléments comme le carbone, l'oxygène, le soufre, le phosphate et se combine principalement avec l'oxygène pour former des oxydes d'uraneux (UO₂). À la température ambiante, l'humidité est la principale cause d'oxydation. Sous forme de fines particules, l'uranium est pyrophorique et peut donc s'enflammer spontanément à température ambiante (Zavodska et al., 2008).

À l'état fondamentale l'atome de l'uranium a la configuration électronique suivante : [Rn] $5f^3$ $6d^1 7s^2$, ce qui met en évidence six électrons capables de participer à des liaisons chimiques. Il peut donc se trouver sous quatre valences distinctes : U(+III), U(+IV), U(+V) et U(+VI) sans oublier le degré zéro de l'uranium métal, mais néanmoins seul les états d'oxydation +IV et +VI sont suffisamment stables pour avoir une importance pratique (ATSDR, 2013). En général dans les milieux réducteurs, l'uranium se trouve à l'état d'oxydation +IV tandis que dans les milieux oxydants, il se trouve à l'état d'oxydation +VI plus particulièrement sous la forme du cation uranyle (UO₂⁺²) qui est sa forme la plus stable et mobile (Garnier-Laplace et al., 2001; Langmuir, 1978; Mitchell et al., 2013).

I.2.2 Propriétés radioactives

À l'état naturel, l'uranium est constitué principalement des trois isotopes principaux qui sont l'uranium-234, l'uranium-235 et l'uranium-238. Ces sont des émetteurs principalement alpha (α) de longue période de vie (temps nécessaire pour que la moitié des noyaux radioactifs d'une source soient désintégrés). Le Tableau A1-1 représente les différentes caractéristiques de ces principaux isotopes de l'uranium.

| Isotopes | ²³⁴ U | 235U | ²³⁸ U |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| Abondance naturelles (%) | 0,006 | 0,719 | 99,275 |
| Masse atomique (g.mol ⁻¹) | 234,04 | 235,04 | 238,03 |
| Période radioactive (années) | 2,44.10 ⁵ | 7,00.10 ⁸ | 4,50.10 ⁹ |
| Activité massique (Bq g ⁻¹) | 2,30.10 ⁸ | 8,00.10 ⁴ | 1,24.104 |
| Type de rayonnement | α | α, β, γ | α |

Tableau n°A1-1 : Propriétés des principaux isotopes de l'uranium

L'abondance de ces isotopes dans l'environnement est déterminée par leur période radioactive, plus celle-ci est longue, plus l'isotope sera abondant. Et comme tous les isotopes de l'uranium sont instables, ils cherchent tous à se désintégrer afin d'atteindre un élément stable. La filiation de l'uranium-238 comprend 14 radionucléides (seules les désintégrations principales sont considérées), et sa désintégration est suivie d'une succession d'émission des particules alpha (α), béta (β) et des rayons gamma (γ), et se termine par un radionucléide stable le plomb-206 (figure A1-1).



Figure A1-1 : Chaîne de désintégration de l'uranium-238 (les émetteurs gamma ne sont pas montrés)

L'uranium-238 est l'isotope parent et l'uranium-234 est son produit de désintégration qui représente une petite partie de la masse totale en uranium mais il est beaucoup plus radioactif que les autres (Garnier-Laplace et al., 2001). Tous les isotopes de l'uranium ont les mêmes propriétés chimiques (car même nombre de proton) mais des propriétés radiologiques différentes (Bleise et al., 2003). En effet ces dernières dépendent de la demi-vie des isotopes car plus celle-ci est courte plus activité radiologique est importante. Ce qui explique, malgré la faible quantité de l'uranium-234 (0,006%) celui-ci participe à la hauteur d'environ 48% de la radioactivité de l'uranium naturel.

I.3 Applications de l'uranium

Historiquement, l'uranium est utilisé principalement comme pigment dans la verrerie, la céramique et la faïence sous forme diuranate de sodium ou d'ammonium. Les premières applications remontent à l'époque romaine. Il a été utilisé à cette époque pour colorer des verres, des céramiques en jaunes, verts ou oranges et donc son utilisation à perdurer dans le temps. Il a été beaucoup utilisé dans l'industrie du verre, ce qui explique que la production des verres contenant de l'uranium a continué jusqu'à la moitié du 20^{ème} siècle. Mais après la découverte de sa radioactivité et de ses propriétés physico-chimiques, l'uranium est utilisé dans d'autres domaines tant militaires que civils.

L'uranium-235 est le seul isotope fissile naturel, sa fission complète donne lieu à une énergie d'environ 200 MeV (Grenthe et al., 2005). De ce fait, l'isotopie de l'uranium est modifiée artificiellement par des techniques d'enrichissement ou d'appauvrissement en fonction de l'utilisation. Il présente donc un intérêt énergétique et militaire. L'uranium enrichi (teneur en isotope fissile ²³⁵U plus élevée que celle de l'uranium naturel) est utilisé comme combustible dans les centrales nucléaires pour la production d'électricité et dans le domaine militaire (arme nucléaire). Le sous-produit généré lors l'enrichissement de l'uranium est appelé uranium appauvri car il contient très peu de l'uranium-235 (en moyenne 0,3%). Celui-ci possède les mêmes propriétés chimiques que l'uranium naturel mais il est 60% moins radioactif que ce dernier (Souidi et al., 2009). En raison de sa forte densité et son prix bon marché, l'uranium appauvri est très employé dans les applications militaires telles que la production des munitions anti-char, des plaques de blindage, dans les applications civiles telles que contrepoids ou lest

d'avions, écrans anti-rayonnements dans les équipements médicaux et les conteneurs pour le transport des matières radioactives (ATSDR, 2013; Bleise et al., 2003; WHO, 2001)

L'utilisation croissante de l'uranium dans ces différents domaines contribue à l'augmentation de sa concentration dans les différents compartiments de l'environnement (aquatique, terrestre et aérien) d'une manière artificielle du fait de son relâchement intentionnel ou non.

II. Uranium dans l'environnement

II.1 Origine de sa distribution dans l'environnement

II.1.1 Origine naturelle

L'uranium est naturellement présent dans l'eau, l'air, le sol et les roches mais en quantité très variable. C'est un élément ubiquiste et présent dans l'environnement depuis l'origine de la terre. Il est omniprésent sur terre et rentre dans la composition de plusieurs minéraux en tant que composant principal. Il est plus abondant que l'or et l'argent et aussi abondant que le molybdène et l'arsenic par exemple (ATSDR, 2013).

Les principales sources naturelles d'uranium sont les veines hydrothermales, les roches sédimentaires et les lits conglomérats pyritiques de l'âge précambrien (Ribera et al., 1996). L'uranium est présent dans une large variété de minéraux : l'uraninite, la davidite (les principaux minerais primaires d'uranium), l'autinite, la torbenite et l'uranophane. Il est présent aussi dans la pechblende, la brannérite, ou la Carnotite et également dans les roches phosphatées, le lignite et la sable monazite. Certains minéraux sont particulièrement riches en uranium notamment le xénotime, la monazite et des minéraux porteurs des terres rares. Le zircon, l'apatite ou encore des minéraux enrichis en titane sont aussi concentrés en uranium.

La présence d'uranium dans la nature s'explique par des processus géologiques-géochimiques comme par exemple l'altération des roches. Sous l'action des processus d'érosion, l'uranium présent dans les roches est alors transféré vers les sols. Le lessivage de ces sols par les eaux (de pluies en générale) conduit à la distribution de l'uranium dans les différents compartiments de l'environnement.

II.1.2 Origine artificielle

En plus de sa présence naturelle, l'utilisation croissante de l'uranium dans certaines activités humaines contribue inexorablement à l'augmentation de sa teneur dans l'environnement. La demande mondiale étant en constante augmentation (principalement due à la construction de nouvelles centrales nucléaires pour la production d'électricité en Chine, Russie et Inde), celleci engendre de surcroit une activité plus importante pour les mines. De plus, l'augmentation du prix des énergies fossiles et les raisons économiques viennent renforcer cette demande. Pour résorber cette demande croissante, la production mondiale augmente et elle est estimée à plus de 59 400 tonnes en 2017 (World Nuclear Association). Le Kazakhstan et le Canada ont couvert à eux seuls presque les deux tiers de la demande (environ 61 %) en 2017 (Tableau n°A1-2).

| Pays | Rang | Production (t) | % en production mondiale |
|------------|------|-----------------------|--------------------------|
| Kazakhstan | 1 | 23321 | 39 |
| Canada | 2 | 13116 | 22 |
| Australie | 3 | 5882 | 10 |
| Namibie | 4 | 4224 | 7 |
| Niger | 5 | 3449 | 6 |
| Russie | 6 | 2917 | 5 |

Tableau n°A1-2 : Les principaux pays producteurs en 2017 (World Nuclear Association)

Les activités anthropogéniques à l'origine de cette flambée de production constituent les différentes sources de la distribution de l'uranium dans l'environnement. Leur accroissement fait que le transfert de cet élément s'intensifie et la conséquence inéluctable de cette situation, est l'augmentation de sa teneur. Les principales activités industrielles ayant un impact majeur sur la concentration de l'uranium dans l'environnement sont énumérées ci-dessous :

• L'exploitation des mines uranifères qui peut conduire à la contamination potentielle des zones environnantes soit par la voie atmosphérique soit à partir des rejets accidentels ou intentionnels dans le sol et dans les cours d'eau, des résidus d'extraction et de traitement (par exemple de l'eau chargée en uranium provenant de la mine) (ATSDR, 2013) ;
- L'utilisation du charbon (qui contient naturellement des radionucléides) dans les centrales à charbon ou ailleurs dont la combustion peut entrainer le relargage de l'uranium (et les autres radionucléides) dans l'atmosphère ;
- L'utilisation des engrais phosphatés issus de phosphates naturels riches en uranium dans l'agriculture (pour la fertilisation des cultures), peut contribuer à l'enrichissement de la teneur en uranium dans le sol ;
- L'utilisation de l'uranium appauvri dans les activités militaires peut participer à l'augmentation sa concentration du moins dans les zones de son utilisation. Dans une étude menée par l'ONU Environnement entre 2000 et 2002 au Kossovo, Serbie, Bosnie et Monténégro, il a été observé que la corrosion des munitions contenant de l'uranium appauvri libère de l'uranium qui contamine les sols et les eaux souterrains ;
- La production de l'énergie par les centrales nucléaires, les traitements de déchets nucléaires peuvent aussi être une source de pollution

II.2 Uranium dans les différents écosystèmes

L'uranium est présent à l'état de traces dans la croûte terrestre avec une concentration moyenne d'environ 2 mg kg⁻¹ (ATSDR, 2013; Bleise et al., 2003). Sa teneur est variable et elle dépend essentiellement de la constitution de la roche. Dans les granites, la concentration d'uranium varie entre 2,2 à 15 mg kg⁻¹ et dans les roches sédimentaires elle se situe entre 1,2 à 11,3 mg kg⁻¹ (Langmuir, 1997). Dans certains contextes géologiques, la teneur d'uranium peut aller jusqu'à 5000 mg kg⁻¹, surtout dans les gisements où les conditions sont favorables à l'immobilisation et concentration de ce radioélément. On le trouve aussi en quantité importante dans les profondeurs de la Terre où il est, avec le thorium et le potassium, un élément déterminant de la géothermie de notre planète, donc de son volcanisme et de sa sismicité.

Dans le sol, la concentration d'uranium varie en fonction de la géologie du terrain et/ou de la contamination anthropique. Parfois la variation de concentration peut refléter non seulement une source géologique d'uranium élevée mais aussi un apport d'uranium associé aux transports des sédiments fluviaux dans une zone loin de la source de contamination. Dans les zones non contaminées, la concentration varie de 1 à 2 mg kg⁻¹ et peut atteindre jusqu'à 200 mg.kg⁻¹ dans les endroits contaminés, par exemple au voisinage immédiat d'une mine d'uranium (WHO, 2001). En Europe la concentration moyenne dans les sols est d'environ 2 mg kg⁻¹ avec une gamme de variation allant de moins de 0,1 à plus de 40 mg kg⁻¹ et les plus fortes concentrations sont rencontrées en France dans le Massif Central (Garnier-Laplace et al., 2001). À mesure que

le temps passe, la contamination de l'uranium à la surface du sol subit des changements dus par l'influence des quatre principaux mécanismes : le transport par l'intermédiaire de solvant (par exemple lixiviation des sols par les eaux de pluies), les phénomènes de diffusion, les transports biologiques (par les plantes, les insectes du sol, les micro-organismes...) et le resuspension par le vent et/ou la pluie (Ribera et al., 1996).

De même que dans les sols, l'uranium est présent dans les eaux de surface et les eaux souterraines et sa concentration est très hétérogène. Elle varie de 0,01 à 1500 μ g mL⁻¹ en fonction des roches, des sols environnants à travers et/ou au-dessus desquels l'eau peut couler, la mobilité des différentes formes de l'uranium dans l'environnement aqueux et les activités humaines (WHO, 2001). Les eaux souterraines exposées aux granites peuvent contenir jusqu'à 120 μ g L⁻¹ dans les zones enrichies en uranium (Langmuir, 1997). Dans l'eau de mer, la teneur en uranium est assez homogène et elle se situe aux alentours de 3 μ g L⁻¹ (Bleise et al., 2003; Garnier-Laplace et al., 2001).

Dans l'air, généralement la concentration d'uranium est assez faible mais varie largement et dépend de la zone d'échantillonnage. Elle est comprise entre 0,02 et 0,08 ng.m⁻³ et peut atteindre jusqu'à 200 ng.m⁻³ au voisinage des industries nucléaires (WHO, 2001).

Références bibliographiques :

ATSDR, 2013. Toxicological Profile for Uranium, in: ATSDR's Toxicological Profiles. https://doi.org/10.1201/9781420061888_ch157

Bleise, A., Danesi, P.R., Burkart, W., 2003. Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): A general overview. J. Environ. Radioact. 64, 93–112. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(02)00041-3

Garnier-Laplace, J., Colle, C., Morello, M., 2001. Uranium naturel et environnement. Fiche radionucléide Environ.

Grenthe, I., Janusz, D., Fujino, T., Buck, E., Albrecht-Schmitt, T.E., Stephen, F.W., 2005. URANIUM. p. 446.

Langmuir, D., 1997. Aqueous environmental.

Langmuir, D., 1978. Uranium Solution-Mineral Equilibria At Low Temperatures With Applications To Sedimentary Ore Deposits. Geochim. Cosmochim. Acta 42, 547–569. https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90011-5

Mitchell, N., Pérez-Sánchez, D., Thorne, M.C., 2013. A review of the behaviour of U-238 series

radionuclides in soils and plants. J. Radiol. Prot. 33. https://doi.org/10.1088/0952-4746/33/2/R17

Ribera, D., Labrot, F., Tisnerat, G., Narbonne, J.-F., 1996. Uranium in the environment: occurrence, transfer, and biological effects. Rev. Environ. Contamintaion Toxicol. 53–89.

Souidi, M., Tissandie, E., R.Racine, Soussan, H. Ben, Rouas, C., Gringard, E., Dublineau, I., Goumelon, P., Lestaevel, P., Gueguen, Y., Racine, R., Ben Soussan, H., Rouas, C., Grignard, E., Dublineau, I., Gourmelon, P., Lestaevel, P., Gueguen, Y., 2009. Uranium : propriétés et effets biologiques après contamination interne. Ann. Biol. Clin. 67, 23–38. https://doi.org/10.1684/abc.2008.0290

WHO, 2001. Depleted uranium Sources, Exposure and Health Effects.

http://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/uranium-production-figures.aspx. Consulté le 15/06/2019

Zavodska, L., Kosorinova, E., Scerbakova, L., Lesny, J., 2008. Environmental chemistry of uranium. Hungarian Elect. J. Sci. 1–18. https://doi.org/HU ISSN 1418-7108: HEJ Manuscript no: ENV-081221-A

Annexe 2 : Caractérisation des cernes par loupe binoculaire avant ablation laser



Individu 1a (amont) ; années : 1900, 1940, 1958 & 1990 respectivement



Individu 3a (aval) ; années : 1900, 1940, 1952, 1958 & 1990 respectivement



Individu 5a (aval) ; années : 1900, 1940, 1952, 1958 & 1990 respectivement



Annexe 3 : Cartographies quantitatives 2D de l'uranium à la surface des cernes

Individu 1a (amont) ; années : 1900, 1940, 1958 & 1990 respectivement



Individu 2a (aval) ; années : 1900, 1940, 1952, 1958 & 1990 respectivement



Individu 5b (aval) ; années : 1900, 1940, 1952, 1958 & 1990 respectivement

Annexe 4 : Comparaison de la teneur en uranium par AL-ICP-MS HR entre les deux méthodes de quantification (pastilles de cellulose dopées *vs* NIST 1570a)











Annexe 5 : Étude de la cinétique de désorption











Annexe 6 : Concentrations des éléments dans le NIST 612 et le verre nucléaire CSD-B



Comparaison des concentrations déterminées par la méthode « Sum normalization » avec les valeurs de références*

*Références = Valeurs certifiées par NIST (National Institute of Standards & Technology) et valeurs compilées par GeoRem (http://georem.mpchmainz.gwdg.de/sample_query.asp



Comparaison des concentrations déterminées par la méthode « Sum normalization » avec les valeurs de références

*Références = Valeurs issues d'un rapport interne de l'ANDRA "Interaction Verre CSD-B/ Matériaux cimentaires" ; date de diffusion 28/04/2012

Annexe 7 : Protocole de minéralisation de l'argilite du COx

La minéralisation de l'argilite du COx a été réalisée par voie acide à l'aide d'un four microondes Anton Paar Multiwave 3000[®]. Différents tests ont été menés au préalable afin d'évaluer le protocole qui permettrait une dissolution complète du COx.

Environ 50 mg du COx a été pesé dans des tubes en téflon puis 10 mL d'eau régale (2,5 mL de HNO₃ (15,5 M) + 7,5 mL de HCl (10 M)) et 0,5 mL d'acide fluorhydrique (29% HF) ont été ajoutés. Les acides utilisés sont purifiés par distillation sous ébullition (système utilisé : Savillex[®] DST1000) à l'exception de l'acide fluorhydrique qui est de qualité « optima grade ». La dissolution est effectuée en suivant le programme indiqué ci-dessous :



Programme de minéralisation par micro-ondes

Après cette première attaque, une seconde est effectuée (avec le même programme) en ajoutant 5 mL d'acide borique (H₃BO₃ (5% (m/v) dans 7,5 M de HNO₃) dans chaque réacteur (pour neutraliser le HF). Après refroidissement, un volume de 20 mL d'eau Milli-Q a été ajouté aux échantillons minéralisés.

Des blancs ont été préparés en suivant les mêmes étapes que celles effectuées pour la minéralisation de COx. Le protocole de minéralisation et de préparation du COx conduit à un blanc en Na, Mg, Al, Si, Ca, Mn, Fe, Eu et U de 111, 10, 79, 1621, 553, 29, 10, 0,1 et 0,2 μ g respectivement, ce qui correspond à une valeur de 0,09, 0,002, 0,007, 0,02, 0,09, 0,3, 0,5 et 0,2% respectivement de la teneur totale de ces éléments dans le COx. La concentration de ces éléments dans le COx est corrigée du blanc analytique.

| Echantillons | S/L (g L ⁻¹) $\pm 2\sigma$ | Y (ng L ⁻¹) ±1σ | Cs (ng L ⁻¹) ±1σ | Ba (μg L ⁻¹) ±1σ | Ce (ng L ⁻¹) ±1σ | Eu (ng L ⁻¹) ±1σ | Pb (ng L ⁻¹) ±1σ | Th (ng L ⁻¹) ±1σ | U (ng L ⁻¹) ±1σ | I (μg L ⁻¹) ±1σ |
|---------------------|--|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Blanc Eau de COx | - | 233 ± 13 | 335 ± 5 | 8,2 ± 0,1 | 19,3 ± 1,3 | < LD | 566 ± 11 | < LD | 0,7 ± 0,1 | $0,\!48 \pm 0,\!07$ |
| LD | - | 0,14 | 0,007 | 5.10-5 | 0,02 | 0,012 | 0,015 | 0,01 | 0,003 | 0,001 |
| COx_0,1 | $0,102 \pm 0,003$ | 305 ± 8 | 303 ± 5 | 8,6 ± 0,1 | 85 ± 2 | $3,7 \pm 0,5$ | 155 ± 4 | $4,8 \pm 0,8$ | 7,1 ± 0,3 | $0,50 \pm 0,04$ |
| COx_0,2 | $0,207 \pm 0,002$ | 222 ± 6 | 273 ± 6 | $8,9 \pm 0,2$ | 81 ± 19 | $2,3 \pm 0,4$ | 137 ± 4 | $4,2 \pm 0,4$ | $11,3 \pm 0,4$ | 0,61 ± 0,05 |
| COx_0,4 | $0,423 \pm 0,002$ | 171 ± 5 | 235 ± 5 | 9,1 ± 0,2 | 64 ± 2 | $1,8 \pm 0,4$ | 93 ± 2 | $6,7 \pm 0,3$ | $19,3 \pm 0,3$ | $0,\!50\pm0,\!05$ |
| COx_0,5 | $0,504 \pm 0,003$ | 295 ± 9 | 316 ± 6 | $9,8 \pm 0,2$ | 367 ± 11 | $10,1 \pm 0,5$ | 287 ± 5 | $9,9 \pm 1,6$ | 30,1 ± 0,8 | $0,55 \pm 0,04$ |
| COx_1 | $0,981 \pm 0,002$ | 119 ± 6 | 205 ± 4 | $9,7 \pm 0,2$ | 50 ± 2 | $2,4 \pm 0,5$ | 58 ± 2 | 9,5 ± 3,0 | $38,9 \pm 2,1$ | $0,\!45 \pm 0,\!05$ |
| COx_5 | $4,898 \pm 0,003$ | 93 ± 4 | 166 ± 3 | 13,8 ± 0,2 | 32 ± 3 | $4,9 \pm 0,4$ | 28 ± 1 | 8,4 ± 1,8 | 153 ± 2 | $0,59 \pm 0,05$ |
| COx_20 | $19,902 \pm 0,005$ | 92 ± 5 | 178 ± 3 | $25,5 \pm 0,4$ | 18 ± 2 | 9,1 ± 0,3 | 29 ± 1 | $9,2 \pm 2,2$ | 576 ± 10 | $1,20 \pm 0,07$ |
| COx_50 | $48,\!67\pm0,\!01$ | 95 ± 7 | 188 ± 4 | 34,6 ± 0,6 | 24 ± 2 | 13,4 ± 0,4 | 42 ± 1 | $36,3 \pm 10,5$ | 1050 ± 18 | $2,22 \pm 0,09$ |
| COx_100 | $108{,}50\pm0{,}09$ | 146 ± 10 | 213 ± 4 | $42,8 \pm 0,7$ | 305 ± 207 | 23,3 ± 1,6 | 101 ± 3 | $10,5 \pm 2,2$ | 2144 ± 35 | $4,2 \pm 0,2$ |
| COx_200 | $205,4 \pm 0,2$ | 192 ± 10 | 241 ± 4 | $46,8 \pm 0,8$ | 415 ± 146 | 27,9 ± 1,2 | 117 ± 3 | $7,9 \pm 2,0$ | 3070 ± 51 | $7,1 \pm 0,3$ |
| COx_500 | $507,5 \pm 1,1$ | 323 ± 26 | 296 ± 5 | 54,2 ± 0,9 | 568 ± 34 | 39,0 ± 1,4 | 204 ± 6 | | 4915 ± 77 | 13,5 ± 0,5 |
| COx_1000 | 1020,9 ± 1,3 | 216 ± 20 | 342 ± 5 | 54,7 ± 0,9 | 274 ± 49 | 29,0 ± 0,8 | 187 ± 8 | | 5655 ± 96 | 22,7 ± 0,8 |

Annexe 8 : Concentrations des éléments dans les eaux de batch après expérience de désorption

| $S/L (g L^{-1}) \pm 2\sigma$ | Sc (µg L ⁻¹) | V (ng L^{-1}) ±1 σ | Cr (µg L ⁻¹) | Mn (μg L ⁻¹) ±1σ | Fe (μg L ⁻¹) ±1σ | Co (μg L ⁻¹) ±1σ | Ni (μg L ⁻¹) ±1σ | Se (μg L ⁻¹) ±1σ | Ga (µg L ⁻¹) | Zn (μg L ⁻¹) ±1σ |
|---|--------------------------|------------------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Blanc Eau de COx | < LD | 0,6 ± 4 | < LD | $4,2 \pm 0,1$ | $2,7 \pm 0,2$ | 0,06 ± 0,01 | < LD | < TD | < LD | 3,8 ± 0,5 |
| LD | 6.10-4 | 5.10-5 | 2.10-4 | 10-4 | 0,003 | 7.10-5 | 0,001 | 0,002 | 10-4 | 0,008 |
| $0,\!102\pm0,\!003$ | < LD | 87 ± 6 | < LD | $5,8 \pm 0,1$ | $10,\!4 \pm 0,\!7$ | 0,36 ± 0,01 | $2,5 \pm 0,1$ | $0,03 \pm 0,06$ | < LD | 22,3 ± 1,2 |
| $\textbf{0,207} \pm \textbf{0,002}$ | < LD | 131 ± 10 | < LD | $6,5 \pm 0,1$ | $8,9 \pm 4,9$ | $0,\!64 \pm 0,\!01$ | $2,3 \pm 0,1$ | $0,04 \pm 0,06$ | < LD | $8,5 \pm 0,8$ |
| $\textbf{0,}\textbf{423} \pm \textbf{0,}\textbf{002}$ | < LD | 145 ± 10 | < LD | $7,4 \pm 0,1$ | 15,9 ± 15,8 | 1,15 ± 0,03 | 3,0 ± 0,1 | 0,14 ± 0,13 | < LD | 9,6±0,7 |
| $0,504 \pm 0,003$ | < LD | 299 ± 14 | < LD | 9,1 ± 0,2 | 68 ± 20 | $1,42 \pm 0,03$ | $4,1 \pm 0,1$ | 0,16 ± 0,09 | < LD | 11,3 ± 0,9 |
| $0,981 \pm 0,002$ | < LD | 145 ± 3 | < LD | $8,3 \pm 0,2$ | 10,7 ± 3,9 | $2,28 \pm 0,05$ | $7,0 \pm 0,2$ | 0,21 ± 0,16 | < LD | 32,3 ± 1,8 |
| $4,898 \pm 0,003$ | < LD | 190 ± 6 | < LD | 12,5 ± 0,2 | $9,9 \pm 4,9$ | $6,2 \pm 0,1$ | 24,6 ± 0,5 | 0,61 ± 0,14 | < LD | 8,6±0,6 |
| 19,902 ± 0,005 | < LD | 399 ± 9 | < LD | 17,8 ± 0,3 | 13,7 ± 16,8 | $9,2 \pm 0,2$ | 53 ± 1 | $1,3 \pm 0,3$ | < LD | 139 ± 7 |
| 48,67 ± 0,01 | < LD | 656 ± 30 | < LD | 21,8 ± 0,4 | 10,6 ± 16,7 | $9,7 \pm 0,2$ | 58 ± 1 | $3,8 \pm 0,5$ | < LD | 11,1 ± 0,8 |
| 108,50 ± 0,09 | < LD | 859 ± 28 | < LD | 24,3 ± 0,4 | 9,8 ± 8,4 | 10,9 ± 0,2 | 68 ± 1 | $7,7 \pm 0,8$ | < LD | 34 ± 2 |
| $205,4 \pm 0,2$ | < LD | 998 ± 37 | < LD | $24,9 \pm 0,4$ | 11,6 ± 5,4 | 11,3 ± 0,2 | 73 ± 2 | 12,1 ± 0,6 | < LD | 4,9 ± 1,3 |
| 507,5 ± 1,1 | < LD | 1372 ± 31 | < LD | 36,9 ± 0,6 | 48 ± 23 | $14,3 \pm 0,3$ | 100 ± 2 | 21,7 ± 1,5 | < LD | 5,4 ± 0,9 |
| 1020,9 ± 1,3 | < LD | 1840 ± 51 | < LD | 25,1 ± 0,5 | 14,6 ± 3,5 | 12,1 ± 0,3 | 82 ± 2 | 40,1 ± 2,5 | < LD | 26 ± 2 |











| Echantillons | Pente (s m ⁻²) | Epaisseur (mm) | Surface (mm ²) | K (m s⁻¹) |
|--------------|----------------------------|----------------|----------------------------|------------------------|
| RG | 2,06 10 ¹³ | 0,65 | 19,3 | 1,64 10 ⁻¹² |
| RL | 7,83 10 ¹³ | 0,53 | 19,3 | 3,43 10 ⁻¹³ |
| RN | 8,20 10 ¹³ | 0,66 | 19,3 | 4,17 10 ⁻¹³ |
| RP | 9,76 10 ¹³ | 0,63 | 19,2 | 3,35 10 ⁻¹³ |

K = e/(s*p); avec k = perméabilité (en m s⁻¹); e = épaisseur (en m); s = la surface (en m²) et p= pente (en s m⁻²)

| | Réacteur RG | | Réacte | eur RL | Réacte | eur RN | Réacteur RP | |
|------------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|---|------------------------|--------------------------------|------------------------|
| Date de prélèvement | [Eu] (mol L ⁻¹) | Erreur (2σ) | [Eu] (mol L ⁻¹) | Erreur (2σ) | [Eu] (mol L ⁻¹) | Erreur (2σ) | [Eu] (mol L ⁻¹) | Erreur (2σ) |
| 16/08/18 | 3,29 10 ⁻¹¹ | 2,55 10-11 | 6,04 10 ⁻¹⁰ | 3,88 10-11 | <ld< td=""><td></td><td>2,42 10⁻⁹</td><td>9,20 10⁻¹¹</td></ld<> | | 2,42 10 ⁻⁹ | 9,20 10 ⁻¹¹ |
| 230/8/18 | 9,24 10 ⁻⁹ | 3,69 10-10 | 1,27 10 ⁻¹⁰ | 6,10 10 ⁻¹¹ | 8,58 10 ⁻¹¹ | 3,03 10-11 | 1,58 10 ⁻¹⁰ | 2,41 10-11 |
| 30/08/18 | 1,02 10 ⁻⁸ | 3,61 10-10 | 4,63 10 ⁻⁹ | 1,73 10 ⁻¹⁰ | 3,03 10-11 | 1,54 10-11 | 8,47 10-11 | 1,50 10-11 |
| 06/09/18 | 8,88 10 ⁻⁹ | 1,32 10-10 | 6,68 10 ⁻⁹ | 9,87 10 ⁻¹¹ | 1,20 10-10 | 2,62 10-11 | 1,84 10 ⁻⁹ | 9,88 10 ⁻¹¹ |
| 13/09/18 | 8,55 10 ⁻⁹ | 1,32 10 ⁻¹⁰ | 8,11 10-9 | 1,32 10-10 | 1,21 10 ⁻¹⁰ | 2,45 10-11 | 1,81 10 ⁻⁹ | 8,78 10-11 |
| 20/09/18 | 1,45 10 ⁻⁹ | | 1,38 10 ⁻¹⁰ | 6,58 10 ⁻¹² | 1,53 10 ⁻¹⁰ | 2,40 10-11 | 1,74 10 ⁻¹⁰ | 2,30 10-11 |
| 26/09/18 | 3,09 10-9 | 6,58 10 ⁻¹¹ | 1,99 10 ⁻⁹ | 3,29 10-11 | 1,55 10-9 | 1,13 10-10 | 2,02 10-10 | 1,74 10 ⁻¹¹ |
| 06/11/18 | 7,70 10 ⁻⁹ | 1,32 10 ⁻¹⁰ | 6,50 10 ⁻⁹ | 9,87 10 ⁻¹¹ | 3,70 10-9 | 1,44 10 ⁻¹⁰ | 2,63 10-9 | 1,06 10 ⁻¹⁰ |
| 09/11/18 | 4,80 10 ⁻⁹ | 6,58 10 ⁻¹¹ | 1,78 10 ⁻¹⁰ | 6,58 10 ⁻¹² | 2,56 10-10 | 2,56 10-11 | 2,28 10 ⁻¹⁰ | 2,44 10-11 |
| 18/12/18 | 3,29 10 ⁻⁹ | | | | | | | |
| 02/01/19 | 8,09 10 ⁻⁹ | 1,32 10-10 | | | | | | |
| 09/01/19 | 1,25 10 ⁻⁹ | 1,97 10 ⁻¹⁰ | | | | | | |
| 18/01/19 | 1,24 10 ⁻⁸ | 1,97 10-10 | | | | | | |
| 25/01/19 | 1,38 10 ⁻⁸ | 1,97 10-10 | | | | | | |
| 28/01/19 | | | 2,11 10 ⁻¹⁰ | 6,58 10 ⁻¹² | | | | |
| 01/02/19 | 1,36 10 ⁻⁸ | 1,97 10 ⁻¹⁰ | | | | | | |
| 05/02/19 | | | | | 3,44 10 ⁻¹⁰ | 4,64 10 ⁻¹¹ | | |
| 08/02/19 | 1,28 10 ⁻⁸ | 1,97 10 ⁻¹⁰ | | | | | | |
| 15/02/19 | 1,32 10 ⁻⁸ | 1,97 10 ⁻¹⁰ | | | | | | |
| 22/02/19 | 1,28 10 ⁻⁸ | 4,34 10-10 | | | | | | |

Annexe 10 : Concentrations en Eu dans les eaux à la sortie des réacteurs

| 01/03/19 | 6,72 10 ⁻¹⁰ | 4,64 10 ⁻¹¹ | | | | | |
|----------|------------------------|------------------------|--|------------------------|------------------------|------------|------------|
| 08/03/19 | 1,14 10 ⁻⁸ | 4,84 10 ⁻¹⁰ | | | | | |
| 15/03/19 | 1,45 10 ⁻⁸ | 4,37 10 ⁻¹⁰ | | | | | |
| 22/03/19 | 1,17 10-8 | 4,21 10 ⁻¹⁰ | | | | | |
| 01/04/19 | 5,14 10-9 | 1,91 10 ⁻¹⁰ | | | | | |
| 08/04/19 | 1,02 10-8 | 4,21 10 ⁻¹⁰ | | | | | |
| 16/04/19 | 1,09 10 ⁻⁸ | 3,68 10-10 | | | | | |
| 23/04/19 | 1,25 10 ⁻⁸ | 9,21 10 ⁻¹⁰ | | | | | |
| 02/05/19 | 9,51 10 ⁻⁹ | 4,01 10 ⁻¹⁰ | | | | | |
| 18/06/19 | | | | 1,13 10 ⁻¹⁰ | 8,55 10 ⁻¹² | 8,62 10-11 | 2,83 10-11 |
| 06/08/19 | | | | 1,17 10 ⁻¹⁰ | 3,09 10-11 | | |





Titre : Ablation Laser couplée à l'ICP-MS-HR : Outil pour l'étude du comportement d'élément d'intérêt dans l'environnement

Mots clés : ICP-MS HR, Ablation Laser, Développement analytique, Cernes d'arbre, Argilite du COx, Kd

Résumé : La Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif Haute Résolution (ICP-MS-HR) couplée à un système d'ablation laser (AL) s'est imposée de par ses multiples avantages comme une technique d'analyse performante pour la détermination des éléments majeurs, mineurs et traces dans les matériaux solides. Dans le cadre de cette thèse, des développements spécifiques ont été réalisés avec la technique, comme la mise en place d'une méthode de cartographie chimique quantitative 2D et l'installation d'une méthode de quantification basée sur la somme à 100% (m/m) des éléments sous forme d'oxydes. Ce travail inclut la préparation des échantillons, l'acquisition et le traitement des données.

Les développements analytiques réalisés au cours de cette thèse ont été appliqués à deux projets scientifiques, la quantification de l'uranium dans des cernes de chênes (Quercus petraea) datés pour le suivi chronologique de contamination en lien avec l'exploitation minière et l'analyse des éléments dans les argilites du Callovo-Oxfordien (COx) nécessaire à la compréhension de ses propriétés de rétention dans le cadre de l'évaluation de la sûreté du stockage géologique profond des déchets radioactifs. La mise au point de la cartographie multi-élémentaire 2D a mis en évidence une distribution hétérogène de l'uranium à la surface des cernes ne permettant pas une quantification précise ; l'ICP-MS-HR en mode solution s'est avéré mieux adapté. L'analyse de la distribution des éléments naturellement présents dans le COx et leur « labilité » a permis de remonter à des valeurs de Kd "in situ" qui ont pu être comparées à des données déterminées par l'approche « batch » ou « bottom-up ». L'utilisation de la technique AL-ICP-MS-HR a servi également à caractériser les capacités de rétention du COx sur des échantillons intacts dopés avec de l'europium.

Title: Laser Ablation coupled with ICP-MS-HR: Tool for studying the behaviour of elements of interest in the environment

Keywords: HR-ICP-MS, Laser Ablation, Analytical development, Tree rings, COx, Kd

Abstract : The High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HR-ICP-MS) coupled to a laser ablation system (LA) is known as a powerful analytical technique for the determination of major, minor and trace elements in solid materials due to its multiple advantages. Within the framework of this thesis, specific developments have been made, such as the setup of a 2D quantitative elemental mapping method and the quantification method using the sum normalization strategy by summation of the element oxides to 100% (w/w). This work includes sample preparation, data acquisition and processing.

The analytical developments carried out during this thesis were applied to two scientific projects, the quantification of uranium in oak tree rings (Quercus petraea) dated for the chronological monitoring of contamination related to mining and the analysis of elements in Callovo-Oxfordian (COx) claystone necessary to understand its retention properties as part of the assessment of the safety of deep geological radioactive waste storage. The development of 2D elemental mapping has shown a heterogeneous distribution of uranium at the surface of tree rings that does not allow precise quantification; HR-ICP-MS in solution mode has proved to be more appropriate. The analysis of the distribution of elements naturally present in COx and their "lability" made it possible to evaluate "in situ" Kd values that could be compared to data determined by the "batch" or "bottom-up" approaches. The LA-HR-ICP-MS was also used to characterize COx retention capacities on intact samples doped with europium.