



**HAL**  
open science

# Développement de l'analyse isotopique $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ adaptée aux sols et aux sédiments faiblement contaminés pour identifier l'origine du radiocésium dans l'environnement

Anaëlle Magré

## ► To cite this version:

Anaëlle Magré. Développement de l'analyse isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  adaptée aux sols et aux sédiments faiblement contaminés pour identifier l'origine du radiocésium dans l'environnement. Chimie analytique. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASJ008 . tel-04058451

**HAL Id: tel-04058451**

**<https://theses.hal.science/tel-04058451>**

Submitted on 4 Apr 2023

**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.

# Développement de l'analyse isotopique $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ adaptée aux sols et aux sédiments faiblement contaminés pour identifier l'origine du radiocésium dans l'environnement

*Development of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic analysis  
adapted to low-level contaminated soils and sediments  
to identify the origin of radiocesium into the environment*

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°579, Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences  
(SMEMAG)

Spécialité de doctorat : Géosciences

Graduate School : Géosciences, climat, environnement et planètes

Référent : Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

Thèse préparée dans les unités de recherche **LSCE (CNRS, CEA, UVSQ-IPSL)** et **IRSN (PSE-ENV/SAME/LMRE)**, sous la direction de **Matthieu ROY-BARMAN**, professeur des universités, et d'**Olivier EVRARD**, directeur de recherche, la co-direction de **Laurent POURCELOT**, directeur de recherche et le co-encadrement de **Béatrice BOULET**, ingénieur-chercheur

Thèse soutenue à Fontenay-aux-Roses, le 27 mars 2023, par

**Anaëlle MAGRÉ**

## Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

**Dominic LARIVIÈRE**

Professeur, Université Laval, Québec

Président

**Bernd GRAMBOW**

Professeur, IMT Atlantique

Rapporteur & Examineur

**Gaël LEROUX**

Directeur de recherche, CNRS

Rapporteur

**Sophie AYRAULT**

Directrice de recherche, CEA

Examinatrice

**Mathieu GRANET**

Ingénieur de recherche, ITES

Examineur



**Titre :** Développement de l'analyse isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  adaptée aux sols et aux sédiments faiblement contaminés pour identifier l'origine du radiocésium dans l'environnement

**Mots clés :** Radiocésium, surveillance environnementale, ICP-MS/MS

**Résumé :** Plusieurs sources de radiocésium peuvent contribuer à la contamination radioactive de l'environnement. Pour les identifier, un rapport isotopique peu exploré jusqu'à présent est proposé :  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ . À ce jour, peu de données sur ce rapport sont disponibles dans l'environnement en raison de l'existence de plusieurs défis analytiques.

Cette thèse comporte deux objectifs majeurs. Le premier concerne le développement et la validation du protocole permettant la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans des échantillons de l'environnement. Le second objectif est de contribuer à la connaissance du fond radiologique en radiocésium en France par l'analyse d'échantillons d'intérêt.

Les performances du protocole radiochimique développé sont très satisfaisantes pour des prises d'essai de sols ou de sédiments allant jusqu'à une centaine de grammes. Les rendements de récupération en Cs sont supérieurs à 80 % et de hautes puretés des fractions de mesure sont obtenues en seulement cinq jours.

La mesure est ensuite réalisée par spectrométrie de masse (ICP-MS/MS). L'optimisation des conditions de gaz dans la cellule de réaction/collision a permis d'aboutir à une méthode sensible vis-à-vis du césium tout en éliminant les dernières traces d'interférents aux masses d'intérêt.

Une fois le protocole développé, sa justesse a été vérifiée en comparant les rapports isotopiques  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  mesurés dans des échantillons impactés par les retombées des accidents de Tchernobyl ou de Fukushima avec ceux publiés dans la littérature.

Enfin, le protocole validé a été appliqué, pour la première fois, à vingt-et-un échantillons de sols ou de sédiments prélevés en France dans des régions essentiellement impactées par les retombées des essais atmosphériques d'armes nucléaires et/ou de l'accident de Tchernobyl. Les résultats obtenus ont permis, d'une part, de confirmer et de préciser la signature isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  de chaque source de radiocésium et, d'autre part, d'estimer les contributions de chacune de ces sources dans des échantillons environnementaux.

**Title:** Development of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic analysis adapted to low-level contaminated soils and sediments to identify the origin of radiocesium into the environment

**Keywords:** Radiocesium, environmental monitoring, ICP-MS/MS

**Abstract:** Several sources of radiocesium can contribute to the radioactive contamination of the environment. To discriminate them, the use of an isotopic ratio little explored until now is proposed:  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ . To date, few data are available in the environment due to the existence of several analytical challenges.

The current thesis has two main objectives. The first one is devoted to the development and the validation of the protocol allowing the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio measurement of environmental samples. The second objective is to contribute to the knowledge of the radiocesium radiological background in France by analyzing samples of interest.

The analytical performances of the developed protocol are very successful for soil or sediment samples of up to a hundred grams. The Cs recoveries exceed 80% and high purities of the measured fractions are obtained in only five days.

The measurement is performed by mass spectrometry (ICP-MS/MS). The optimization of gas conditions in the collision/reaction cell allowed to obtain a sensitive method for cesium while eliminating the last traces of interferents.

After the protocol development, its accuracy was verified by comparing the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios measured in samples impacted by Chernobyl or Fukushima fallout with those reported in the literature.

Finally, the validated protocol was applied, for the first time, to twenty-one soil or sediment samples collected in regions of France mainly impacted by fallout from nuclear weapons testing and/or Chernobyl accident. The acquired data allowed, first, to confirm and refine the isotopic signature of each  $^{137}\text{Cs}$  source and then to estimate the contributions of each of them in environmental samples.



## Université Paris-Saclay

École doctorale 579 - Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences  
IRSN/PSE-ENV/SAME/LMRE

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay  
Spécialité – Géosciences

# Développement de l'analyse isotopique $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ adaptée aux sols et aux sédiments faiblement contaminés pour identifier l'origine du radiocésium dans l'environnement

Thèse soutenue à Fontenay-aux-Roses, le 27 mars 2023, par  
**Anaëlle MAGRE**

### Composition du jury

<b>Dominic LARIVIÈRE</b> Professeur, Université Laval, Québec	Président
<b>Bernd GRAMBOW</b> Professeur, IMT Atlantique	Rapporteur & Examineur
<b>Gaël LEROUX</b> Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
<b>Sophie AYRAULT</b> Directrice de recherche, CEA	Examinatrice
<b>Mathieu GRANET</b> Ingénieur de recherche, ITES	Examineur
<b>Olivier EVRARD</b> Directeur de recherche, CEA	Directeur de thèse
<b>Laurent POURCELOT</b> Directeur de recherche, IRSN	Co-directeur de thèse
<b>Béatrice BOULET</b> Ingénieur-chercheur, IRSN	Encadrante



## Remerciements

Ce travail de thèse est issu d'une collaboration entre trois laboratoires : le laboratoire de métrologie de la radioactivité dans l'environnement (LMRE) et le laboratoire d'étude et d'expertise sur la radioactivité de l'environnement (LEREN) de l'IRSN ainsi que le laboratoire des sciences du climat et de l'environnement (LSCE, unité mixte : CNRS, CEA, UVSQ-IPSL). Ce travail représente une expérience extrêmement enrichissante, tant sur le plan scientifique qu'humain, et n'a pas été solitaire. Je tiens donc à remercier toutes les personnes qui ont contribué à sa réussite.

En premier lieu, cette thèse n'aurait pas été possible sans l'investissement de mes directeurs de thèse, [Matthieu Roy-Barman](#), [Olivier Evrard](#) et [Laurent Pourcelot](#) ainsi que de mon encadrante, [Béatrice Boulet](#). J'ai une pensée particulière pour [Matthieu](#), que je ne pourrais malheureusement jamais remercier à la hauteur de ce qu'il m'a apporté que ce soit en termes de méthodologie radiochimique ou de rédaction d'articles. Je n'ai jamais cessé d'appliquer tes précieux conseils. Un grand merci à [Olivier](#) d'avoir accepté de reprendre la direction de ma thèse et de s'être autant investi dans cette dernière année riche en rédaction. Je remercie chaleureusement [Laurent](#) pour son implication sans faille tout au long de ce travail de thèse et ce, malgré la distance géographique et les mesures de restriction liées à la crise sanitaire du COVID. Je le remercie également de m'avoir donné l'opportunité de participer à une campagne de prélèvement en juin 2021 et ainsi m'avoir permis de contribuer à chacune des étapes d'analyse des échantillons solides environnementaux. Enfin, je remercie [Béatrice](#) pour son optimisme, ses conseils et sa confiance pour la réalisation de cette thèse.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse, [Bernd Grambow](#) et [Gaël Leroux](#), en qualité de rapporteur, ainsi que [Sophie Ayrault](#), [Mathieu Granet](#) et [Dominic Larivière](#), en qualité d'examineur, d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de recherche.

Je tiens à remercier de nouveau [Mathieu Granet](#) et [Dominic Larivière](#), membres de mon comité de suivi, pour leur implication, leurs conseils et leur bienveillance tout au long de ce travail de thèse.

J'adresse ensuite mes remerciements à [Michelle Agarande](#), ex-chef du service d'analyse et de métrologie de l'environnement (SAME) de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ma thèse au sein de ce service. Je remercie également [Maxime Morin](#), chef du SAME, pour son implication dans cette dernière année de thèse.

Je tiens également à adresser mes remerciements à [Christophe Ardois](#), ex-chef du laboratoire de métrologie de la radioactivité dans l'environnement, pour son accueil au sein de son laboratoire mais également pour sa confiance et son soutien sans faille. Je remercie chaleureusement [Jean-Louis Picolo](#), adjoint au chef de service, pour sa relativisation et ses mots justes face à des situations complexes. J'adresse aussi mes remerciements à [Eric Cale](#) en qualité de chef du LMRE pour son écoute mais également en qualité d'ex-chef du laboratoire étalons et intercomparaison (LEI) pour sa patience et sa persévérance face à l'obtention d'une source qualifiée sur le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  d'une valeur inestimable pour ces travaux de thèse.

Je souhaite remercier [Hélène Isnard](#) pour sa patience et son implication dans ces travaux afin de fournir cette fameuse source qualifiée sur le rapport d'intérêt, indispensable pour obtenir des rapports isotopiques justes. Je tiens également à remercier [Sébastien Mialle](#) pour la qualification par spectrométrie de masse à thermo-ionisation de cette solution si précieuse. Un grand merci à [Gilles Salaun](#) pour sa parfaite connaissance des massifs montagneux français et son expertise vis-à-vis de la préparation des échantillons environnementaux.

Je tiens ensuite à adresser mes remerciements à tous les membres du service d'analyse de métrologie de l'environnement pour leur bonne humeur lors des divers évènements réalisés au sein du service et leur soutien durant les conférences nationales ou internationales. Je remercie particulièrement les membres de l'équipe du laboratoire de métrologie de la radioactivité dans l'environnement. En effet, j'ai été honorée de rejoindre cette maison sérieuse durant près de cinq années. Je ne vous remercierais jamais assez pour tout ce que vous m'avez apporté que ce soit sur le plan scientifique ou le plan humain. Votre bonne humeur quotidienne a été une réelle source de motivation. J'ai tout d'abord une pensée particulière pour [Catherine Cossonnet](#) que je ne pourrais, à mon grand regret, jamais remercier pour son partage des connaissances en termes de radiochimie et ses précieux conseils sur la langue française. Mille mercis à l'équipe radiochimie du LMRE pour m'avoir formée aux techniques d'analyse et de mesure couramment utilisées au laboratoire. Merci infiniment à [Carole Vivien](#) pour sa patience et sa (très) grande implication dans chacun de mes sujets de développement analytique entrepris au LMRE. Merci également à son légendaire brownie qui réchauffe nos cœurs dans toutes les situations ! Je tiens à remercier [Nicolas Cariou](#) pour sa formation de qualité sur l'ICP-MS et ses blagues de (très très) haut niveau. Je n'oublierai jamais le « concert privé » donné à la guitare aux airs de dernière danse. Merci également à [Cédric Le Corre](#) pour ses réponses à toutes mes demandes et particulièrement pour la réalisation d'un portoir unique m'ayant permis d'optimiser chacune de mes manipulations. Je tiens aussi à remercier

[Sandrine Thomas](#) pour son expertise en radiochimie appliquée aux très grandes prises d'essai et pour nos nombreuses discussions scientifiques (ou non). Merci infiniment à [Blaise Kervizic](#) pour sa pédagogie vis-à-vis de l'utilisation de l'iCAP, sa bonne humeur quotidienne et surtout pour ses réflexions extrêmement amusantes. Une pensée particulière également à [Marjorie Galliot](#) dont nos projets de développement analytique se sont suivis. Merci beaucoup à [Maria-Stella Aribot](#) d'avoir initié et animé divers évènements au sein du laboratoire. Je remercie également chaleureusement toute l'équipe gamma du LMRE, [Anne de Vismes Ott](#), [Xavier Cagnat](#), [Sina Bonnot](#) et [Sébastien Aubry](#) pour leurs conseils scientifiques et appui sans faille. Merci [Sébastien](#) d'avoir répondu à chacune de mes questions et de m'avoir formée à la mesure et l'analyse d'un spectre gamma (du moins en ce qui concerne  $^{137}\text{Cs}$ ). Aussi, je remercie énormément [Vanessa Bourdais](#) pour sa parfaite organisation et son investissement dans chacune de mes demandes. Merci également pour toutes nos discussions filles que je n'oublierais jamais. J'adresse également mes remerciements à [Neila Mohara](#) pour avoir répondu à chacun de mes besoins (et ce même dans l'urgence). Merci pour nos nombreuses (et longues) discussions et notre devise légendaire. Enfin, mille mercis à [Diana Pirès](#) pour son sourire quotidien et son soutien en toutes circonstances.

Un énorme merci à tous les membres non permanents du LMRE ! Je remercie chaleureusement [Paul Malfrait](#) pour son écoute, sa patience et pour m'avoir initiée à la programmation (bien que son aide me soit toujours nécessaire). Je tiens également à remercier [Mathurin Robin](#), [Maëlle Coupannec](#) et [Johanna Bocel](#) d'avoir contribué à mon épanouissement dans cette thèse. Un sincère merci à [Candice Eléloue](#), collègue puis fidèle amie, pour son soutien, son écoute et sa compréhension. Merci de m'avoir accompagnée aux quatre coins du monde, et ce avec une organisation millimétrée, j'ai déjà hâte d'organiser notre prochain voyage en bord de Méditerranée.

Pour finir, je tiens à remercier tous mes proches pour leur soutien sans faille au cours de ces trois dernières années. Un immense merci à [Estelle](#), dont nos thèses ont évolué ensemble, pour son écoute et ses mots réconfortants. Merci à [mes parents](#) d'avoir cru en moi et de m'avoir toujours soutenue, sans eux je ne serais jamais arrivé où j'en suis aujourd'hui. Je tiens également à remercier ma petite sœur, [Auriane](#), pour sa bonne humeur et nos moments de détente. Enfin, je remercie énormément [Briac](#), ma moitié, pour m'avoir accompagnée dans les meilleurs moments tout comme dans les pires.



# Table des matières

<b>Liste des publications et des communications</b> .....	<b>17</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>19</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>23</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>27</b>
<b>Chapitre I : Etat des connaissances</b> .....	<b>35</b>
I. Généralités sur le césium.....	37
1. Propriétés physico-chimiques.....	37
A. Propriétés physiques.....	37
B. Propriétés chimiques.....	38
2. Caractéristiques nucléaires .....	38
A. Césium 134.....	39
B. Césium 135.....	39
C. Césium 137.....	40
3. Transfert du césium dans l'environnement.....	41
A. Le césium stable.....	41
B. Le radiocésium.....	42
II. Sources de contamination du radiocésium dans l'environnement.....	43
1. Les essais atmosphériques d'armes nucléaires.....	44
2. Rejets accidentels : les accidents radiologiques et nucléaires.....	47
3. Rejets autorisés : les installations nucléaires en mode de fonctionnement normal .....	49
III. La signature isotopique : un outil d'identification et de caractérisation des sources de rejets radioactifs .....	50
1. Utilisation du rapport isotopique $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ .....	51
2. Signature isotopique $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ .....	54
IV. Synthèse bibliographique des méthodes de purification et de mesure de $^{135}\text{Cs}$ et de $^{137}\text{Cs}$ par spectrométrie de masse .....	58
1. Synthèse des procédures radiochimiques pour l'analyse du rapport $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ dans les échantillons environnementaux.....	58
A. Préparation des échantillons solides.....	59

B. Techniques de mise en solution.....	61
C. Préconcentration des atomes de césium.....	66
D. Elimination des interférents de mesures de <sup>135</sup> Cs et de <sup>137</sup> Cs.....	73
2. Mesure du rapport isotopique <sup>135</sup> Cs/ <sup>137</sup> Cs par spectrométrie de masse.....	82
A. Spectrométrie de masse à plasma à couplage induit en tandem (ICP-MS/MS).....	83
B. Spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS).....	86
C. Spectrométrie de masse par accélérateur (AMS).....	90
3. Méthode de validation de la justesse des protocoles d'analyses.....	92
<b>Chapitre II : Stratégie analytique pour la mesure du rapport <sup>135</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs dans l'environnement.....</b>	<b>95</b>
I. Sélection des échantillons de l'environnement français.....	97
II. Développement et validation de la méthode pour l'analyse du rapport <sup>135</sup> Cs/ <sup>137</sup> Cs à des niveaux environnementaux.....	99
1. Mise en place d'un protocole radiochimique sélectif.....	100
A. Préparation de l'échantillon.....	100
B. Extraction du césium de la matrice solide.....	101
C. Préconcentration et purification du césium.....	101
2. Choix de la technique de spectrométrie de masse.....	102
3. Validation de la méthode analytique.....	103
III. Les enjeux de l'application du protocole développé aux échantillons préalablement sélectionnés.....	104
<b>Chapitre III : Matériels et méthodes .....</b>	<b>105</b>
I. Présentation des échantillons.....	107
1. Echantillons synthétiques.....	107
2. Echantillons solides de l'environnement.....	108
A. Développement de la méthode.....	108
B. Vérification de la justesse de la méthode.....	108
C. Application de la méthode : échantillons d'intérêt prélevés en France.....	109
II. Préparation des sols et des sédiments d'intérêt.....	110
III. Mesure de l'activité en <sup>137</sup> Cs par spectrométrie gamma .....	110
IV. Protocole de digestion acide en système ouvert.....	113
V. Préconcentration du césium à l'aide de molécules sélectives .....	114

1. Molybdophosphate d'ammonium (AMP).....	115
2. Ferrocyanure de nickel potassium (KNiFC).....	117
VI. Purification sur résines d'extraction chromatographiques .....	118
VII. Evaluation des performances analytiques du protocole.....	121
1. Estimation des rendements de récupération.....	121
2. Contrôle de la pureté de la fraction finale par ICP-MS.....	122
VIII. Mesure de $^{135}\text{Cs}$ et de $^{137}\text{Cs}$ par ICP-MS/MS et estimation du rapport isotopique $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ .....	123
1. Quantification de $^{135}\text{Cs}$ et de $^{137}\text{Cs}$ .....	123
2. Application de facteurs de correction.....	124
<b>Chapitre IV : Extraction et purification du césium en vue de mesurer le rapport <math>^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}</math> dans des sols et des sédiments faiblement contaminés.....</b>	<b>127</b>
I. Abstract .....	131
II. Keywords .....	131
III. Introduction.....	132
IV. Experimental section .....	133
1. Reagents and samples.....	133
2. Sample preparation: matrix removal and acid digestion.....	134
3. Cesium extraction using ammonium molybdophosphate (AMP) or potassium nickel ferrocyanate (KNiFC) molecules.....	135
4. Removal of polyatomic interferents with an anionic resin.....	135
5. Removal of the isobaric interferent by cationic resin.....	135
6. Instrumentation.....	136
A. Calculation of the total recovery yield by gamma spectrometry.....	136
B. Determination of the intermediate chemical yields and the composition of final fraction by ICP-Q-MS.....	136
V. Results and discussion.....	137
1. Impact of the temperature of calcination of the sample on cesium loss.....	137
2. Acid leaching of the solid matrix.....	138
3. Selective Cs preconcentration.....	139
4. $\text{Cs}^+/\text{Ba}^{2+}$ purification with AG50W-X8 cationic resin.....	142
5. Chemical performance for an environmental solid sample of 100 g.....	144

VI. Conclusions .....	146
VII. Acknowledgments .....	147
VIII. Supporting information .....	148
<b>Chapitre V : Développement de la mesure de <math>^{135}\text{Cs}</math> et de <math>^{137}\text{Cs}</math> par ICP-MS/MS et validation du protocole analytique .....</b>	<b>151</b>
I. Abstract .....	156
II. Introduction .....	157
III. Experimental section .....	159
1. Samples .....	159
<i>A. ICP-MS/MS measurement method development .....</i>	<i>159</i>
<i>B. Validation of the developed method .....</i>	<i>160</i>
2. Radiocesium purification procedure for environmental solid samples .....	160
3. Development strategy of the $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ measurement method by ICP-MS/MS .....	161
4. Instrumentation .....	162
<i>A. Triple-quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS/MS) .....</i>	<i>162</i>
<i>B. Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS) .....</i>	<i>163</i>
IV. Results and discussion .....	164
1. Optimization of the ICP-MS/MS measurement method to determine the $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ ratio in low-level radioactive samples .....	164
<i>A. Interference quantification in the measurement fraction .....</i>	<i>164</i>
<i>B. Study of the optimal gas conditions in the collision-reaction cell .....</i>	<i>165</i>
2. Estimation of the correction factors .....	169
3. Validation of the developed analytical method .....	170
<i>A. Analysis of commonly used IAEA standards .....</i>	<i>170</i>
<i>B. Analysis of sediments impacted by Fukushima accident fallout .....</i>	<i>171</i>
V. Conclusions .....	171
VI. Acknowledgements .....	172
VII. Supporting information .....	173
<b>Chapitre VI : Identification des sources de radiocésium dans l'environnement en France grâce au rapport isotopique <math>^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}</math> .....</b>	<b>175</b>
I. Abstract .....	180
II. Keywords .....	180

III. Introduction.....	181
IV. Experimental section .....	183
1. Environmental samples .....	183
A. Soils and sediments collected in France.....	183
B. Accuracy verification of the applied method .....	183
2. Estimated contribution from each source of $^{137}\text{Cs}$ .....	184
A. Using bi-elemental isotopic signature: $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ .....	184
B. Using a mono-elemental isotopic signature: $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ .....	185
3. Methods applied to determine $^{137}\text{Cs}$ and $^{241}\text{Am}$ activities.....	186
A. Gamma spectrometry measurements.....	186
B. Alpha spectrometry for $^{241}\text{Am}$ activity measurements .....	186
4. Method applied for $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio determination.....	187
A. Cs extraction and purification from solid matrices.....	187
B. ICP-MS/MS for $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio and interferent concentration measurements..	188
C. Evaluation of chemical performances .....	189
V. Results and Discussion.....	190
1. Tracing the origin of radiocesium contamination by measuring $^{137}\text{Cs}$ and $^{241}\text{Am}$ activities by nuclear counting – Use of bi-elemental isotopic signatures. ....	190
2. Tracing the origin of radiocesium contamination using the $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio measured by ICP-MS/MS – Use of mono-elemental isotopic signature. ....	193
VI. Conclusions.....	197
VII. Acknowledgement.....	197
VIII. Supporting information.....	198
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>203</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>213</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>233</b>



# Liste des publications et des communications

## Publications dans des revues scientifiques à comité de lecture

- Magré A, Boulet B, Pourcelot L, Roy-Barman M, de Vismes Ott A, Ardois C, **2022**. Improved radiocesium purification in low-level radioactive soil and sediment samples prior to  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio measurement by ICP-MS/MS. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 331. 4067 – 4076.
- Magré A, Boulet B, Isnard I, Mialle S, Evrard O, Pourcelot L. Innovative ICP-MS/MS method to determine the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio in low activity environmental samples. Article soumis à la revue *Analytical Chemistry* en janvier 2023.
- Magré A, Boulet B, de Vismes Ott A, Evrard O, Pourcelot P. Identification of the origin of radiocesium released into the environment in areas remote from nuclear accident and military test sites using the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic signature. Soumis à la revue *Environmental Pollution* en Janvier 2023.

## Communications orales

### **Congrès internationaux**

- Magré A, Boulet B, Pourcelot L, Evrard O. Determination of the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio in environmental samples to use as a new tracer for radiocesium sources. RRMCM 2022, 65<sup>th</sup> annual Radiobioassay and Radiochemical Measurements Conference, Atlanta, Etats-Unis. 31 octobre au 4 novembre 2022.
- Magré A, Boulet B, Pourcelot L, Roy-Barman M, Ardois C. High selective radiochemistry of caesium for the determination of the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio in large soil and sediment samples. MARC 2022, Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry XII, Kona, Etats-Unis. 3 au 8 avril 2022.

### **Congrès nationaux**

- Carrier C, Magré A, Boulet B, Habibi A. L'ICP-MS/MS : nouvelles utilisations pour la surveillance environnementale. JPSI 2022, 3<sup>ème</sup> Journée des Plateformes Scientifiques et Techniques de l'IRSN, Fontenay-aux-Roses, France. 17 novembre 2022.

### Séminaires

- Magré A, Boulet B, Pourcelot P, Roy-Barman M. Détermination du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans des échantillons de l'environnement à bas niveau de radioactivité. Utilisation de ce nouveau traceur pour identifier les sources de césium dans l'environnement. Journées des thèses de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), La-Colle-sur-Loup. 28 au 31 mars 2022.
- Magré A, Boulet B, Pourcelot L, Roy-Barman M. Détermination du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans des échantillons de l'environnement à bas niveau de radioactivité. 12<sup>ème</sup> réunion du réseau de Métrologie IRSN Collaborative – sous-groupe ICP-MS, visioconférence. 10 mars 2022.
- Magré A, Boulet B, Pourcelot P, Roy-Barman M. Détermination du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans des échantillons de l'environnement à bas niveau de radioactivité. Utilisation de ce nouveau traceur pour identifier les sources de césium dans l'environnement. Journée des doctorants de l'école doctorale Sciences de l'environnement d'Ile-de-France (ED 129), visioconférence. 28 mai 2021.
- Magré A, Boulet B, Pourcelot P, Roy-Barman M. Détermination du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans des échantillons de l'environnement à bas niveau de radioactivité. Utilisation de ce nouveau traceur pour identifier les sources de césium dans l'environnement. Journées des thèses de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), visioconférence. 31 mars au 1<sup>er</sup> avril 2021.
- Magré A, Boulet B, Pourcelot L, Roy-Barman M. Détermination du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans des échantillons de l'environnement à bas niveau de radioactivité. Utilisation de ce nouveau traceur pour identifier les sources de césium dans l'environnement. 11<sup>ème</sup> réunion du réseau METRIC – sous-groupe ICP-MS, visioconférence. 16 mars 2021.
- Magré A, Boulet B, Pourcelot L, Roy-Barman M. Détermination du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans des échantillons de l'environnement à très bas niveau de radioactivité. 10<sup>ème</sup> réunion du réseau METRIC – sous-groupe ICP-MS, visioconférence. 27 mars 2020.

### Communication par affiche

- Magré A, Boulet B, Pourcelot L, Roy-Barman M, Ardois C. Développement d'une radiochimie sélective pour le radiocésium en vue de déterminer le rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par ICP-MS/MS dans les échantillons de sol et de sédiment à bas niveaux de radioactivité. Spectr'atom 2022, Pau, France. 10 au 13 mai 2022. 2<sup>nd</sup> prix du meilleur poster.

# Liste des tableaux

## Chapitre I

---

Tableau I.I-1 : Constantes physiques du césium.....	37
Tableau I.I-2 : Propriétés atomiques des métaux alcalins.....	38
Tableau I.I-3 : Propriétés nucléaires des radio-isotopes du césium majoritaires.....	38
Tableau I.III-1 : Rapports d'activités $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ , caractéristiques des accidents de Tchernobyl et de Fukushima mesurés par spectrométrie gamma lors de l'analyse de différentes matrices environnementales.....	53
Tableau I.III-2 : Rapports atomiques $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ , caractéristiques de chaque source de contamination, mesurés par spectrométrie de masse.....	56
Tableau I.IV-1 : Bilan des techniques de mise en solution des échantillons de sols et de sédiments.....	65
Tableau I.IV-2 : Récapitulatif des méthodes de préconcentration des atomes de césium en amont de la purification sur les résines chromatographiques échangeuses d'ions.....	72
Tableau I.IV-3 : Interférents de mesure de $^{135}\text{Cs}$ et de $^{137}\text{Cs}$ par spectrométrie de masse (ICP-MS, AMS, TIMS).....	73
Tableau I.IV-4 : Coefficient de distribution ( $K_D$ ) de $\text{Cs}^+$ et $\text{Ba}^{2+}$ en milieu $\text{HNO}_3$ et $\text{HCl}$ (0,1 – 4 M) sur la résine échangeuse de cations AG50W-X8.....	78
Tableau I.IV-5 : Bilan des procédures radiochimiques décrites dans la littérature et de leurs performances dans le cadre de l'analyse de $^{135}\text{Cs}$ et de $^{137}\text{Cs}$ , dans les échantillons de sols et de sédiments.....	81
Tableau I.IV-6 : Valeurs caractéristiques des sensibilités en abondance de $^{133}\text{Cs}$ sur la masse 135 pour différentes techniques de spectrométrie de masse.....	83
Tableau I.IV-7 : Bilan des rapports isotopiques $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ reportés dans la littérature, lors de l'analyse de matériaux de référence certifiés en $^{137}\text{Cs}$ provenant de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique.....	92

## Chapitre III

---

Tableau III.II-1 : Programme de calcination des échantillons solides de l'environnement appliqué dans cette étude afin de définir la température de calcination optimale des échantillons solides de l'environnement.....	110
Tableau III.VII-1 : Liste des paramètres d'acquisition pour l'estimation, par ICP-MS en mode SQ, de la composition en interférents de la fraction purifiée.....	123
Tableau III.VIII-1 : Séquence type d'une mesure d'un échantillon par ICP-MS/MS.....	125

---

## Chapitre IV

Table IV.V-1: Determination of the optimum mass of AMP powder required for Cs extraction from 100 g of soil ash sample.....	141
Table IV.V-2: Comparison of the chemical performances (in terms of Cs recovery yield and final fraction purity) of several highly selective cesium protocols given in the literature with the present work.....	146
Table IV.VII-1: Study of the $^{137}\text{Cs}$ loss according to the calcination temperature of the sample (between 450°C and 750°C).....	148

## Chapitre V

Table V.III-1 : ICP-MS/MS acquisition parameters for $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio measurements ...	163
Table V.III-2 : TIMS experimental parameters.....	164
Table V.IV-1 : Analytical results in terms of purity of the measurement fraction obtained on reagent blanks (synthetic samples composed only of reagent and treated according to the described protocol) and on 100 g of sediment.....	165
Table V.IV-2 : $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio of a spent fuel sample determined with two different mass spectrometry techniques (TIMS and ICP-MS/MS).....	170
Table V.IV-3 : Comparison of $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio of IAEA certified reference materials with those reported in the literature.....	170
Table V.IV-4 : Analytical results of $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio in environmental samples after the FDNPP accident.....	171
Table V.VII-1 : ICP-MS/MS parameters for $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio measurement.....	174

## Chapitre VI

Table VI.V-1: $^{137}\text{Cs}$ and $^{241}\text{Am}$ activities measured by gamma spectrometry in sediments and soils of the investigated sites as decay-corrected to January 1 <sup>st</sup> , 2022, and with uncertainty at $k=2$ . $^{239+240}\text{Pu}$ , $^{137}\text{Cs}$ activities resulting from nuclear weapons testing (NWT) and $^{137}\text{Cs}$ from Chernobyl (Chern) deduced from $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ and $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ activity ratios reported in the literature for NWT contribution ( $0.40 \pm 0.06$ and $0.04 \pm 0.01$ respectively, and decay-corrected to January 1 <sup>st</sup> , 2022) .....	192
Table VI.V-2: $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratios measured by ICP-MS/MS for materials impacted by Chernobyl (IAEA-330 and IAEA-375) and Fukushima (Niida_2012, Niida_2015 and Niida_2020) fallout. Comparison of these ratios with isotopic signatures reported in the literature for these contamination sources. ....	193
Table VI.V-3: $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratios in lake sediments and soils collected in France. ....	194
Table VI.VIII-1: Characteristics of the lake sediment and soil samples investigated .....	198
Table VI.VIII-2 : ICP-MS/MS parameters for $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio measurement.....	199

Table VI.VIII-3: Analytical performance (Cs recovery and eluate purity) achieved for each analyzed sample. ....200

Table VI.VIII-4: Estimation of the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio characterizing NWT fallout by weighting the proportions of annual deposits with the theoretical isotopic ratio of 1 at the time of detonation. .201

## **Annexes**

---

Tableau A3-1 : Résultats de mesures des cinq blancs méthodes par ICP-MS/MS en mode triple quadripôle (débits de  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3/\text{He}$ , He fixés à 0,5, 4,79 et 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivement).....225



# Liste des figures

## Chapitre I

Figure I.I-1 : Chaîne de désintégration de $^{135}\text{Xe}$ , précurseur de $^{135}\text{Cs}$ .....	40
Figure I.I-2 : Chaîne de désintégration $^{137}\text{Cs}$ .....	41
Figure I.II-1 : Activité de $^{137}\text{Cs}$ rejetée (PBq) selon la source de rejet.....	44
Figure I.II-2 : Localisation des principaux sites de tests d'armes nucléaires entre 1945 et 1990. Nombre de tests de surface et puissance des explosions (en kt ou Mt équivalent TNT).....	45
Figure I.II-3 : Dépôts surfaciques de $^{137}\text{Cs}$ , $^{90}\text{Sr}$ et $^{239+240}\text{Pu}$ à l'issue des essais nucléaires atmosphériques.....	46
Figure I.II-4 : Activités surfaciques en $^{137}\text{Cs}$ (en $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2}$ ) en France, conséquences des dépôts accidentels de l'explosion de Tchernobyl.....	48
Figure I.III-1 : Spectre gamma d'un filtre aérosol prélevé à la suite de l'accident nucléaire de Fukushima (mi-avril 2011) par la station de prélèvement d'air d'Alençon, puis mesuré au Laboratoire de Métrologie de la Radioactivité dans l'Environnement le 20 avril 2011.....	51
Figure I.III-2 : Variation des rapports $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ et $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ avec le temps.....	52
Figure I.III-3 : Chaines de désintégration produisant $^{135}\text{Cs}$ et $^{137}\text{Cs}$ .....	54
Figure I.III-4 : Variation du rapport isotopique $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ en fonction du flux des neutrons thermiques dans le réacteur nucléaire.....	55
Figure I.IV-1 : Procédure analytique appliquée pour la détermination du rapport isotopique $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ dans les échantillons solides de l'environnement (e.g. sols, sédiments).....	58
Figure I.IV-2 : Spectres infra-rouge de (a) KNiFC, et (b) KNiFC complexé avec Cs.....	70
Figure I.IV-3 : Structure du BOBCalixC6.....	71
Figure I.IV-4 : Influence de la concentration du rubidium sur l'intensité du signal de $^{135}\text{Cs}$ lors de la mesure par spectrométrie de masse (Apex-ICP-MS/MS).....	75
Figure I.IV-5 : Influence de la concentration de $^{133}\text{Cs}$ sur l'intensité du signal de $^{135}\text{Cs}$ et comparaison des comportements de $^{135}\text{Cs}$ , $^{11}\text{In}$ , $^{130}\text{Te}$ et $^{134}\text{Xe}$ lors de la mesure par spectrométrie de masse (Apex-ICP-MS/MS).....	76
Figure I.IV-6 : Profils d'élution de Cs et de Ba sur la résine AG50W-X8 (3 x 0,7 cm) avec $\text{HNO}_3$ et $\text{HCl}$ 1 à 4 M.....	79
Figure I.IV-7 : Courbes de rétention des éléments des groupes 1 et 2 du tableau périodique (métaux alcalins et alcalino-terreux) sur la résine TK300 (en cours de développement). ....	80
Figure I.IV-8 : Principe d'élimination des interférences pour la mesure de $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ par ICP-MS/MS.....	84

Figure I.IV-9 : Effet du débit de protoxyde d'azote dans la CRC de l'ICP-MS/MS sur l'intensité des signaux de a) $^{119}\text{Sn}^{16}\text{O}^+$ , b) $^{121}\text{Sb}^{16}\text{O}^+$ , c) $^{95}\text{Mo}^{40}\text{Ar}$ et $^{97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}$ , d) $^{135}\text{Ba}$ aux m/z 135 et 137.....	85
Figure I.IV-10 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS). .....	87
Figure I.IV-11 : Variation des intensités des signaux de $^{135}\text{Cs}$ et de $^{135}\text{Ba}$ avec l'intensité du courant appliqué sur le filament de Re.....	87
Figure I.IV-12 : Effet de la teneur en Rb sur l'efficacité d'ionisation de Cs par TIMS. ....	88
Figure I.IV-13 : Comparaison de l'intensité et de la stabilité du faisceau d'ion en fonction de la teneur en $^{133}\text{Cs}$ et des activateurs ajoutés.....	89

## Chapitre II

Figure II.I-1 – Cartographie des zones de rémanence des dépôts de $^{137}\text{Cs}$ surfaciques théoriques successifs à l'accident de Tchernobyl ( $> 10 \text{ kBq.m}^{-2}$ ) et aux essais atmosphériques d'armes nucléaires ( $> 3 \text{ kBq.m}^{-2}$ ).....	99
--	----

## Chapitre III

Figure III.III-1 : Installation gamma utilisée au LMRE pour mesurer l'activité de $^{137}\text{Cs}$ dans les échantillons de l'environnement solide puis liquide (fraction purifiée).....	111
Figure III.III-2 : Principe de fonctionnement de la mesure de transmission pour évaluer le facteur d'auto-atténuation causée par la matrice de l'échantillon. ....	112
Figure III.IV-1 : Procédure analytique des deux méthodes de mise en solution testées sur 10 g de sol impliquant trois cycles d'attaques acides successifs ( $\text{HNO}_3$ , mélange $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ 1 :2, $\text{HCl}$ ) en présence de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	114
Figure III.V-1 : Structure moléculaire du molybdophosphate d'ammonium associée au mécanisme d'échange des ions $\text{NH}_4^+/\text{Cs}^+$ supposé.....	115
Figure III.V-2 : Protocole de préconcentration du césium avec la molécule d'AMP sous forme de poudre.....	116
Figure III.V-3 : Protocole de préconcentration du césium avec 1 mL de résine AMP-PAN.....	117
Figure III.V-4 : Structure moléculaire du ferrocyanure de nickel potassium associée au mécanisme d'échange des ions $\text{K}^+/\text{Cs}^+$ supposé.....	117
Figure III.V-5 : Conditions de préconcentration des ions Cs avec la résine KNiFC-PAN.....	118
Figure III.VI-1 : Protocole de séparation de Cs des interférents de mesure (Mo, Sb, Sn et Ba) à l'aide d'une série de deux résines échangeuses d'ions (AGMP-1M et AG50W-X8).....	120
Figure III.VII-1 : Instrumentation ICP-MS/MS utilisée dans ce travail de thèse .....	122

## Chapitre IV

Figure IV.V-1: Influence of the complexing media (nitric acid, aqua regia, hydrochloric acid) on the extraction efficiency of $^{133}\text{Cs}$ from synthetic samples with the ammonium molybdophosphate (AMP) molecule in powder form (n=2).....	141
Figure IV.V-2: Exchange kinetics between $\text{Cs}^+$ and $\text{NH}_4^+$ ions on the active sorption sites of AMP ( $^{133}\text{Cs}$ concentration from 100 g of soil in solution with 120 mg of AMP powder in 1 M nitric acid) .....	142
Figure IV.V-3: Elution profiles of Cs and Ba on 10 mL AG50W-X8 cation exchange resin a) with HCl (0.5 to 2M) and b) with $\text{HNO}_3$ (1 to 2M), c) Comparison of elution yields for the media tested (HCl and $\text{HNO}_3$ , 0.5 to 2M).....	143
Figure IV.V-4: Cesium elution profiles with 1.5 M nitric acid for 6, 8 and 10 mL volumes of AG50W-8 resins during the analysis of 100 g of soil.....	144
Figure IV.V-5: Synoptic diagram of the radiochemical treatment of 100 g of soil or sediment samples at low level of radioactivity.....	145
Figure IV.VIII-1: Homemade AMP-Cs precipitate filtration system .....	149
Figure IV.VIII-2: AMP-Cs precipitate filtration system of 6 samples in parallel.....	149

## Chapitre V

Figure V.II-1 : Decay chain of $^{135}\text{Cs}$ and $^{137}\text{Cs}$ with their precursor.....	157
Figure V.IV-1 : Variation of signal intensities at m/z 133, 135, 137 and 138 with the addition of $\text{N}_2\text{O}$ in the CRC (between 0 and $0.85 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) for solution containing Cs ( $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ), Mo ( $3 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ), Sb ( $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ),.....	166
Figure V.IV-2 : Influence of the He flow rate on $^{133}\text{Cs}$ sensitivity and interference removal at m/z 135 and 137 in presence of $\text{N}_2\text{O}$ at $0.52 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (flow rate adjusted to visualize a significant impact). Measurement of a solution of Cs, Mo, Sb, Sn and Ba concentrated to 10, 3, 0.5, 50 and $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , respectively. ....	167
Figure V.IV-3 : Variation of signal intensities at m/z 135 (a), 137 (b) and 133 (c) as a function of the $\text{NH}_3/\text{He}$ flow rate introduced in the CRC and a fixed $\text{N}_2\text{O}$ flow. For these tests, the measured solution contained $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ of stable Cs, $3 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ of Mo, $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ of Sb, $50 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ of Sn and $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ of Ba.....	168
Figure V.VII-1 : Variation of signal intensities of ions with m/z 135 and 137 with $\text{N}_2\text{O}$ flow rate for solutions containing Cs ( $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) in the presence of one measurement interferent (Mo ( $3 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ), Sb ( $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ), Sn ( $50 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) or Ba ( $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ))......	173

## Chapitre VI

Figure VI.IV-1 : Location of sampling sites in France.....	184
Figure VI.V-1: Distribution of the estimated $^{137}\text{Cs}$ activity resulting from the Chernobyl accident (a) and nuclear weapons testing (b) as a function of total $^{137}\text{Cs}$ activity measured by gamma spectrometry in soil and sediment samples collected in France. All activities are decay-corrected to	

January 1, 2022, and the error bars correspond to a measurement uncertainty at  $k = 2$ .  $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$  is used here to estimate the respective sources of  $^{137}\text{Cs}$ ..... 191

Figure VI.V-2:  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atomic ratios measured by ICP-MS/MS (decay-corrected to January 1<sup>st</sup>, 2022) in the samples used for method validation (IAEA and Niida) and in French soils and sediments collected in the two investigated areas. The error bars correspond to a measurement uncertainty at  $k = 2$  and the colored bands represent the typical  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios of the three main fallout sources. .... 195

Figure VI.V-3: Relationship between  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratios and  $^{137}\text{Cs}$  activity in sediments and soils collected in the Mercantour massif and the Pyrenees, France. The dark blue and orange bands indicate the typical  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios reported in the literature for fallout from nuclear weapons testing (NWT) and the Chernobyl accident. All data were decay-corrected to January 1<sup>st</sup>, 2022.. 196

## Annexes

Figure A1-1 : Comparaison de différentes puretés d'acide nitrique (UltraPur, SupraPur et NormaPur) ..... 216

Figure A1-2 : Comparaison du relargage en Ba selon le matériau de filtre utilisé (PTFE, RC, PVDF, GF)..... 218

Figure A2-1 : Diagramme d'équilibre potentiel/pH pour le système Cs-H<sub>2</sub>O, à 25°C. .... 220

Figure A2-2 : Diagramme d'équilibre potentiel/pH pour le système Ba-H<sub>2</sub>O, à 25°C. .... 221

Figure A2-3 : Diagramme d'équilibre potentiel/pH pour le système Mo-H<sub>2</sub>O, à 25°C. .... 222

Figure A2-4 : Diagramme d'équilibre potentiel/pH pour le système Sb-H<sub>2</sub>O, à 25°C..... 223

Figure A2-5 : Diagramme d'équilibre potentiel/pH pour le système Sn-H<sub>2</sub>O, à 25°C..... 224

Figure A3-1 : Procédure de séparation Cs/Rb testée sur la résine Sr..... 227

Figure A3-2 : Elimination de Rb en ajoutant un lavage de la résine AMP-PAN avec NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0,2 M en amont de l'élution Cs ..... 228

Figure A3-3 : Protocole de séparation Rb/Cs en utilisant la molécule d'AMP sous forme de poudre. .... 229

Figure A3-4 : Principe de désolvatation des échantillons avec l'Apex Ω..... 230

# **Introduction**



Les sources de contamination radioactive dans l'environnement sont multiples. Elles résultent essentiellement d'évènements nucléaires majeurs, comme les essais atmosphériques d'armes nucléaires ou les accidents nucléaires mais également des rejets autorisés des installations nucléaires, conduisant à des marquages à plus ou moins longues distances. Dans le cadre de la surveillance environnementale effectuée par l'IRSN et des études de la rémanence de la radioactivité artificielle dans l'environnement, de nombreux radionucléides à vie longue sont recherchés dont le césium 137 ( $^{137}\text{Cs}$ ), rejeté en grande quantité depuis les années 1940<sup>1</sup>. Ce radionucléide est suivi en raison de la facilité de sa mesure par spectrométrie gamma et de sa période radioactive relativement longue ( $T_{1/2} = 30,2$  ans), expliquant en partie sa persistance dans l'environnement<sup>2</sup>. De plus, la rémanence de  $^{137}\text{Cs}$  dans les sols et les sédiments s'explique par une forte adsorption quasi-irréversible en milieu continental de ce radionucléide par les argiles<sup>3-5</sup>. Une faible proportion de  $^{137}\text{Cs}$  reste alors biodisponible et peut être transférée aux plantes par la voie racinaire<sup>6</sup>. Le césium-137 est donc un bon indicateur de la répartition des contaminations radioactives dans l'environnement, mais la mesure de ce radio-isotope seul ne permet pas d'identifier l'origine de celles-ci<sup>7</sup>.

L'une des méthodes les plus utilisées pour identifier et caractériser les sources de contamination concerne la signature isotopique des radioéléments. Cet outil analytique, fondé sur la connaissance des rapports isotopiques initiaux lors de l'émission d'un polluant radioactif, permet – pour chaque source de rejet – d'évaluer la répartition et les transferts de ce polluant dans l'environnement. Dans ce contexte, l'isotopie du césium (Cs) est largement étudiée. Ainsi, depuis de nombreuses années, l'origine du radiocésium dans l'environnement est évaluée grâce à la mesure par spectrométrie gamma du rapport isotopique  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  durant les mois et les premières années suivant le rejet dans l'environnement. Par exemple, un rapport d'activité  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  d'environ 0,5 (corrigé de la décroissance à la date du rejet) correspond aux retombées de l'accident de Tchernobyl<sup>8-10</sup> (26 avril 1986), alors qu'un rapport d'activité  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  de l'ordre de 1 (11 mars 2011) est caractéristique des retombées de l'accident de Fukushima-Daiichi<sup>11-14</sup>. Cependant, l'utilisation de ce rapport est limitée dans le temps (environ une dizaine d'années) à cause de la courte période radioactive du césium 134 ( $T_{1/2} = 2,1$  ans). Ainsi, elle ne permet plus à ce jour de caractériser les retombées de ces accidents en France. Le développement d'une alternative à la mesure de ce rapport est donc nécessaire pour disposer d'un nouveau traceur des sources de radiocésium. En effet, il est primordial de disposer d'un outil de diagnostic utile tant à la surveillance

environnementale après un rejet accidentel qu'à l'expertise des matrices environnementales (*i.e.* sols, sédiments) contaminées par l'industrie nucléaire.

L'isotope 135 du césium ( $^{135}\text{Cs}$ ), produit de fission à vie longue ( $T_{1/2} = 2,6 \cdot 10^6$  ans), pourrait permettre de répondre au besoin des études du comportement de  $^{137}\text{Cs}$  sur le long terme. En effet, suite à l'accident nucléaire de Fukushima, les travaux de recherche sur la mesure du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  se sont multipliés<sup>11,15-24</sup> et ont démontré une utilisation de ce rapport très prometteuse pour l'identification des sources de contamination dans l'environnement, puisque celui-ci est spécifique du combustible utilisé<sup>25,26</sup>. Plusieurs études portant sur l'analyse d'échantillons de l'environnement (*i.e.* sols, sédiments, végétaux) hautement contaminés en  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{kBq} \cdot \text{kg}^{-1}$  à  $\text{MBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ )<sup>16-20,22,23</sup> ont permis de définir un rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  caractéristique pour chacune des sources de contamination radioactive. À ce jour, un rapport atomique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  compris entre 3,2 et 4,8 est caractéristique des retombées des essais atmosphériques d'armes nucléaires<sup>21,26-29</sup>, tandis que des valeurs de l'ordre de 0,5 – 0,6 et de 0,4 – 0,5 correspondent, respectivement, aux retombées provenant des accidents nucléaires de Tchernobyl<sup>21,26-28,30</sup> et de Fukushima<sup>21,28,31,32</sup>.

En revanche, en dehors des zones d'exclusions de Tchernobyl et de Fukushima, peu de données sur ce rapport sont disponibles, et aucune ne l'est en France, pour des échantillons présentant des niveaux environnementaux classiques dans les zones épargnées par ces accidents (*i.e.* pour des activités de  $^{137}\text{Cs} < 1\,000 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$  sec dans des sols et des sédiments). Il existe également très peu d'études sur la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  autour des sites de retraitement du combustible et des centres nucléaires de production d'électricité (CNPE)<sup>17</sup>. Cependant, la connaissance de ce rapport à proximité des installations nucléaires suscite un intérêt majeur pour déterminer la présence d'éventuels marquages radioactifs provenant de ces installations.

En dépit de l'intérêt précédemment souligné, le césium 135 n'est, à ce jour, pas quantifié dans les laboratoires de l'IRSN car un véritable défi analytique est lié à sa mesure. En effet, ce produit de fission ne peut pas être mesuré facilement et précisément par comptage nucléaire à cause de la nature de son rayonnement de désintégration ( $\beta^-$ ,  $E_{\text{max}} 268,9 \text{ keV}$ ) et de l'activité de  $^{137}\text{Cs}$  (également émetteur  $\beta^-$ ) jusqu'à cinq fois plus importante<sup>28,33,34</sup>, pouvant masquer le signal de  $^{135}\text{Cs}$ . Grâce aux développements des spectromètres de masse réalisés par les constructeurs au cours des deux dernières décennies, la quantification des atomes de  $^{135}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$  est devenue possible en combinant une radiochimie poussée et une mesure très performante : sensible et exempte

d'interférence. En effet, à des 'niveaux environnementaux', d'importantes difficultés d'ordre métrologique existent en raison de la faible quantité d'atomes de radiocésium ( $^{135}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$ ) et de la présence de nombreux interférents dans cette gamme de masse<sup>35-37</sup>. Ceci implique le besoin d'une analyse radiochimique très spécifique permettant de séparer le césium de tous les interférents de mesure comme le baryum ( $^{135}, ^{137}\text{Ba}$ ), omniprésent dans les échantillons environnementaux, ainsi que le molybdène, l'étain et l'antimoine qui, par recombinaison avec l'argon ou l'oxygène, interfèrent aux rapports masse sur charge (m/z) 135 et 137. L'isotope du césium stable (m/z 133), abondant et naturellement présent dans l'environnement, peut également interférer par sa trainée de pic sur la mesure à n+2 de  $^{135}\text{Cs}$ <sup>31,34,38</sup>. Pour limiter ce phénomène, le choix de la technique de spectrométrie de masse (MS) est primordial puisqu'elle doit permettre d'atteindre de très faibles sensibilités en abondance.

A ces difficultés de mesure, s'ajoute également l'absence de traceurs isotopiques et d'échantillons de référence certifiés en césium 135<sup>29,33,35</sup>. Pour évaluer la justesse des protocoles, il est devenu coutumier pour la communauté scientifique de comparer la valeur du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  obtenue dans des matériaux de référence certifiés uniquement en activité en  $^{137}\text{Cs}$  comme l'AIEA-330 ou l'AIEA-375, principalement contaminés par les retombées de l'accident de Tchernobyl.

**Cette thèse, centrée sur la métrologie de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  dans des échantillons de sols et de sédiments, poursuit deux objectifs majeurs. Tout d'abord, un protocole d'analyse très spécifique permettant la mesure du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  au niveau environnemental doit être développé, puis validé. Ce travail mené doit, dans un second temps, contribuer à la connaissance du fond radiologique de  $^{137}\text{Cs}$  en France (provenant des retombées atmosphériques des essais d'armes nucléaires et de l'accident de Tchernobyl), par la mesure de plusieurs échantillons prélevés dans l'environnement. En effet, la caractérisation du fond radiologique est cruciale afin de pouvoir identifier, par la suite, le radiocésium potentiellement rejeté par les installations nucléaires (CNPE et usines de retraitement du combustible).**

Pour répondre à ces objectifs, le travail se réalisera en deux parties.

La première partie sera consacrée au développement d'un protocole très sélectif vis-à-vis du césium permettant la mesure du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans les échantillons de l'environnement. Pour cela, des critères de rapidité, de praticité et d'efficacité de chacune des étapes du protocole seront pris en compte pour obtenir une fraction finale de haute pureté, avec

un bon rendement de récupération en radiocésium. La prise d'essai de sol ou de sédiment nécessaire pour atteindre les limites de quantification de l'environnement visées ( $\approx 30 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de  $^{137}\text{Cs}$ ) sera estimée afin de pallier la faible quantité d'atomes de radiocésium. La première étape de la méthode analytique impliquera la mise en solution de l'échantillon par une technique adaptée à la grande quantité d'échantillon traitée. Ensuite, les atomes de césium seront concentrés et séparés de la matrice de l'échantillon au moyen de molécules complexantes très sélectives vis-à-vis de ceux-ci. Enfin, les interférents de mesure seront éliminés grâce à une série de résines chromatographiques, et la fraction purifiée sera mesurée par spectrométrie de masse à couplage inductif en tandem (ICP-MS/MS). Dans le cadre de la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ , cette technique est particulièrement intéressante puisqu'elle permet, d'une part, de filtrer les rapports  $m/z$  d'intérêt (135 et 137) puis, d'autre part, d'éliminer les dernières traces d'interférents en introduisant un ou plusieurs gaz dans la cellule de réaction.

La seconde partie de ce travail sera dédiée à la validation de la justesse et à l'application du protocole développé sur des échantillons d'intérêt. Concernant la vérification de la justesse de celui-ci, plusieurs méthodes seront envisagées comme la comparaison des rapports isotopiques  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  obtenus sur des échantillons de référence certifiés en césium 137 avec ceux publiés dans la littérature. En complément, des échantillons provenant de Fukushima seront également analysés. Le protocole sera ensuite appliqué aux premiers échantillons de l'environnement français, prélevés dans les zones de rémanence marquées, plus ou moins fortement, par les retombées atmosphériques des tirs d'armes nucléaires et de l'accident de Tchernobyl (*e.g.* Pyrénées, Alpes du Sud).

Dans le manuscrit de cette thèse, le chapitre I dresse un état de l'art des connaissances liées à la chimie du césium, son origine dans l'environnement ainsi que les méthodes d'identification des sources de radiocésium. Ce chapitre a également pour objectif de présenter les principaux travaux concernant le traitement radiochimique des échantillons solides de l'environnement (*i.e.* sols et sédiments) et la mesure du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie de masse.

Le chapitre II vise à identifier les besoins analytiques permettant de mener à bien cette étude et présente la stratégie de développement du protocole radiochimique ainsi que les enjeux de celui-ci.

Le matériel et les méthodes analytiques utilisés pour ce travail de thèse sont décrits dans le chapitre III.

L'objectif du chapitre IV est d'exposer les différents développements radiochimiques effectués dans cette étude ainsi que leurs résultats permettant d'aboutir à un protocole hautement sélectif pour le radiocésium. Cette étude intitulée « Improved radiocesium purification in low-level radioactive soil and sediment samples prior to  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio measurement by ICP-MS/MS » est publiée dans la revue *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*.

Le chapitre V présente, dans un premier temps, les essais menés pour parvenir à la mesure de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie de masse (ICP-MS/MS). Dans un second temps, les résultats de la validation de la méthode développée sont exposés. Ils sont obtenus grâce à l'analyse d'échantillons impactés par les retombées des accidents de Tchernobyl ou de Fukushima. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication soumise dans la revue *Analytical Chemistry* dont le titre est « Innovative ICP-MS/MS method to determine the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio in low activity environmental samples ».

Enfin, le chapitre VI est dédié à l'application du protocole développé à des échantillons environnementaux prélevés en France, dans des zones de rémanence de la radioactivité d'origine artificielle. Ces analyses ont pour but d'étudier l'applicabilité de la signature isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  pour identifier les différentes sources de contamination radioactive et estimer leur contribution respective dans l'environnement. Les résultats de cette étude sont également valorisés sous forme de publication soumise à la revue *Environmental Pollution* sous le titre de « Identification of the origin of radiocesium released into the environment in areas remote from nuclear accident and military test sites using the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic signature ».



# **Chapitre I :** Etat des connaissances



**Objectifs du chapitre :**

- Réaliser un état des connaissances des propriétés du césium et des sources des isotopes artificiels  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{135}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$  dans l'environnement.
- Présenter l'intérêt des rapports isotopiques pour évaluer les principales sources de Cs dans l'environnement.
- Effectuer une synthèse bibliographique des méthodes de purification et de mesure de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  dans les sols et les sédiments.

**I. Généralités sur le césium**

## 1. Propriétés physico-chimiques

## A. Propriétés physiques

Le césium a été découvert en 1860 par R. Bunsen et G. Kirchhoff lors de l'analyse spectrale d'eau minérale en Allemagne (raies caractéristiques à 456 nm et à 460 nm). Le césium brut se présente sous la forme d'un métal brillant (blanc argent ou doré selon les sources), mou et ductile. Le tableau I.I-1, extrait du livre *Le Césium de l'environnement à l'homme*<sup>39</sup>, regroupe ses constantes physiques usuelles.

Tableau I.I-1 : Constantes physiques du césium.

Poids moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	132,9054
Densité à 18°C (g.cm <sup>-3</sup> )	1,873
Point de fusion (°C)	28,5
Point d'ébullition (°C)	678,4
Rayon atomique (Å)	2,35
Configuration électronique	[Xe] 6s <sup>1</sup>
Structure cristalline du métal	Cubique

Le césium est l'un des rares métaux à l'état liquide à température proche de l'ambiante avec un point de fusion d'environ 28°C, le plus bas des métaux alcalins. Selon la littérature, sa température de vaporisation varie entre 671 °C<sup>40</sup> et 678,4 °C<sup>39</sup> et elle peut être légèrement modifiée selon la forme chimique du césium.

## B. Propriétés chimiques

De symbole Cs et de numéro atomique 55, le césium appartient à la famille des métaux alcalins (1<sup>ère</sup> colonne du tableau périodique de Mendeleïev) tout comme le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le francium. En raison de leurs propriétés chimiques similaires, le comportement chimique du césium est assimilé à celui du potassium (K) et du rubidium (Rb). La configuration électronique des alcalins est caractérisée par la présence d'un seul électron célibataire sur leur couche externe. Cet électron, appelé électron de valence, est faiblement lié et entraîne un seul degré d'oxydation possible : +I ( $M^+$ ). De ce fait, les métaux alcalins sont connus pour leur haute réactivité, proportionnelle au rayon ionique des éléments (cf. Tableau II-2). Cette propriété est d'autant plus accentuée pour le césium puisqu'il est l'un des éléments les plus électropositifs (0,79 sur l'échelle de Pauling), mais également celui possédant le potentiel de 1<sup>ère</sup> ionisation le plus faible du tableau périodique (3.89 eV). Les ions  $Cs^+$  se combinent alors très facilement avec des éléments électronégatifs pour former des composés ioniques solubles dans l'eau<sup>40</sup>.

Tableau II-2 : Propriétés atomiques des métaux alcalins<sup>41</sup>.

Propriétés	Li	Na	K	Rb	Cs
Rayon ionique (Å)	0,76	1,02	1,38	1,52	1,67
Electronégativité (selon l'échelle de Pauling)	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79
Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation (eV)	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89

## 2. Caractéristiques nucléaires

Le césium est l'élément comptabilisant le plus grand nombre d'isotopes avec un nombre de masse allant de 112 à 151, dont un seul stable et naturellement présent dans l'environnement :  $^{133}Cs$ . Les propriétés des isotopes radioactifs majoritaires sont référencées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-3 : Propriétés nucléaires des radio-isotopes du césium<sup>39</sup> majoritaires.

Isotopes	$^{126}Cs$	$^{129}Cs$	$^{131}Cs$	$^{132}Cs$	$^{134}Cs$	$^{135}Cs$	$^{136}Cs$	$^{137}Cs$	$^{138}Cs$	$^{139}Cs$
Période radioactive	1,6 min	31 h	9,7 j	6,4 j	2,2 a	$2,9 \cdot 10^6$ a	13,2 j	30,2 a	32,2 min	9,3 min
Type de désintégration	$\beta^+$ , CE	CE	CE	$\beta^+$ , $\beta^-$ , CE	$\beta^-$	$\beta^-$	$\beta^-$	$\beta^-$	$\beta^-$	$\beta^-$

CE : capture électronique,  $\beta^-$  : désintégration bêta émettant un électron ( $\beta^-$ ) ou un positron ( $\beta^+$ )

Parmi tous ces radio-isotopes du césium, trois d'entre eux persistent durant les mois, voire les années, ayant suivi les rejets accidentels à cause de leur période radioactive supérieure à un an :  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{135}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$ . Ainsi, ces trois radionucléides ont été largement étudiés et suivis dans l'environnement. Leurs propriétés nucléaires sont exposées succinctement dans les paragraphes suivants.

### A. Césium 134

L'isotope 134 du césium est un produit d'activation<sup>42</sup> principalement produit par capture neutronique de  $^{133}\text{Cs}$ , présent dans les matériaux des réacteurs et dans le combustible nucléaire en tant qu'impureté<sup>43</sup>.  $^{134}\text{Cs}$  peut également se former par décroissance radioactive de produit de fission primaire<sup>39</sup>. De par les hauts rendements de fission de ses précurseurs (1,23 – 3,012 %) <sup>39</sup> et sa période radioactive de 2,2 ans,  $^{134}\text{Cs}$  est un radionucléide constituant une importante source de contamination<sup>44</sup> durant les mois ayant suivi le rejet accidentel. Il se désintègre principalement en  $^{134}\text{Ba}$  par désintégration  $\beta^-$  et, moins fréquemment, en  $^{134}\text{Xe}$  par capture neutronique<sup>45</sup>. Toutes ses désintégrations sont accompagnées de l'émission d'un rayonnement gamma. L'activité de  $^{134}\text{Cs}$  peut donc être quantifiée, durant les premières années ayant suivi un rejet accidentel, par spectrométrie gamma par le biais de sa raie gamma principale à 605 keV<sup>46,47</sup>. Néanmoins, des précautions sont à prendre lors de l'exploitation de ces mesures en raison des effets de coïncidence (somme des énergies)<sup>48</sup> possibles par ce radionucléide.

### B. Césium 135

Avec une période de plus de deux millions d'années, le césium 135 est l'isotope du césium d'origine anthropique le plus persistant dans l'environnement, avec une très faible radioactivité spécifique<sup>49</sup> (0,043 Bq.ng<sup>-1</sup>).  $^{135}\text{Cs}$  n'est donc pas considéré comme un radionucléide radiologiquement significatif<sup>25</sup>. Ce produit de fission primaire est créé à partir de la fission de  $^{235}\text{U}$  avec un très haut rendement (6,5 %) <sup>27,34,36,40</sup>. En revanche, sa production dans les réacteurs peut être fortement atténuée en raison d'une section efficace extrêmement élevée de son radionucléide parent,  $^{135}\text{Xe}$ , pour la capture des neutrons thermiques<sup>25,27,36</sup> ( $2,6 \cdot 10^6$  b,  $1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ) (cf. Figure II-1). Cette compétition, entre la désintégration de  $^{135}\text{Xe}$  en  $^{135}\text{Cs}$  ou la transmutation de  $^{135}\text{Xe}$  en  $^{136}\text{Xe}$ , est régie par plusieurs paramètres dont le plus influent est le temps d'exposition au flux neutronique<sup>19,27,28,50</sup>. Ainsi, plus le temps d'irradiation est important, plus la compétition entre la production de  $^{135}\text{Cs}$  et celle de  $^{136}\text{Xe}$  existe<sup>25</sup>.

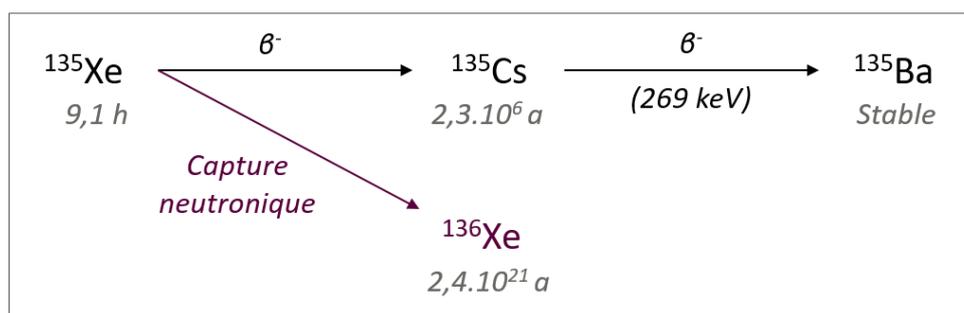


Figure I.I-1 : Chaîne de désintégration de  $^{135}\text{Xe}$ , précurseur de  $^{135}\text{Cs}$ .

$^{135}\text{Cs}$  est un émetteur bêta pur de très faible énergie (76 keV)<sup>20</sup>, rendant sa mesure par comptage nucléaire difficile. Sur le principe,  $^{135}\text{Cs}$  pourrait être quantifié par la mesure de son noyau fils  $^{135\text{m}}\text{Ba}$  par spectrométrie gamma (269 keV, intensité de 15,5 %)<sup>40,51</sup>. En pratique, il n'est pas possible d'utiliser cette méthode à cause de la présence de  $^{135}\text{Cs}$  à l'état de trace (voir d'ultra-trace)<sup>51</sup> et de la présence excessive de  $^{137}\text{Cs}$ <sup>40,49</sup>. En effet, l'important fond Compton lié à la raie de  $^{137}\text{Cs}$  ne permettrait pas de distinguer la raie à 268 keV de  $^{135\text{m}}\text{Ba}$ <sup>40</sup>. En raison de ces difficultés, deux méthodes de quantification de  $^{135}\text{Cs}$  peuvent être envisagées. La première méthode est, comme le démontre Stamm et al. (1973)<sup>47</sup>, de convertir  $^{135}\text{Cs}$  en  $^{136}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 12,9$  j) par activation neutronique puis de mesurer  $^{136}\text{Cs}$  par spectrométrie gamma, mais cette technique reste onéreuse et peu disponible<sup>20</sup>. La seconde méthode est de quantifier  $^{135}\text{Cs}$  par le biais de techniques de spectrométrie de masse inorganique<sup>28,36</sup> (cf. Chap.I.§IV.2).

### C. Césium 137

Le césium 137 est un radionucléide d'origine artificielle utilisé dans de multiples domaines comme l'industrie ou encore le secteur médical en tant que source de radiothérapie par exemple<sup>39</sup>.  $^{137}\text{Cs}$  est l'un des deux produits de fission de l'uranium et du plutonium les plus importants avec un rendement de fission de  $^{235}\text{U}$  d'environ 6,3 %<sup>27,40</sup>. Contrairement à  $^{135}\text{Cs}$ , la production de  $^{137}\text{Cs}$  dépend uniquement du nombre de fissions<sup>50</sup> (cf. Figure I.I-2). Il est ainsi produit en large quantité dans les réacteurs et les armes nucléaires, utilisant essentiellement du combustible de type UOx et MOx formés à partir d'oxydes d'uranium et de plutonium. Cet émetteur bêta pur décroît majoritairement en  $^{137}\text{Ba}$  via  $^{137\text{m}}\text{Ba}$  (94,6 %)<sup>52</sup> et présente deux maxima de désintégration  $\beta^-$  à haute énergie : 514 et 1176 keV<sup>49,51</sup>.  $^{137}\text{Cs}$  peut être aisément et précisément quantifié par spectrométrie gamma à 662 keV par le biais de son noyau fils  $^{137\text{m}}\text{Ba}$ <sup>30,47,51,53</sup> avec des limites de détection inférieures au  $\text{mBq.kg}^{-1}$  de  $^{137}\text{Cs}$ <sup>36,53</sup>. De plus, en raison de la durée significative de sa période radioactive ( $T_{1/2} = 30,2$  a) et de son importante capacité de transfert aux compartiments

environnementaux et au vivant (cf. Chap.I.§I.3.B),  $^{137}\text{Cs}$  est reconnu comme le radionucléide le plus radio-écologiquement impactant<sup>12,54</sup>.

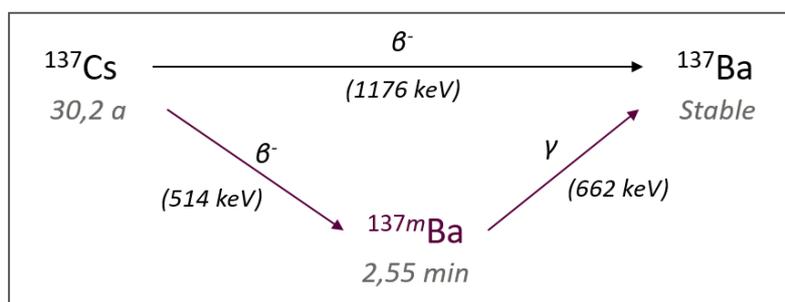


Figure II-2 : Chaîne de désintégration  $^{137}\text{Cs}$ .

### 3. Transfert du césium dans l'environnement

Comme évoqué précédemment, le césium est présent naturellement dans l'environnement sous forme stable et aussi de façon anthropique sous forme radioactive. Son comportement physico-chimique est alors étudié afin d'améliorer la compréhension du transfert du césium dans chaque compartiment environnemental.

#### A. Le césium stable

Dans l'environnement, le césium stable est le 45<sup>ème</sup> élément le plus abondant avec une teneur moyenne dans l'écorce terrestre de l'ordre de  $3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  et des concentrations plus importantes dans certains minerais aluminosilicatés comme la pollucite<sup>41,55,56</sup>. Sous l'effet de l'érosion des roches mais également de l'exploitation et de l'industrialisation des minerais, le césium stable est rejeté dans tous les compartiments environnementaux (atmosphérique, aquatique et terrestre) où il est principalement piégé dans les minéraux argileux par un phénomène d'échange d'ions. En raison de leur grand rayon ionique, les cations de césium ( $\text{Cs}^+$ ) se substituent aux cations de potassium ( $\text{K}^+$ ), mais également au sodium ( $\text{Na}^+$ ), au calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et au magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) de façon quasi-irréversible<sup>3,4</sup> à la surface des argiles.

Par conséquent, dans l'environnement, les sols et les sédiments, matrices riches en minéraux argileux (10 % – 40 %)<sup>5,6</sup> jouent un rôle de récepteurs actifs grâce à un équilibre de sorption/désorption<sup>57</sup> immobilisant le césium en surface<sup>6,28</sup>. Cette capacité d'immobilisation reflète principalement la teneur et le type de matériaux argileux, la teneur en matière organique, le pH ou encore la teneur en potassium<sup>3,6</sup>. Concernant le compartiment aquatique, en eau trouble, la mobilité du césium est ralentie par la présence de particules en suspension. En revanche, en eau claire, l'ion  $\text{Cs}^+$  se disperse par dilution. Ainsi, deux types de comportement du césium sont

observables dans l'environnement : une phase plutôt statique dans les sols et sédiments, et une phase dynamique dans l'air et l'eau<sup>58</sup>.

## B. Le radiocésium

Le développement de l'énergie nucléaire a conduit à des libérations volontaires ou accidentelles de radiocésium contaminant ainsi l'ensemble des composantes de l'environnement (air, eaux, sols et denrées)<sup>59</sup> selon un ensemble de processus de transfert<sup>39</sup>.

Lors des explosions nucléaires, le radiocésium est complètement évaporé et est rejeté dans l'atmosphère sous forme d'aérosols<sup>40,60</sup>. Ces fines particules en suspension (0,1 à 1 µm) sont transportées dans l'air, à des distances plus ou moins longues selon l'altitude de l'explosion et les conditions météorologiques, puis sont déposées progressivement au sol par voie sèche ou humide (*e.g.* pluie, neige)<sup>61,62</sup>. Elles migrent très facilement dans l'environnement<sup>40</sup> selon plusieurs mécanismes en fonction de la mobilité et de la biodisponibilité du radiocésium<sup>2,63,64</sup>.

Dans le cas du milieu terrestre, le radiocésium est rapidement immobilisé (quelques dizaines de minutes à quelques jours) dans la couche superficielle des sols<sup>60,61</sup>, particulièrement en présence de minéraux argileux<sup>3-5,57,60</sup>, expliquant la très faible vitesse de migration vers la profondeur du sol<sup>1,39,65,66</sup> (baisse d'activité exponentielle). Une certaine quantité de radiocésium reste biodisponible et peut être transférée aux végétaux (*e.g.* plantes, herbes) majoritairement par voie racinaire<sup>6,59</sup>. De nombreuses études sur ces facteurs de transfert (<sup>134</sup>Cs, <sup>137</sup>Cs) ont été menées<sup>39,67-70</sup>. Elles mettent en évidence un transfert significatif du radiocésium vers les parties consommables des végétaux (*e.g.* racines, graines de céréales, légumes)<sup>39,70,71</sup> mais également une bonne assimilation de <sup>137</sup>Cs par les animaux après ingestion de fourrages contaminés entraînant des contaminations de la chaîne alimentaire (*ex.* viandes et produits laitiers)<sup>57,59,70</sup>. Sur le long terme, une décroissance du radiocésium biodisponible est observée. Elle est notamment causée par plusieurs facteurs comme la spécificité des sites de fixation de Cs, le lavage de la couche d'enracinement ou encore l'érosion des sols<sup>6</sup>.

Les différentes études réalisées sur la mobilité de <sup>137</sup>Cs en milieu marin<sup>72</sup> ou en eau douce ont démontré que ce radio-isotope est essentiellement soluble<sup>73,74</sup>. Ainsi, dans les océans par exemple, il est transporté sur de très longues distances par les courants marins avant d'être dispersé dans les masses d'eau<sup>43,54,63,72,74-77</sup>. Une partie importante de ce radiocésium se lie aux particules en suspension entraînant une contamination sédimentaire après dépôt dans les fonds marins<sup>73,78-80</sup> ou dans les lacs<sup>1,81,82</sup>. De même que pour le compartiment terrestre, l'adsorption du radiocésium

biodisponible par les organismes vivants aquatiques conduit à des contaminations de la chaîne alimentaire<sup>60,63,81,83</sup>.

Par conséquent, le comportement de  $^{137}\text{Cs}$  rejeté dans l'environnement est un réel sujet d'intérêt au vu de sa persistance dans l'environnement causée par la durée significative de sa période radioactive ( $\approx 30$  ans), sa forte adsorption dans les sols ou dans les sédiments et sa biodisponibilité<sup>2,6,7,23,84,85</sup>. Facilement mesurable par spectrométrie gamma, ce radionucléide est un bon indicateur de la répartition des contaminations radioactives issues de différentes sources de rejet évoquées dans le paragraphe suivant (retombées des explosions nucléaires, accidents de Tchernobyl et de Fukushima, rejets autorisés des installations nucléaires).

## II. Sources de contamination du radiocésium dans l'environnement

Depuis les années 1950, les activités liées au nucléaire n'ont cessé de se développer que ce soit pour une utilisation médicale, industrielle, énergétique ou encore militaire<sup>17</sup>. Ces activités ont conduit à des rejets radioactifs accidentels ou volontaires de l'ordre de  $8,8 \cdot 10^{20}$  Bq<sup>86,87</sup>, dont plus de  $1,4 \cdot 10^{18}$  Bq de  $^{137}\text{Cs}$  (cf. Figure I.II-1). Parmi les radionucléides significativement rejetés, il est possible de citer les isotopes du plutonium (Pu) ou du radiocésium ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{135}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$ )<sup>26,88</sup>. Contrairement au plutonium, le césium est un élément extrêmement volatil<sup>89</sup> et est complètement vaporisé lors des explosions nucléaires, par exemple. Ainsi, lors de ce type d'évènement, le radiocésium est dispersé en grande quantité dans l'environnement en se liant aux particules d'aérosols atmosphériques et contamine tous les compartiments environnementaux après dépôt (aquatique, terrestre et marin)<sup>6,40</sup>.

De ce fait,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{135}\text{Cs}$  persistent dans l'environnement jusqu'à une dizaine, une centaine voire plusieurs millions d'années, respectivement<sup>6,84</sup>. Au vu de sa période radioactive relativement longue et de la grande quantité rejetée,  $^{137}\text{Cs}$  est considéré comme la principale source de radiation artificielle à long terme pour le public<sup>26,54,63</sup>. Son suivi a suscité un intérêt majeur en raison de ses propriétés physico-chimiques très proches avec celles du potassium (K), son analogue géochimique. En effet, après adsorption, le césium suit les mêmes voies que le potassium et se distribue de façon relativement homogène dans les tissus mous l'organisme<sup>40,60</sup>. Concernant  $^{135}\text{Cs}$ , il n'est pas considéré comme un radionucléide radiologiquement significatif, mais il contribue tout

de même à l'inventaire à long terme dans les hypothèses de stockages en couche géologique profonde<sup>25</sup>.

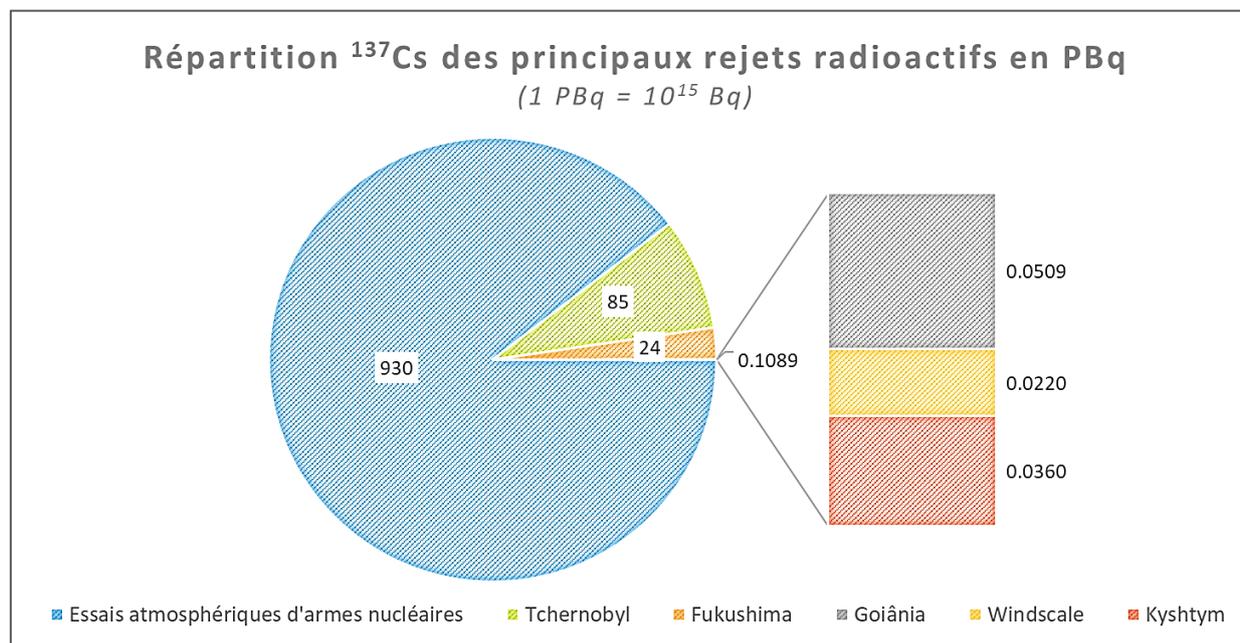


Figure I.II-1 : Activité de <sup>137</sup>Cs rejetée (PBq) selon la source de rejet.

Pour évaluer les risques encourus par la population et également les risques environnementaux, il est donc primordial d'identifier les différentes sources de contamination radioactive ainsi que leurs impacts. Aujourd'hui, il existe trois types de rejets radioactifs ayant induit des marquages dans l'environnement : les rejets liés aux tirs des armes nucléaires, les rejets accidentels (dont les plus connus sont ceux de Tchernobyl et de Fukushima) ou encore les rejets autorisés des CNPE<sup>58</sup>.

### 1. Les essais atmosphériques d'armes nucléaires

À ce jour, les rejets liés aux développements des programmes nucléaires militaires des grandes puissances mondiales (*i.e.* Etats-Unis, Union Soviétique, Grande-Bretagne, France, Chine, Inde) représentent le premier et unique apport de radioactivité artificielle massif à l'échelle mondiale<sup>39,90,91</sup>. Ces essais nucléaires désignent l'explosion de bombes atomiques effectuée dans l'atmosphère, en surface ou subsurface, à des fins expérimentales et s'exprimant en tonnes d'explosif équivalentes (TNT)<sup>59</sup>. La période des essais nucléaires en surface s'étend de 1945, avec un premier test américain seulement trois semaines avant les bombardements d'Hiroshima et Nagasaki au Japon, jusqu'en 1980 avec les derniers essais chinois<sup>18,39,63,92</sup>. Au total, plus de 2 400 essais d'armes nucléaires ont été réalisés<sup>39</sup> avec une répartition des sites d'essais sur l'intégralité du

globe terrestre (cf. Figure I.II-2). Parmi ces essais, il est possible d'en distinguer deux types : les essais atmosphériques (environ 540)<sup>39,63,93</sup> laissant place petit à petit aux essais souterrains à partir des années 1960 (pour les USA et l'URSS). La majorité des essais de surface s'est déroulée entre 1951 – 1958 et 1961 – 1962 avec une puissance libérée de l'ordre de 440 Mt de TNT soit environ 910 PBq de <sup>137</sup>Cs ( $1 \text{ PBq} = 10^{15} \text{ Bq}$ )<sup>10</sup>. Quant aux essais souterrains d'armes nucléaires, l'activité de <sup>137</sup>Cs produite est estimée à 200 PBq<sup>39</sup>.

Les essais atmosphériques se sont déroulés en deux phases selon la puissance de l'arme nucléaire délivrée. La première phase concerne les essais avant 1952 avec une puissance d'explosion comprise entre 20 et 100 kt de TNT, la seconde, après 1952, avec des bombes atomiques de plus d'un million de tonnes de TNT<sup>93</sup>. Cette notion de puissance d'explosion est extrêmement importante puisqu'elle induit des contaminations à plus ou moins longues distances. En effet, pour chaque essai aérien, des particules radioactives sont rejetées dans l'atmosphère avec une altitude variable et par conséquent, un temps de séjour variable selon les conditions de tirs<sup>59</sup>.

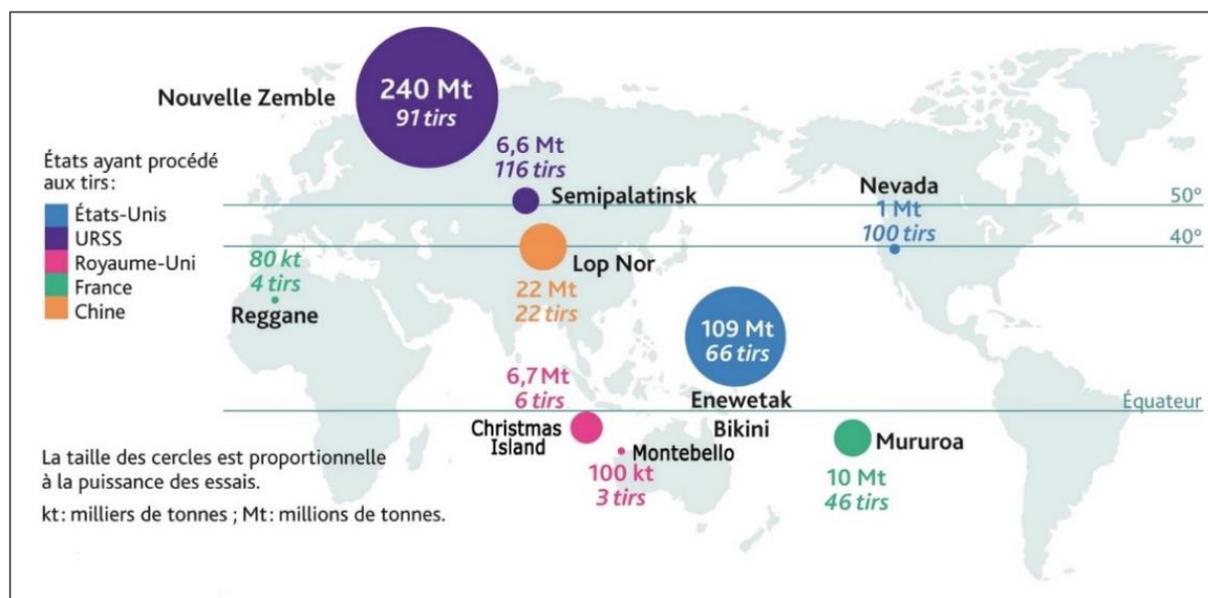


Figure I.II-2 : Localisation des principaux sites de tests d'armes nucléaires entre 1945 et 1990. Nombre de tests de surface et puissance des explosions (en kt ou Mt équivalent TNT).

Ainsi, les essais de 20 – 100 kt de TNT conduisent à des retombées appelées « troposphériques » contaminant jusqu'à plusieurs milliers de kilomètres autour de l'explosion<sup>93</sup>. En revanche, pour celles de l'ordre du million de tonnes de TNT, les polluants radioactifs atteignent la stratosphère avec des temps de séjour pouvant varier de quelques mois à plusieurs années avant d'être déposés à la surface de la terre<sup>59</sup>. Ce délai entraîne une homogénéisation des particules

radioactives dans la stratosphère et conduit à une contamination de l'intégralité du globe terrestre. Ces retombées sont appelées retombées globales<sup>17,88</sup>.

Par conséquent, dès 1961, plusieurs autorités européennes (*ex.* France, Finlande) mesurent l'importance de suivre ces dépôts radioactifs avec la mise en place d'un réseau complet de surveillance de la radioactivité dans l'environnement<sup>39,57,59</sup>. En France, comme en Europe, la quantité de <sup>137</sup>Cs dans les sols et les végétaux est relativement basse ( $\approx 0,01 \text{ Bq.g}^{-1}$ )<sup>94</sup> avec de plus hautes concentrations dans les zones où les précipitations sont plus importantes<sup>17,53,63,95</sup> ainsi qu'en zone montagneuse<sup>96</sup> (cf. Figure I.II-3).

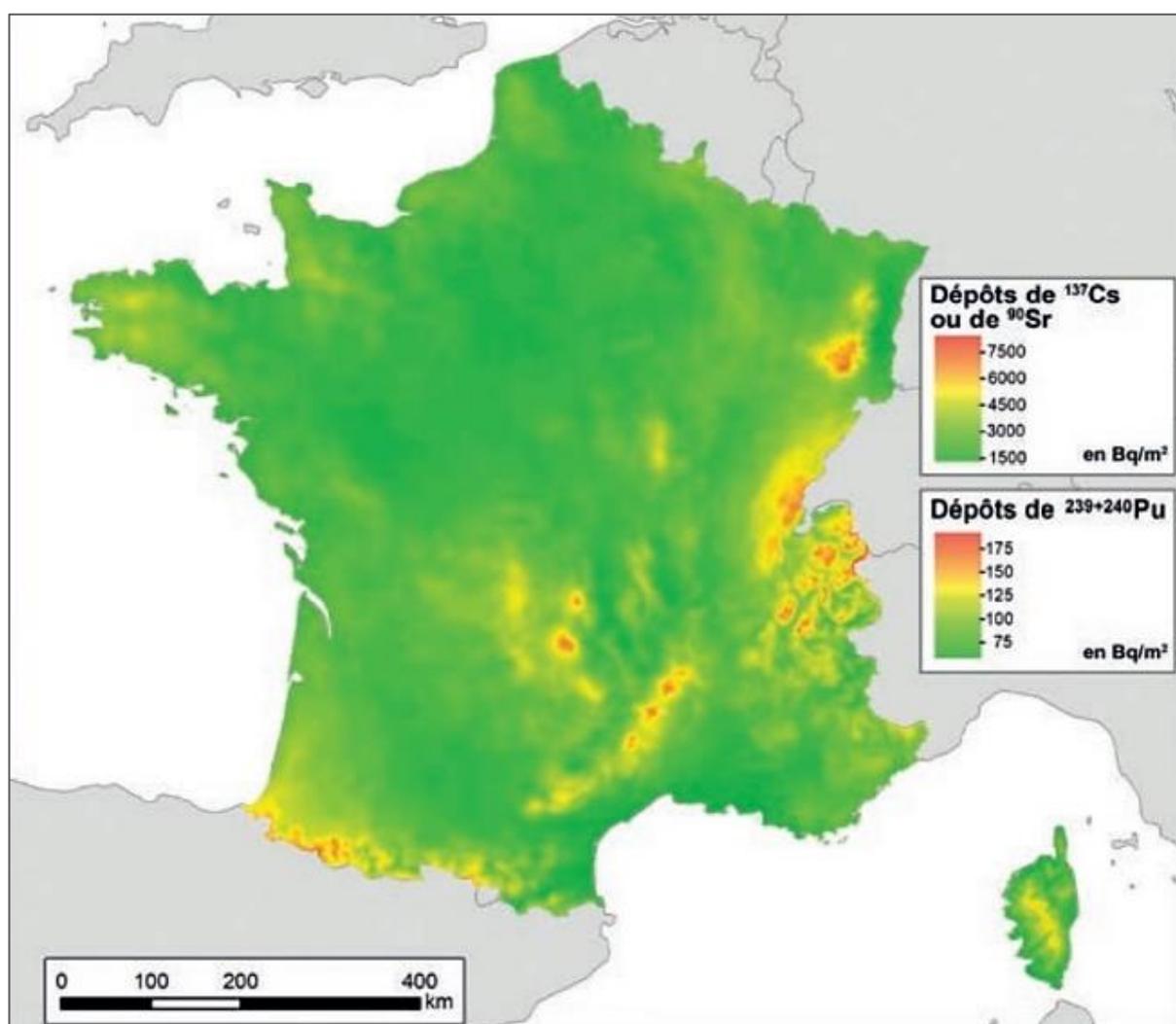


Figure I.II-3 : Dépôts surfaciques de <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr et <sup>239+240</sup>Pu à l'issue des essais nucléaires atmosphériques.  
(Source : Bilan de l'état radiologique de l'environnement français de 2018 à 2020)

## 2. Rejets accidentels : les accidents radiologiques et nucléaires

Les accidents représentent la seconde source de dispersion de  $^{137}\text{Cs}$  dans l'environnement (cf. Figure I.II-1). Ces accidents peuvent survenir des centrales nucléaires (*e.g.* Windscale, Tchernobyl, Fukushima) ou des installations de retraitement du combustible (*e.g.* Kyshtym, Tomsk-Seversk). Par ailleurs, des accidents radiologiques sont imputables au secteur non-nucléaire comme la médecine où des sources radioactives de  $^{137}\text{Cs}$  (1 MBq à plusieurs dizaines de TBq)<sup>39</sup> sont utilisées. Ils se produisent généralement suite à l'abandon ou la perte de sources scellées<sup>58</sup>. L'un des accidents radiologiques les plus graves est celui de Goiânia au Brésil (1987) où une source renfermant 50,9 TBq de  $^{137}\text{Cs}$ , initialement utilisée en radiothérapie, a été abandonnée<sup>60,97-99</sup>, déprotégée puis dispersée conduisant ainsi à des contaminations locales.

Pour les accidents ayant touché les installations nucléaires, des contaminations à longue distance ont été observées, notamment lors des deux accidents majeurs (classés niveau 7 de l'échelle INES – *International Nuclear and Radiological Event Scale*) des centrales nucléaires de Tchernobyl (1986) et de Fukushima (2011)<sup>63,86</sup>.

Concernant l'accident de Tchernobyl, l'explosion accidentelle du réacteur n°4, engendrée par la réalisation d'essais techniques, a conduit à la destruction complète et l'incendie du réacteur entraînant des rejets radioactifs incontrôlés<sup>63</sup> ( $\approx 5\,300\text{ PBq}$ <sup>86</sup> dont 47 et 85 PBq de  $^{134}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$ , respectivement<sup>100</sup>). La plupart des radionucléides s'est déposée autour du site de la centrale, mais une certaine quantité d'éléments volatils, comme le césium, a rapidement et largement été transportée par les vents<sup>63</sup> contaminant ainsi une grande partie du continent européen en seulement une semaine. En France métropolitaine, les dépôts surfaciques de  $^{137}\text{Cs}$  liés à cet accident se sont majoritairement répandus à l'est du territoire, où les précipitations ont été les plus importantes dans les jours ayant suivi le rejet<sup>1,5,17,53,63</sup>. Une vingtaine d'année plus tard, un retour aux concentrations pré-accidentelles a été observé sur la majorité du pays à l'exception de certaines zones (cf. Figure I.II-4) soumises à des processus de concentration de la radioactivité comme les ruissellements ou l'érosion (*e.g.* Vosges, Mercantour)<sup>1,57</sup>.

Pour la catastrophe de Fukushima, les circonstances de l'accident sont différentes. En mars 2011, le Japon est touché par un séisme de magnitude 9 provoquant un tsunami sur les côtes Est du pays<sup>29</sup>. La centrale nucléaire de Fukushima Daiichi, constituée de 6 réacteurs dont 3 en fonctionnement, est alors privée de ses alimentations électriques extérieures et dépourvue de

plusieurs systèmes de refroidissement<sup>101</sup>. Ces pertes ont conduit à une suppression des cœurs des réacteurs des unités 1 à 3 et ont endommagé les piscines d'entreposage des combustibles usés des unités 4 à 6<sup>29,54,101</sup>. La quantité de radioactivité rejetée dans l'environnement a été estimée à 520 PBq<sup>86</sup> dont 15 à 20 PBq de <sup>134</sup>Cs et de <sup>137</sup>Cs<sup>63</sup>. La grande majorité des rejets atmosphériques (> 80 %) a été dispersée au-dessus de l'océan Pacifique puis déposée<sup>63,72,102,103</sup>. Contrairement à Tchernobyl, située au centre du continent européen, aucune conséquence radiologique n'a été constatée dans un autre pays que le Japon et une dilution rapide du césium par dispersion océanique a été observée<sup>54,86</sup>.

En France, les retombées atmosphériques de <sup>134</sup>Cs et de <sup>137</sup>Cs issues de l'accident de Fukushima ont été très faibles et fugaces. Des traces de ces radionucléides ont été détectées dans l'atmosphère, les sols, l'herbe et les sédiments de la Seine entre la fin du mois de mars et mai 2011<sup>104</sup> avec des concentrations 500 à plus de 1 000 fois inférieures à celles mesurées lors de l'accident de Tchernobyl. Depuis, l'influence de ces dépôts n'est plus mesurable en France.<sup>1,105</sup>

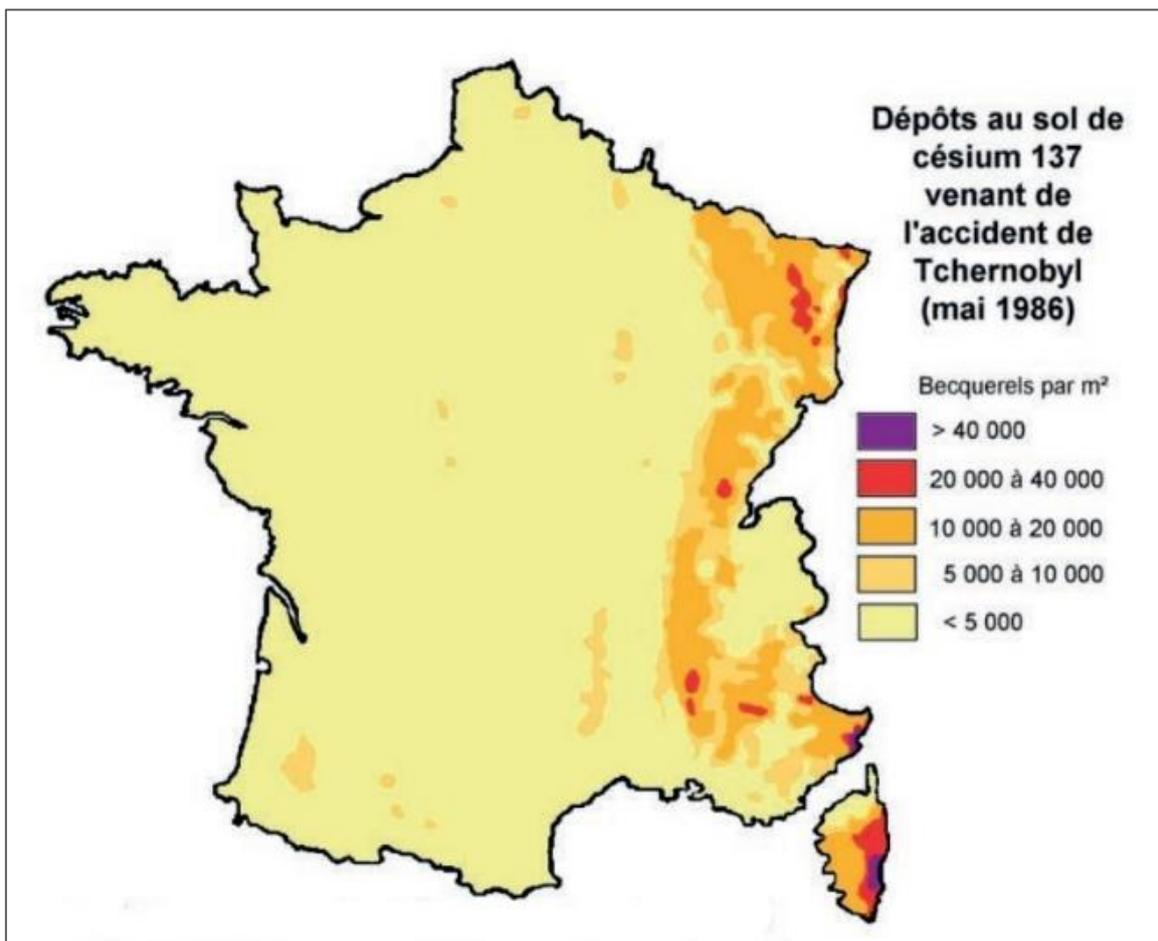


Figure I.II-4 : Activités surfaciques en <sup>137</sup>Cs (en Bq.m<sup>-2</sup>) en France, conséquences des dépôts accidentels de l'explosion de Tchernobyl.

(Source : Bilan de l'état radiologique de l'environnement français de 2018 à 2020)

### 3. Rejets autorisés : les installations nucléaires en mode de fonctionnement normal

La troisième et dernière source de rejet de radiocésium dans l'environnement est liée au cycle du combustible nucléaire<sup>57</sup>. Depuis les années 1960, l'énergie nucléaire n'a cessé de se développer<sup>98</sup>. Aujourd'hui, elle est la troisième source de production d'électricité dans le monde avec une part d'environ 10 %. Fin 2021, 436 réacteurs nucléaires, répartis sur 33 pays, étaient en fonctionnement. Pour la France, le nucléaire est la principale source de production et de consommation d'électricité. Elle est générée par 56 réacteurs à eau pressurisée (REP) de différents niveaux de puissance répartis sur l'ensemble du territoire.<sup>106</sup>

En mode de fonctionnement normal, une faible fraction de  $^{137}\text{Cs}$  est rejetée dans l'environnement par le biais d'effluents liquides ou gazeux. Ces rejets d'effluents sont autorisés et sont encadrés par des autorisations spécifiques à chaque installation visant à définir les activités de rejets maximales pour chaque radionucléide. Pour la période 2017 – 2019, les activités rejetées correspondant à la catégorie de  $^{137}\text{Cs}$  (produits de fission/d'activation) n'excédaient pas  $5,2 \cdot 10^9$  et  $2,7 \cdot 10^7$  Bq/an/CNPE pour les effluents liquides et gazeux, respectivement<sup>96</sup>.

Le césium 137 issu du combustible suit également les voies de retraitement du combustible usé. En moyenne, pour des REP, l'activité estimée en  $^{137}\text{Cs}$  en fin de cycle du combustible est d'environ  $3 \cdot 10^{17}$  Bq<sup>58</sup> impliquant ainsi la gestion de déchets avec de hauts niveaux d'activité. Parmi les usines de retraitement du combustible usé, il est possible de citer l'usine Orano la Hague (France), leadeuse mondiale<sup>98</sup>, ou encore l'usine de Sellafield (Royaume-Uni). De même que pour les CNPE, les rejets des radionucléides pour ces installations sont soumis à des réglementations<sup>83,107,108</sup>. Par exemple, pour l'usine de retraitement d'Orano la Hague, l'activité de rejet de  $^{137}\text{Cs}$  maximale autorisée est fixée à 6 TBq/an<sup>109</sup>. Pour ce site, environ 1 TBq de  $^{137}\text{Cs}$  sont rejetés chaque année depuis 20 ans, quasiment exclusivement sous forme d'effluents liquides<sup>96</sup>.

Les isotopes 134 et 135 du césium sont également présents dans les rejets liquides et gazeux issus des différentes étapes du cycle du combustible<sup>57</sup>.

Pour conclure, trois types de source de rejet (les essais atmosphériques d'armes nucléaires, les accidents nucléaires et les rejets autorisés des installations) contribuent à une contamination radioactive durable de l'environnement<sup>60</sup>. Au vu de sa longue période radioactive et de sa biodisponibilité, le césium 137 constitue un témoin majeur de la persistance de ces retombées et

est utilisé comme traceur pour les études de contamination<sup>1,7</sup>. Grâce à sa mesure rapide et précise par spectrométrie gamma, des zones de rémanence de la radioactivité artificielle ont été identifiées en France. Néanmoins, la mesure seule de <sup>137</sup>Cs, accumulé dans l'environnement depuis les années 1950, ne permet pas d'estimer les contributions provenant des différentes sources de contamination. Pour les identifier et les caractériser, il est proposé d'utiliser une méthode de discrimination fondée sur la différence des signatures isotopiques entre chacune de ces sources<sup>7,110</sup>.

### III. La signature isotopique : un outil d'identification et de caractérisation des sources de rejets radioactifs

La signature isotopique des radioéléments est caractéristique et varie en fonction de l'historique et des conditions d'exploitation d'une source nucléaire<sup>17</sup>. C'est donc un outil particulièrement sensible et essentiel pour la compréhension des mécanismes de rejets, des modes de transport ou encore de la redistribution des radionucléides dans l'environnement<sup>17,30</sup>. La connaissance de ces signatures suscite également un intérêt majeur dans la caractérisation du fond radiologique afin d'évaluer toutes contaminations futures éventuelles<sup>88,111</sup>. Ainsi, depuis de nombreuses années, la mesure des radio-isotopes est une méthode analytique largement utilisée pour déterminer la signature, l'origine et la contribution des sources de contamination radioactive<sup>112</sup>. Leur quantification est possible par le biais de mesures radiométriques (comptages nucléaires) ou élémentaires (techniques de spectrométrie de masse)<sup>25,34,35,88,111</sup>.

Dans ce contexte, la signature isotopique du plutonium a été étudiée en mesurant les rapports  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ <sup>26,27,61,112</sup> et  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ <sup>1,53,95,112,113</sup>. Ces études ont démontré la spécificité de ces rapports vis-à-vis du combustible utilisé. D'autres rapports concernant des éléments différents comme les rapports  $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ <sup>1,95,113</sup> ou  $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ <sup>1,61,95,114,115</sup>, ont également permis de caractériser les sources de rejets dans l'environnement. Néanmoins, l'hypothèse du fractionnement de deux éléments possédant des propriétés biogéochimiques différentes ne peut être écartée, comme entre l'américium et le plutonium, bien qu'ils aient des comportements très proches, ou encore entre le césium et le plutonium. Pour renforcer l'identification et la caractérisation d'une source de rejet<sup>26</sup>, la signature isotopique du radiocésium a également été étudiée avec la mesure directe par spectrométrie gamma du rapport  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ <sup>8,11,13,14,65,72,116-118</sup> ou avec la mesure par spectrométrie de masse du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ <sup>15,19-24,26,27,29,33,42,119,120</sup>, très prometteur sur le long terme.

## 1. Utilisation du rapport isotopique $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$

Basé sur les empreintes spécifiques des termes sources, le rapport  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  est utilisé depuis de nombreuses années comme traceur des sources de radioactivité dans l'environnement<sup>7,111</sup>. Ce rapport de deux produits de fission varie en fonction des conditions de fission, comme la conception du réacteur, le type ou la consommation du combustible<sup>7,26,72,111,121</sup>. Ainsi, le suivi du rapport  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  a permis, durant les mois et les premières années suivant le rejet, d'évaluer la répartition et les transferts dans l'environnement du radiocésium émis par l'explosion du réacteur de Tchernobyl et les rejets accidentels de Fukushima.

Comme illustré sur la figure III-1,  $^{134}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$  sont deux radioisotopes quantifiables simultanément et précisément par spectrométrie gamma et, ce, dans diverses matrices environnementales (*e.g.* sols<sup>13,65,116,122</sup>, eaux de mer<sup>72,116-118</sup>, filtres aérosols<sup>8,14,123</sup>, etc.) sans purification chimique préalable. Plus récemment, deux méthodes concernant la mesure du rapport  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie de masse<sup>11,21</sup> ont été développées pour l'analyse d'échantillons fortement contaminés (herbe, mousse, écorce, eau de pluie) collectés entre mars et août 2011 au Japon, dans les zones les plus touchées par le panache radioactif de Fukushima. Celles-ci permettent d'atteindre des niveaux de précision plus élevés avec des incertitudes sur le rapport d'activité  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  de l'ordre du millième (*vs* de l'ordre du centième avec la spectrométrie gamma).

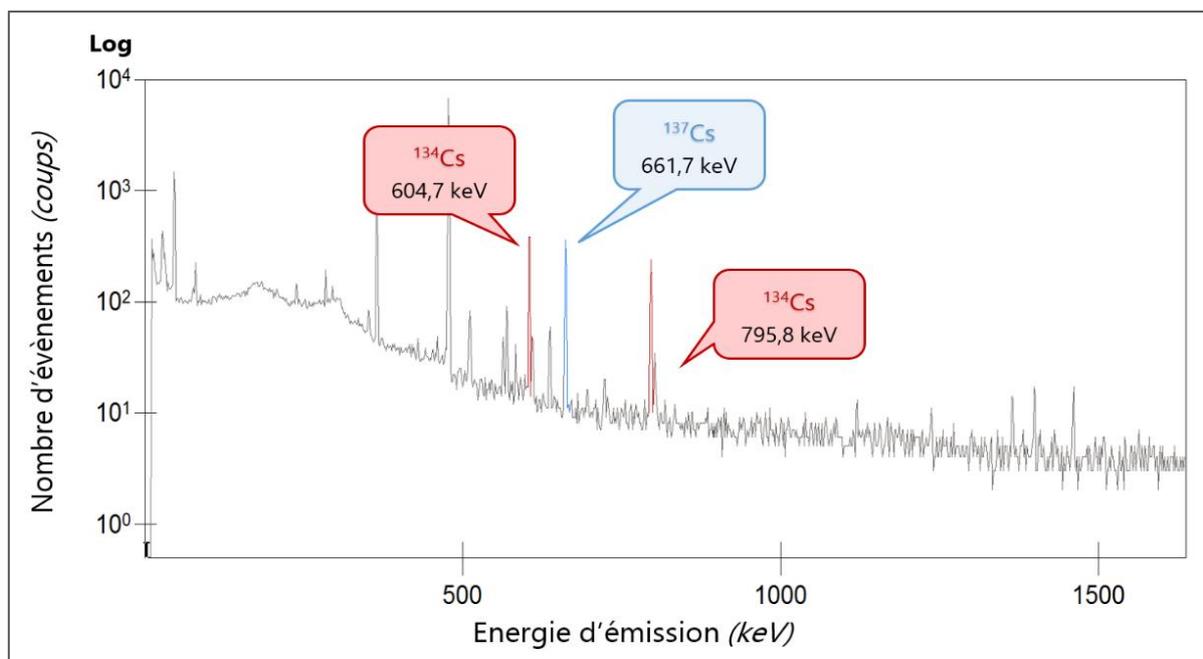


Figure III-1 : Spectre gamma d'un filtre aérosol prélevé à la suite de l'accident nucléaire de Fukushima (mi-avril 2011) par la station de prélèvement d'air d'Alençon puis mesuré au Laboratoire de Métrologie de la Radioactivité dans l'Environnement le 20 avril 2011.

Les valeurs caractéristiques du rapport  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  relatives aux accidents de Tchernobyl et de Fukushima sont reportées dans le tableau I.III-1. Un rapport d'activité  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  de 0,5 (corrigé de la décroissance à la date du rejet, 26 avril 1986) est caractéristique des retombées de l'accident nucléaire de Tchernobyl alors qu'un rapport plus élevé et très uniforme<sup>12,54</sup> d'environ 1 a été observé pour les retombées de l'accident de Fukushima (11 mars 2011). Plus en détail, plusieurs études menées à la suite de l'accident de Fukushima ont permis d'attribuer la contamination d'une zone spécifique à un type de réacteur (réacteur 1 ou réacteurs 2-3) grâce au suivi du rapport  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ <sup>13</sup>. Néanmoins, des limites ont été atteintes lors de la différenciation des retombées provenant des réacteurs 2 et 3, en raison de leurs conditions de fonctionnement similaires (réacteurs et combustibles identiques)<sup>26,124</sup>. De plus, bien que la signature isotopique  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  pour les accidents nucléaires soit bien identifiée, celle des essais atmosphériques d'armes nucléaires reste indéfinie<sup>40,53,61,125</sup>. Ceci s'explique par la courte période du césium 134 ( $T_{1/2} \approx 2$  ans) limitant la mesure du rapport  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  à une dizaine d'années environ après le rejet (cf. Figure I.III-2) et aussi parce que les charges nucléaires testées sont très différentes les unes des autres<sup>23-25</sup>.

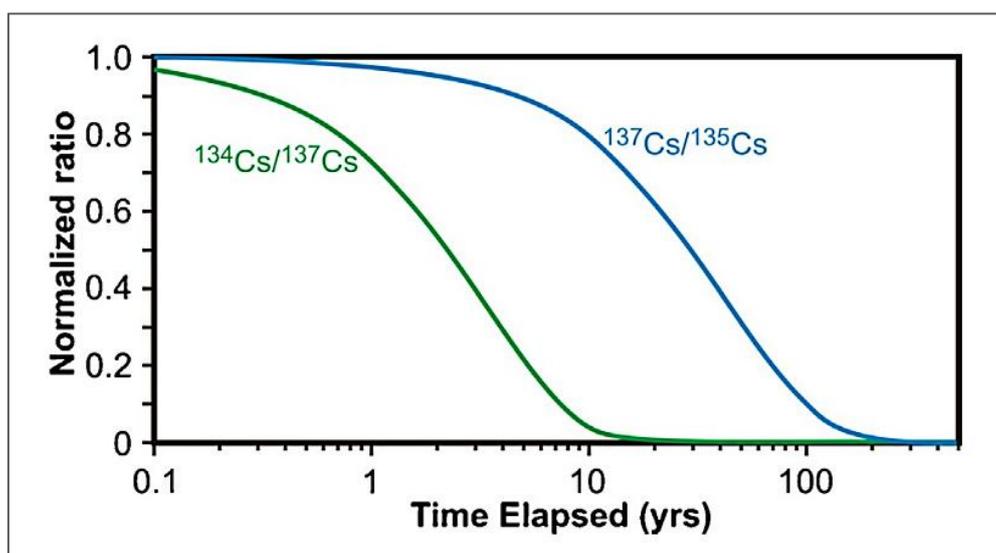


Figure I.III-2 : Variation des rapports  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}/^{135}\text{Cs}$  avec le temps.  
(Source : thèse L. Zhu – Radiochemical analysis of hard-to-measure radionuclides ( $^{135}\text{Cs}$  and  $^{126}\text{Sn}$ ) for decommissioning and environmental tracer studies)

Par conséquent, le développement d'une alternative au rapport  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  est nécessaire pour disposer d'un nouveau traceur des sources de radiocésium dans l'environnement sur le long terme, au-delà d'une dizaine d'années. Dans ce contexte, la substitution de  $^{134}\text{Cs}$  par  $^{135}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} \approx 2$  millions d'années) pourrait répondre à ce besoin<sup>27,31,126,127</sup>.

Tableau I.III-1 : Rapports d'activités  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ , caractéristiques des accidents de Tchernobyl et de Fukushima mesurés par spectrométrie gamma lors de l'analyse de différentes matrices environnementales.

Source de rejet	Matrice	Rapport d'activité $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ (Spectrométrie gamma)	Date de référence	Référence
<b>Accident de Tchernobyl</b>	Aérosols	0,506	26/04/1986	Thomas et Martin <sup>8</sup> (1986)
	Aérosols	0,50 ± 0,09	26/04/1986	Renaud et al. <sup>123</sup> (2003)
	Sols	0,54 ± 0,04	26/04/1986	Aarkrog <sup>122</sup> (1988)
	Sols	0,57	26/04/1986	Carbol et al. <sup>65</sup> (2003)
<b>Accident de Fukushima</b>	Feuilles de plantes	1,033 ± 0,006	11/03/2011	Yang et al. <sup>31</sup> (2016)
	Mousses	1,02 ± 0,07	11/03/2011	Shibahara et al. <sup>11</sup> (2014)
	Sols	0,87 ± 0,07	15/09/2011	Kubota et al. <sup>116</sup> (2016)
	Litières végétales	1,06 ± 0,01	25/05/2011	
	Algues	0,97 ± 0,01	25/08/2011	
	Eaux de mer	0,99 ± 0,03	25/08/2011	
	Sols	< 1,00 (Unit 1) 1,00 – 1,06 (Unit 3) > 1,06 (Unit 2)	15/03/2011	Chino et al. <sup>13</sup> (2016)
	Aérosols	≈ 1	11/03/2021	De Visme Ott et al. <sup>14</sup> (2013)
	Eaux de surface Pacifique Nord	0,99 ± 0,03	11/03/2011	Buesseler et al. <sup>72</sup> (2011)
	Eaux de mer Matières en suspension Zooplanctons	1 ± erreur de mesure	11/03/2011	Honda et al. <sup>117</sup> (2019)
Eaux de rivière Eaux de mer	(0,93 – 1,26) ± 0,10 (0,98 – 1,38) ± (0,08 – 0,10)	11/03/2011	Sakaguchi et al. <sup>118</sup> (2012)	

## 2. Signature isotopique $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$

Depuis l'accident qui a touché la centrale nucléaire de Fukushima en 2011, le nombre de publications sur le rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  a significativement augmenté. Ces travaux ont démontré un intérêt majeur pour ce rapport puisqu'il peut répondre, sur le long terme, aux problématiques du transfert dans l'environnement de  $^{137}\text{Cs}$  à la suite d'un rejet<sup>23,30</sup> ou encore à l'identification et l'estimation des contributions de différentes sources de contamination radioactive dans l'environnement<sup>24,25,31,128</sup>. Contrairement au rapport  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dépendant uniquement des rendements de fissions, le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  varie également en fonction des conditions neutroniques du réacteur (flux et durée d'exposition)<sup>26,36,42,50</sup>. En effet, un des précurseurs de  $^{135}\text{Cs}$  est sensible à la capture neutronique dans les réacteurs, ce qui diminue l'abondance de  $^{135}\text{Cs}$  en proportion de celle de  $^{137}\text{Cs}$ . De ce fait, le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  est un indicateur particulièrement sensible et est défini comme une véritable empreinte des sources nucléaires<sup>22-24,29</sup>.

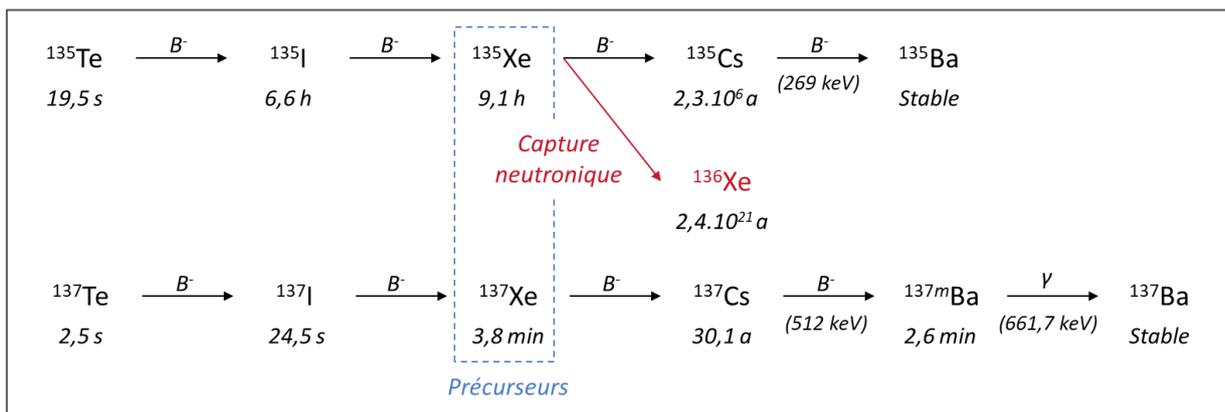


Figure I.III-3 : Chaines de désintégration produisant  $^{135}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$ .

La variation du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  entre les différentes sources de rejet s'explique notamment par la compétition entre deux mécanismes potentiels concernant  $^{135}\text{Xe}$  (radionucléide précurseur de  $^{135}\text{Cs}$ ) des réacteurs menant (1) à la formation de  $^{135}\text{Cs}$  par désintégration  $\beta$  ou (2) à la production de  $^{136}\text{Xe}$  par capture neutronique (cf. Figure I.III-3)<sup>27,50</sup>. Cette compétition est principalement régie par l'énergie du flux neutronique. Plus celle-ci est élevée, plus la production de  $^{136}\text{Xe}$  par  $^{135}\text{Xe}$  est favorisée entraînant la formation d'une faible quantité de  $^{135}\text{Cs}$  et par conséquent la baisse du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  (cf. Figure I.III-4)<sup>19,23,25</sup>. De même, la signature isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  diffère selon le temps d'exposition aux neutrons<sup>23,28</sup>. Pour des temps d'exposition longs, comme dans les réacteurs nucléaires par exemple, une compétition entre la formation de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{136}\text{Xe}$  est observée induisant à des rapports  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ , en 2022, de l'ordre

de 0,60 – 0,75<sup>21,26–28,30</sup> et de 0,40 – 0,55<sup>21,28,31,32</sup> pour les retombées des accidents de Tchernobyl et de Fukushima, respectivement. A l'inverse, pour des temps d'exposition aux neutrons plus courts, comme dans le cas des essais atmosphériques d'armes nucléaires, les rapports  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  mesurés sont, en 2022, compris entre 2,9 et 5,4<sup>21,26–29</sup>.

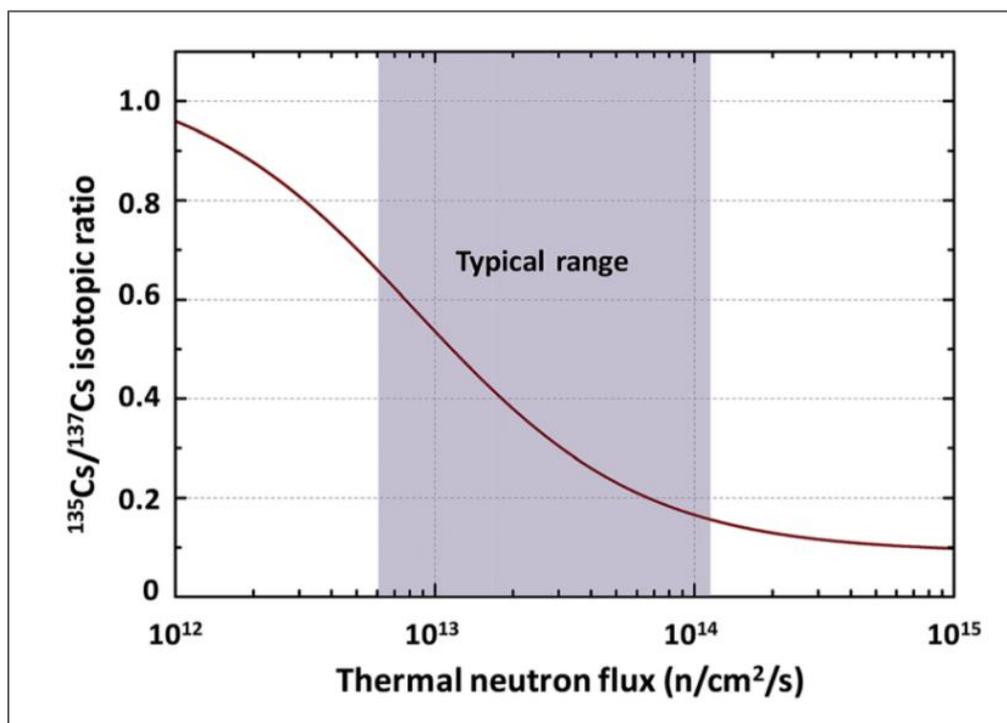


Figure I.III-4 : Variation du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  en fonction du flux des neutrons thermiques dans le réacteur nucléaire.  
(Source : Bu et al. 2019)

Le tableau I.III-2 regroupe les valeurs du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  référencées dans la littérature pour chaque source de contamination. À la suite de l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima, le suivi de ce rapport a également permis de tracer précisément les retombées provenant des différents réacteurs touchés<sup>22,29</sup>. Pour la grande majorité des études réalisées, la signature isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  a été définie grâce à l'analyse d'échantillons de différentes matrices environnementales (*e.g.* sols, végétaux, eaux) fortement contaminés (kBq.kg<sup>-1</sup> à MBq.kg<sup>-1</sup> de  $^{137}\text{Cs}$ ) permettant ainsi de négliger l'effet d'un mélange de source, par exemple. En comparaison, peu de données<sup>24</sup> sur ce rapport sont disponibles, et aucune ne l'est en France, pour des échantillons présentant des 'niveaux environnementaux' (*i.e.* activité  $^{137}\text{Cs} < 1\,000\text{ Bq.kg}^{-1}$ ). Ce manque de données s'explique par la difficulté de mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ <sup>7,20,31,33,36,51,129</sup>.

Tableau I.III-2 : Rapports atomiques  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ , caractéristiques de chaque source de contamination, mesurés par spectrométrie de masse.

Source de rejet	Matrice	Rapport atomique $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ (MS)	Activité $^{137}\text{Cs}$ (Bq.kg <sup>-1</sup> )	Date de référence	Référence	Rapport atomique $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ (Corrigé au 01/01/2022)
<b>Accident de Tchernobyl</b>	Sols	0,28 – 0,32	16 700 – 53 100	26/04/1986	Taylor et al. <sup>27</sup>	0,63 – 0,73
	Sédiments marins, eaux de pluie	0,48 – 0,59	—	11/03/2011	Dunne et al. <sup>26</sup>	0,62 – 0,76
	Sols	0,64 ± 0,04	140 – 1 700	15/05/2019	Zhu et al. <sup>43</sup>	0,64 – 0,72
	Mousses, poissons	0,591 – 0,635	2 700 – 297 000	01/01/2020	Zok et al. <sup>23</sup>	0,618 – 0,665
<b>Accident de Fukushima</b>	Herbes, mousses, écorces	0,3808 – 0,3896	—	11/03/2011	Shibahara et al. <sup>11</sup>	0,4885 – 0,4998
	Sols, eaux de mer	0,3574 – 0,3617	—	11/03/2011	Shimada et al. <sup>130</sup>	0,4585 – 0,4640
	Sols	0,358 – 0,390	61 200	11/03/2011	Takahashi et al. <sup>131</sup>	0,459 – 0,501
	Sols	0,341 – 0,351	56 000 – 110 000	11/03/2011	Yang et al. <sup>15</sup>	0,437 – 0,451
	Matières en suspension rivière	0,329 – 0,391	23 000 – 152 000	11/03/2011	Cao et al. <sup>22</sup>	0,422 – 0,502
	Eaux de pluie	0,32 – 0,41	450 – 970	11/03/2011	Ohno et al. <sup>21</sup>	0,41 – 0,53
	Sols, sédiments, végétaux	0,31 – 0,39	53 000 – 1 040 000	11/03/2011	Dunne et al. <sup>26</sup>	0,39 – 0,51
	Sols, végétaux	0,325 – 0,419	—	11/03/2011	Yang et al. <sup>31</sup>	0,416 – 0,538
	Sédiments marins	0,36 – 0,45	90 – 150	11/03/2011	Bu et al. <sup>19</sup>	0,46 – 0,57
	Sols, feuilles séchées	0,333 – 0,375	150 000 – 4 650 000	11/03/2011	Zheng et al. <sup>20</sup>	0,427 – 0,482
<b>Retombées globales</b>	Mousses	0,422 – 0,463	22 000 – 2 530 000	01/01/2020	Zok et al. <sup>23</sup>	0,44 – 0,48
	Sédiments de lac	2,7 ± 0,5	10 – 80	2009	Snyder et al. <sup>30</sup>	2,9 – 4,3
	Sédiments marins, eaux de pluie	3,3 – 4,2	—	11/03/2011	Dunne et al. <sup>26</sup>	4,2 – 5,4
<b>Déchets et rejets des réacteurs</b>	Sols	3,7 ± 0,4	3 – 8	01/01/2020	Zhu et al. <sup>24</sup>	3,3 – 4,3
	Rejets Sellafield	0,51 – 1,29	—	1975	Snow et Snyder <sup>17</sup>	1,50 – 3,81
	Combustibles usés (UOx et MOx)	0,304 – 0,307	—	1999	Moreno et al. <sup>7</sup>	0,516 – 0,521
	Boues dans zone de stockage des déchets	1,104 ± 0,045	2 400	2008	Taylor et al. <sup>27</sup>	1,462 – 1,587
	Combustibles usés (UOx)	0,306 – 0,308	—	2008	Granet et al. <sup>132</sup>	0,422 – 0,425
	Combustibles usés (UOx et MOx)	0,392 – 0,721	—	2009	Isnard et al. <sup>33</sup>	0,528 – 0,973
	Combustibles usés (UOx)	0,453 ± 0,041	—	2011	Asai et al. <sup>133</sup>	0,530 – 0,637
Effluents	0,41 – 1,30	—	2011	Delmore et al. <sup>42</sup>	0,52 – 1,67	

En effet, alors que la quantification de  $^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie gamma est très performante et permet d'atteindre de très bas niveaux de radioactivité (jusqu'à  $0,1 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de  $^{137}\text{Cs}$ )<sup>54,57</sup>, la mesure de  $^{135}\text{Cs}$  présente un réel défi analytique en raison de la nature de son rayonnement émis ( $\beta^-$ ,  $E_{\text{max}} 268,9 \text{ keV}$ )<sup>15,129</sup>. Théoriquement, les émetteurs bêta purs (comme  $^{135}\text{Cs}$ ) peuvent être quantifiés par comptages nucléaires, mais la présence d'interférences altère généralement leur mesure<sup>51</sup>. Pour l'analyse de  $^{135}\text{Cs}$ , la présence cinq fois plus importante de  $^{137}\text{Cs}$ , également émetteur  $\beta^-$ , rend sa quantification par les méthodes radiométriques difficile<sup>28</sup>. Grâce aux développements des spectromètres de masse réalisés au cours des deux dernières décennies, la quantification des atomes de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  est devenue possible en combinant une radiochimie poussée et une mesure très performante (exempte d'interférences)<sup>23,40</sup>. De plus, pour l'analyse d'échantillons présentant des 'niveaux environnementaux' en  $^{137}\text{Cs}$ , d'importantes difficultés d'ordre métrologique existent en raison de la faible quantité d'atomes de radiocésium et également de la présence de nombreux interférents dans la gamme de masse<sup>24,35,88</sup>. Ces difficultés impliquent le besoin d'une analyse radiochimique très spécifique permettant d'extraire le césium de l'échantillon et de le purifier du maximum de ses interférents de mesure, en amont de celle-ci.

En conclusion, le suivi du rapport  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  pendant les mois et les premières années suivant un rejet permet d'identifier les contributions des sources de contamination radioactive dans l'environnement. Cependant, ce rapport est limité dans le temps (au maximum une dizaine d'années) à cause de la courte période radioactive de  $^{134}\text{Cs}$ , radionucléide qui n'est plus détectable dans les zones peu impactées par les retombées de l'accident de Fukushima, comme la France. Pour disposer d'un nouveau traceur des sources de radiocésium, une alternative au rapport  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  a été explorée avec l'utilisation du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ . Les nombreuses études réalisées sur ce sujet ont permis de démontrer la puissance de ce traceur isotopique pour identifier les sources de contamination nucléaire, dater les échantillons de combustible usé, améliorer l'identification des sources encore non-caractérisées (émissions industrielles) ou encore améliorer la compréhension des modèles de dispersion des radionucléides anthropiques<sup>31</sup>. Néanmoins, les importantes difficultés pour quantifier  $^{135}\text{Cs}$  nécessitent de développer une méthode d'analyse très spécifique pour obtenir une fraction de haute pureté, avec un rendement de récupération en radiocésium satisfaisant, avant la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie de masse.

## IV. Synthèse bibliographique des méthodes de purification et de mesure de $^{135}\text{Cs}$ et de $^{137}\text{Cs}$ par spectrométrie de masse

### 1. Synthèse des procédures radiochimiques pour l'analyse du rapport $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ dans les échantillons environnementaux

Depuis les années 2000, de nombreux protocoles radiochimiques sélectifs pour le radiocésium ont été développés permettant la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie de masse dans différentes matrices solides fortement contaminées (*ex.* sols, sédiments, végétaux, combustibles usés). Au-delà de la sensibilité du signal, la précision de mesure par spectrométrie de masse est principalement régie par deux facteurs : la sensibilité en abondance et la présence d'interférences isobariques ou polyatomiques dans la gamme de masse d'intérêt. Pour les éliminer, la procédure analytique généralement suivie est schématisée sur la figure I.IV-1. Dans un premier temps, elle consiste à préparer les échantillons avant leur mise en solution. Une fois en solution, le césium est séparé de la matrice par une étape de préconcentration, puis de ses interférents de mesure à l'aide d'un enchaînement de résines d'extraction chromatographiques.

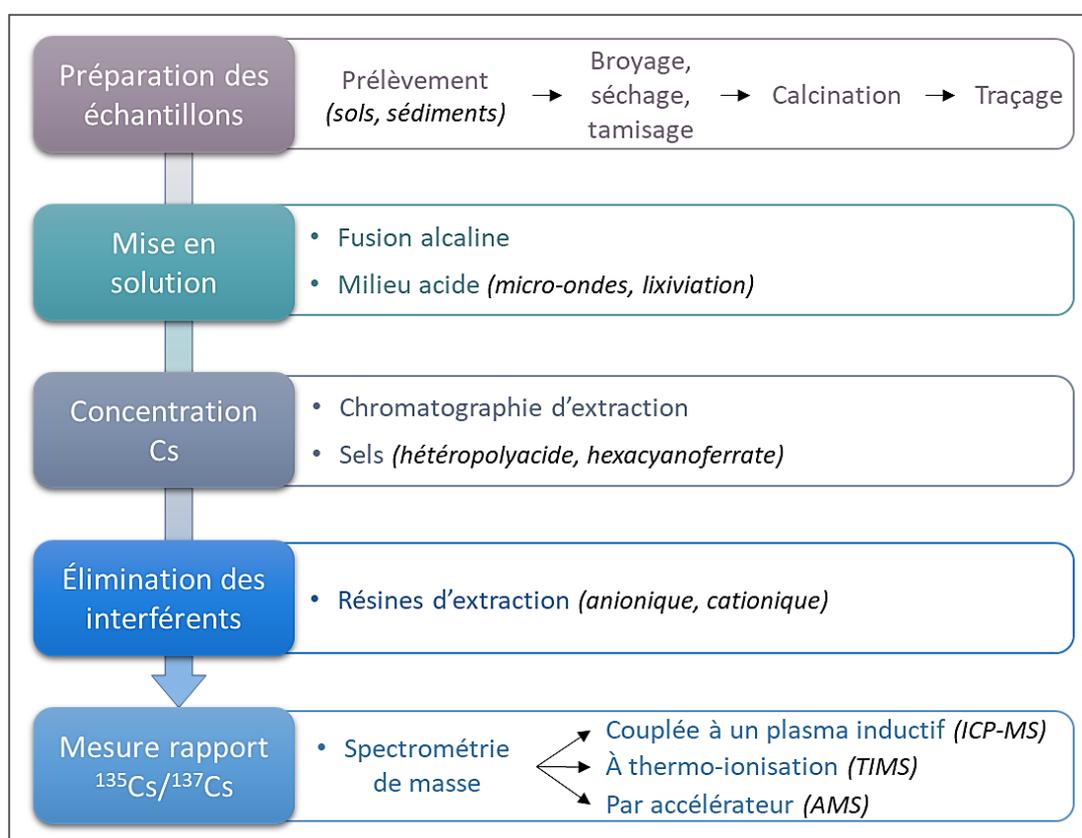


Figure I.IV-1 : Procédure analytique appliquée pour la détermination du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans les échantillons solides de l'environnement (e.g. sols, sédiments).

Il a été choisi de centrer ce travail de thèse sur l'analyse d'échantillons de sols et de sédiments car, comme précisé précédemment, ces matrices sont reconnues pour leur forte capacité de piégeage du radiocésium, de façon quasi-irréversible par les argiles. Ainsi, seules les techniques détaillées dans la littérature et liées au pré-traitement des échantillons solides de l'environnement seront abordées dans le paragraphe suivant.

## A. Préparation des échantillons solides

La préparation des échantillons est une phase importante réalisée en amont du traitement radiochimique. Elle comprend un certain nombre d'étapes allant du prélèvement de l'échantillon jusqu'à son traçage en passant par sa calcination.

### a. Pré-traitement

L'échantillonnage des sols et des sédiments est la première étape du protocole. Généralement réalisé par le biais de campagne de prélèvements, son objectif est d'assurer la représentativité de l'échantillon dans la zone étudiée. Dans la majorité des cas, les échantillons bruts collectés ne sont pas homogènes et doivent subir un traitement préliminaire afin d'obtenir un milieu homogène avec une granulométrie plus fine<sup>134</sup> permettant de faciliter les étapes de chimie. Pour cela, les échantillons sont tout d'abord séchés dans une étuve entre 70°C et 105°C<sup>11,20,24,27,53,88</sup> pendant une durée variable selon la matrice (une nuit<sup>20,88</sup> à deux jours<sup>27</sup>). Dans certains cas, une étape de lavage des échantillons à l'eau ultrapure est ajoutée en amont de cette phase de séchage<sup>11</sup>. Une fois l'échantillon sec, il est homogénéisé par broyage manuel (*ex.* mortier) ou mécanique (*ex.* broyeur)<sup>134</sup>. Enfin, un échantillon représentatif, homogène et de granulométrie fine est obtenu après tamisage (granulométrie comprise entre 0,5<sup>111</sup> et 2 mm<sup>53</sup>).

### b. Minéralisation par voie sèche

Les échantillons solides de l'environnement contiennent des constituants minéraux et organiques en proportions variables<sup>6,85</sup>. Pour l'analyse de Cs, seule la fraction minérale contenant les argiles, et par conséquent le césium, suscite un intérêt. Ainsi, pour faciliter l'analyse, la matière organique doit être éliminée. La décomposition de la matière organique dans les échantillons de sols et de sédiments est couramment réalisée *via* une étape de minéralisation par voie sèche. La technique la plus répandue est la calcination à haute température dans un four à moufle. Cette méthode consiste à introduire dans le four, l'échantillon sec préalablement pesé dans une nacelle résistante aux températures élevées. L'enceinte du four est ensuite chauffée selon un profil de température, pour éviter toute combustion spontanée, jusqu'à atteindre la valeur cible<sup>134</sup>. Pour ce

type d'analyse, la maîtrise de la température de calcination est importante pour ne pas risquer de volatiliser le césium (température de vaporisation de Cs d'environ 675°C). Dans la littérature, la température de calcination est comprise entre 450°C<sup>15,23,24,36,130,131,135</sup> et 650°C<sup>11,17,27,88</sup> et la durée varie d'un protocole à l'autre, entre 1h et 20h<sup>15,18,27,32,111,127,130,131</sup>. Une fois la calcination terminée, le résidu minéral résultant est de nouveau pesé et la perte au feu est estimée afin de pouvoir fournir des résultats en qualité d'échantillon sec ou cendre.

L'utilisation de la calcination à haute température présente plusieurs avantages. D'une part, cette technique permet de concentrer les éléments à analyser puisque d'importantes pesées d'échantillons avec de fortes teneurs en constituants organiques peuvent être réduites en masses de cendre plus faibles. D'autre part, cette méthode assure une décomposition quantitative de la matière organique et les éléments minéraux qui y sont liés sont libérés sous forme de carbonates ou d'oxydes<sup>134</sup>. La calcination de l'échantillon permet donc de simplifier sa matrice et de faciliter l'extraction du césium de la matrice solide. De plus, si besoin, l'échantillon est également prêt pour être conditionné en géométrie gamma.

### c. Évaluation des rendements de récupération en Cs

Dans les protocoles d'analyse de <sup>135</sup>Cs et de <sup>137</sup>Cs, une dernière étape est réalisée avant la mise en solution de l'échantillon afin de pouvoir évaluer et vérifier les performances du protocole analytique en termes de perte de césium. Pour cela, deux méthodes sont utilisées dans la littérature. La première, appelée le traçage, consiste à enrichir (en quantité connue) l'échantillon avec un isotope de Cs (<sup>133</sup>Cs<sup>88</sup>, <sup>134</sup>Cs<sup>119,136</sup> ou <sup>137</sup>Cs<sup>137</sup>) non-présent initialement dans l'échantillon. Par comparaison entre la quantité ajoutée et la quantité récupérée en fin de protocole, il est possible d'estimer le rendement de récupération en césium. Cependant, avec l'ajout d'un traceur (<sup>133</sup>Cs, <sup>134</sup>Cs ou <sup>137</sup>Cs), il n'est pas possible d'écarter la potentielle différence de comportement chimique entre le césium ajouté (en solution dans l'acide nitrique) et le césium présent dans la matrice de l'échantillon.

La seconde méthode d'évaluation des rendements chimiques se base, cette fois-ci, sur la mesure du césium stable (<sup>133</sup>Cs)<sup>22,43,131</sup> et/ou du radiocésium (<sup>134</sup>Cs et <sup>137</sup>Cs)<sup>15,22–24,34,137</sup> initialement présents dans les échantillons. Pour le césium stable par exemple, sa mesure dans la solution de digestion de l'échantillon, puis dans la fraction purifiée permet d'estimer les éventuelles pertes en césium<sup>22</sup>. Il en est de même avec les mesures par spectrométrie gamma de <sup>134</sup>Cs et de <sup>137</sup>Cs dans l'échantillon de cendre, puis dans l'échantillon purifié<sup>23,24,34</sup>. Pour cette seconde méthode, les

rendements de récupération se calculent de la même manière que pour la méthode de traçage : en comparant la quantité initiale avec la quantité finale. Néanmoins, pour l'analyse de sols et de sédiments, cette méthode avec l'utilisation du césium stable présente également quelques limites résidant principalement sur les origines variées des différents isotopes du césium. En effet,  $^{133}\text{Cs}$ , initialement présent dans les échantillons, est d'origine naturelle tandis que les sources des isotopes  $^{134}$ ,  $^{135}$  et  $^{137}$  sont anthropiques. Ainsi, des questionnements concernant la similarité des liens entre la matrice et le césium stable ou entre la matrice et le césium radioactif se posent. Ces différences de comportement vis-à-vis de la matrice peuvent entraîner des conséquences lors du passage de l'échantillon solide sous forme liquide. Par exemple, les travaux de Dunne et al. (2017)<sup>18</sup> ont démontré que la quantité de  $^{133}\text{Cs}$  extraite de la matrice solide varie en fonction de l'acidité du milieu d'extraction, tandis que les quantités de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  récupérées restent identiques<sup>18</sup>. En effet, dans cette étude, les résultats des essais de lixiviation de 1 g de sédiment avec deux molarités d'acide nitrique différentes (1 M et 8 M) ont mis en évidence une augmentation d'environ 80 % du rapport  $^{137}\text{Cs}/^{133}\text{Cs}$  lorsque  $\text{HNO}_3$  1 M était utilisé avec un rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  inchangé quelle que soit la molarité de  $\text{HNO}_3$ .

Par conséquent, dans le cadre de l'analyse des sols et des sédiments, la méthode la plus précise pour évaluer le rendement de récupération reste le suivi, par spectrométrie gamma, de  $^{134}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  initialement présents dans les échantillons.

## B. Techniques de mise en solution

L'échantillon doit ensuite être converti en une forme compatible avec les techniques de spectrométrie de masse habituellement utilisées pour ce type d'application (ICP-MS/MS et TIMS)<sup>134</sup>. En effet, les échantillons sont introduits dans les instruments sous forme liquide. L'extraction du césium de la matrice solide est donc nécessaire. Cette étape, appelée mise en solution, est une étape cruciale pour la mesure des rapports isotopiques. Une mise en solution totale permet de garantir la récupération complète du césium et l'absence de récupération préférentielle de radiocésium d'une source radiologique par rapport à une autre, pouvant fausser le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  mesuré. En effet, la majorité des échantillons de l'environnement contiennent du radiocésium provenant d'origine différente (*e.g.* en France : les essais atmosphériques d'armes nucléaires et l'accident de la centrale nucléaire de Tchernobyl) et éventuellement transporté par différentes phases (*e.g.* dans un sédiment composé de matériaux érodés de différentes zones du bassin versant). Aujourd'hui, seuls les procédés de digestion d'échantillon peuvent conduire à une mise en solution complète du radiocésium, que ce soit par une solubilisation totale de l'échantillon

ou une mobilisation sélective de l'analyte ( $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) vers la solution<sup>134</sup>. Parmi ces procédés, deux méthodes sont couramment appliquées : la fusion alcaline et la digestion acide. Cependant, il n'y a pas de consensus dans la communauté scientifique quant à la méthode optimale en raison d'un nombre important de paramètres concernant, par exemple, le choix des réactifs, leurs proportions ou encore les dispositifs utilisés.

#### a. Fusion alcaline

La fusion alcaline est l'une des méthodes de mise en solution les plus fortes permettant une dissolution de l'échantillon totale et rapide ( $\leq 20$  minutes)<sup>24,25,27,42</sup>. Elle consiste à mélanger une faible quantité d'échantillon solide (jusqu'à 5 g selon les appareils)<sup>25,27</sup> avec un sel fondant alcalin introduit en excès (rapport 1:2) dans un creuset en platine placé ensuite dans un four ou une fusionneuse. Le mélange est chauffé jusqu'à la température de fusion du sel fondant (800 – 1100 °C), puis la perle obtenue est coulée dans une solution d'acide diluée, sous agitation jusqu'à dissolution totale. Au cours de la fusion, le césium ( $\text{Cs}^+$ ) se complexe avec les anions du sel fondant. Cette réaction de complexation, initialement défavorable, est permise grâce à la haute température appliquée ainsi qu'à la quantité excédentaire de sel fondant par rapport à la quantité d'échantillon.

Dans le cadre de l'analyse du radiocésium, les sels fondants principalement utilisés sont des mélanges à base de borate de lithium (*e.g.* métaborate et tétraborate de lithium)<sup>25,27,28,42</sup> avec des températures de fusion comprises entre 900 et 1100°C. Malgré les hautes températures, le césium n'est pas volatilisé comme l'attestent les travaux de Delmore et al.<sup>42</sup> et Zhu et al.<sup>24</sup> démontrant que Cs est efficacement piégé par le sel fondant. En comparant les mesures de l'échantillon réalisées par spectrométrie gamma avant, puis après fusion alcaline, aucune perte de radiocésium par volatilisation n'a été observée dans ces travaux.

La fusion alcaline est donc une méthode de mise en solution des échantillons solides rapide et très efficace permettant d'atteindre des rendements de radiocésium quantitatifs ( $\approx 100\%$ )<sup>28,42</sup>. Néanmoins, plusieurs inconvénients existent quant à l'utilisation de cette méthode. D'une part, la quantité d'échantillon qu'il est possible de traiter est limitée à seulement quelques grammes. D'autre part, le milieu obtenu en fin de mise en solution est extrêmement complexe. Il contient l'intégralité de la matrice de l'échantillon ainsi que les sels fondants dissous, initialement introduits en excès et devant être éliminés par la suite.

## b. Digestion acide

La seconde méthode de solubilisation des échantillons de sols et de sédiments couramment utilisée est la digestion acide. Elle est réalisée à chaud en système fermé (digestion sous pression) ou en système ouvert (digestion à pression atmosphérique). Dans les deux cas, l'objectif est d'extraire l'analyte en solubilisant totalement ou partiellement la matrice de l'échantillon à l'aide d'acides concentrés (*e.g.* nitrique, chlorhydrique ou fluorhydrique). Au vu du nombre important de variantes possibles, de multiples protocoles de mise en solution par digestion acide ont été développés dans les laboratoires d'analyses avec deux techniques essentiellement utilisées : la digestion acide à pression atmosphérique et la digestion par micro-ondes<sup>134</sup>.

### i. Digestion acide à pression atmosphérique

Par comparaison avec la fusion alcaline, la digestion acide à pression atmosphérique nécessite plus de temps (jusqu'à plusieurs jours) mais permet d'analyser de très grandes prises d'essai de sols et de sédiments (jusqu'à une centaine de grammes)<sup>24</sup>. Classiquement, les systèmes de digestion acide à pression atmosphérique se composent d'un bécher en verre ou en téflon chauffé par une plaque ou un bain de sable. L'échantillon calciné est introduit dans le bécher puis est recouvert d'acide concentré en proportion variable. Le milieu est ensuite porté à reflux et y est maintenu le temps nécessaire à la décomposition de l'échantillon<sup>134</sup> (plusieurs heures). L'action des acides et de la chaleur apportée au milieu favorise la formation de composés plus solubles en cassant les liaisons ioniques et moléculaires faibles<sup>138</sup>.

Pour la mise en solution par digestion acide, trois acides concentrés sont principalement utilisés : l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) et l'acide fluorhydrique ( $\text{HF}$ ). Le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) peut également être ajouté au milieu acide, afin de décomposer les éventuelles traces de matières organiques<sup>15,18,20,24,36,131</sup>.

Concernant l'acide nitrique, c'est un acide oxydant utilisé dans la très grande majorité des protocoles de mise en solution. En seulement quelques heures ( $\leq 5\text{h}$ )<sup>20,22,26,131</sup>, jusqu'à 95 % du radiocésium est mis en solution pour des prises d'essai d'échantillons (sols, sédiments, herbes, mousses) comprises entre 0,1 et 10 g<sup>11,20,22,26,131</sup>. La concentration d'acide nitrique, la durée de digestion ainsi que la température de consigne de la plaque chauffante représentent des facteurs influençant significativement le rendement de mise en solution<sup>131,139</sup>. En effet, plus la concentration en  $\text{HNO}_3$  et la durée de digestion augmentent et plus la quantité de césium extraite est importante<sup>139</sup>. De même pour la température de chauffe, par exemple dans les travaux de

Takahashi et al. (2021), seulement 61 % du césium sont extraits avec une température de consigne de 90°C contre 88 % à 200°C<sup>131</sup>.

En complément, plusieurs études combinent HNO<sub>3</sub> avec un second acide comme HF ou HCl<sup>134</sup>. L'utilisation d'un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique conduit à la décomposition totale de l'échantillon, permettant ainsi d'assurer la dissolution de tous les éléments associés aux composés du silicium. Avec un mélange HNO<sub>3</sub>/HF (1:1) et un temps de digestion d'environ 14h<sup>34,140</sup>, des rendements de mise en solution du radiocésium supérieurs à 90 % ont été observés pour des prises d'essai de 200 mg. Cependant, au vu de la haute toxicité de HF, son utilisation dans les laboratoires est souvent limitée. Pour cette raison, les protocoles de mise en solution utilisant uniquement des acides forts tels que HNO<sub>3</sub> et HCl sont plus adaptés aux analyses de routine et sont donc privilégiés. Ainsi, les attaques de boues, de sols et de sédiments sont couramment réalisées par « l'eau régale »<sup>15,24,25,119,136</sup> correspondant à un mélange HNO<sub>3</sub>/HCl en proportion 1:2. Par exemple, une attaque acide à l'eau régale pendant 2h à 180°C d'échantillons de sols (rapport échantillon/acide 1:8) a permis une extraction de <sup>137</sup>Cs de l'ordre de 96 %, 90 %, 83 % et 63 % pour des prises d'essai de 1 g, 10 g, 40 g et 60 g respectivement<sup>24</sup>.

En conclusion, les protocoles de mise en solution développés utilisant la digestion acide à pression atmosphérique sont relativement longs mais reconnus pour leur simplicité de mise en œuvre et leur efficacité lors de l'analyse de petites prises d'essai ( $\leq 10$  g). En revanche, pour des quantités d'échantillons plus importantes (20 à 60 g), cette méthode s'avère être limitante dans la récupération du radiocésium avec des pertes pouvant atteindre 40 %<sup>24</sup> pour des prises d'essai maximales de 60 g. Cette solubilisation incomplète peut notamment s'expliquer par un mauvais choix et/ou une quantité insuffisante de réactifs, un programme de chauffe inadapté (durée, température) ou encore une limitation du dispositif (par ex. la plaque chauffante)<sup>134</sup>. Pour améliorer les rendements de mise en solution du radiocésium par digestion acide à pression atmosphérique, des alternatives sont possibles comme augmenter le nombre de cycle d'attaque (habituellement fixé à 1), diviser l'échantillon en plusieurs aliquotes de 10 g<sup>24</sup> ou encore adapter les volumes d'acides ainsi que les durées de digestion<sup>134</sup>.

## ii. Digestion par micro-ondes

Dans ce cas de figure, la source d'énergie est fournie par un champ de micro-ondes. L'échantillon solide est introduit dans un réacteur fermé et perméable aux micro-ondes puis une solution acide est ajoutée. Les micro-ondes agitent les molécules des acides entraînant un

chauffage rapide et homogène du mélange<sup>138</sup>. Ce dispositif fermé permet de combiner l'action de la température et de la pression. Ainsi, contrairement aux systèmes ouverts, les températures d'ébullition des acides peuvent être dépassées jusqu'à atteindre 300°C en seulement quelques minutes, permettant une mise en solution des échantillons plus efficace<sup>134</sup>. D'après les protocoles publiés dans la littérature, en présence d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique, l'échantillon est complètement dissous en seulement 1h avec une extraction quantitative du radiocésium de la matrice environnementale<sup>23,137</sup>.

Par comparaison avec la digestion en système ouvert, l'un des principaux inconvénients de la méthode de digestion par micro-ondes, comme pour la fusion alcaline, concerne la faible prise d'essai pouvant être analysée (< 1 g). À cela s'ajoute également un risque de surpression incontrôlée, pouvant provoquer des explosions. Pour cette raison, l'ajout de peroxyde d'hydrogène est à proscrire en système fermé afin d'éviter toute réaction incontrôlée avec les éventuelles traces de matières organiques<sup>134</sup>.

Pour conclure sur les techniques de mise en solution des échantillons solides de l'environnement, le tableau I.IV-1 synthétise les avantages et les inconvénients de chacune des méthodes présentées précédemment.

Tableau I.IV-1 : Bilan des techniques de mise en solution des échantillons de sols et de sédiments.  
(Source : Russell et al. 2015)

Objectifs	Méthodes	Prises d'essai (g)	Durée	Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elimination de la matière organique</li> <li>• Solubilisation des minéraux</li> <li>• Rendement Cs quantitatif</li> </ul>	Fusion alcaline	< 5	< 20 min	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendement Cs élevé</li> <li>• Rapide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Typiquement 900 à 1100°C</li> <li>• Faible prise d'essai</li> </ul>
	Micro-ondes	< 1	1h	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contrôle pression et température</li> <li>• Dissolution totale</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Limitée à faible prise d'essai</li> <li>• Risque d'explosion</li> </ul>
	Lixiviation acide	Plusieurs dizaines	2h – 24h	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simple à mettre en œuvre</li> <li>• Grande prise d'essai traitée</li> </ul>	Rendement limité (matrice complexe, grande quantité échantillon)

Comme le présente le tableau ci-dessus, le choix de la méthode de mise en solution des sols et des sédiments est principalement conditionné par la prise d'essai devant être analysée. Cette prise d'essai est elle-même définie en fonction des besoins analytiques (activité en radiocésium suffisante pour l'obtention d'un rapport quantifiable) et de la quantité de matière disponible.

Pour la suite, une fois le césium libéré de la matrice, une étape de centrifugation ou de filtration peut être ajoutée si la dissolution n'a pas été totale. La solution de mise en solution est ensuite mise à sec par évaporation, et le résidu résultant est dissous dans un milieu compatible avec l'étape suivante : la préconcentration des atomes de césium.

### C. Préconcentration des atomes de césium

La complexité et la charge saline du milieu obtenu après l'étape de mise en solution empêche sa mesure directe par spectrométrie de masse. De plus, cette solution contient de nombreux éléments, présents dans les matrices environnementales, pouvant causer d'importantes interférences en masse (*e.g.* baryum, molybdène, étain, antimoine)<sup>19,35,37,128,137</sup> lors de la mesure de <sup>135</sup>Cs et de <sup>137</sup>Cs. Pour les éliminer, des résines d'extraction chromatographiques sont couramment utilisées, mais la présence d'éléments majeurs de la matrice (*e.g.* Ca, Mg, Fe, Na, K, Al, Si)<sup>19,126</sup> peut altérer l'efficacité de celles-ci, jusqu'à les saturer. Une étape de préconcentration doit donc être réalisée en amont de la purification sur résines d'extraction chromatographiques pour effectuer une première étape d'élimination de la matrice. Son objectif est de simplifier le milieu de l'échantillon en éliminant un maximum d'interférents et d'éléments majeurs de la matrice, tout en concentrant l'intégralité du césium. Pour cela, des molécules sélectives du césium sont couramment utilisées dans la littérature. Elles peuvent être de nature inorganique ou organique<sup>62</sup>.

#### a. Extraction de Cs à l'aide de molécules échangeuses d'ions inorganiques

La méthode de concentration du césium la plus répandue concerne l'utilisation de molécules échangeuses d'ions inorganiques, composées principalement de sels d'ammonium d'hétéropolyacides<sup>62,141–144</sup> ou des sels d'hexacyanoferrate de métaux de transition<sup>62,144–147</sup>. Contrairement aux échangeurs d'ions organiques, ils ont l'avantage d'être thermiquement stables et commercialisés sous la forme de poudre, directement ajoutée au milieu, ou sous la forme de résine chromatographique.

##### i. Les sels d'ammonium d'hétéropolyacides

La composition des sels d'ammonium d'hétéropolyacides, repose sur la complexation d'ions échangeables d'ammonium, représentant la composante active, avec des polyanions de Keggin<sup>143</sup>. Ces polyanions sont composés d'oxydes métalliques de tungstène ou de molybdène associés à des hétéroatomes de phosphore qui concentrent le césium. Ainsi, les sels de phosphotungstate<sup>142,143</sup> et de phosphomolybdate d'ammonium<sup>62,143,148,149</sup> (respectivement nommés AWP et AMP) ont été initialement étudiés pour la décontamination des déchets liquides radioactifs<sup>143,144,150</sup>. Pour ces

deux sels, des propriétés physico-chimiques similaires ont été observées que ce soit en termes de résistance aux acides, de capacité d'adsorption du césium ou de sélectivité<sup>142</sup>. Cependant, dans les protocoles d'analyses appliqués aux matrices environnementales telles que les eaux douces<sup>151</sup>, les eaux de mer<sup>43,127,151,152</sup>, les sédiments<sup>18,20,27,40,119</sup> ou encore les sols<sup>24,27,31,131</sup>, l'AMP reste le seul sel d'ammonium d'hétéropolyacide largement employé.

Utilisée sous forme de poudre hydratée ou de résine chromatographique greffée à un support polymérique inerte (AMP-PAN), la molécule d'AMP se révèle particulièrement sélective pour le césium dans des solutions d'acide nitrique, pour des pH compris entre 1 et 2<sup>15,119,152,153</sup>. Pour un pH supérieur à 2, la sélectivité de l'AMP pour les ions monovalents comme le césium diminue laissant place à des possibles échanges avec des ions bi- et/ou trivalents présents dans la solution<sup>25,148</sup>. De même, pour un pH inférieur à 1, une compétition d'adsorption apparaît entre les ions H<sup>+</sup> apportés par l'acide nitrique et les ions de césium (Cs<sup>+</sup>)<sup>25</sup>. Le contrôle et l'adaptation du pH de la solution de mise en solution obtenue précédemment sont donc une étape importante pour l'optimisation de l'efficacité de la préconcentration des atomes de césium.

Dans la littérature, après l'ajustement du pH de la solution de mise en solution, une petite quantité d'AMP en poudre est directement ajoutée au milieu de mise en solution (jusqu'à 40 mg pour 40 g de sédiment)<sup>126</sup>. Le mélange est agité à température ambiante pendant une heure, puis le précipité AMP-Cs est séparé de la solution par centrifugation<sup>11,136</sup> ou par filtration sur filtre-seringue<sup>20,23,27</sup>. Pour l'utilisation de la résine AMP-PAN, 1 mL de résine est généralement introduit dans une colonne vide<sup>18,20,49,111</sup>. Celle-ci est ensuite conditionnée avec de l'acide nitrique 3,5 M, puis l'échantillon est percolé sur la colonne. Pour ces deux méthodes, les ions Cs<sup>+</sup> substituent rapidement et efficacement les ions d'ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) de l'AMP selon un échange isomorphe permettant de conserver la structure cristalline initiale<sup>142,148,154,155</sup>. Enfin, le césium de l'échantillon est récupéré sous sa forme libre en dissolvant complètement et instantanément le complexe AMP-Cs à l'aide de 10 mL de solution alcaline comme la soude (NaOH 5 M)<sup>84,127,136,149</sup> ou l'ammoniaque (NH<sub>4</sub>OH 1,5 M)<sup>24,27,32,137</sup>.

Concernant les performances chimiques, l'utilisation de la molécule d'AMP conduit à de très bons rendements de préconcentration du radiocésium dans les sols et les sédiments (90 – 100 %)<sup>20,25,62,151</sup>. Cette étape contribue également à simplifier la matrice et à purifier le milieu puisque la majorité des interférents ne se complexe pas avec la molécule d'AMP. Par exemple dans les travaux de Zheng et al.<sup>20</sup>, il est rapporté que, pour des concentrations de baryum (Ba), d'étain

(Sn) et d'antimoine (Sb) de 5 ng.g<sup>1</sup> dans la solution initiale, seulement 12 % et 17 % de Ba ainsi que 17 % et 21 % de Sn sont adsorbés par l'AMP en poudre et par la résine AMP-PAN, respectivement. Dans ces conditions, aucune adsorption d'antimoine n'a été observée pour ces deux méthodes.

Néanmoins, un inconvénient majeur réside dans la décomposition complète de la molécule d'AMP, avec des solutions alcalines, pour récupérer Cs. Cette décomposition entraîne un apport très important de molybdène (Mo), composé majoritaire de la molécule d'AMP, pouvant altérer la mesure de <sup>135</sup>Cs et de <sup>137</sup>Cs par spectrométrie de masse<sup>15,130,137</sup>. Pour limiter la contamination en Mo, une méthode alternative a récemment été développée par Zhu et al.<sup>24</sup>. Elle consiste à éluer le césium de la résine AMP-PAN (1 mL) avec des solutions concentrées de sel d'ammonium (*e.g.* NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ne décomposant pas la molécule d'AMP. Par exemple, 40 mL de NH<sub>4</sub>Cl 4 M sont nécessaires pour éluer plus de 95 % du césium. Cette procédure permet également d'éliminer efficacement Ba, Sb et Sn avec des facteurs de décontamination atteignant 7300, 20 et 1400, respectivement. Cependant, l'apport en grande quantité d'ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> par le milieu d'élution altère les étapes de purification suivantes en créant des compétitions d'adsorption avec les ions Cs<sup>+</sup> ou en saturant les sites actifs des résines chromatographiques. Pour limiter ces problèmes, les ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> doivent être éliminés sans perdre de césium, ce qui est difficile par les techniques de résine d'extraction classiques en raison des propriétés chimiques très proches des ions Cs<sup>+</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Ainsi, une méthode de séparation de ces cations basée sur la sublimation à basse température (350°C) a été développée permettant de volatiliser uniquement NH<sub>4</sub>Cl<sup>24</sup>. A l'issue de cette étape, des rendements de récupération en Cs de 99 % sont observés en présence de 60 mg de LiCl, sel ajouté pour aider à l'emprisonnement de Cs dans le résidu<sup>24</sup>. Cette méthode s'avère donc très efficace pour éliminer les ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en excès mais nécessite néanmoins des équipements spécifiques.

## ii. Sels d'hexacyanoferrate de métaux de transition

De nombreux échangeurs sélectifs pour le césium composés d'hexacyanoferrate existent<sup>62</sup>. Ils se présentent sous forme de sels insolubles où les groupements de cyanure et les ions de fer sont associés à des métaux de transition (*e.g.* zinc<sup>62</sup>, cobalt<sup>146,156,157</sup>, nickel<sup>145,156,158,159</sup>) et à des cations échangeables (*e.g.* potassium, sodium). Dans le cadre des analyses de radiocésium, le sel d'hexacyanoferrate de métaux de transition principalement recommandé<sup>158</sup> et, par conséquent, le plus utilisé est le ferrocyanure de nickel potassium (KNiFC)<sup>20,36,160,161</sup>. Il se compose de multiples cristaux de structure cubique face centrée avec les ions de fer et de nickel localisés sur les sommets du cube, les groupements cyanures sur les arêtes et le potassium (K<sup>+</sup>) échangeable au centre<sup>146,162</sup>.

Le mécanisme de complexation proposé dans la littérature entre la molécule de KNiFC et les ions  $\text{Cs}^+$  est similaire aux mécanismes décrits avec la molécule d'AMP<sup>62</sup>. Il implique un échange entre les ions  $\text{K}^+$  de la phase solide (présents en surface des cristaux)<sup>146</sup> et les ions  $\text{Cs}^+$  de la solution<sup>161</sup>. Les différentes études menées sur les propriétés physico-chimiques du KNiFC ont mis en évidence son importante sélectivité pour le césium<sup>144,159,163</sup> ainsi que sa haute stabilité chimique ( $\text{HNO}_3$  et  $\text{HCl}$  8 M)<sup>163</sup> et thermique<sup>157</sup>. La capacité d'adsorption du césium par la molécule de KNiFC a également été étudiée sur une large gamme de pH (1 – 10)<sup>144,156,164</sup>. Ces études ont démontré une forte complexation entre la molécule de KNiFC et les ions  $\text{Cs}^+$  et ce, quel que soit le pH de la solution (coefficient de distribution,  $K_D > 1,6 \cdot 10^3$ )<sup>156</sup>. Néanmoins, il a été observé une baisse des valeurs de  $K_D$  pour des pH acides. Ce phénomène peut s'expliquer par la création d'une compétition de complexation entre les ions  $\text{Cs}^+$  et les ions  $\text{H}^+$  s'intensifiant avec la diminution du pH<sup>144,164</sup>. Ainsi, la préconcentration du césium avec la molécule de KNiFC est optimale pour des échantillons légèrement acides à légèrement basiques (pH 5 à 8).

Dans la littérature, cette méthode de préconcentration est quasi-exclusivement appliquée aux matrices liquides, telles que les déchets radioactifs aqueux<sup>28,157,159</sup> et les eaux de mer<sup>144,165</sup>. Tout comme l'AMP, le KNiFC est disponible sous la forme de cristaux ou sous la forme de résine chromatographique où la molécule complexante est dispersée sur un support polymérique inerte comme du gel de silice ou du polyacrylonitrile (PAN)<sup>161</sup>. La résine KNiFC-PAN est particulièrement utilisée dans les protocoles d'analyses puisqu'elle possède de nombreux avantages comme une haute capacité de rétention du césium (69 mg Cs/mL de résine humide)<sup>161</sup> et une cinétique très rapide pour Cs (adsorption efficace en seulement 5 minutes de temps de contact)<sup>166</sup>. Par exemple, seulement 25 mL de résine KNiFC-PAN sont nécessaires pour concentrer le césium contenu dans 100 litres d'eau de mer, avec d'excellents rendements de rétention du césium (> 90 %)<sup>153</sup>. Le césium peut théoriquement être désorbé de la résine grâce à des solutions concentrées (5 M) de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>165</sup> ou de  $\text{NaOH}$ <sup>153</sup>, mais la mesure directe de la résine par spectrométrie gamma est privilégiée<sup>144,160,165</sup>.

L'utilisation de la résine KNiFC-PAN, pour préconcentrer le césium, permet donc de réduire efficacement et considérablement le volume d'échantillon à traiter. Grâce à sa haute sélectivité pour le césium, la matrice de l'échantillon est également simplifiée. Néanmoins, par comparaison avec la méthode utilisant l'AMP-PAN, la résine KNiFC-PAN adsorbe davantage d'interférents comme l'étain (Sn). Par exemple, dans les mêmes conditions, 20 % de Ba et 60 % de Sn sont adsorbés par la résine KNiFC-PAN, contre 17 % et 21 % respectivement par la résine AMP-PAN<sup>20</sup>. Dans les deux cas, l'antimoine n'est pas adsorbé. De plus, expérimentalement, l'utilisation de la molécule de KNiFC

présente une difficulté majeure liée à la désorption difficile du césium, voire impossible, une fois complexée avec celle-ci et ce, malgré les conseils d'éluion des fournisseurs de la résine KNiFC-PAN. Comme le montrent les spectres infra-rouge présentés ci-dessous (cf. Figure I.IV-2)<sup>145</sup>, cette difficulté peut s'expliquer par une modification de la structure de la molécule de KNiFC initiale (spectre a) une fois complexée avec Cs (spectre b). Les ions  $\text{Cs}^+$  sont alors davantage piégés dans la structure du complexe conduisant à une désorption partielle. Pour cette raison, la résine KNiFC-PAN est uniquement utilisée dans les études de décontamination des milieux aquatiques et marins ou des effluents nucléaires liquides, ne nécessitant pas de désorption du césium une fois complexé avec la molécule de KNiFC<sup>144,157,159,165</sup>.

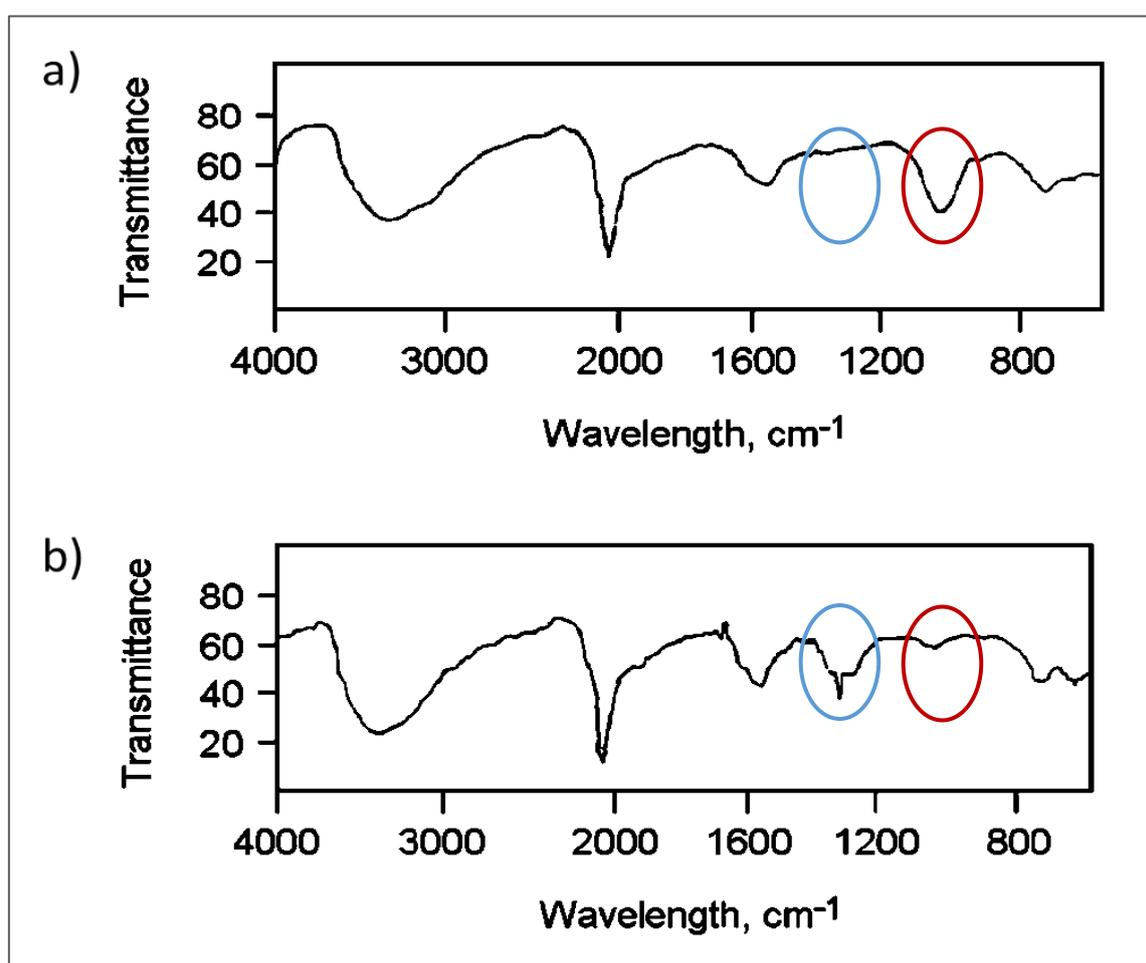


Figure I.IV-2 : Spectres infra-rouge de (a) KNiFC, et (b) KNiFC complexé avec Cs. (Source : Ismail et al. 1998)

**b. Concentration de Cs par le biais de molécules extractantes organiques :  
les calixarènes**

Depuis les années 1990, les molécules extractantes organiques et, plus particulièrement, les calixarènes, sont employées dans la séparation de  $^{137}\text{Cs}$  des déchets nucléaires (liquides acides, combustibles usés)<sup>167-169</sup>. Plus récemment, les travaux de Russell et al.<sup>16</sup> ont également démontré l'efficacité des calixarènes dans l'extraction de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  à partir de la solution issue de la mise en solution de 3 g de sédiment.

Les calixarènes sont des macrocycles extractants composés d'unités phénoliques ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) associées à des groupements de méthylène ( $\text{CH}_2^+$ ) permettant une rotation autour de ce groupe<sup>28</sup>. Ainsi, plusieurs conformations peuvent être formées, conduisant à diverses tailles de cavité et, par conséquent, différentes sélectivités. Les calix[4]arènes (composés de 4 unités phénoliques) s'avèrent être particulièrement sélectifs du césium lorsqu'ils sont liés à des éthers couronnes-6. Ceci s'explique par la taille de la cavité des couronnes-6 (1,70 Å) proche du rayon ionique de Cs (1,67 Å). Parmi les plus sélectifs, il est possible de citer le BOBCalixC6 (calix[4]arène-bis(tert-octylbenzo-couronne-6) représenté sur la figure I.IV-3<sup>16,168-171</sup>.

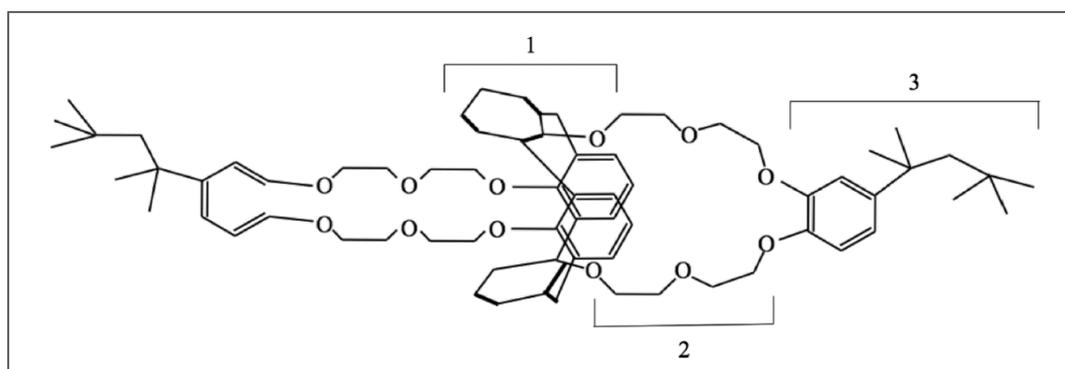


Figure I.IV-3 : Structure du BOBCalixC6.

(1) Calix[4]arène en conformation 1,3 alternée (2) Couronne-6 extractante (3) Groupe octyl-benzo  
(Source : Russell et al. 2014)

Le principe général de la méthode de concentration consiste à mettre en contact une phase organique contenant le BOBCalixC6 dans de l'octanol avec une phase aqueuse de  $\text{HNO}_3$  contenant le césium. Cette mise en contact peut être réalisée sous forme d'extraction liquide/liquide<sup>168</sup> ou sous forme d'extraction chromatographique<sup>16</sup>.

Pour l'extraction liquide/liquide, le césium est sélectivement transféré de la phase aqueuse à la phase organique en milieu  $\text{HNO}_3$  1 à 4 M, avec des temps de contact compris entre 1 minute<sup>168</sup> et 12 heures<sup>172</sup>. Les deux phases sont ensuite séparées par centrifugation, et le césium est désétrait par une solution d'acide nitrique dilué 0,05 M<sup>16</sup>.

Concernant l'extraction sur résine chromatographique, cette méthode permet de combiner l'utilisation simple de la chromatographie d'échange d'ions avec la sélectivité de l'extraction liquide/liquide. Pour cela, le BOBCalixC6 est imprégné sur des supports inertes comme le gel de silice<sup>173,174</sup> ou la résine Amberchrom CG71<sup>16</sup>. Cependant, l'utilisation des résines à base de BOBCalixC6 est peu adaptée aux analyses de routine puisqu'aucune résine de ce type n'est commercialisée. Les laboratoires d'analyses sont donc contraints de les préparer. Par exemple, dans les travaux de Russell et al.<sup>16</sup>, la résine est préparée en 1 h à partir de 0,116 g de BOBCalixC6 dilué dans 5 g d'octanol. Cette solution est ensuite mixée avec 2 g de résine Amberchrom CG-71. Une fois préparé, 0,8 à 1,2 g de ce matériau sont introduits dans une colonne, puis l'échantillon (3 g de sédiment en solution) est percolé en milieu HNO<sub>3</sub> 3 M. Enfin, le césium est élué de la résine avec 7 mL de HNO<sub>3</sub> 0,05 M suivi de 20 mL de HNO<sub>3</sub> 5.10<sup>-4</sup> M. Dans ces conditions, les performances chimiques sont excellentes. Le césium est intégralement retenu sur la colonne puis est quantitativement récupéré (rendement > 95 %).

Pour conclure, le tableau I.IV-2 présente un bilan des principales méthodes de préconcentration du césium décrites dans la littérature. Elles permettent de le concentrer efficacement et aussi de simplifier la matrice de l'échantillon. Néanmoins, bien que ces méthodes soient sélectives, une quantité non-négligeable d'interférents est encore présente en solution. Ces interférents doivent impérativement être séparés du césium afin de ne pas gêner la mesure de <sup>135</sup>Cs et de <sup>137</sup>Cs par spectrométrie de masse. Pour cela, dans la littérature, une purification de l'échantillon plus poussée est ensuite effectuée par le biais d'une série de résines chromatographiques échangeuses d'ions.

Tableau I.IV-2 : Récapitulatif des méthodes de préconcentration des atomes de césium en amont de la purification sur les résines chromatographiques échangeuses d'ions.  
(Source : Russell et al. 2015)

Objectifs	Méthodes	Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simplification de la matrice</li> <li>• Décontamination des interférents</li> <li>• Rendement Cs quantitatif</li> </ul>	AMP	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Haute sélectivité pour Cs</li> <li>• Interférents (Ba, Sb, Sn) majoritairement éliminés</li> <li>• Efficacité prouvée dans de multiples matrices environnementale</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apport important de Mo à la suite de la dissolution complète de l'AMP</li> </ul>
	KNiFC	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Excellents rendements de complexation avec Cs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Extraction de Cs difficile</li> <li>• Moins sélective qu'AMP</li> <li>• Utilisée seulement lors de l'analyse d'eaux</li> </ul>
	Calixarène	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Importante sélectivité pour Cs</li> <li>• Très bons rendements de récupération</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Résine non-commercialisée</li> <li>• Coûts élevés</li> <li>• Importants volumes de déchets organiques</li> </ul>

### D. Elimination des interférents de mesures de $^{135}\text{Cs}$ et de $^{137}\text{Cs}$

La mesure précise de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie de masse peut être entravée par un bruit de fond élevé causé par la présence d'interférences (cf. Tableau I.IV-3). Deux types d'interférences peuvent être identifiés<sup>175</sup> :

- Les interférences non-spectrales liées aux effets matrices qui induisent une inhibition ou une exaltation du signal plus ou moins importante<sup>175</sup>. Ces interférences concernent les métaux alcalins comme le rubidium (Rb), le sodium (Na), le potassium (K) mais également le césium stable ( $^{133}\text{Cs}$ )<sup>24,126</sup>, présents en concentrations élevées dans les sols et les sédiments.
- Les interférences spectrales qui se traduisent par le recouvrement du signal de la masse sur charge d'intérêt (m/z 135 et 137) par le signal d'un autre isotope ayant une masse sur charge trop proche<sup>175</sup>. Par exemple :
  - o Les interférences isobariques, observées lorsque les isotopes de deux éléments distincts possèdent une différence de masse non discriminable par le spectromètre de masse<sup>175</sup>. C'est le cas du baryum ( $^{135}\text{Ba}$  et  $^{137}\text{Ba}$ ).<sup>35,128</sup>
  - o Les interférences polyatomiques qui résultent de la combinaison du molybdène ( $^{95}\text{Mo}$  et  $^{97}\text{Mo}$ ), de l'étain ( $^{119}\text{Sn}$ ) et de l'antimoine ( $^{121}\text{Sb}$ ) avec les constituants principaux du plasma : l'argon ( $^{40}\text{Ar}$ ) et l'oxygène ( $^{16}\text{O}$ ).<sup>35,128</sup>

Tableau I.IV-3 : Interférents de mesure de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie de masse (ICP-MS, AMS, TIMS).

Analyte	Type d'interférence	Interférence <sup>35,128</sup>	Concentration élément dans les sols <sup>37,56,176</sup> ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$^{135}\text{Cs}$	Isobarique	$^{135}\text{Ba}$	110 – 1200
	Polyatomique	$^{95}\text{Mo}^{40}\text{Ar}$	0,1 – 9
		$^{119}\text{Sn}^{16}\text{O}$	0,5 – 10
	Trainée de pic	$^{133}\text{Cs}$	0,3 – 12
$^{137}\text{Cs}$	Isobarique	$^{137}\text{Ba}$	110 – 1200
	Polyatomique	$^{97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}$	0,1 – 9
		$^{121}\text{Sb}^{16}\text{O}$	0,05 – 9
$^{135}\text{Cs}$ et $^{137}\text{Cs}$	Inhibiteur d'ionisation	$^{133}\text{Cs}$	0,3 – 12
		<b>Rb</b>	1 – 500
		<b>Na</b>	100 – 10 000
		<b>K</b>	500 – 15 000

L'élimination de ces interférences en amont de la mesure est inévitable et est couramment réalisée par le biais de résines chromatographiques échangeuses d'ions. Cette méthode de purification et de séparation est basée sur un échange réversible d'ions entre une phase mobile (l'échantillon liquide contenant Cs) et une phase stationnaire : la résine. Celle-ci se compose de molécules complexantes anioniques ou cationiques greffées à un support polymérique inerte et associées à des contre-ions mobiles qui assurent la neutralité. Le principe de séparation des éléments repose sur la différence d'affinité entre l'analyte et ses interférents pour la phase stationnaire. Cette affinité est évaluée grâce à des facteurs de rétention (notés  $K_D$ ) variant selon l'analyte, la résine ou encore la nature et la concentration de la phase mobile. Ainsi, plus la valeur de  $K_D$  est importante, plus l'élément est retenu sur la résine et inversement. Dans la littérature, ces données sont généralement présentées sous forme de courbe de rétention<sup>177</sup>.

#### a. Séparation de Cs et des métaux alcalins (Rb, Na, K)

Les inhibiteurs d'ionisation concernent généralement les éléments facilement ionisables comme les métaux alcalins (Rb, Na, K, Cs). Lorsqu'ils sont présents en grande quantité, ces éléments affectent l'efficacité de la source d'ionisation du spectromètre de masse et causent ainsi une réduction voire une suppression du signal des analytes<sup>18,19,137</sup>. Le rubidium, le sodium et le potassium sont des éléments présents en concentration élevée dans les échantillons de sols et de sédiments (jusqu'à  $500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $10\,000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $15\,000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  respectivement)<sup>176</sup>. Ils possèdent des propriétés chimiques très proches du césium<sup>137</sup>. Ainsi, une faible proportion de ces éléments est co-adsorbée avec le césium lors de l'étape de préconcentration et, ce, malgré la haute sélectivité des méthodes développées. Pour seulement 1 % de leur teneur initiale adsorbée par la molécule d'AMP, plusieurs milligrammes de Rb, Na et K sont présents dans la fraction finale<sup>126</sup>. De plus, le volume de la fraction finale mesurée doit être le plus faible possible (généralement compris entre 2 et 5 mL)<sup>23,24,126</sup> afin de concentrer le radiocésium et de maximiser le signal mesuré. Cette contrainte implique également la concentration de ses interférents pouvant causer, lors de la mesure par spectrométrie de masse (ICP-MS/MS et TIMS), une inhibition d'ionisation du radiocésium significative ainsi qu'une diminution de l'efficacité de la transmission des ions<sup>126</sup>. Par exemple, comme présenté Figure I.IV-4, une atténuation du signal de  $^{135}\text{Cs}$  est observée lorsque la concentration en rubidium dans la solution de l'échantillon augmente (jusqu'à 70 % d'atténuation pour  $[\text{Rb}] = 400 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )<sup>127</sup>.

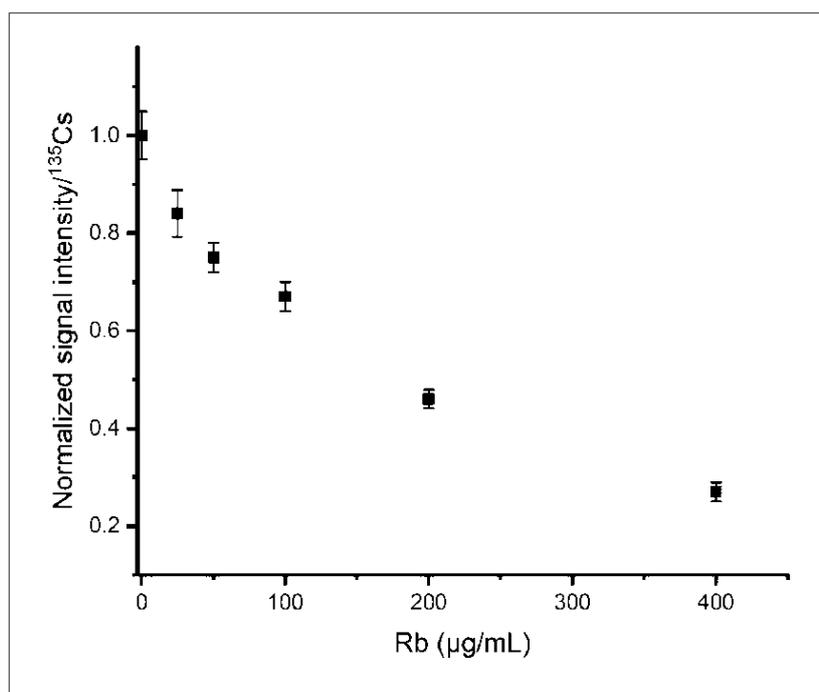


Figure I.IV-4 : Influence de la concentration du rubidium sur l'intensité du signal de <sup>135</sup>Cs lors de la mesure par spectrométrie de masse (Apex-ICP-MS/MS).  
(Source : Zhu et al. 2021)

Ainsi, pour limiter ce phénomène d'atténuation, une étape de séparation de Cs des métaux alcalins (Rb, Na et K) est nécessaire<sup>18,111,126</sup>. La séparation Cs/Rb, Na, K, peut être effectuée par le biais de résines chromatographiques échangeuses de cations conventionnelles de type AG50W-X8<sup>126,141</sup>. Les cations Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> sont retenus sur la résine, puis sont élués successivement selon leur rayon ionique (Na < K < Rb < Cs) par des solutions de nitrate d'ammonium<sup>141</sup>, d'acide nitrique<sup>43</sup> ou d'acide chlorhydrique diluées<sup>137</sup>. Néanmoins, cette méthode s'avère peu efficace en raison des propriétés chimiques et des facteurs de rétention très proches de ces cations sur la résine<sup>137</sup>. Dans différents milieux (HNO<sub>3</sub> et HCl plus ou moins concentrés), un recouvrement a été observé entre le pic d'éluion correspondant au rubidium et celui caractérisant le césium<sup>43,137</sup>. L'obtention d'une fraction de haute pureté avec un rendement de récupération maximal du césium est donc limitée.

Une seconde résine est couramment employée dans la littérature pour minimiser la teneur en métaux alcalins : la résine AMP-PAN<sup>18,21,42,137</sup>. Cette méthode consiste à éliminer sélectivement Rb, Na et K lors de l'étape de préconcentration en ajoutant un lavage sélectif de la résine en amont de l'éluion de Cs. La solution de lavage de la résine AMP-PAN largement utilisée est le nitrate d'ammonium dilué (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0,1 à 3 M)<sup>18,42,127,137</sup>. Dans ces conditions, les coefficients de rétention (K<sub>D</sub>) de Na, K et Rb sur la résine AMP-PAN sont respectivement d'environ 0, 3,4 et 230 et de 6 000

pour le césium (contre 26, 46, 52 et 62 sur la résine AG50W-X8)<sup>141</sup>. Cette grande différence des valeurs de  $K_D$  entre les interférents et l'analyte conduit à une séparation sélective et efficace. Dans les travaux de Dunne et al. (2017)<sup>18</sup>, l'utilisation de la résine AMP-PAN permet de réduire le rapport Rb/Cs (initialement de 11 pour 0,5 g de sédiment) à seulement 0,6. Dans cette même étude, l'ajout d'une résine de type Sr-spec à la suite de la résine AMP-PAN élimine davantage le rubidium avec un rapport Rb/Cs final de 0,04<sup>18</sup>.

Enfin, la présence du césium stable ( $^{133}\text{Cs}$ ) en concentration élevée dans les solutions (jusqu'à une centaine de  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) peut également altérer le signal du radiocésium (cf. Figure I.IV-5)<sup>178</sup>. Cependant, le césium stable ( $^{133}\text{Cs}$ ) ne peut être séparé chimiquement du radiocésium ( $^{135}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$ ). Pour contrôler et estimer cet effet matrice, il est possible d'utiliser un étalon interne<sup>127,178,179</sup>. Le principe de cette méthode est d'ajouter en quantité connue un élément possédant le même comportement que le césium lors de la mesure par spectrométrie de masse (ICP-MS/MS) et d'appliquer des corrections de signal à partir de celui-ci. Pour l'analyse de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$ , trois étalons internes ont été testés dans les travaux de Zhu<sup>178</sup> à savoir : l'indium ( $^{115}\text{In}$ ), le tellure ( $^{130}\text{Te}$ ) et le xénon ( $^{134}\text{Xe}$ ). Les résultats de ces essais présentés en Figure I.IV-5 montrent que ces trois étalons ont des comportements similaires à  $^{135}\text{Cs}$  lorsque la concentration en césium stable augmente. Ils peuvent donc être utilisés pour corriger cette interférence.

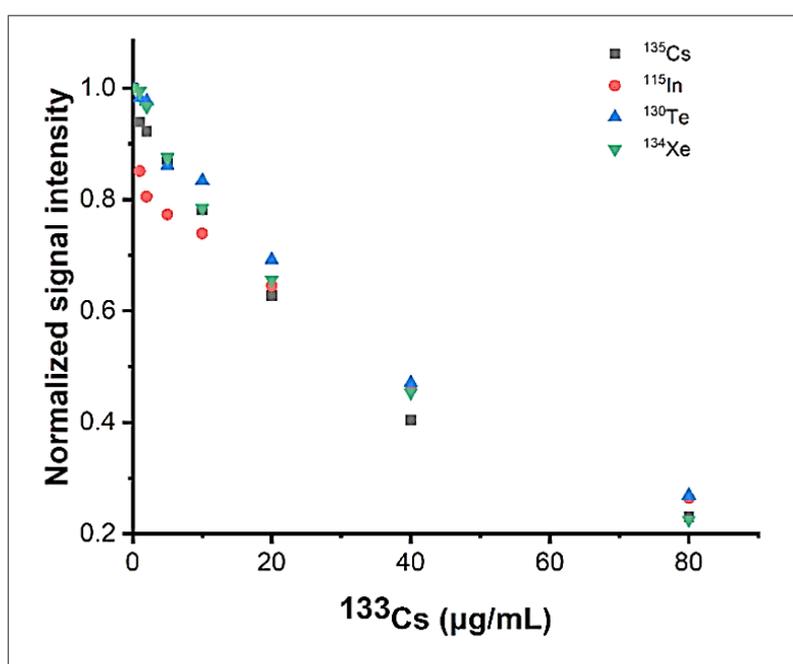


Figure I.IV-5 : Influence de la concentration de  $^{133}\text{Cs}$  sur l'intensité du signal de  $^{135}\text{Cs}$  et comparaison des comportements de  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{130}\text{Te}$  et  $^{134}\text{Xe}$  lors de la mesure par spectrométrie de masse. (Apex-ICP-MS/MS) (Source : Zhu, 2021)

### b. Séparation de Cs et des interférents polyatomiques (Mo, Sb, Sn)

La formation d'ions polyatomiques de rapport masse sur charge ( $m/z$ ) très proche de 135 et de 137 entraîne une altération de la mesure de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  par ICP-MS/MS. Ces interférences sont d'autant plus importantes et gênantes lorsque les analytes sont présents en faibles concentrations dans l'échantillon.<sup>175</sup> Pour l'analyse du radiocésium, trois éléments de la matrice conduisent à ce type d'interférence, à savoir : le molybdène (Mo), surtout apporté en concentration élevée lors de la décomposition de la molécule d'AMP, l'étain (Sn) et l'antimoine (Sb)<sup>18,151</sup>. Ces éléments sont présents en milieu alcalin sous forme d'oxydes chargés négativement (*e.g.*  $\text{Mo}_4^{2-}$ ,  $\text{SnO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSnO}^{2-}$  et  $\text{SbO}^{2-}$ )<sup>36,180</sup>. Dans ces conditions, le césium ( $\text{Cs}^+$ ) est purifié de ces anions par le biais de résines échangeuses d'anions, telles que l'AGMP-1M<sup>22,27,36,49,126</sup> et l'AG1-X8<sup>18,23,42,131,137</sup>. En effet, en milieu  $\text{NH}_4\text{OH}$  dilué, ces résines présentent de fortes capacités de rétention pour les oxydes de Mo, Sn et Sb, alors que les cations comme  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Ba}^{2+}$  sont directement entraînés en sortie de colonne.

Dans la littérature, la purification des échantillons en utilisant les résines AGMP-1M et AG1-X8 permet d'atteindre d'excellentes performances de séparation Cs/Mo, Sn, Sb avec des facteurs de décontamination<sup>20</sup> de l'ordre de  $4,1 \cdot 10^5$ ,  $6,7 \cdot 10^4$  et  $2,6 \cdot 10^4$ , respectivement, et des rendements en césium quantitatifs<sup>22,23,27,126</sup>. L'utilisation de ces résines présente également un avantage majeur dans l'enchaînement des étapes des protocoles radiochimiques puisqu'elle assure une compatibilité des milieux entre chacune d'elles et permet ainsi d'éviter toute étape de changement de milieu par évaporation<sup>20,26</sup>.

### c. Séparation de Cs et de son interférent isobarique (Ba)

Une fois les inhibiteurs d'ionisation et les interférents polyatomiques traités, les dernières interférences à éliminer sont celles causées par les interférents isobariques. Ces interférents concernent les isotopes d'éléments distincts possédant des masses très proches de celles des analytes que le spectromètre de masse (ICP-MS/MS, TIMS, AMS) ne peut discriminer<sup>35,175</sup>. Dans cette étude, c'est le cas des isotopes 135 et 137 du baryum (Ba) qui interfèrent directement sur la mesure de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$ . Toutefois, leur contribution aux masses d'intérêt peut être évaluée grâce à la mesure de  $^{138}\text{Ba}$  et en considérant les abondances naturelles des isotopes du baryum (6,59 %, 11,32 % et 71,66 % pour  $^{135}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Ba}$  et  $^{138}\text{Ba}$ , respectivement)<sup>15,28</sup>.

Le baryum est un élément naturellement présent en concentration élevée dans les matrices environnementales, mais il est également apporté en quantité variable et non négligeable par les réactifs et le matériel de laboratoire<sup>15</sup>. Son omniprésence peut causer une importante

augmentation du bruit de fond impactant ainsi la mesure du radiocésium<sup>15,18,20</sup>. Pour cette raison, le baryum doit être chimiquement séparé du césium et son apport extérieur doit être limité en employant quasi-exclusivement des réactifs de haute pureté et du matériel de laboratoire contenant le moins d'extractible possible<sup>15,25</sup>.

Le baryum résiduel des réactifs et du matériel de laboratoire, ainsi que celui présent naturellement dans les échantillons, est séparé du césium par le biais de résines échangeuses de cations<sup>20,42,131,137</sup>. Dans la littérature, la résine principalement utilisée pour cette purification est la résine AG50W-X8<sup>20,23,24,42,88,137,140,151</sup>. Dans un premier temps, cette résine permet de retenir les cations comme Cs<sup>+</sup> et Ba<sup>2+</sup> en milieu NH<sub>4</sub>OH dilué et assure une compatibilité du milieu avec l'étape de purification précédente. La solution contenant le césium et le baryum obtenue après la séparation de Mo, Sn et Sb est directement percolée sur 2 à 10 mL de résine AG50W-X8, préalablement conditionnée avec de l'ammoniaque 1,5 M<sup>16,23,24,88</sup>. Celle-ci est ensuite rincée pour éliminer tous les composés interstitiels, puis neutralisée avec de l'eau ultrapure<sup>15,19,22,126,137</sup>. Dans un second temps, le césium est élué de la résine dans des conditions d'élution spécifiques alors que le baryum, lui, reste fixé. Ces conditions d'élution sont définies à partir des coefficients de rétention de Cs et de Ba sur la résine AG50W-X8 présentés dans le tableau I.IV-4<sup>181</sup>.

Tableau I.IV-4 : Coefficient de distribution ( $K_D$ ) de Cs<sup>+</sup> et Ba<sup>2+</sup> en milieu HNO<sub>3</sub> et HCl (0,1 – 4 M) sur la résine échangeuse de cations AG50W-X8.  
(Source : Korkisch et al. 1988)

Concentration acide (mol.L <sup>-1</sup> )	K <sub>D</sub> HNO <sub>3</sub>		K <sub>D</sub> HCl	
	Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
0,1	148	6 800	182	> 10 <sup>4</sup>
0,2	81	2 330	99	4 450
0,5	35	309	44	746
1	17	88	19	168
2	8	13	10	39
3	5	5	1	20
4	3	3	1	12

En comparant les différences de coefficients de rétention ( $K_D$ ) donnés pour ces deux éléments, l'éluion sélective de Cs est possible avec l'acide nitrique (0,1 – 1 M) et l'acide chlorhydrique (0,1 – 4 M). L'efficacité de ces deux acides en termes de séparation Cs/Ba et de rendements de récupération a été étudiée par Russell et al. (2014)<sup>16</sup> grâce à la réalisation de profils d'éluion de ces deux éléments sur la résine AG 50W-X8 pour des concentrations de HNO<sub>3</sub> et de HCl comprises entre 1 et 4 M (cf. Figure I.IV-6). En comparant les profils d'éluion, une éluion plus rapide ainsi que de meilleurs rendements de récupération en césium sont obtenus avec HNO<sub>3</sub> qu'avec HCl<sup>25</sup>. Néanmoins, pour des concentrations en HNO<sub>3</sub> ≥ 2 M, un recouvrement des pics d'éluion de Cs et de Ba est observé, reflétant une mauvaise séparation Cs/Ba, alors qu'une séparation efficace est observée pour HCl ≤ 3 M. Cette différence de séparation entre les deux acides s'explique notamment par la formation de paires d'ions mono-cationiques entre les ions nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) apportés par l'acide nitrique et les ions alcalino-terreux comme le baryum (BaNO<sub>3</sub><sup>+</sup>), conduisant à une éluion anticipée de Ba<sup>28</sup>. Ainsi, deux milieux d'éluion sont couramment utilisés pour éluer sélectivement le césium : HNO<sub>3</sub> 1 M<sup>19,24,126</sup> et HCl 1,5 M<sup>22,23,31</sup>. Dans ces conditions d'éluion, les facteurs de décontamination en Ba reportés dans la littérature sont compris entre 1,8.10<sup>4</sup> et 4.10<sup>7</sup>.

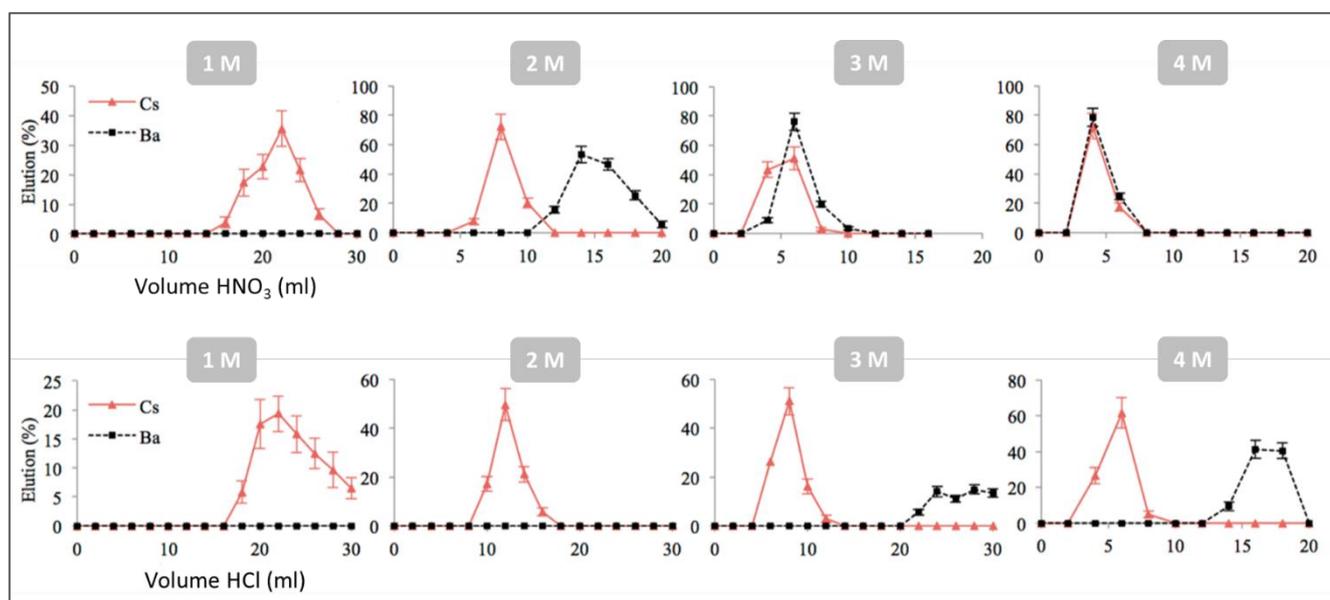


Figure I.IV-6 : Profils d'éluion de Cs et de Ba sur la résine AG50W-X8 (3 x 0,7 cm) avec HNO<sub>3</sub> et HCl 1 à 4 M.  
(Source : Russell et al. 2014)

Pour séparer davantage le césium et le baryum, une résine de type Sr-Spec peut être ajoutée à la suite de la résine AG50W-X8<sup>18,25,52,126</sup>. La stratégie est de fixer les traces de baryum résiduelles sur la résine Sr-spec en milieu acide nitrique 1 – 3 M tandis que le césium, présentant très peu

d'affinité avec cette résine dans ce milieu, est directement entraîné en sortie de colonne. Grâce à la combinaison des résines AG50W-X8 et Sr-spec, des facteurs de décontamination en baryum dépassant  $1,8 \cdot 10^8$  ont été atteints.<sup>25</sup>

En conclusion, pour obtenir une fraction finale de haute pureté en Cs, les propriétés chimiques de plusieurs résines échangeuses d'ions doivent être associées afin de séparer successivement le césium et des inhibiteurs d'ionisation (Na, Rb, K), puis des interférents polyatomiques (Mo, Sb, Sn) et, enfin, de l'interférént isobarique (Ba). Pour réduire le nombre de résines à utiliser, les équipes de Triskem International et du National Physical Laboratory travaillent actuellement sur le développement d'une nouvelle résine, nommée TK300, visant à séparer directement Cs de la majorité des éléments interférents (Na, K, Mo, Sb, Sn et Ba)<sup>182</sup>. En revanche, une séparation Cs/Rb sur la résine TK300 paraît difficile au vu de la proximité des courbes de rétention de ces deux éléments (cf. Figure I.IV-7).

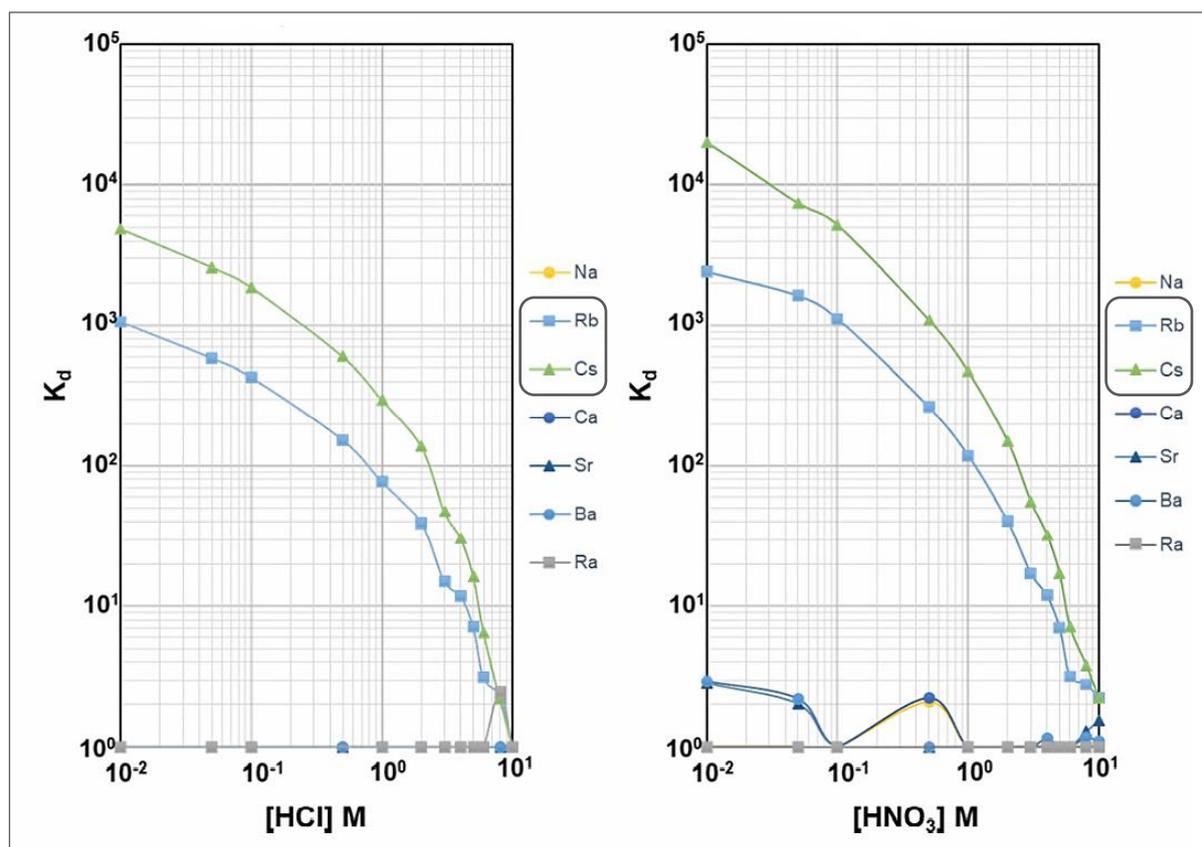


Figure I.IV-7 : Courbes de rétention des éléments des groupes 1 et 2 du tableau périodique (métaux alcalins et alcalino-terreux) sur la résine TK300 (en cours de développement).

## Bilan des protocoles de purification du césium des sols et des sédiments

Pour clôturer cette partie dédiée aux protocoles radiochimiques, le tableau I.IV-5 dresse un bilan des procédures analytiques appliquées aux échantillons de sols et de sédiments ainsi que leurs performances en termes de récupération et de purification de Cs. D'une façon générale, les protocoles radiochimiques combinent une mise en solution du césium par digestion acide, une concentration de l'échantillon avec l'AMP et une purification sélective *via* une série de résines échangeuses d'ions. Ces protocoles concernent principalement l'analyse de petite quantité d'échantillon dont le rendement de récupération en Cs est supérieur à 80 %. À notre connaissance, seuls les travaux de Zhu et al. (2020)<sup>24</sup> traitent des quantités d'échantillons allant jusqu'à 60 g, limitant les rendements à 70 %. Concernant les interférents de mesure, d'importants facteurs de décontamination ( $10^4 - 10^8$ ) ont été observés, abaissant ainsi leurs teneurs dans la fraction finale à moins de 5 ng.mL<sup>-1</sup> pour Ba et moins de 10 ng.mL<sup>-1</sup> pour Mo, Sb et Sn. En plus d'être chimiquement performantes, ces procédures analytiques sont rapides (< 3 j), notamment grâce à la compatibilité des milieux entre chacune des étapes. Néanmoins, lors de l'analyse de quantités d'échantillons plus conséquentes (jusqu'à une centaine de grammes), des contraintes pratiques peuvent apparaître liées à l'importante charge de la matrice (*e.g.* problèmes de filtration, colmatages des résines).

Tableau I.IV-5 : Bilan des procédures radiochimiques décrites dans la littérature et de leurs performances dans le cadre de l'analyse de <sup>135</sup>Cs et de <sup>137</sup>Cs, dans les échantillons de sols et de sédiments.

Référence	Prise d'essai (g)	Procédure radiochimique	Rendement Cs (%)	Composition de la fraction finale (ng.mL <sup>-1</sup> )			
				Ba	Mo	Sb	Sn
Cao et al. <sup>22</sup> (2016)	1 – 2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Digestion acide</li> <li>• AMP</li> <li>• AGMP-1M</li> <li>• AG50W-X8 (x 2)</li> </ul>	> 85	< 5	< 10	< 10	< 10
Takahashi et al. <sup>131</sup> (2021)	20	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Digestion acide</li> <li>• AMP</li> <li>• AG1X-8</li> <li>• AG50W-X8</li> </ul>	61 – 88	< 2.9	< 0.1	–	–
Zheng et al. <sup>20</sup> (2014)	2 – 4	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Digestion acide</li> <li>• AMP</li> <li>• AGMP-1M</li> <li>• AG50W-X8</li> </ul>	–	< 5	< 5	< 1	< 1
Zhu et al. <sup>24</sup> (2020)	2 – 10 60	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Digestion acide</li> <li>• AMP-PAN</li> <li>• AG50W-X8</li> </ul>	87 – 92 60 – 70	< 0.1	< 1	< 0.2	< 0.2

Une fois le césium isolé, la fraction purifiée (contenant seulement des traces d'interférents)<sup>20</sup> est mesurée par spectrométrie de masse (MS)<sup>24,25,126,131</sup>, décrite dans le paragraphe suivant.

## 2. Mesure du rapport isotopique $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ par spectrométrie de masse

Le développement des spectromètres de masse (MS) durant les deux dernières décennies a permis de mesurer le rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans diverses matrices environnementales. La spectrométrie de masse, dédiée aux analyses de chimie inorganique, est une technique de quantification et d'identification des isotopes en fonction du rapport masse sur charge ( $m/z$ ). Pour la mesure de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$ , différentes technologies de MS sont utilisées :

- La spectrométrie de masse à **plasma à couplage induit (ICP-MS)**. La quantification du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par ICP-MS a été réalisée à l'aide d'instruments quadripolaires (ICP-QMS)<sup>7,27,51,151</sup>, triple quadripolaires (ICP-MS/MS)<sup>15,21-24,126</sup> et secteurs magnétiques (SF-ICP-MS)<sup>25,88,128,151</sup>.
- La spectrométrie de masse à **thermo-ionisation (TIMS)**<sup>11,19,26,33,34,42,43,136,137</sup>
- La spectrométrie de masse **par accélérateur (AMS)**<sup>183-186</sup>

Le choix de la technique de MS à employer est une étape cruciale qui doit répondre aux besoins analytiques. La technologie retenue doit notamment permettre une élimination complète des dernières interférences, en amont de la détection des ions  $^{135}\text{Cs}^+$  et  $^{137}\text{Cs}^+$ . Ces interférences concernent principalement les traces de Ba, Mo, Sb et Sn encore présentes dans l'échantillon purifié. Un second type d'interférence, non-négligeable, est également à prendre en compte dans le choix du spectromètre de masse : l'effet de traînée de pic du césium stable ( $^{133}\text{Cs}$ )<sup>15,34,36</sup>. En effet, la présence naturellement abondante de  $^{133}\text{Cs}$  dans les échantillons est une réelle difficulté. D'une part, comme présenté précédemment,  $^{133}\text{Cs}$  joue un rôle d'inhibiteur d'ionisation et atténue le signal correspondant au radiocésium. D'autre part, il peut interférer sur la mesure de  $^{135}\text{Cs}$  en recouvrant son signal avec sa traînée de pic. La contribution de la traînée de pic de  $^{133}\text{Cs}$  ( $n$ ) sur les pics adjacents comme celui de  $^{135}\text{Cs}$  ( $n+2$ ) est estimée par le biais de la sensibilité en abondance. La valeur de la sensibilité en abondance requise dépend du rapport  $^{133}\text{Cs}/^{135}\text{Cs}$  dans l'échantillon initial. Celle-ci est devenue négligeable dès l'ordre de  $10^{-9}$  à  $n+2$  pour atténuer complètement l'effet de traînée de pic de  $^{133}\text{Cs}$  lors de l'analyse de  $^{135}\text{Cs}$  dans des échantillons environnementaux<sup>20,27,30,34</sup>. En revanche, la sensibilité en abondance varie significativement d'une technique de spectrométrie de masse à l'autre (cf. Tableau I.IV-6)<sup>28</sup>. En comparant celle requise pour une mesure précise de  $^{135}\text{Cs}$  à bas niveau de radioactivité ( $\leq 10^{-9}$ ) et celles atteintes par les différents spectromètres de masse, trois techniques permettent de s'affranchir de l'effet de traînée de pic de  $^{133}\text{Cs}$  à  $n+2$ . Il s'agit de l'ICP-MS/MS, de la TIMS et de l'AMS<sup>28,36,187</sup>.

Tableau I.IV-6 : Valeurs caractéristiques des sensibilités en abondance de  $^{133}\text{Cs}$  sur la masse 135 pour différentes techniques de spectrométrie de masse.  
(Source : Bu et al. 2016)

Techniques de MS	Sensibilité en abondance de $^{133}\text{Cs}$ sur la masse 135
ICP-QMS	$10^{-7}$ (données constructeurs)
ICP-MS/MS	$10^{-14}$ (données constructeurs)
SF-ICP-MS	$10^{-5} - 10^{-6}$
TIMS	$10^{-10} - 10^{-11}$
AMS	$10^{-10} - 10^{-15}$

### A. Spectrométrie de masse à plasma à couplage induit en tandem (ICP-MS/MS)

En 2013, les travaux de recherche sur la mesure de  $^{135}\text{Cs}$  et du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par ICP-MS/MS ont émergé à la suite de la commercialisation du premier instrument de ce type par la société Agilent. L'ICP-MS/MS est une technique capable de détecter une grande variété d'isotope à de faibles concentrations avec une grande capacité d'élimination des interférences<sup>175</sup>. Dans la littérature, pour notre application, l'échantillon sous forme liquide (milieu  $\text{HNO}_3$  0,5 M) est injecté dans le spectromètre de masse par effet venturi *via* un système d'introduction. Celui-ci se compose d'un nébuliseur permettant de transformer l'échantillon en un aérosol, à l'aide d'un flux d'argon gazeux, suivi d'une chambre de nébulisation dont le rôle est principalement de filtrer les gouttelettes de taille supérieure à  $10\ \mu\text{m}$ <sup>175</sup>. Les microgouttelettes sont ensuite transportées dans un plasma d'argon à très haute température (entre 6 000 et 10 000 °C) permettant de vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser la majorité des éléments du tableau périodique<sup>138,175</sup>. Les ions formés sont extraits du plasma à l'aide de deux cônes, constituant l'interface, puis accélérés et focalisés jusqu'à un premier quadripôle à l'aide d'une série de lentilles électrostatiques. Ce quadripôle, appelé Q1, vise à séparer et à filtrer les ions selon leur rapport m/z. Les ions correspondants aux m/z d'intérêt, 135 et 137 dans le cas de l'analyse du radiocésium (cf. Figure I.IV-8), sont conduits dans une cellule de réaction/collision (CRC). La CRC a pour objectif de promouvoir la collision et/ou la réaction de l'interférent avec un gaz spécifiquement choisi et de débit optimisé tout en laissant passer le maximum d'ions des analytes<sup>175</sup> (m/z 135 et 137). Un second filtre de masse quadripolaire (Q2) sélectionne de nouveau les ions sortants de la cellule selon les rapports m/z d'intérêt (135 et 137). Pour finir, ces ions atteignent le détecteur qui a pour but d'amplifier et de quantifier le signal

émis. Lors de la mesure par spectrométrie de masse, l'intensité relative du signal des radionucléides dépend, à activité égale, de leur période radioactive. Plus la période radioactive est courte et plus l'activité spécifique est élevée, ce qui se traduit par une diminution du nombre d'atomes<sup>138</sup>. Ainsi, par ICP-MS/MS, à activité égale, le signal du césium 135 ( $T_{1/2} = 2.10^6$  a) sera plus important que celui du césium 137 ( $T_{1/2} = 30,2$  a).

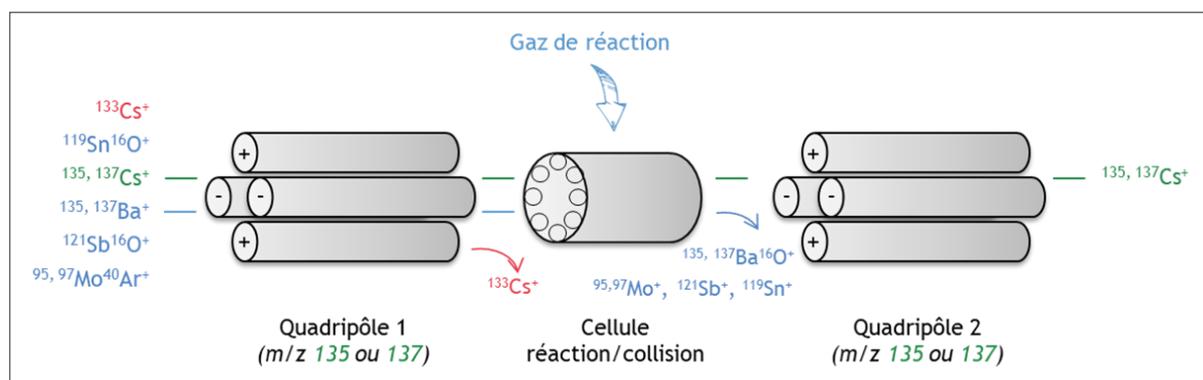


Figure I.IV-8 : Principe d'élimination des interférences pour la mesure de  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par ICP-MS/MS

L'utilisation de l'ICP-MS/MS pour l'analyse du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  présente plusieurs avantages. Comme évoqué précédemment, des valeurs de sensibilité en abondances très faibles (théoriquement  $10^{-14}$ ) sont atteintes, entraînant une élimination efficace de l'effet de trainée de pic de  $^{133}\text{Cs}$  sur celui de  $^{135}\text{Cs}$ <sup>36</sup>. De plus, la présence d'une cellule de réaction/collision dans ce type de spectromètre de masse conduit à une élimination complète des interférences isobariques et polyatomiques (cf. Figure I.IV-8). Deux types de gaz peuvent être introduits dans la cellule<sup>175</sup> : des gaz de collision peu réactifs, (*e.g.*  $\text{H}_2$  et  $\text{He}$ )<sup>23,35,126,132,175</sup> permettant de dissocier les interférences polyatomiques et des gaz réactionnels plus spécifiques et susceptibles de réagir avec un ion plutôt qu'un autre (*e.g.*  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ )<sup>18,21,128,132,188</sup>. Dans les méthodes de mesure du radiocésium publiées dans la littérature, le gaz de réaction exclusivement utilisé est le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ )<sup>15,21-24,88,126</sup> avec des débits compris entre 0,50 et 0,94  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une fois introduit dans la CRC, celui-ci réagit avec le baryum, selon une réaction exothermique thermodynamiquement favorable (enthalpie de réaction négative,  $\Delta_r H = -236,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), pour former les oxydes de baryum  $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$  et  $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$  désormais détectables aux  $m/z$  151 et 153<sup>16,127,128,132</sup>. La réaction du césium avec  $\text{N}_2\text{O}$  est quant à elle thermodynamiquement et cinétiquement défavorable (réaction endothermique,  $\Delta_r H = 106,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>128,132</sup>. Les ions  $^{135}\text{Cs}^+$  et  $^{137}\text{Cs}^+$  sont donc mesurés en mode « on-mass » aux  $m/z$  135 et 137.

Dans le but d'estimer l'efficacité de l'élimination des interférences polyatomiques et isobariques par ICP-MS/MS, Zheng et al. (2016) ont réalisé une étude de l'influence du débit de  $N_2O$  sur la contribution des espèces  $^{119}Sn^{16}O^+$ ,  $^{121}Sb^{16}O^+$ ,  $^{95}Mo^{40}Ar^+$ ,  $^{97}Mo^{40}Ar^+$ ,  $^{135}Ba^+$  aux  $m/z$  135 et  $137^{126}$ . Comme l'illustre la figure I.IV-9 extraite de ces travaux, l'ajout de protoxyde d'azote dans la CRC réduit considérablement la présence d'interférences en rendant leurs contributions aux masses d'intérêt négligeables ( $< 1$  cps)<sup>126</sup>. Néanmoins, l'introduction de gaz de réaction dans la cellule de réaction entraîne également une diminution de la sensibilité du césium jusqu'à un facteur 10, pour un débit de  $N_2O$  de  $0,8$  mL.min<sup>-1</sup> (cf. Figure I.IV-9.d). Pour limiter cette perte, les procédures radiochimiques précédemment présentées sont essentielles puisqu'elles visent à éliminer le maximum d'interférences en amont de la mesure et permettent de réduire la quantité de  $N_2O$  à introduire dans la CRC. Dans le but de maximiser l'intensité du signal en césium, un système de désolvatation (*e.g.* Apex, Aridus) peut être utilisé<sup>49,128</sup>. Ce type de système vise à améliorer l'efficacité d'introduction de l'échantillon dans l'instrument et conduit à une augmentation du signal jusqu'à un facteur 10. En combinant l'APEX avec l'ICP-MS/MS, Zheng et al. (2016) et Zhu et al. (2020) ont obtenu de hautes sensibilités atteignant  $3,4.10^5$  cps/(ng.mL<sup>-1</sup>) de Cs<sup>49,126</sup>.

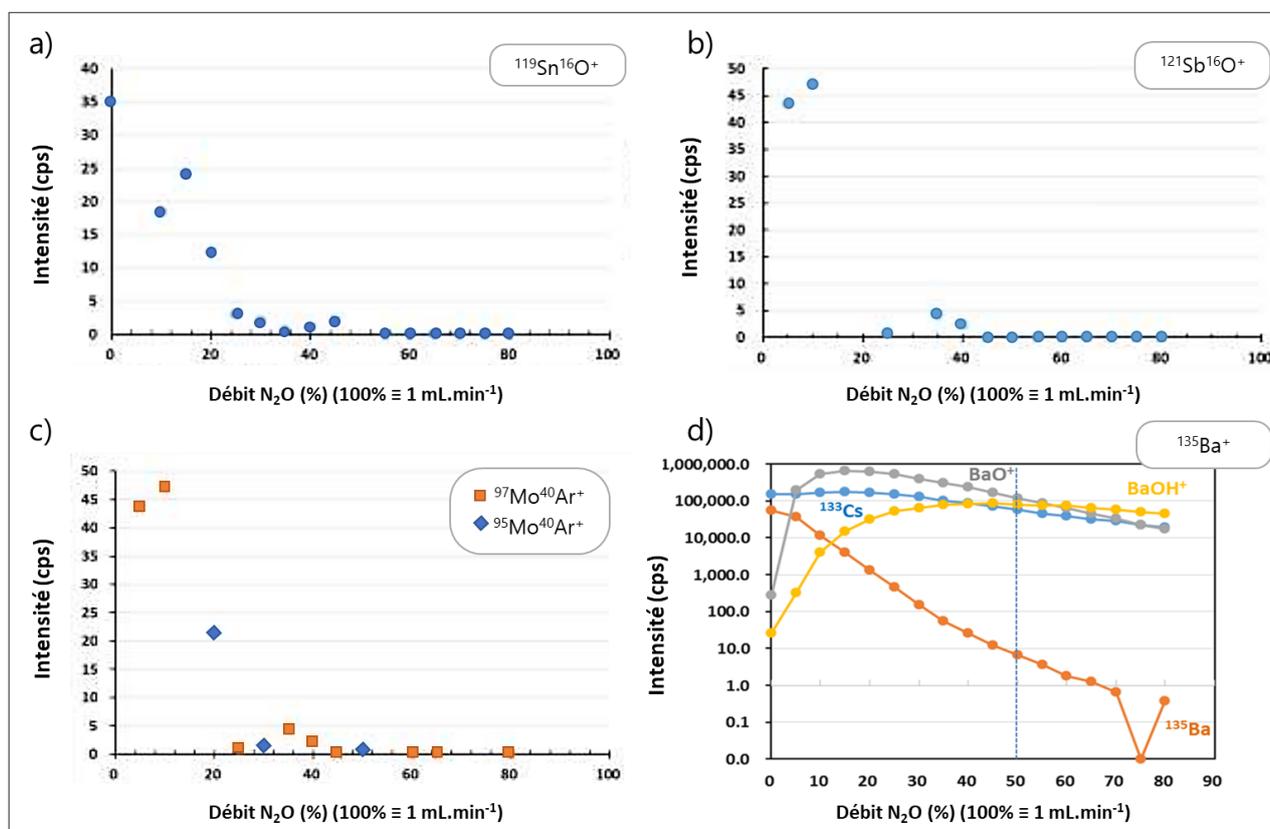


Figure I.IV-9 : Effet du débit de protoxyde d'azote dans la CRC de l'ICP-MS/MS sur l'intensité des signaux de a)  $^{119}Sn^{16}O^+$ , b)  $^{121}Sb^{16}O^+$ , c)  $^{95}Mo^{40}Ar$  et  $^{97}Mo^{40}Ar$ , d)  $^{135}Ba$  aux  $m/z$  135 et 137. (Source : Zheng et al. 2016)

Enfin, les rapports isotopiques  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  bruts obtenus par ICP-MS/MS ne permettent pas d'accéder à la valeur vraie de ces rapports. En effet, ils sont entachés de biais propres à l'instrumentation utilisée nécessitant l'application de corrections<sup>189</sup>.

La première correction à appliquer est celle du blanc, correspondant au signal non-nul donné par les amplificateurs même s'ils ne reçoivent rien et à celui donné par la faible présence d'interférent dans les acides. Pour cela, une mesure de l'acide nitrique ayant servi à la dilution de l'échantillon est effectuée afin de déterminer le signal résiduel aux  $m/z$  135 et 137<sup>189</sup>. Dans la littérature, ces signaux sont inférieurs à 1 cps<sup>23,49,130</sup>.

La seconde correction concerne la légère différence de comportement de deux isotopes différents d'un même élément au sein du spectromètre de masse. Cette correction est appelée biais de masse et peut être corrigée par l'approche du sample-standard bracketing (SSB)<sup>23,52,189</sup>. Elle consiste à encadrer la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  de l'échantillon avec la mesure de standards aux rapports isotopiques connus afin d'estimer un facteur correctif. Dans le cas idéal, ces standards contiennent les analytes, mais il n'existe actuellement pas de standard certifié pour le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ . Pour estimer ce biais de masse, des solutions certifiées en éléments proches en masse du radiocésium sont utilisées, comme l'antimoine<sup>33</sup> ( $m/z$  121 et 123) et l'euporium<sup>23,33</sup> ( $m/z$  151 et 153).

## B. Spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS)

La spectrométrie de masse à thermo-ionisation est une technique de MS reconnue comme l'une des plus sensibles pour la quantification des radionucléides et l'une des plus précises pour la mesure de rapports isotopiques. Le premier instrument de ce type a été commercialisé en 1960 et la première mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  a été réalisée par Lee et al. (1993) dans le cadre de l'analyse d'échantillons de sédiments contaminés par les retombées globales<sup>34</sup>. Le principe de fonctionnement de la TIMS (cf. Figure I.IV-10) consiste à déposer l'échantillon préalablement purifié sur un filament métallique avec une microseringue<sup>190</sup>. Le filament généralement utilisé est composé de rhénium (Re), un métal réfractaire avec une faible tension de vapeur et une grande pureté chimique<sup>18,42,191</sup>. Une fois l'échantillon déposé et séché, celui-ci est installé dans la source d'ionisation avant sa mise sous vide. Un courant électrique d'un à plusieurs ampères est ensuite appliqué pour échauffer le filament (1 000 à 3 000 K) entraînant par la suite l'ionisation de l'échantillon sous forme d'ions mono-cationiques<sup>43,190</sup>. Le faisceau d'ions formé est ensuite extrait, accéléré et focalisé par un champ électrostatique puis dévié en fonction de la masse et de la charge des ions, donnant plusieurs faisceaux dirigés vers les détecteurs d'ions<sup>190</sup>.

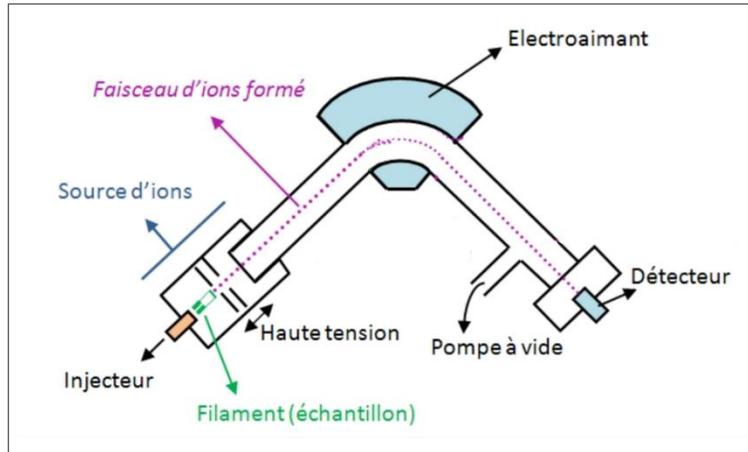


Figure I.IV-10 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS).  
(Source : Site ENS Lyon)

Pour l'obtention d'une mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  précise, le défi analytique réside dans la potentielle présence d'interférences isobariques (Ba) et d'inhibiteurs d'ionisation (Rb)<sup>18,42,43,137</sup>. En raison d'une différence significative de potentiel d'ionisation entre le césium et le baryum (3,89 eV et 5,21 eV, respectivement), une séparation efficace de ces éléments est possible directement dans la source d'ionisation. Plusieurs études ont démontré que le césium s'ionisait complètement pour des courants appliqués beaucoup plus faibles que ceux appliqués pour l'ionisation du baryum (ex. Figure I.IV-11)<sup>42,43,116</sup>. Pour une séparation Cs/Ba efficace, des valeurs maximales de courant de 1,1 A ont été rapportés<sup>18,111</sup>. Cet ampérage permet de réduire considérablement le signal de Ba (à environ 0,3 cps), tout en optimisant la sensibilité du césium<sup>19</sup>. En complément, pour limiter l'apport en baryum dans la source d'ionisation, Delmore et al. (2011)<sup>42</sup> procèdent à une purification du filament de Re en le chauffant à 4,2 A pendant une heure avant son utilisation.

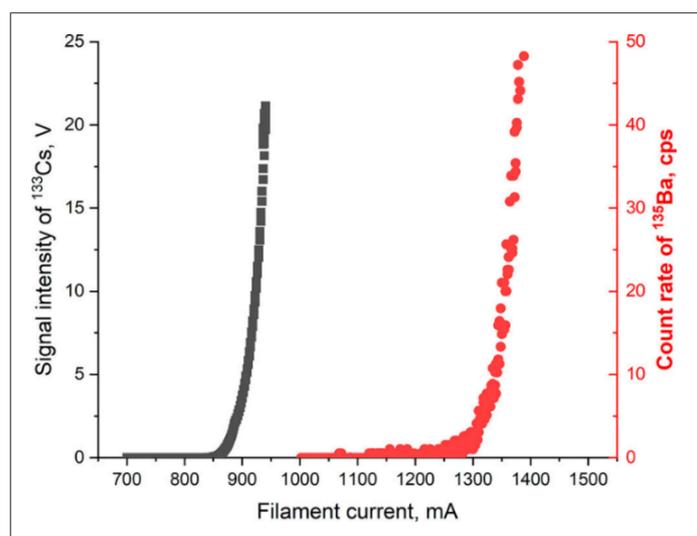


Figure I.IV-11 : Variation des intensités des signaux de  $^{133}\text{Cs}$  et de  $^{135}\text{Ba}$  avec l'intensité du courant appliqué sur le filament de Re.  
(Source : Zhu et al. 2020)

Le second type d'interférence concerne la présence de rubidium qui, en quantité excessive, réduit considérablement l'ionisation du césium et entraîne une atténuation du signal des analytes. Cette atténuation a été étudiée par Zhu et al. 2020<sup>43</sup> en comparant l'efficacité d'ionisation du césium pour des mélanges de 10 ng de Cs avec diverses teneurs de Rb. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure I.IV-12. Ils montrent une diminution de l'efficacité d'ionisation de 27 % à 15 % puis à 0,2 % lorsque la quantité de Rb augmente de 10 ng à 50 ng et à 1 000 ng, respectivement<sup>43</sup>. De plus, la séparation Cs/Rb dans la source d'ionisation est difficile en raison de leur potentiel d'ionisation proche. Cette inhibition du signal causée par la présence de Rb peut donc uniquement être limitée par la réalisation d'un protocole radiochimique efficace, en amont de la mesure (cf. Chap. I.IV.1.D.a.).

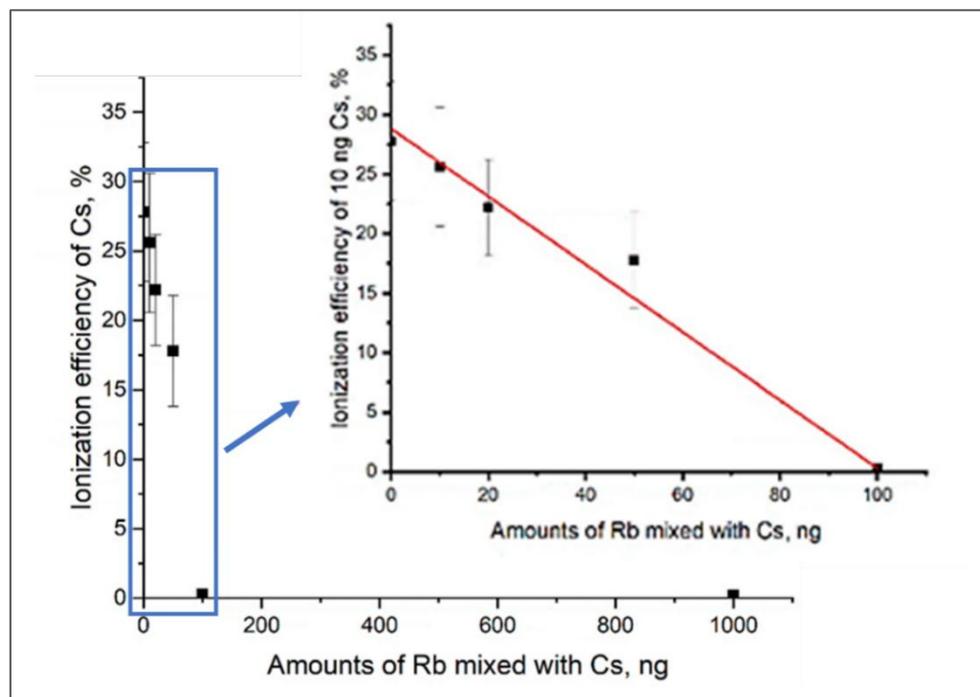


Figure I.IV-12 : Effet de la teneur en Rb sur l'efficacité d'ionisation de Cs par TIMS.  
(Source : Zhu et al. 2020)

Par ailleurs, l'efficacité d'ionisation du césium peut être significativement améliorée en mélangeant l'échantillon avec un activateur avant son dépôt sur le filament de Re<sup>11,19,43</sup>. Les activateurs identifiés comme étant les plus efficaces sont les oxydes de tantale (TaO), le glucose et le graphite. Ils ont pour but de renforcer et de stabiliser le faisceau d'ions en réduisant la vitesse de vaporisation de Cs sur le filament<sup>43</sup>. Les travaux de Shibahara et al. (2014)<sup>11</sup> ont mis en avant une amélioration de la qualité du faisceau d'un facteur 100 lorsque du TaO est mélangé avec l'échantillon. De même, comme illustré sur la figure I.IV-13 extraite de la publication de Bu et al. (2019)<sup>19</sup>, le mélange de glucose ou de graphite avec 100 ng de <sup>133</sup>Cs augmente

significativement l'intensité et la stabilité du faisceau d'ions. Des résultats similaires ont été observés par Zhu et al. (2020)<sup>43</sup>.

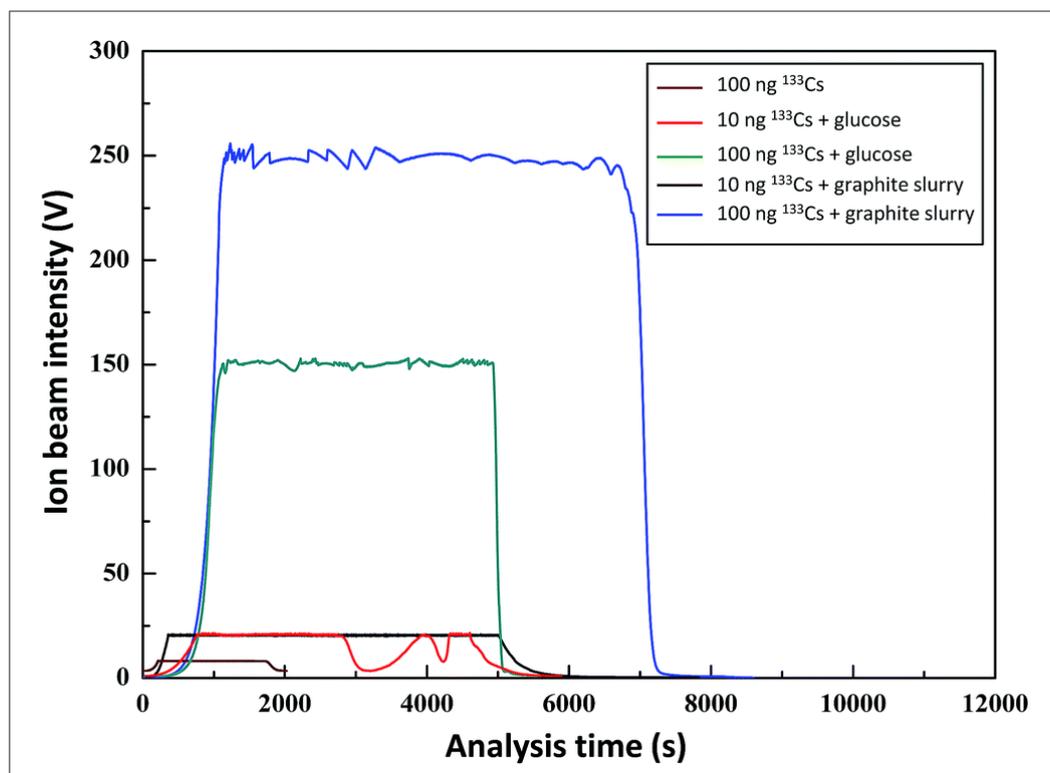


Figure I.IV-13 : Comparaison de l'intensité et de la stabilité du faisceau d'ion en fonction de la teneur en <sup>133</sup>Cs et des activateurs ajoutés.  
(Source : Bu et al. 2019)

Enfin, le fractionnement isotopique affecte la mesure du rapport isotopique <sup>135</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs. En effet, le fractionnement isotopique induit une erreur systématique liée à la différence de vitesse d'évaporation des isotopes d'un même élément lors du chauffage du dépôt sur le filament<sup>189</sup>. Ainsi, les isotopes les plus légers sont préférentiellement évaporés du filament<sup>191</sup>, ce qui entraîne une mesure des rapports isotopiques légèrement biaisée<sup>33,192</sup>. Pour corriger ce fractionnement isotopique, une mesure de standard isotopique peut être réalisée<sup>28,33,42</sup>. Malheureusement, l'absence de solution certifiée pour le rapport <sup>135</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs rend l'estimation de cette erreur difficile, mais celle-ci a été évaluée comme étant assez faible par rapport aux incertitudes totales<sup>42</sup>. Alternativement, le fractionnement isotopique peut être corrigé en comparant les rapports <sup>133</sup>Cs/<sup>135</sup>Cs obtenus en début et en fin d'analyse<sup>33</sup>. Cette variation a été estimée de l'ordre de 0,5 % à 1,5 % par Isnard et al. (2009)<sup>33</sup>, lors de l'analyse de combustible nucléaire.

Pour conclure, la mesure par spectrométrie de masse à thermo-ionisation permet d'atteindre de faibles valeurs de sensibilité en abondance ( $10^{-10}$  –  $10^{-11}$ ), éliminant complètement

l'effet de trainée de pic de  $^{133}\text{Cs}$ . Une élimination efficace des interférences isobariques et polyatomiques est également observée, et de bas bruits de fond sont obtenus grâce à la haute sélectivité du mécanisme d'ionisation. Tous ces avantages font de la TIMS une technique adaptée à la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  à des niveaux environnementaux.

### C. Spectrométrie de masse par accélérateur (AMS)

La spectrométrie de masse par accélérateur a été identifiée comme la technique de MS la plus sensible pour la mesure de radionucléides à vie longue<sup>178</sup>. Elle a été largement utilisée dans le cadre d'analyses de  $^{14}\text{C}$ , de  $^{129}\text{I}$  ou de  $^{236}\text{U}$  à des niveaux environnementaux, mais les travaux sur la mesure de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  sont peu nombreux à ce jour<sup>36,178,186</sup>. Ceci s'explique notamment par la difficulté de séparation des isobares avec les techniques d'AMS conventionnelles, puisqu'elles nécessitent une accélération des ions à de très hautes énergies avant leur analyse en masse<sup>28,178,193</sup>. Depuis 2013, de nouvelles technologies de séparation des isobares (Cs/Ba) ont été développées. Elles concernent l'utilisation de l'AMS à basses énergies associée à une cellule de réaction gazeuse<sup>183,184</sup> ou à un système de photodétachement laser<sup>185,186,193</sup>. Dans les deux cas, un faisceau d'ions fluorés anioniques ( $\text{CsF}_2^-$ ,  $\text{BaF}_2^-$ ) est produit en mélangeant l'échantillon avec du fluorure de plomb ( $\text{PbF}_2$ ), selon un rapport volumique 1:5<sup>178,183,184,193</sup> avant de le déposer sur la cible.

Le couplage entre une cellule de réaction gazeuse et l'AMS permet de réduire considérablement l'interférence en Ba. Il consiste à conduire le faisceau d'ion dans un séparateur d'anions isobares (ISA) où il est piégé par des quadripôles à haute fréquence (RFQ)<sup>184</sup>. Un gaz de réaction est alors introduit dans le but d'éliminer sélectivement le baryum sans impacter le césium<sup>28</sup>. Les ions de césium sont ensuite réaccélérés et entraînés dans l'AMS. Les travaux de Eliades et al. (2013) ont mis en avant une grande capacité de séparation Cs/Ba lorsque le gaz ajouté est du protoxyde d'azote à 0,6 Pa<sup>183</sup>. Dans ces conditions, des facteurs de réduction  $\text{BaF}_2^-/\text{CsF}_2^-$  de l'ordre de  $2 \cdot 10^5$  ont été observés. Par la suite, l'atténuation du signal en baryum a été évaluée à  $10^5$  par MacDonald et al. (2015), en remplaçant  $\text{N}_2\text{O}$  par  $\text{O}_2$ <sup>184</sup>. Une préparation supplémentaire de la cible de l'échantillon peut améliorer ces facteurs, rendant la méthode appropriée pour la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  à des niveaux environnementaux<sup>28</sup>. Dans ces deux études, le césium 135 a été mesuré sans interférence de  $^{133}\text{Cs}$  avec une sensibilité en abondance de l'ordre de  $1,3 \cdot 10^{-10}$ .

Plus récemment, plusieurs travaux sur la mesure du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ont été réalisés à l'université de Vienne avec une technologie innovante : un système d'interaction laser-ion couplé à l'AMS (ILIAMS)<sup>185,186,193</sup>. Installé depuis 2016, l'ILIAMS est une technique de séparation

des isobares basée sur la différence d'affinité électronique des éléments (0,47 eV pour Cs vs 0,14 eV pour Ba)<sup>186,193</sup>. Une fois les anions produits dans la source d'ions, ils sont accélérés et analysés en masse par un champ magnétique<sup>193</sup>. Les ions sont ensuite conduits dans un guide d'ions RFQ rempli de gaz tampon (He) permettant de les refroidir et de thermaliser le faisceau d'ions avant de le superposer à un LASER<sup>186</sup>. Les espèces ioniques avec des affinités électroniques (AE) inférieures aux énergies des photons émis sont efficacement neutralisées par photodétachement, tandis que les anions avec des AE supérieures ne sont pas affectés par ce processus<sup>186</sup>. Par la suite, ces anions sont réaccélérés jusqu'à atteindre le spectromètre de masse par accélérateur. Lorsque la longueur d'onde du laser utilisé est de 532 nm, des facteurs de suppression de  $\text{BaF}_2^-$  supérieurs à  $10^6$  sont obtenus pour des échantillons synthétiques enrichis en Ba, mais peu de données sont disponibles pour l'analyse d'échantillons à des niveaux environnementaux<sup>185</sup>. Dans les conditions énoncées précédemment, le défi analytique majeur n'est plus la présence d'interférences isobariques, mais le risque de contamination croisée dans la source d'ions<sup>185,186</sup>.

Pour finir, les couplages de l'AMS avec une cellule de réaction ou un système d'interaction laser-ion sont des méthodes sensibles et sélectives. Cependant, ces instruments ne sont généralement pas disponibles dans les laboratoires (un seul AMS de ce type en Europe, à l'Université de Vienne). De plus, leur configuration complexe ne permet pas d'utiliser ces méthodes pour des analyses de routine<sup>28</sup>.

### **Bilan des techniques de spectrométrie de masse pour la mesure du rapport $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$**

La mesure du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie de masse est devenue possible grâce aux développements de techniques de pointe comme l'ICP-MS/MS, la TIMS et l'AMS. La combinaison de ces technologies avec une procédure radiochimique poussée permet d'avoir accès à des méthodes d'analyse hautement sélectives pour le radiocésium. Celles-ci sont particulièrement efficaces en termes de performances chimiques (*i.e.* bon rendement de récupération, élimination complète des interférences, haute sensibilité pour Cs) et permettent de mesurer précisément le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans diverses matrices environnementales (*e.g.* sols, sédiments, végétaux). Néanmoins, une fois le protocole développé, celui-ci doit être validé. La validation du protocole a pour objectif d'assurer la fiabilité de la procédure analytique mise en place ainsi que la justesse des rapports isotopiques mesurés. Les méthodes de validation fréquemment utilisées dans la littérature font l'objet du paragraphe suivant.

### 3. Méthode de validation de la justesse des protocoles d'analyses

Pour évaluer la justesse d'une méthode analytique, la technique la plus répandue est l'utilisation de matériaux de références certifiés (CRM). Le principe de cette méthode est d'analyser un échantillon certifié selon la procédure développée et de comparer le rapport isotopique mesuré avec la valeur certifiée. Idéalement, le CRM utilisé doit être de composition chimique similaire aux matrices d'intérêts et doit être certifié pour le rapport isotopique recherché. Malheureusement, il n'existe actuellement aucun matériau certifié pour le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  et pour l'activité de  $^{135}\text{Cs}$ <sup>29,33,35</sup>. Cette absence de CRM a contraint la communauté scientifique à trouver des alternatives pour évaluer la justesse de ses protocoles. La première alternative consiste à analyser des CRM uniquement certifiés pour l'activité de  $^{137}\text{Cs}$ , puis de comparer les rapports  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  obtenus avec une valeur consensus résultant de la compilation des rapports publiés dans la littérature<sup>22-24,29,126</sup>. Dans ce contexte, plusieurs étalons certifiés en  $^{137}\text{Cs}$ , provenant principalement de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), ont été analysés. Le tableau I.IV-7 présente les rapports isotopiques  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  publiés dans la littérature pour les CRM les plus étudiés.

Tableau I.IV-7 : Bilan des rapports isotopiques  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  reportés dans la littérature, lors de l'analyse de matériaux de référence certifiés en  $^{137}\text{Cs}$  provenant de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique.

Matériel de référence	Matrice (Lieu de prélèvement)	Activité $^{137}\text{Cs}^*$ (Bq.kg <sup>-1</sup> )	Rapport isotopique $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}^*$	Référence
AIEA-156 (En rupture de stock)	Trèfle (Autriche)	117 ± 10	0,68 ± 0,02	Snow et al. 2016 <sup>29</sup>
			0,63 ± 0,04	Zheng et al. 2016 <sup>126</sup>
			0,67 ± 0,01	Bu et al. 2019 <sup>19</sup>
AIEA-330 (En rupture de stock)	Epinard (Ukraine)	890 ± 35	0,66 ± 0,05	Dunne et al. 2017 <sup>18</sup>
			0,67 ± 0,04	Snow et al. 2016 <sup>29</sup>
			0,65 ± 0,04	Zheng et al. 2016 <sup>126</sup>
			0,72 ± 0,03	Zhu et al. 2020 <sup>24</sup>
AIEA-375 (En rupture de stock)	Sol (Russie)	2645 ± 80	0,62 ± 0,04	Zok et al. 2021 <sup>23</sup>
			0,65 ± 0,02	Cao et al. 2016 <sup>22</sup>
			0,68 ± 0,04	Snow et al. 2016 <sup>29</sup>
			0,69 ± 0,07	Taylor et al 2008 <sup>27</sup>
			0,62 ± 0,04	Yang et al 2016 <sup>31</sup>
AIEA-385	Sédiment marin (Mer d'Irlande)	18,5 ± 0,6	0,66 ± 0,05	Zheng et al. 2014 <sup>20</sup>
			0,68 ± 0,05	Zhu et al. 2021 <sup>49</sup>
			0,95 ± 0,27	Yang et al. 2016 <sup>15</sup>
			1,42 ± 0,16	Zheng et al. 2016 <sup>126</sup>
			1,29 ± 0,20	Zhu et al. 2020 <sup>24</sup>

\*Activité  $^{137}\text{Cs}$  et rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  corrigés de la décroissance radioactive au 01/01/2022

La seconde méthode employée pour valider la justesse des protocoles repose sur la comparaison de résultats obtenus par deux techniques de mesures pour un même échantillon. Par exemple, une compatibilité des rapports  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  a été observée en comparant les résultats obtenus par TIMS avec ceux obtenus avec d'autres techniques de MS (MC-ICPMS<sup>33</sup> ou RIMS<sup>136</sup>) dans des échantillons de combustibles irradiés. Des résultats similaires ont été obtenus par Zok et al. (2021) en comparant l'analyse de mousses du Japon ou de poisson-chat par ICP-MS/MS et par AMS<sup>23,185</sup>. Enfin, Ohno et Muramastu (2014) s'assurent de la justesse du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans des échantillons d'eau de pluie prélevés à la suite de l'accident de Fukushima grâce à la mesure du rapport  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie gamma et par ICP-MS/MS<sup>21</sup>.

Dans ce chapitre, l'intérêt du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  pour l'évaluation des contributions des principales sources de contamination radioactives dans l'environnement a été souligné. En France, deux sources de contamination sont principalement observées : les retombées globales liées aux essais atmosphériques d'armes nucléaires et les retombées de l'accident de Tchernobyl. Pour les discriminer, une procédure radiochimique hautement sélective pour le césium doit être associée à une mesure par spectrométrie de masse performante. Dans le cadre de l'analyse d'échantillons environnementaux prélevés en France, la principale difficulté réside dans les plus faibles niveaux de  $^{137}\text{Cs}$  rencontrés ( $< 1 \text{ kBq.kg}^{-1}$ ) par rapport aux activités massiques rencontrées dans la majorité des études publiées à travers le monde (plusieurs  $\text{kBq.kg}^{-1}$  à  $\text{MBq.kg}^{-1}$ ). Pour pallier ces faibles activités massiques en  $^{137}\text{Cs}$ , la prise d'essai de l'échantillon doit être considérablement augmentée, nécessitant par conséquent une adaptation des protocoles radiochimiques actuels. Les données bibliographiques présentées dans ce chapitre serviront donc de base pour le développement d'une méthode d'analyse du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  adaptée aux niveaux environnementaux.



## **Chapitre II :**

Stratégie analytique pour  
la mesure du rapport  
 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$

dans l'environnement



### Objectifs de ce chapitre :

- Justifier le choix des échantillons de l'environnement analysés dans le cadre de cette étude.
- Présenter les besoins analytiques ainsi que la stratégie du développement et d'évaluation de la justesse du protocole très sélectif pour le césium.

L'enjeu de ce travail de thèse est de contribuer à la connaissance du fond radiologique de  $^{137}\text{Cs}$  en France grâce à la mesure d'un nouveau traceur des sources de contamination radioactive : le rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ . Pour y répondre, le travail de thèse sera articulé en trois parties, après l'étude bibliographique :

- Le développement du protocole radiochimique adapté pour la séparation du césium des matrices environnementales solides sera présenté chapitre IV ;
- La mise au point de la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie de masse, permettant de quantifier les bas niveaux de radioactivité artificielle rencontrés dans l'environnement, sera ensuite développée chapitre V ;
- Enfin, le chapitre VI sera dédié à l'application du protocole pour les échantillons de l'environnement préalablement sélectionnés.

Ainsi, le présent chapitre débute par la présentation des échantillons de l'environnement analysés dans ce travail. Elle est réalisée en amont de la phase de développement puisqu'elle permet de dimensionner le protocole radiochimique à mettre en place. Ensuite, les besoins analytiques ainsi que la stratégie de développement et de validation du protocole très sélectif pour le césium seront développés. Enfin, les enjeux de la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans des échantillons de sols et de sédiments de zones montagneuses en France seront présentés.

## I. Sélection des échantillons de l'environnement français

Comme il a été rappelé dans le chapitre « Bibliographie », les essais atmosphériques d'armes nucléaires et l'accident nucléaire de Tchernobyl constituent les deux sources de césium transportées par l'atmosphère et responsables de la contamination radioactive durable de l'environnement<sup>[1]</sup>. Le but de ce travail est, par conséquent, d'identifier et de caractériser ces sources

<sup>[1]</sup>  $^{137}\text{Cs}$  rejeté par les réacteurs accidentés de Fukushima a marqué l'atmosphère et la biosphère pendant quelques jours à quelques semaines au printemps 2011, en Europe de l'Ouest. Les activités mesurées et les quantités déposées ont été très faibles, 500 à plus de 1 000 fois inférieures à celles mesurées en France début mai 1986, à la suite de l'accident de Tchernobyl<sup>1</sup>. En conséquence, l'activité en  $^{137}\text{Cs}$  ajoutée dans l'environnement par l'accident de Fukushima est négligeable en comparaison de la persistance de  $^{137}\text{Cs}$  provenant de Tchernobyl.

mais également d'estimer leur contribution respective grâce à la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans des échantillons de l'environnement d'intérêt.

La sélection des échantillons de l'environnement d'intérêt est basée sur plusieurs travaux antérieurs de l'IRSN ayant permis une reconstruction cartographique, à l'échelle nationale, des dépôts théoriques de  $^{137}\text{Cs}$  survenus à la suite de différents événements nucléaires<sup>5,53,91,125</sup>. Ainsi, une carte mettant en évidence les zones de rémanence de la radioactivité artificielle en France a été établie (cf. Figure II.I-1)<sup>1</sup>. Les régions préférentiellement impactées par les retombées des essais atmosphériques ont été localisées dans les zones montagneuses : le Massif-Central, les Alpes du Nord, les Vosges, le Jura et les Pyrénées. Pour les dépôts consécutifs à l'accident de Tchernobyl, les zones principalement touchées concernent à la fois des zones montagneuses (*e.g.* une partie des Vosges, du Jura et des Alpes du Sud) ainsi que des régions de plaine à l'Est de la France<sup>1</sup>. Ainsi, les lieux de prélèvement choisis pour étudier les retombées des essais atmosphériques d'armes nucléaires et de l'accident de Tchernobyl sont, respectivement, les Pyrénées et les Alpes du Sud. Toutefois, il est à noter que les échantillons collectés dans les Alpes du Sud et, plus précisément, dans le massif du Mercantour, sont impactés en proportions variables par les retombées des essais atmosphériques<sup>1</sup>. La mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans ces échantillons permettra ainsi d'estimer les contributions de chacune des sources de contamination radioactive. Par ailleurs, les zones d'étude sélectionnées ne comportent aucune installation nucléaire de sorte que les retombées des essais atmosphériques et de l'accident de Tchernobyl constituent les uniques sources de radioactivité artificielle<sup>1</sup>.

Dans les régions d'intérêt précédemment citées, les niveaux d'activités en  $^{137}\text{Cs}$  varient très fortement d'un compartiment à un autre (terrestre, aquatique et atmosphérique), et au sein d'un compartiment donné, d'une matrice à une autre<sup>1</sup>. Ainsi, les activités massiques les plus importantes sont observées dans les sols et les sédiments avec des activités de l'ordre de quelques  $\text{Bq.kg}^{-1}$  à quelques dizaines de  $\text{Bq.kg}^{-1}$ , pouvant atteindre jusqu'à plusieurs milliers de  $\text{Bq.kg}^{-1}$  en certains points d'altitude<sup>1</sup>. Ces importants niveaux d'activités mesurés dans les sols et les sédiments s'expliquent en partie par la forte capacité de piégeage, de façon quasi-irréversible, du radiocésium par les minéraux argileux de ces matrices. Pour cette raison, il a été choisi de centrer ce travail de thèse sur l'analyse d'échantillons de sols et de sédiments avec des niveaux d'activités supérieurs à  $30 \text{ Bq.kg}^{-1}$ , représentant la gamme haute des activités habituellement mesurées dans les sols français<sup>1,91</sup>. Cette activité minimale en  $^{137}\text{Cs}$  a été fixée afin d'être certain de pouvoir quantifier le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie de masse.

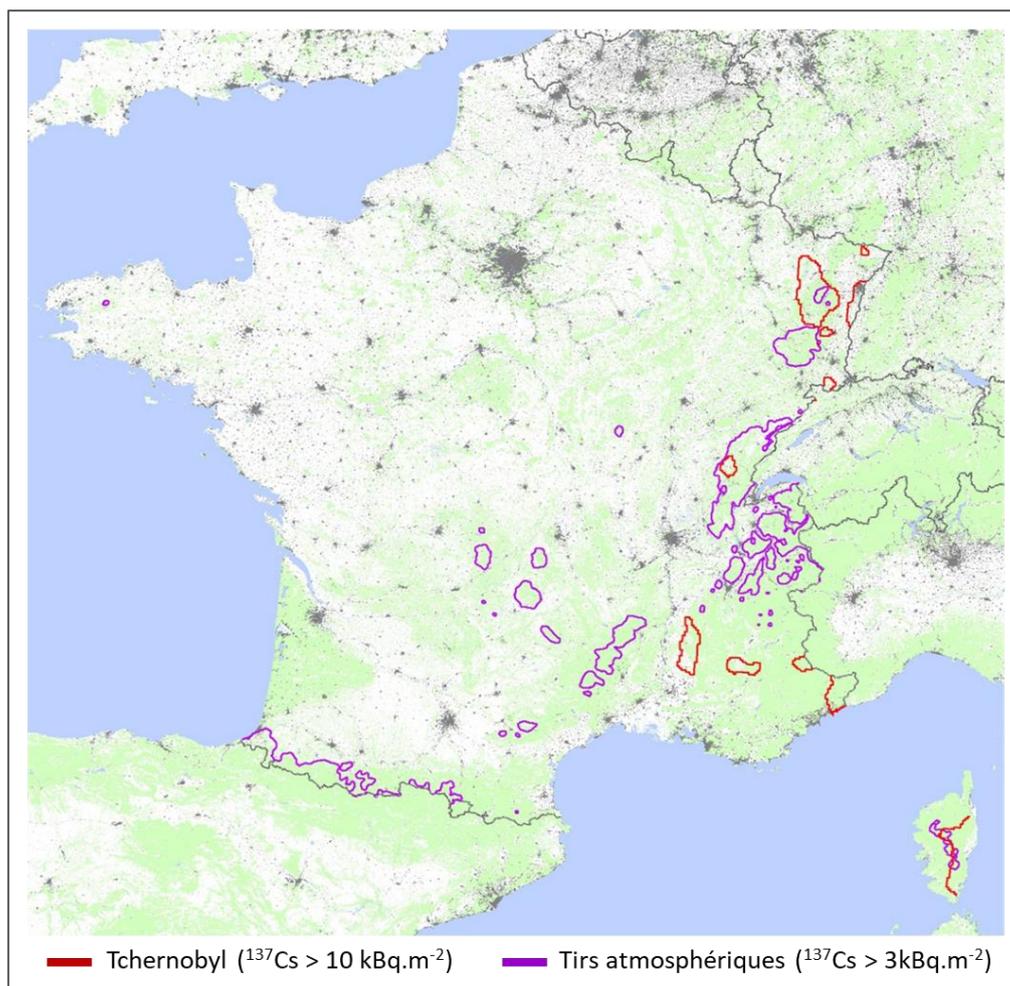


Figure II.I-1 – Cartographie des zones de rémanence des dépôts de  $^{137}\text{Cs}$  surfaciques théoriques successifs à l'accident de Tchernobyl ( $> 10 \text{ kBq.m}^{-2}$ ) et aux essais atmosphériques d'armes nucléaires ( $> 3 \text{ kBq.m}^{-2}$ ).  
(Source : Constat radiologique « Rémanence de la radioactivité d'origine artificielle », IRSN, 2016)

## II. Développement et validation de la méthode pour l'analyse du rapport $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ à des niveaux environnementaux

L'élaboration de la méthode d'analyse permettant de quantifier le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans les échantillons de sols et de sédiments à des niveaux d'activités environnementaux (activité  $^{137}\text{Cs} < 1 \text{ kBq.kg}^{-1}$ ) s'est appuyée sur la synthèse bibliographique présentée dans le chapitre précédent. Celle-ci a permis d'identifier chacune des étapes du protocole à développer et à optimiser. Cependant, la très grande majorité des études reportées impliquent l'analyse de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  dans des échantillons hautement contaminés ( $\text{kBq.kg}^{-1}$  à  $\text{MBq.kg}^{-1}$  de  $^{137}\text{Cs}$ ) nécessitant de petites prises d'essai ( $< 10 \text{ g}$ ). Pour pouvoir quantifier les bas niveaux de radioactivité rencontrés dans l'environnement français, une prise d'essai plus importante est requise afin de pallier leur faible teneur en radiocésium. La prise d'essai de sols ou de sédiments maximale a été fixée à

100 grammes. Par conséquent, une adaptation des étapes de radiochimie a été nécessaire afin d'obtenir un protocole adapté à la très grande prise d'essai :

- La stratégie de ce travail de thèse a été d'étudier d'abord chacune des étapes du protocole (allant du pré-traitement de l'échantillon jusqu'à sa mesure par spectrométrie de masse) dans le but d'obtenir les meilleures performances chimiques que ce soit en termes de rendement de récupération du césium et d'élimination des interférences (cf. Chapitre IV).
- En parallèle, la technique de spectrométrie de masse considérée comme la plus adaptée à la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  a été sélectionnée (cf. Chapitre V). Celle-ci doit permettre une élimination complète des dernières traces d'interférences avant la mesure du radiocésium, mais aussi d'assurer une sensibilité du signal du césium maximale. La fiabilité de la méthode développée a été vérifiée par le biais d'une méthode de comparaison.

### 1. Mise en place d'un protocole radiochimique sélectif

Le protocole radiochimique vise à extraire le césium de la matrice solide, puis de le séparer de tous les éléments générant des interférences lors de sa mesure par spectrométrie de masse. Le schéma d'extraction et de purification développé s'inspire des méthodes conventionnelles habituellement décrites dans la littérature<sup>18,20,24,27</sup>. La première étape, appelée « préparation de l'échantillon », consiste à préparer l'échantillon « brut » prélevé en un échantillon homogène, de fine granulométrie et à réduire la complexité de la matrice. L'échantillon est ensuite mis en solution, et les atomes de césium sont concentrés puis séparés de la matrice et des interférents de mesure à l'aide de molécules complexantes très sélectives et d'une série de colonnes d'extraction chromatographiques. Chaque étape sera étudiée et optimisée dans le but d'obtenir une fraction finale de haute pureté avec un bon rendement de récupération du césium. Une attention particulière sera également portée sur la mise en place d'un protocole rapide et pratique.

#### A. Préparation de l'échantillon

Les sols et les sédiments préalablement sélectionnés sont prélevés lors de plusieurs campagnes réalisées entre 2013 et 2020. Pour obtenir un échantillon homogène et de granulométrie fine, les sols et les sédiments bruts sont séchés (étuvage), tamisés (< 2 mm) et broyés selon les normes classiquement appliquées pour ce type de matrice. À ce stade, les échantillons contiennent des constituants minéraux et organiques en proportions variables. Une étape de calcination à haute température dans un four à moufle est alors réalisée dans le but de conserver seulement la fraction minérale contenant les argiles, et par conséquent le césium. La température

de calcination optimale sera définie afin de décomposer efficacement la matière organique sans risquer de volatiliser le césium. Pour cela, des bilans de matière en  $^{137}\text{Cs}$  seront réalisés en mesurant l'échantillon sec, puis calciné par spectrométrie gamma. Par la suite du protocole, l'activité de l'échantillon calciné va également servir de valeur de référence pour le calcul des rendements chimiques.

## B. Extraction du césium de la matrice solide

Comme présenté précédemment, le choix de la méthode de mise en solution des sols et des sédiments est principalement conditionné par la prise d'essai devant être analysée. Pour des quantités d'échantillons supérieures à 5 grammes, seule la digestion acide à pression atmosphérique est adaptée. Cette étape de mise en solution sera développée dans un premier temps pour 10 g d'échantillons, puis dans un second temps, avec des prises d'essai de 100 g. Ce travail aura pour but de mettre en évidence les paramètres de mise en solution influents (*e.g.* milieux, volumes, températures), lorsque la prise d'essai est considérablement augmentée. Pour cela, l'évaluation des performances de mise en solution sera effectuée *via* la mesure de  $^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie gamma dans l'échantillon solide initiale, puis dans l'échantillon liquide après digestion. L'objectif de cette étape sera d'obtenir des conditions permettant une mise en solution quantitative du radiocésium pour des prises d'essai conséquentes (100 g). Pour rappel, cette étape est décrite dans la littérature comme critique, avec des pertes en radiocésium jusqu'à 40 % pour 60 g d'échantillon<sup>24</sup>.

## C. Préconcentration et purification du césium

Une fois la matrice de l'échantillon en solution, une étape de préconcentration des atomes de césium est nécessaire, suivie d'une purification sur des résines échangeuses d'ions. Le chapitre bibliographique a permis d'identifier les molécules de complexation du césium ainsi que les résines chromatographiques appropriées à l'élimination des interférences de mesure (*i.e.* Mo, Sn, Sb, Ba).

Concernant la préconcentration de Cs, deux sels reconnus pour leur haute sélectivité vis-à-vis de cet élément seront étudiés : les sels de phosphomolybdate d'ammonium (AMP)<sup>27,62,143</sup> et de ferrocyanure de nickel potassium (KNiFC)<sup>144,156,164</sup>. Ainsi, ces sels seront testés sous forme de cristaux et de résines chromatographiques, en étant fixés à un support polymérique inerte (AMP-PAN et KNiFC-PAN), et leurs performances seront comparées. A l'inverse, les méthodes de préconcentration utilisant les calixarènes n'ont pas été retenues, car ces extractants ne sont pas commercialisés.

Pour la purification sur résines chromatographiques, la forme chimique de l'analyte et des interférents sera tout d'abord identifiée. En solution, le molybdène, l'étain et l'antimoine sont présents sous forme d'oxyde (*i.e.*  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SnO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSnO}^{2-}$  et  $\text{SbO}^{2-}$ ) tandis que le césium et le baryum sont sous forme cationique ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ). L'utilisation de résines échangeuses d'anions et de cations est donc requise pour les éliminer. Ainsi, deux résines largement utilisées dans la littérature seront étudiées et les conditions de purification optimales seront recherchées.

La mise au point des étapes de préconcentration et de purification de Cs se déroulera en deux parties. La première concernera le développement de ces étapes à l'aide d'échantillons synthétiques (uniquement composés d'acide et de standards de Cs, Mo, Sn, Sb et Ba). Elle aura pour but d'étudier et de comprendre les interactions physico-chimiques mises en jeu entre les molécules extractantes et l'analyte ou les interférents. Les paramètres de purification optimaux seront également définis. La seconde partie sera dédiée à la purification de 100 g de sols ou de sédiments pour prendre en compte les constituants de la matrice. Son objectif sera d'assurer la conservation des bonnes performances radiochimiques précédemment obtenues et, si besoin, d'effectuer des ajustements. Deux critères seront évalués : le rendement de récupération en radiocésium (estimé par la mesure de  $^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie gamma ou de  $^{133}\text{Cs}$  par spectrométrie de masse (ICP-MS)) et la pureté des fractions obtenues (contrôlée en mesurant les fractions d'intérêt par ICP-MS). Une attention particulière sera également portée sur le développement d'étapes de purification compatibles les unes avec les autres, afin de limiter les étapes d'évaporation et ainsi réduire en temps d'analyse.

## 2. Choix de la technique de spectrométrie de masse

La technique de spectrométrie de masse utilisée pour la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  est l'ICP-MS triple quadripôle (ICP-MS/MS). Celle-ci est sélectionnée pour ses excellentes performances techniques ainsi que pour sa disponibilité dans le laboratoire d'étude (IRSN/LMRE, Orsay). Cette technologie permet de réduire efficacement les interférences liées aux effets de trainées de pic (trainée de  $^{133}\text{Cs}$  sur le pic de  $^{135}\text{Cs}$ ) grâce aux faibles valeurs de sensibilité en abondance pouvant être atteintes. De même, les interférences isobariques et polyatomiques sont éliminées en amont de la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  en introduisant un ou plusieurs gaz dans la cellule de réaction/collision (CRC).

Le développement de la méthode de mesure de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  par ICP-MS/MS se décomposera en trois parties. La première sera dédiée à l'estimation des concentrations en

interférents obtenues dans la fraction purifiée lors de l'analyse de 100 g d'échantillons de sols ou de sédiments. Une fois cette étude menée, les conditions de cellule optimales (nature des gaz, débits) seront recherchées en mesurant une solution contenant du césium et ses interférents de mesure en teneurs surestimées d'un facteur 10 par rapport à celles obtenues lors de l'analyse d'échantillons réels. Ce travail aura pour objectif d'obtenir des conditions de mesures robustes permettant une sensibilité maximale du signal en césium et une contribution des interférences négligeables aux rapports masse sur charge ( $m/z$ ) 135 et 137. Il est important de noter que la pureté de la fraction finale conditionne le(s) débit(s) de gaz à introduire dans la CRC. Plus la teneur en interférence est importante, plus le(s) débit(s) de gaz à ajouter sont également importants, pouvant entraîner une baisse significative du signal en césium. Ainsi, la réalisation d'un traitement radiochimique efficace est essentielle afin d'obtenir une fraction la plus pure possible.

Enfin, les rapports isotopiques vrais sont obtenus après l'application de corrections. Deux sources de correction seront prises en compte : le bruit de fond et le biais de masse. En l'absence de solution certifiée sur le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ , la stratégie établie pour estimer le biais de masse sera de mesurer une source préalablement qualifiée par un autre technique de spectrométrie de masse (TIMS).

### 3. Validation de la méthode analytique

La validation des protocoles analytiques dédiés à la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  est difficile par les méthodes conventionnelles à cause du manque de traceurs et d'échantillons de référence certifiés (Certified Reference Materials) en  $^{135}\text{Cs}$ . Pour pallier ce manque, deux alternatives sont proposées dans la littérature. La première concerne la comparaison de rapports  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  obtenus lors de l'analyse de CRM uniquement certifiés pour l'activité de  $^{137}\text{Cs}$  avec ceux reportés dans la littérature<sup>20,23,24,27,137</sup>. La seconde a pour but de comparer les résultats obtenus sur un même échantillon avec deux techniques de mesure différentes<sup>21,23,33,136,185</sup>.

Dans ce travail, la justesse de la méthode développée sera évaluée selon la première alternative précédemment décrites. D'une part, deux CRM provenant de l'AIEA (IAEA-330 et IAEA-375) seront analysés et les rapports mesurés seront comparés avec ceux publiés. Ces deux échantillons prélevés en Ukraine et en Russie dans les années 1990 caractérisent le rapport isotopique des retombées de l'accident de Tchernobyl. D'autre part, il a également été choisi de vérifier la fiabilité des rapports mesurés en analysant des échantillons impactés par les dépôts consécutifs à l'accident nucléaire de Fukushima. En effet, en l'absence de CRM caractéristiques de

cette source de césium, trois échantillons de sédiments prélevés dans le bassin versant de la rivière Niida, dans la zone impactée par les retombées de l'accident de Fukushima au Japon, seront analysés. Les rapports  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  mesurés dans ces sédiments seront ensuite comparés aux rapports publiés par les études caractérisant les retombées de Fukushima.

### III. Les enjeux de l'application du protocole développé aux échantillons préalablement sélectionnés

La dernière partie de ce travail de thèse sera dédiée à l'application de la méthode analytique développée aux échantillons de l'environnement français préalablement sélectionnés (cf. Chap. II.I). Au total, une vingtaine d'échantillons de sols et de sédiments provenant des Pyrénées et des Alpes du Sud sera analysée. Les données récoltées sur les échantillons des Pyrénées auront pour but de caractériser les dépôts consécutifs aux essais atmosphériques d'armes nucléaires. En effet, les dépôts de l'accident de Tchernobyl sont faibles sur cette portion du territoire<sup>5</sup>. A l'inverse, les sols et les sédiments des Alpes du Sud (massif du Mercantour) témoignent d'activité massique en  $^{137}\text{Cs}$  et de rapport d'activité  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  très variables. Cela suggèrent, en certains points, des reconcentrations aiguës en  $^{137}\text{Cs}$  issu de l'accident de Tchernobyl (activités massiques  $> 10\,000\text{ Bq.kg}^{-1}$ ), alors que d'autres zones avec des activités massiques en  $^{137}\text{Cs}$  plus faibles (quelques dizaines à quelques centaines de  $\text{Bq.kg}^{-1}$ ) sont marquées par les retombées des tirs d'armes nucléaires<sup>125</sup>. Ainsi, les signatures isotopiques  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  obtenues dans les sols et les sédiments des Alpes du Sud devraient caractériser un mélange en proportion variable des deux sources de radiocésium (*i.e.* les essais atmosphériques d'armes nucléaires des années 1960 et l'accident nucléaire de Tchernobyl). L'objectif du chapitre VI sera d'estimer la contribution de chaque source de  $^{137}\text{Cs}$  en comparant les rapports  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  mesurés dans les sols et les sédiments avec les rapports caractéristiques des sources. Pour finir, les estimations des contributions réalisées avec ce nouveau traceur ( $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ ) seront comparées avec les estimations données par d'autres rapports d'activités des sols et des sédiments<sup>1,61,89,95,114,115</sup> comme  $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ . L'activité de  $^{239+240}\text{Pu}$  résultante des retombées des essais d'armes nucléaires sera estimée à partir de la mesure de  $^{241}\text{Am}$  par spectrométrie gamma ou alpha et du rapport  $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$  caractéristique des tirs atmosphériques reporté dans la littérature.

# **Chapitre III :**

## Matériels et méthodes



**Objectifs de ce chapitre :**

- Présenter les différents matériels et réactifs utilisés lors de cette étude.
- Détailler les protocoles réalisés, de la préparation des échantillons à la dernière purification radiochimique.
- Exposer les appareils et les méthodes de mesure employés.

## I. Présentation des échantillons

Dans le cadre du développement de la méthode, deux types d'échantillons sont utilisés. Les premiers échantillons analysés seront de nature synthétique. Ils auront pour objectif d'améliorer la compréhension des interactions physico-chimiques mises en jeu entre les analytes et les molécules complexantes étudiées, dans des conditions expérimentales « simplifiées », c'est-à-dire, sans effet matrice. Dans un second temps, des échantillons de sols et de sédiments seront traités, afin de prendre en compte les éventuels effets « matrices » générés par l'analyse de 100 g d'échantillon réel. Une fois la méthode développée, sa justesse sera vérifiée en analysant des échantillons environnementaux préférentiellement impactés par les retombées des accidents de Tchernobyl ou de Fukushima. Enfin, les échantillons d'intérêts seront analysés.

### 1. Echantillons synthétiques

Les conditions de purification optimales sont tout d'abord recherchées en analysant des échantillons dits « synthétiques ». Cette démarche vise à comprendre l'impact de chacun des paramètres analytiques, puis à les ajuster afin d'obtenir les meilleures performances radiochimiques que ce soit en termes de rendement de récupération ou de pureté de la fraction d'intérêt. Selon l'étape investiguée, les échantillons synthétiques sont préparés à partir de solutions diluées d'acide ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) ou d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) et de solutions standards pour la mesure par ICP-MS de Cs, Ba, Mo, Sb et Sn. Les solutions standards certifiées en concentration sont fournies par Carlo Erba. Il est choisi d'optimiser, dans un premier temps, les conditions expérimentales avec des solutions d'éléments stables, afin de modérer la manipulation de sources radioactives et d'obtenir des résultats rapidement par ICP-MS. Pour chaque essai, les concentrations en analytes et en interférents sont adaptées de façon à simuler la composition d'un échantillon réel de 100 grammes de sol ou de sédiment. Ainsi, le comportement et la sélectivité de différentes molécules extractantes vis-à-vis du césium sont étudiés en présence d'éléments pouvant causer les principales interférences massiques spectrales (Ba, Mo, Sb, Sn). Ces travaux préliminaires permettent de définir

les conditions de purification optimales en s'affranchissant des composants de la matrice environnementale (cf. Chapitre IV). Néanmoins, lors de l'analyse d'échantillons réels, de nombreux éléments majeurs (Ca, Mg, Fe, Na, K, Al) sont co-extraits de la matrice solide avec le césium, en proportion non-négligeable. La présence de ces éléments, principalement sous forme de cation, doit être prise en considération puisqu'elle peut conduire à une variation des performances analytiques liée à des effets de matrice. Pour les prendre en compte, un travail d'adaptation de la méthode développée à partir d'échantillons synthétiques est effectué en analysant 100 grammes de sol ou de sédiment.

## 2. Echantillons solides de l'environnement

### A. Développement de la méthode

Dans le cadre de l'élaboration de la méthode d'analyse, deux types d'échantillons environnementaux sont utilisés afin de prendre en compte la composition chimique des échantillons 'réels' lors de l'extraction et la purification de Cs. Dans un premier temps, un échantillon de sol très faiblement contaminé en  $^{137}\text{Cs}$  ( $< 6 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ) prélevé à Orsay (France) et disponible en grande quantité (plusieurs kilogrammes) est analysé. L'objectif est d'estimer des rendements de récupération, *via* la mesure de  $^{133}\text{Cs}$  par ICP-MS, et d'évaluer l'effet matrice causé par des teneurs importantes en interférences non-spectrales.

Dans un second temps, un échantillon de sédiment prélevé en 2013 dans le Parc national du Mercantour (Alpes du Sud, France), zone reconnue pour être impactée par les retombées de l'accident de Tchernobyl, est utilisé. Il présente une activité de  $^{137}\text{Cs}$  d'environ  $520 \text{ Bq.kg}^{-1}$  et permet de comparer les rendements de récupération obtenus par le suivi de  $^{133}\text{Cs}$ , par ICP-MS, et de  $^{137}\text{Cs}$ , par spectrométrie gamma tout en obtenant des résultats d'analyse de  $^{137}\text{Cs}$  rapides.

Dans cette étude, les rendements de récupération en césium sont estimés en utilisant  $^{133}\text{Cs}$  et/ou  $^{137}\text{Cs}$ , naturellement présents dans les échantillons de sols et de sédiments.

### B. Vérification de la justesse de la méthode

Pour assurer la fiabilité des rapports isotopiques  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ , la méthode développée est appliquée à deux types d'échantillons. D'une part, des échantillons environnementaux impactés par les retombées de Tchernobyl sont analysés et les rapports  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  mesurés seront comparés avec ceux publiés pour cette même source de contamination radioactive. Ces échantillons sont deux matériaux de référence certifiés (AIEA-330 et AIEA-375) provenant de l'Agence Internationale

de l'énergie atomique. Ils sont sélectionnés en raison de leur utilisation fréquente dans la littérature pour valider la justesse des protocoles d'analyse du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ . Ces échantillons sont des échantillons d'épinards (AIEA-330) et de sol (IAEA-375) prélevés en 1990 en Ukraine et en Russie, respectivement. Une fois prélevés, ils ont été séchés, broyés puis tamisés (< 0.35 mm). L'activité certifiée en  $^{137}\text{Cs}$  est de  $1\,235 \pm 35 \text{ Bq.kg}^{-1}$  (corrigée de la décroissance radioactive au 15 octobre 2017) pour l'AIEA-330 et de  $5\,280 \pm 80 \text{ Bq.kg}^{-1}$  (corrigée de la décroissance radioactive au 31 décembre 1991) pour l'AIEA-375.

D'autre part, il est choisi de vérifier la justesse de la méthode développée en analysant des échantillons impactés par les retombées de l'accident de Fukushima. Dans ce contexte, trois échantillons de sédiments prélevés en 2012, 2015 et 2020 dans le bassin versant de la rivière Niida (Japon), drainant une partie du principal panache radioactif de la préfecture de Fukushima, sont analysés. Ils sont fournis par le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE). L'activité en  $^{137}\text{Cs}$  de ces trois sédiments a été mesurée par spectrométrie gamma dans ce même laboratoire et était, respectivement, de  $1,7 \cdot 10^5$ ,  $3,8 \cdot 10^4$  et  $4 \cdot 10^3 \text{ Bq.kg}^{-1}$  à la date d'échantillonnage. Les rapports  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  mesurés dans ces échantillons seront comparés à ceux reportés dans la littérature par les études caractérisant les retombées de l'accident de Fukushima.

### C. Application de la méthode : échantillons d'intérêt prélevés en France

Comme exposé dans le chapitre II, la sélection des zones d'étude s'est appuyée sur des travaux de l'IRSN antérieurs ayant permis une reconstruction cartographique des dépôts théoriques de  $^{137}\text{Cs}$  en France consécutifs aux essais d'armes nucléaires et à l'accident de Tchernobyl. Pour caractériser les retombées de chacune de ces sources de  $^{137}\text{Cs}$ , des échantillons de sols et de sédiments provenant de deux régions préférentiellement impactées par les retombées des tirs ou de l'accident Tchernobyl ont été étudiés. Les zones investiguées sont respectivement situées dans les Pyrénées et dans le massif du Mercantour (Alpes du Sud). Dans cette étude, vingt-et-un échantillons prélevés entre 2013 et 2021 dans le massif du Mercantour sont analysés dont dix échantillons de sédiments lacustres, quatre échantillons de sols de surface (0 – 5 cm de profondeur) et trois échantillons de subsurface (5 – 10 cm). Quatre échantillons de sols collectés en 2014 dans les Pyrénées sont également traités dont trois sols de surface (0 – 10 cm) et un sol de subsurface (10 – 20 cm). Les activités massiques en  $^{137}\text{Cs}$ , quantifiées par spectrométrie de gamma (cf. Chapitre VI), sont comprises entre 23 et  $1,1 \cdot 10^5 \text{ Bq.kg}^{-1}$ .

## II. Préparation des sols et des sédiments d'intérêt

Les échantillons de sols et de sédiments d'intérêt traités dans cette étude sont préparés au sein du Laboratoire d'étude et d'expertise sur la radioactivité de l'environnement de l'IRSN (PSE-ENV/SEREN/LEREN), selon le mode opératoire appliqué pour des analyses de routine. Une fois collectés, les échantillons de sols et de sédiments sont séchés à l'étuve (80°C) pendant environ trois semaines, puis broyés manuellement et tamisés (< 2 mm). La fraction fine obtenue est ensuite réceptionnée au Laboratoire de métrologie de la radioactivité dans l'environnement (PSE-ENV/SAME/LMRE), pour effectuer la suite de l'analyse.

A leur arrivée au LMRE, les échantillons sont de nouveau séchés à 80°C pendant 48h, puis ils sont calcinés à haute température (450°C – 750°C) dans un four à moufle Pyrox selon le programme présenté dans le tableau III.II-1. Des pesées de l'échantillon sont réalisées avant et après l'incinération afin de quantifier la perte en masse de celui-ci et de pouvoir ainsi fournir des résultats d'analyse selon la qualité de l'échantillon souhaitée (sec ou cendre). Pour rappel, cette étape de calcination vise à décomposer efficacement la matière organique afin de conserver uniquement la fraction minérale contenant les argiles, sans volatiliser le radiocésium. L'étude menée pour atteindre les conditions de calcination optimales est exposée dans le chapitre IV.

Tableau III.II-1 : Programme de calcination des échantillons solides de l'environnement appliqué dans cette étude afin de définir la température de calcination optimale.

Etape	1	2	3	4
Température de consigne (°C)	200	300	450 – 750	40
Rampe (°C.h <sup>-1</sup> )	100	50	65	200
Palier (h)	2	2	17	Fin

## III. Mesure de l'activité en <sup>137</sup>Cs par spectrométrie gamma

Une fois calcinés, les échantillons environnementaux sont conditionnés dans des boîtes de pétri en plastique de 60 mL ( $\varnothing_{interne} = 71$  mm ;  $h_{interne} = 15$  mm) pour être mesurés par spectrométrie gamma. Cette première mesure vise à évaluer l'activité initiale en <sup>137</sup>Cs dans le but de définir la prise d'essai d'échantillon à analyser et de calculer des rendements chimiques. Lorsque c'est possible, l'activité de <sup>241</sup>Am est également estimée afin d'en déduire celle de <sup>239+240</sup>Pu à partir du rapport d'activité <sup>241</sup>Am/<sup>239+240</sup>Pu caractéristique des tirs atmosphériques et documenté dans la littérature. In fine, ces données permettront de comparer les estimations des contributions de chaque source

de  $^{137}\text{Cs}$  (retombées des essais d'armes nucléaires et de l'accident de Tchernobyl, principalement) à partir du rapport atomique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  et du rapport d'activité  $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$  (cf. Chapitre VI).

La gamme d'activités de  $^{137}\text{Cs}$  des échantillons d'intérêt est comprise entre 23 et  $1,2 \cdot 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$  (cf. Chapitre VI). Tous les échantillons sont mesurés par spectrométrie gamma au LMRE à l'exception de cinq échantillons, possédant des niveaux de radioactivité trop élevés pour être réceptionnés au laboratoire ( $> 2 \cdot 10^4 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$  de  $^{137}\text{Cs}$ ). L'activité en  $^{137}\text{Cs}$  de ces cinq échantillons est mesurée par analyse gamma au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'environnement (Unité mixte CNRS, CEA, UVSQ-IPSL).

Concernant les mesures effectuées au LMRE, les installations permettent de quantifier de très bas niveaux de radioactivité (de l'ordre de  $1 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$  de  $^{137}\text{Cs}$ ). Un unique détecteur est utilisé tout au long de ce travail de thèse (cf. Figure III.III-1). Il est composé d'un cristal de germanium de haute pureté (HPGe) de volume  $181,58 \text{ cm}^3$  commercialisé par Ortec (GEM-FX8530-LB-C6HJ-S). Le détecteur est isolé dans une enceinte blindée en plomb de 25 cm d'épaisseur balayée par de l'azote gazeux afin de réduire le niveau des radioéléments naturels dans le blindage (descendants du radon). Son efficacité relative et sa résolution sont respectivement estimées à 53 % et à 1,67 keV sur le pic de  $^{60}\text{Co}$  à 1332 keV. Pour chaque géométrie de comptage, le détecteur de HPGe est préalablement calibré en énergie, en résolution et en efficacité de détection sur la gamme d'énergie 40 à 1700 keV à l'aide de sources solides multi-élémentaires certifiées et préparées par le Laboratoire des Étalons et Intercomparisons (IRSN/LEI).

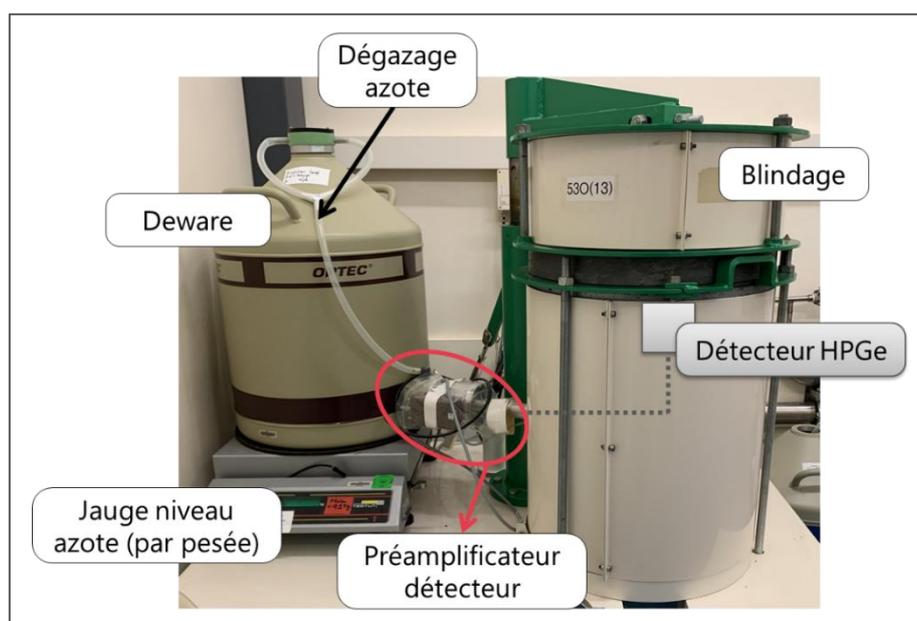


Figure III.III-1 : Installation gamma utilisée au LMRE pour mesurer l'activité de  $^{137}\text{Cs}$  dans les échantillons de l'environnement solide puis liquide (fraction purifiée).

Pour les mesures effectuées au LSCE, le détecteur utilisé est également un détecteur gamma HPGe de type p (GEM FX-8530-S, Ortec). Le volume du cristal de germanium est d'environ 180 cm<sup>3</sup>. L'efficacité relative et la résolution caractéristiques à 1332 keV sont respectivement de 47,5 % et de 1,9 keV. Pour chaque géométrie de comptage, le détecteur est calibré en utilisant une source multigamma préparée par l'IRSN.

Les activités de <sup>137</sup>Cs et de <sup>241</sup>Am sont quantifiées à partir des raies gamma émises à 662 keV et 59,5 keV, respectivement. Des temps de comptage compris entre 1h et 24h sont appliqués selon l'activité en <sup>137</sup>Cs, afin d'obtenir une bonne statistique de mesure (signal de minimum 10 000 coups au pic à 662 keV). L'analyse des spectres est effectuée au LMRE, avec le logiciel GENIE 2000 exploité par Mirion Tech. Inc. et au LSCE, avec un logiciel « maison » appelé MadOni. Des corrections sont appliquées pour prendre en considération l'effet d'auto-atténuation dépendant de la géométrie utilisée ainsi que de la densité et de la matrice de l'échantillon analysé. Ce facteur d'auto-atténuation est estimé selon la méthode de Cutshall et al. (1983)<sup>194</sup> en réalisant une mesure de transmission de la géométrie vide, puis de l'échantillon pendant 24h. Son principe est schématisé en Figure III.III-2. Enfin, après exploitation du spectre gamma, un rapport d'analyse est édité mentionnant, pour chaque radionucléide, sa limite de détection ainsi que son activité avec son incertitude associée. Cette dernière tient compte des incertitudes liées au comptage et à l'étalonnage.

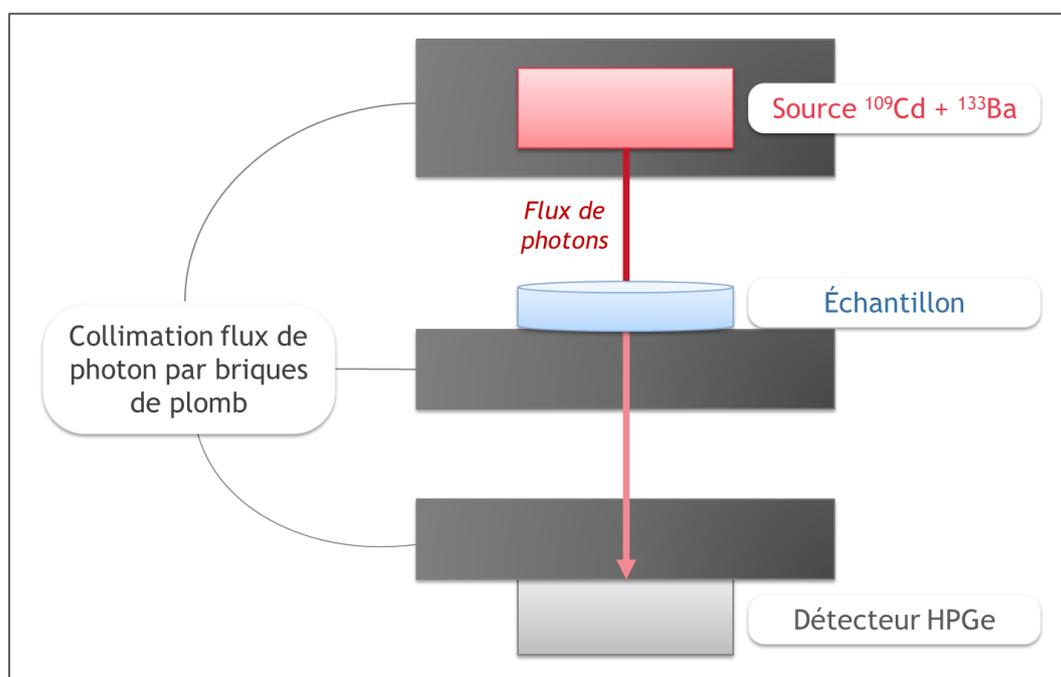


Figure III.III-2 : Principe de fonctionnement de la mesure de transmission pour évaluer le facteur d'auto-atténuation causée par la matrice de l'échantillon.

Il est tout de même à noter que pour les cinq échantillons les plus actifs en  $^{137}\text{Cs}$ , l'activité en  $^{241}\text{Am}$  n'a pas pu être quantifiée en raison de l'effet Compton très élevé causé par la présence importante de  $^{137}\text{Cs}$ , rendant la discrimination des pics à faible niveau d'énergie difficile. Dans ces échantillons, l'activité de  $^{241}\text{Am}$  est mesurée par spectrométrie alpha selon la procédure analytique décrite par Goutelard et al. (1998)<sup>195</sup>.

#### IV. Protocole de digestion acide en système ouvert

La mesure de l'échantillon solide par spectrométrie gamma, technique non destructive, permet d'obtenir l'activité massique en  $^{137}\text{Cs}$  présente dans l'échantillon traité. Il est à présent possible d'attaquer l'échantillon, par une méthode destructive, afin de mettre en solution le césium. Le radiocésium est extrait de la matrice solide par le biais d'une étape de digestion acide réalisée à pression atmosphérique. Les cendres de sols ou de sédiments (1 à 100 g selon l'activité de  $^{137}\text{Cs}$  mesurée) sont introduites dans un bécher en verre identifié par le nom de l'échantillon puis pesées à l'aide d'une balance de précision à  $10^{-3}$  g (METTLER TOLEDO®), raccordée au COFRAC. L'échantillon prélevé est ensuite humidifié avec de l'eau ultrapure de résistivité  $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  (Merck Millipore), afin de limiter la dispersion des cendres. Une succession d'attaques acides est réalisée à reflux sur plaque chauffante ou bain de sable (température de consigne à  $180^\circ\text{C}$ ), pendant plusieurs heures en recouvrant l'échantillon avec l'acide nitrique 69,5 % (15,4 M) et/ou chlorhydrique 37,5 % (12,2 M), en présence de peroxyde d'hydrogène 30 % (9,9 M, normapur, Carlo Erba). L'action des acides et de la chaleur apportée au milieu vise à désorber efficacement le césium de la matrice solide par la formation de complexes solubles. Après chaque attaque acide, deux phases sont obtenues : la phase soluble, contenant le césium et la phase insoluble, contenant les composés réfractaires comme la silice. Pour dissoudre ces composés réfractaires, l'acide fluorhydrique (HF) pourrait être employé, mais son usage a été exclu en raison de sa toxicité. En ce qui concerne l'optimisation de cette étape, deux méthodes de mise en solution comprenant trois attaques successives sont comparées avec l'analyse de 10 g de sédiment ( $^{137}\text{Cs} \approx 600 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) (cf. Figure III.IV-1). La première méthode implique l'évaporation à sec du mélange entre chaque attaque, puis la collecte du surnageant de la dernière attaque uniquement, après filtration sur filtre membrane en polytétrafluoroéthylène (PTFE,  $1 \mu\text{m}$ , Merck Millipore). La seconde méthode consiste à récupérer les surnageants de chacune des attaques par centrifugation (15 min, 3500 rpm, Cryofuge 6000i, Thermo Scientific), puis à les rassembler pour la suite de l'analyse. Pour évaluer les performances de mise en solution, chaque surnageant est transféré dans une géométrie de type SG50 ( $\varnothing_{\text{interne}} = 37 \text{ mm}$  ;  $h_{\text{interne}} = 47 \text{ mm}$ ), puis mesuré par spectrométrie gamma. La comparaison

de l'activité de  $^{137}\text{Cs}$  dans l'échantillon de cendre et dans la solution de mise en solution a conduit à une estimation de la proportion de radiocésium extraite de la matrice solide, c'est-à-dire du rendement de l'extraction.

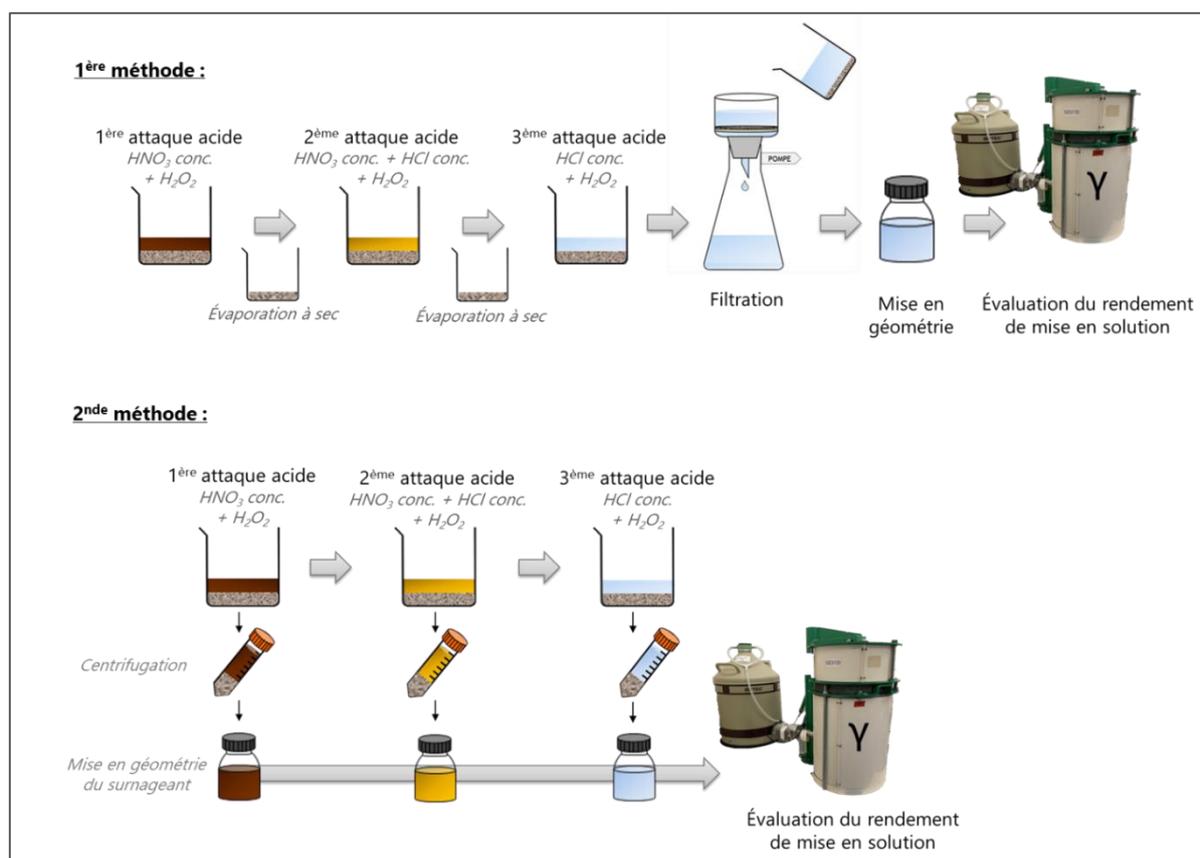


Figure III.IV-1 : Procédure analytique des deux méthodes de mise en solution testées sur 10 g de sol impliquant trois cycles d'attaques acides successifs ( $\text{HNO}_3$ , mélange  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  1 :2,  $\text{HCl}$ ) en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La méthode la plus efficace est sélectionnée, puis appliquée à l'analyse de 100 g d'échantillon de sédiment. Pour atteindre des rendements de mise en solution quantitatifs avec cette prise d'essai conséquente, le rôle de plusieurs paramètres analytiques est étudié tels que le volume d'acide ou la durée, le milieu et le nombre d'attaques. Les résultats de ce travail sont exposés dans le chapitre IV.

## V. Préconcentration du césium à l'aide de molécules sélectives

À ce stade, le césium est contenu dans un large volume (jusqu'à 1,2 L) de solution chimiquement complexe. Une première étape de préconcentration est effectuée dans le but de réduire le volume d'échantillon à purifier en complexant quantitativement et sélectivement les analytes. Les performances de complexation de deux molécules reconnues pour leur sélectivité accrue pour le césium, le phosphomolybdate d'ammonium (AMP) et le ferrocyanure de nickel

potassium (KNiFC), sont investiguées. Pour ces deux molécules, le milieu optimal de complexation avec Cs est l'acide nitrique 1,6 à 3,5 M. Ainsi, la solution de digestion acide précédemment obtenue est évaporée quasiment à sec puis est ajustée à pH 1 – 2, en diluant le résidu avec de l'eau ultrapure (jusqu'à 500 mL). Pour limiter l'apport en interférents lors des étapes de purification, toutes les solutions employées sont préparées à partir d'eau ultrapure et de réactifs de pureté analytique. Une attention particulière est également portée sur l'utilisation des matériaux contenant le moins d'extractible possible en baryum, élément omniprésent dans le matériel de laboratoire. Pour cela, la pureté des acides, des filtres ou encore des flacons de stockage des réactifs sera étudiée et présentée Annexe 1.

### 1. Molybdophosphate d'ammonium (AMP)

Le molybdophosphate d'ammonium est une molécule caractérisée par sa couleur jaune et est commercialisée sous forme de poudre (Alfa Aesar) ou de résine chromatographique en étant incluse dans une matrice organique à base de polyacrylonitrile (AMP-PAN, Triskem Int.). La formule de l'AMP est présentée Figure III.V-1. En milieu acide nitrique 1,6 – 3,5 M, le mécanisme de complexation supposée entre la molécule d'AMP et le césium est basé sur un échange rapide et isomorphe entre les ions d'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) et les ions  $\text{Cs}^+$ .

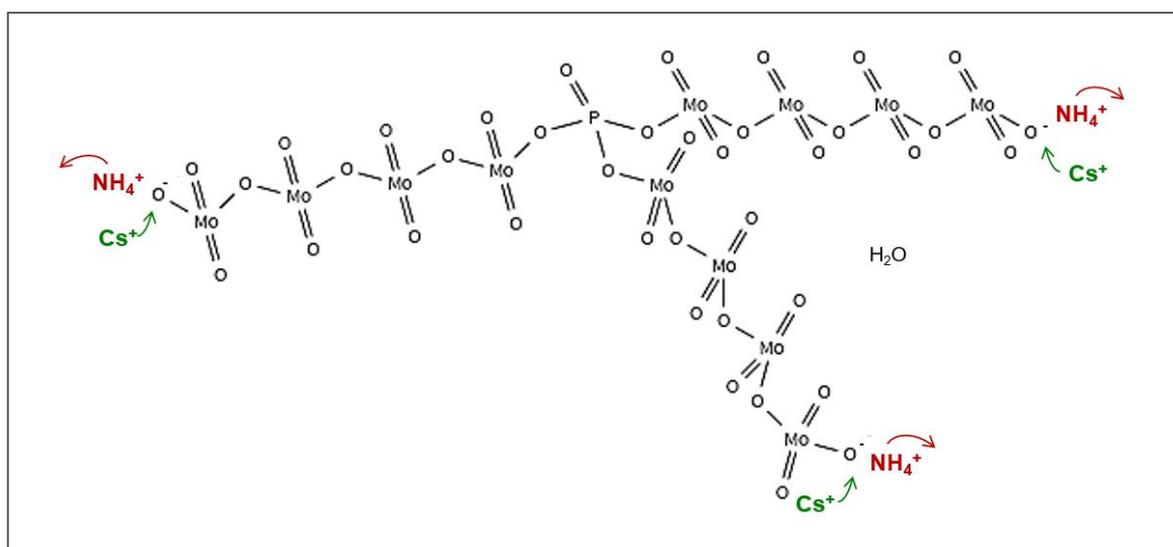


Figure III.V-1 : Structure moléculaire du molybdophosphate d'ammonium associée au mécanisme d'échange des ions  $\text{NH}_4^+/\text{Cs}^+$  supposé.

La procédure de concentration du césium avec l'AMP sous forme de poudre est schématisée Figure III.V-2.

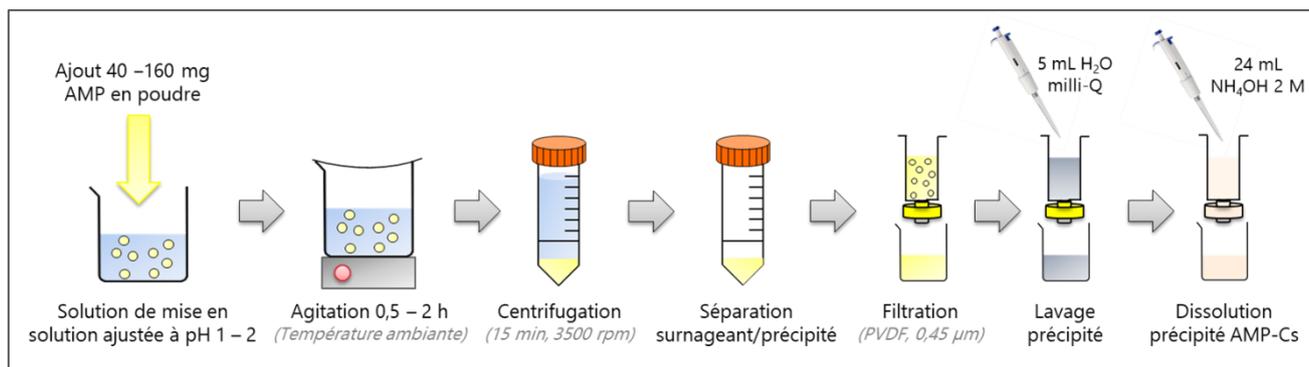


Figure III.V-2 : Protocole de préconcentration du césium avec la molécule d'AMP sous forme de poudre.

Elle consiste à introduire 40 à 160 mg de poudre d'AMP dans une solution de  $\text{HNO}_3$  1,6 M ( $\approx 500$  mL). La solution est ensuite agitée avec un agitateur magnétique entre 30 minutes et 2 heures à température ambiante, puis centrifugée pendant 15 minutes à 3500 rpm. Après centrifugation, le surnageant est éliminé et le précipité jaune contenant le césium est filtré sur un filtre membrane de polyfluorure de vinylidène (PVDF) de porosité  $0,45 \mu\text{m}$  (Merck Millipore). Le précipité est lavé avec 5 mL d'eau ultrapure, pour éliminer les ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), puis dissous avec 24 mL d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 2 M entraînant la décomposition totale de la molécule d'AMP et par conséquent, la libération du césium. Cette dernière fraction est conservée pour être davantage purifiée.

Concernant l'utilisation de la résine AMP-PAN, 1 mL de résine ( $100 - 600 \mu\text{m}$ ), préalablement mouillée une nuit dans de l'eau ultrapure, est introduit dans une colonne vide en polypropylène ( $\varnothing_{\text{interne}} 7$  mm, 2 mL, Triskem Int.) surmontée d'un entonnoir de 250 mL. Une fois la résine insérée, celle-ci est conditionnée avec 10 mL de  $\text{HNO}_3$  3,5 M, puis l'échantillon est introduit dans la colonne (cf. Figure III.V-3).

Un lavage de la résine est réalisé avec 10 mL de nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) 0,2 M suivi de 5 mL d'eau ultrapure permettant d'éliminer, d'une part, les cations alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ) et, d'autre part, les anions  $\text{NO}_3^-$  présents en excès. Pour rappel, la présence de cations alcalins en grande proportion peut causer une atténuation du signal du césium lors de sa mesure par spectrométrie de masse. Enfin, le césium est élué de la colonne AMP-PAN avec 20 mL d'une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1,5 M.

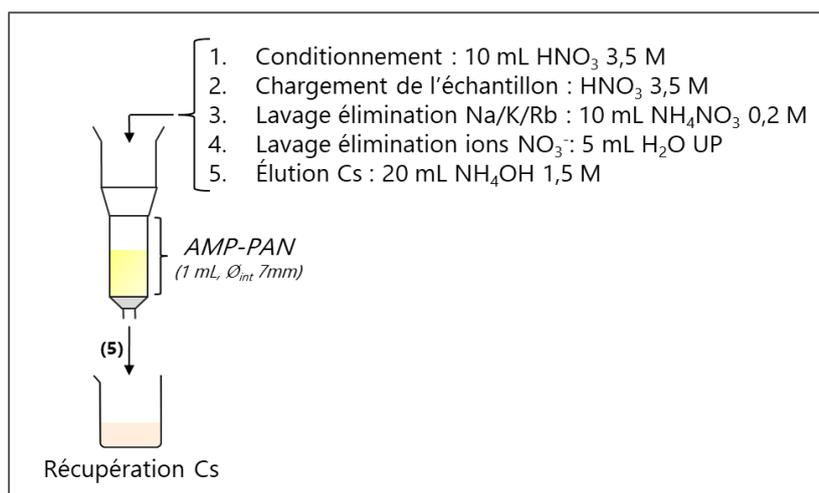


Figure III.V-3 : Protocole de préconcentration du césium avec 1 mL de résine AMP-PAN.

## 2. Ferrocyanure de nickel potassium (KNiFC)

Le ferrocyanure de nickel potassium (KNiFC), de formule présentée en Figure III.V-4 et caractérisé par une couleur marron, est étudié sous forme de résine d'extraction chromatographique en étant greffé à un support polymérique inerte, le polyacrylonitrile (KNiFC-PAN, 100 – 600  $\mu\text{m}$ , Triskem Int.). Le mécanisme de complexation supposé du KNiFC avec le césium est, comme avec la molécule d'AMP, un échange entre les ions  $\text{K}^+$  de la phase solide et les ions  $\text{Cs}^+$  de la solution.

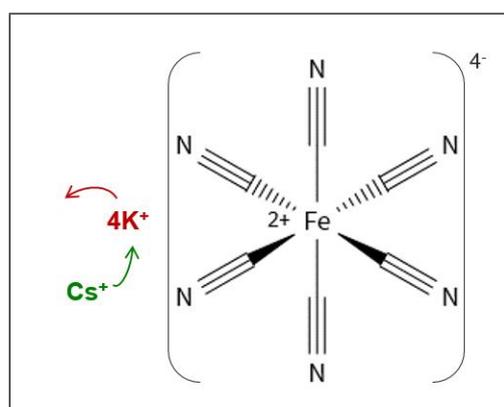


Figure III.V-4 : Structure moléculaire du ferrocyanure de nickel potassium associée au mécanisme d'échange des ions  $\text{K}^+/\text{Cs}^+$  supposé.

La figure III.V-5 présente les conditions de préconcentration du césium avec 1 mL de résine KNiFC-PAN. La résine préalablement mouillée, avec de l'eau ultrapure pendant une nuit, est introduite dans une colonne en polypropylène de diamètre 7 mm (2 mL, Triskem Int.) puis conditionnée avec 10 mL d'acide nitrique 3,5 M. L'échantillon est ensuite percolé sur la colonne et les anions  $\text{NO}_3^-$  sont éliminés grâce à 2 mL d'eau ultrapure. Pour finir, le césium est élué de la résine à l'aide de 20 mL d'une solution concentrée en sel d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  5 M).

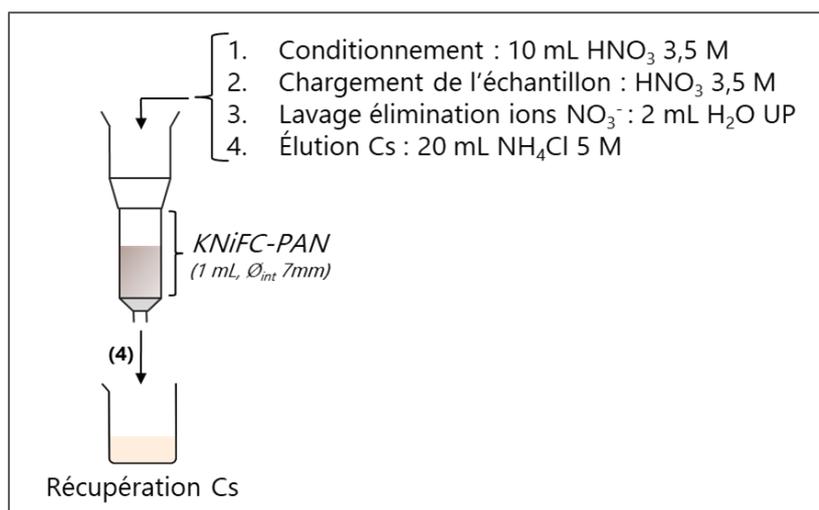


Figure III.V-5 : Conditions de préconcentration des ions Cs avec la résine KNiFC-PAN.

Les performances analytiques obtenues avec la molécule d'AMP et de KNiFC seront comparées dans le chapitre IV que ce soit en termes de complexation puis de récupération du césium. À la suite de cette étude, les conditions de préconcentration optimales sont obtenues en ajustant plusieurs paramètres tels que le milieu de complexation, la quantité de molécule complexante ou encore le temps de contact entre l'échantillon et l'adsorbant.

## VI. Purification sur résines d'extraction chromatographiques

Après l'étape de préconcentration, l'échantillon est réduit à une vingtaine de millilitres dans un milieu alcalin (pH ≈ 12). Cette première purification a également permis de séparer le césium de la majorité des constituants de la matrice environnementale et des éléments pouvant causer des interférences spectrales lors de la mesure de <sup>135</sup>Cs et de <sup>137</sup>Cs par spectrométrie de masse (Ba, Mo, Sb et Sn). Néanmoins, une faible proportion de ces éléments est tout de même complexée avec le césium, à laquelle s'ajoute un apport non-négligeable de molybdène causé par la décomposition du complexe AMP-Cs pour libérer le césium. Pour ces raisons, une purification plus poussée de l'échantillon est réalisée à l'aide de résines d'extraction chromatographiques.

La forme chimique de Mo, Sb, Sn et Ba en milieu alcalin a été identifiée dans le chapitre bibliographique et a été confirmée par leur diagramme de Pourbaix (cf. Annexe 2). Ainsi, après l'étape de préconcentration, Mo, Sb et Sn sont supposés être présents sous forme d'anions (*i.e.* MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SnO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HSnO<sub>2</sub><sup>-</sup> et SbO<sub>2</sub><sup>-</sup>), tandis que Ba se trouve en solution sous forme de cation (Ba<sup>2+</sup>). Pour isoler l'analyte (Cs<sup>+</sup>) des interférents potentiels, les propriétés de deux résines échangeuses d'ions sont combinées. La première résine employée est la résine échangeuse d'anion AG®MP-1M (100 – 200 mesh) commercialisée par Biorad Technologies Inc. Les groupements actifs

de cette résine sont des ammoniums quaternaires ( $R-CH_2N^+(CH_3)_3$ ), associés à des contre ions de chlore ( $Cl^-$ ), rattachés à un support polymérique inerte (styrène-divinylbenzène). En milieu alcalin, cette résine présente une grande affinité pour les oxydes de Mo, Sb et Sn, alors que les cations ne sont pas retenus. La seconde résine utilisée pour séparer Cs et Ba est la résine échangeuse de cation AG®50W-X8 (100 – 200 mesh), également fournie par Biorad Technologies Inc. Elle est composée de groupes fonctionnels d'acide sulfonique ( $R-SO_3^-$ ) et de contre ions  $H^+$ . L'ensemble est également greffé à un réseau de copolymères styrène-divinylbenzène. La résine AG®50W-X8 possède une grande capacité de rétention pour les cations tels que  $Cs^+$  et  $Ba^{2+}$  et permet donc de les retenir. Enfin, une fraction de césium exempte d'interférents est obtenue en éluant sélectivement  $Cs^+$  dans des conditions spécifiques, tandis que  $Ba^{2+}$  reste retenu.

Pour les deux résines échangeuses d'ions utilisées (AG®MP-1M et AG®50W-X8), la démarche de purification est similaire. La première étape vise à préparer la colonne d'extraction. Pour cela, la résine sèche est hydratée pendant une nuit avec de l'eau ultrapure puis est introduite dans des colonnes vides. Deux types de colonnes sont utilisés au laboratoire selon le volume de résine nécessaire. Pour la résine AG®MP-1M, des colonnes jetables de 2 mL ( $\varnothing_{interne}$  7 mm, Triskem Int.) munies d'un fritté en polyéthylène de porosité  $\leq 20 \mu m$  et surmontées d'un entonnoir de 25 mL sont employées. Concernant la résine AG®50W-X8, 6 à 10 mL de résine sont introduits dans des colonnes en verre borosilicaté de 8 mm de diamètre fournies par Biorad Technologies Inc. Celles-ci sont également munies d'un fritté pour retenir la résine et surmontées d'un entonnoir d'une capacité de 250 mL. Une fois introduites dans leurs colonnes respectives, les résines sont conditionnées dans le même milieu que la solution de l'échantillon. Cette étape a pour objectif d'éliminer les éventuels contaminants initialement présents sur les résines et également d'activer les sites actifs afin de favoriser les échanges entre la phase stationnaire (la résine) et la phase mobile (l'échantillon). Après la phase de conditionnement, la solution contenant l'échantillon est percolée sur la colonne. Lors de cette étape, les résines AG®MP-1M et AG®50W-X8 sont utilisées différemment. Pour la résine AG®MP-1M, les interférents présents sous forme d'oxydes sont séparés du césium en étant retenus sur la résine. En revanche, avec la résine AG®50W-X8, le césium est davantage purifié en étant adsorbé par les groupes actifs de la résine. Dans les deux cas, les composés sont sélectivement retenus en fonction des facteurs de rétention ( $k_D$ ) spécifiques à l'élément et à l'adsorbant mis en jeu. Plus la valeur de  $k_D$  est importante, plus la rétention de l'élément par l'adsorbant est favorable. Un rinçage de la colonne est ensuite réalisé dans le même milieu que le chargement dans le but de récupérer (AG®MP-1M) ou d'éliminer (AG®50W-X8) les

ions interstitiels non fixés sur la colonne ou possédant alors de faibles facteurs de rétention. La dernière étape, réalisée uniquement sur la colonne AG®50W-X8, est l'élution. Son objectif est de récupérer une quantité maximale de composé d'intérêt avec le minimum d'interférent possible. Le choix du milieu d'élution est donc une étape cruciale. Il doit permettre un maximum d'interaction avec le césium et le minimum d'échange avec le baryum afin que celui-ci reste adsorbé. Les conditions de purification appliquées pour chaque résine sont présentées Figure III.VI-1. Grâce à la compatibilité des milieux, chacune des étapes de purification sont reliées entre elles à l'aide de pompes péristaltiques (IPC-N 8 et 12 canaux, Ismatec™) régulant le débit des solutions à  $1,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

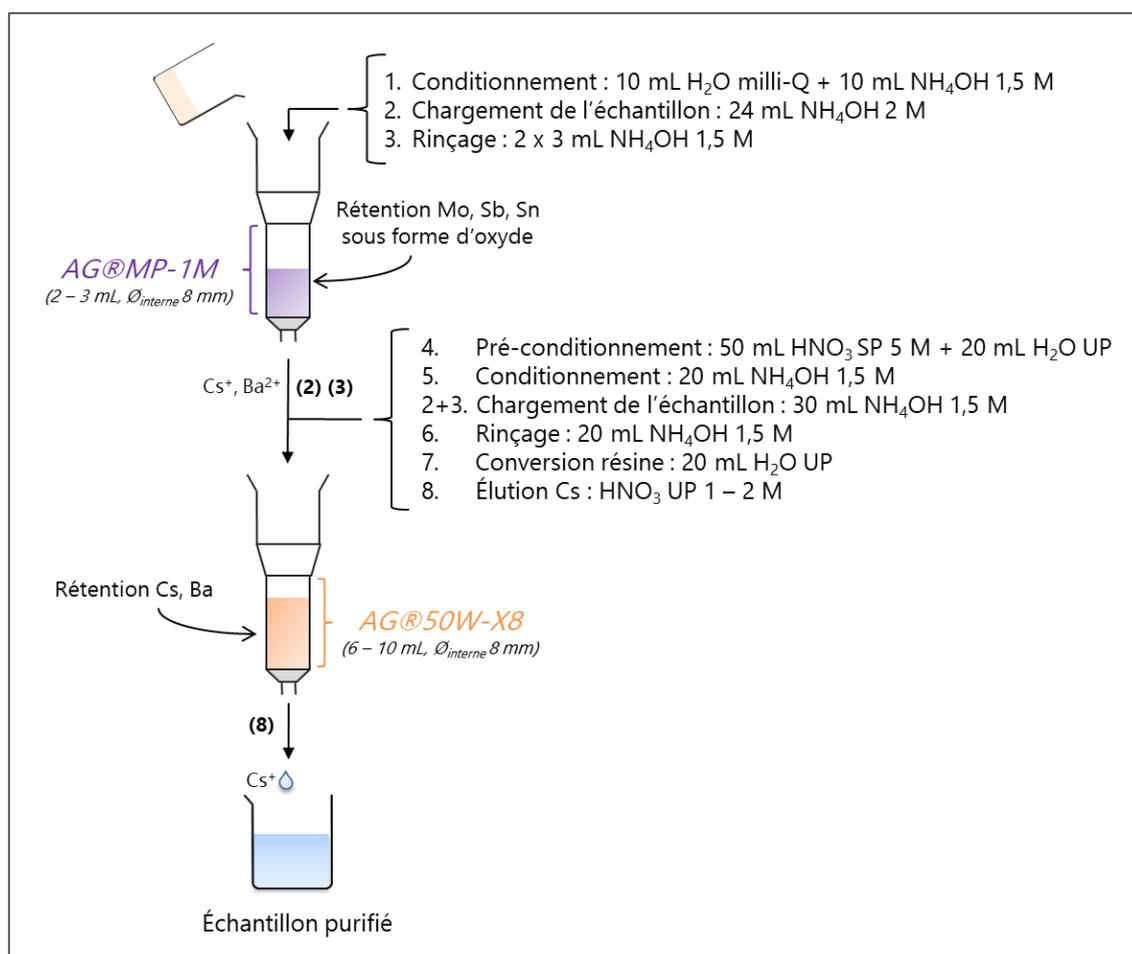


Figure III.VI-1 : Protocole de séparation de Cs des interférents de mesure (Mo, Sb, Sn et Ba) à l'aide d'une série de deux résines échangeuses d'ions (AG®MP-1M et AG®50W-X8).

Les paramètres de purification optimaux seront obtenus grâce à l'étude de divers paramètres tels que les volumes de résines ou les volumes et les milieux des étapes de rinçage et d'élution, présentée Chapitre IV. Cette étape devra conduire à un échantillon contenant un maximum de césium et de pureté adaptée à la mesure de <sup>135</sup>Cs et de <sup>137</sup>Cs par spectrométrie de

masse (ICP-MS/MS). Le rendement chimique de la manipulation sera évalué par spectrométrie gamma et la pureté de la fraction finale sera contrôlée par ICP-MS/MS en mode simple quadripôle.

## VII. Evaluation des performances analytiques du protocole

### 1. Estimation des rendements de récupération

Le rendement chimique de l'analyse est estimé grâce à la mesure de  $^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie gamma dans l'échantillon purifié. Pour cela, l'éluat de la résine AG®50W-X8 est directement collecté dans une géométrie de type SG50 puis est mesuré au LMRE avec le détecteur HPGe précédemment présenté (cf. Chap. III.III). Pour obtenir une statistique de comptage suffisante, un signal minimal de 10 000 coups est attendu à 662 keV. Ce signal est généralement obtenu pour des temps de comptage compris entre 1h et 24h. L'activité de  $^{137}\text{Cs}$  dans l'échantillon purifié est évaluée en mesurant, sur le même détecteur, un échantillon témoin avec une activité de  $^{137}\text{Cs}$  connue. Ce témoin est préparé à partir d'une source radioactive de  $^{137}\text{Cs}$  (AREVA, France), certifiée et fournie par le Laboratoire Etalons et Intercomparaison (IRSN/PSE-ENV/SAME/LEI), diluée dans les mêmes volume et milieu que l'échantillon d'intérêt. Pour des temps de comptages identiques, l'activité de  $^{137}\text{Cs}$  dans l'échantillon (en Bq) est évaluée en comparant la surface du pic à 662 keV avec celle obtenue lors de la mesure du témoin, dont l'activité est connue. Cette démarche permet de s'affranchir de la calibration du détecteur pour cette géométrie, à condition que le détecteur utilisé pour la mesure de l'échantillon et du témoin soit identique. Enfin, le rendement de la manipulation est calculé en comparant l'activité de  $^{137}\text{Cs}$  initiale, mesurée dans l'échantillon calciné, avec l'activité finale.

Lors du développement du protocole, l'ICP-MS en mode simple quadripôle (SQ) sera également largement utilisé pour évaluer les performances analytiques de chaque étape de purification *via* le suivi du césium stable ( $^{133}\text{Cs}$ ). L'objectif de ces mesures est d'identifier et de quantifier rapidement les pertes en césium ainsi que de limiter l'usage de sources radioactives ou d'échantillons précieux pour la suite du travail de thèse. Ainsi, des essais sont réalisés avec un sol très faiblement permettant d'estimer des rendements intermédiaires. Une attention particulière est portée sur la compatibilité des milieux des fractions d'intérêt avec la mesure par ICP-MS (SQ). Pour répondre aux exigences analytiques de cette technique, des dilutions sont effectuées afin de ne pas saturer le détecteur avec la présence importante de Cs stable dans les fractions d'intérêt et également pour réduire la charge saline des solutions mesurées. Une fois le protocole analytique

optimisé, la cohérence des rendements de purification obtenus avec le suivi de  $^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie gamma et de  $^{133}\text{Cs}$  par spectrométrie de masse est vérifiée.

## 2. Contrôle de la pureté de la fraction finale par ICP-MS

La composition en interférent dans la fraction finale est évaluée par ICP-MS. Pour cela, l'éluat précédemment mesuré par spectrométrie gamma est récupéré, puis évaporé à sec à  $80^{\circ}\text{C}$  pendant une nuit dans un bloc graphite DigiPREP MS (SCP Science). Pour concentrer le césium, le résidu est dissous dans 5 mL d'acide nitrique 0,5 M ultrapur (UP) permettant de réaliser, si nécessaire, deux mesures indépendantes.



Figure III.VII-1 : Instrumentation ICP-MS/MS utilisée dans ce travail de thèse (ICP-MS/MS 8900#100 couplé à un passeur d'échantillons SPS4 commercialisés par Agilent).

L'instrument de mesure employé pour estimer la composition de la fraction finale est l'ICP-MS triple quadripôle 8900#100, commercialisé par la société Agilent, couplé à un passeur d'échantillons automatique SPS4 (cf. Figure III.VII-1) et contrôlé par le logiciel MassHunter 4.6. Dans ce cadre, l'appareil est utilisé en mode simple quadripôle (SQ). Chaque jour d'utilisation, l'ICP-MS est calibré en termes de sensibilité et de taux d'oxyde ( $\text{CeO}^+/\text{Ce} \leq 1,5\%$ ) en utilisant une solution multiélémentaire concentrée à  $2,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  en césium, baryum et cérium préparée à partir d'une solution standard à  $100 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (Carlo Erba). Chaque mesure est corrigée, d'une part, du blanc en mesurant l'acide nitrique 0,5 M UP ayant servi à diluer les échantillons et, d'autre part, de l'effet matrice en utilisant un étalon interne (EI). L'étalon interne choisi est l'indium (In). Après vérification expérimentale, In possède un comportement chimique très proche de celui du césium lors de la mesure par ICP-MS. De plus, il n'est pas présent dans les échantillons. Ainsi, une solution de In concentrée à  $3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  préparée à partir d'une solution standard (Carlo Erba) est utilisée pour corriger l'effet matrice. Cette solution est mélangée avec l'échantillon avant son introduction dans l'ICP-MS par le biais d'un raccord en T situé en amont du nébuliseur. Les concentrations en interférents dans l'échantillon purifié sont calculées à partir d'une droite d'étalonnage externe à 7 points de

concentration. La gamme d'étalonnage s'étend de 0 à 5 ng.g<sup>-1</sup> en Mo, Sn, Sn et Ba et est préparée à partir de solutions monoélémentaires concentrées à 100 mg.g<sup>-1</sup> fournies par Carlo Erba. Toutes les solutions mesurées (étalons internes et externes, échantillons, blancs) sont préparées dans l'acide nitrique 0,5 UP et introduites dans l'instrument à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit fixé à 0,35 mL.min<sup>-1</sup>. Les rapports masse sur charge (m/z) d'intérêt sont 95, 115, 118, 121 et 138 correspondants respectivement à Mo<sup>+</sup>, In<sup>+</sup> (EI), Sn<sup>+</sup>, Sb<sup>+</sup> et Ba<sup>+</sup>. Pour l'étude de la pureté, le rapport m/z 133 correspondant au césium stable n'est pas recherché en raison de la haute concentration de <sup>133</sup>Cs dans les échantillons de sols et de sédiments pouvant causer une saturation du détecteur. Les paramètres d'acquisition qui seront utilisés pour le contrôle de la pureté de l'échantillon purifié sont regroupés dans le tableau III.VII-1.

Tableau III.VII-1 : Liste des paramètres d'acquisition pour l'estimation, par ICP-MS en mode SQ, de la composition en interférents de la fraction purifiée.

Paramètres	Réglages
Isotopes recherchés	<sup>95</sup> Mo, <sup>115</sup> In, <sup>119</sup> Sn, <sup>121</sup> Sb, <sup>138</sup> Ba
Temps d'intégration	1 s pour tous les m/z
Réplicats	5
Balayages / réplicats	100
Nombre de points/pic	3

## VIII. Mesure de <sup>135</sup>Cs et de <sup>137</sup>Cs par ICP-MS/MS et estimation du rapport isotopique <sup>135</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs

### 1. Quantification de <sup>135</sup>Cs et de <sup>137</sup>Cs

La quantification de <sup>135</sup>Cs et de <sup>137</sup>Cs par spectrométrie de masse nécessite l'utilisation de techniques de pointe efficaces en termes de réduction des interférences. La technique sélectionnée doit notamment permettre d'atteindre de très faibles sensibilités en abondance (< 10<sup>-9</sup> à n-2) afin de limiter l'effet de trainée de pic du césium stable (<sup>133</sup>Cs) pouvant affecter la mesure de <sup>135</sup>Cs. Pour répondre à ce besoin, la technologie de l'ICP-MS triple quadripôle (ICP-MS/MS) est employée. L'instrument utilisé est l'Agilent 8900#100 illustré dans le paragraphe précédent (cf. Figure III.VII-1).

L'échantillon purifié, contenu dans 5 mL d'acide nitrique 0,5 M UP, est introduit dans l'ICP-MS/MS avec un débit de 0,35 mL.min<sup>-1</sup> régulé par une pompe péristaltique. L'échantillon

liquide est transformé en un aérosol *via* un nébuliseur MicroMist puis conduit dans la source de plasma chaud (1550 W). L'extraction des ions du plasma puis leur focalisation sont réalisées avec une paire de cônes (Sampler et Skimmer) en nickel et un bloc lentille de type x. Concernant l'analyseur, l'instrument est équipé d'une cellule de réaction/collision encadrée par deux filtres de masse quadripolaires. Pour rappel, le premier quadripôle (Q1) filtre les rapports masse sur charge (m/z) d'intérêt (m/z 135 et 137). Les ions correspondants à ces rapports m/z sont conduits dans la cellule de réaction/collision (CRC) où un mélange de gaz à base de protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O, pureté 99,998 %, Messer) est introduit pour éliminer efficacement les traces d'interférences encore présentes dans l'échantillon purifié, en les oxydant ou les dissociant. Enfin, le second quadripôle (Q2) filtre de nouveau les rapports m/z 135 et 137 afin de détecter uniquement les ions <sup>135</sup>Cs<sup>+</sup> et <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup>.

Pour obtenir les conditions de mesure optimales, la connaissance des teneurs en interférents dans la fraction purifiée est primordiale. En effet, plus les concentrations en interférents sont importantes, plus les débits de gaz à introduire dans la CRC le sont également, conduisant à une baisse non-négligeable de la sensibilité du césium. Le meilleur compromis entre une élimination efficace des interférences et un signal en césium maximal est recherché par l'étude de diverses conditions de gaz (nature des gaz, débits). La recherche de ces paramètres optimaux fait l'objet du chapitre V. En complément, une étude est également menée sur la possibilité d'utiliser un système de désolvatation Apex Ω (Elemental Scientific Inc.) pour maximiser la sensibilité du césium en favorisant le transport des aérosols et ainsi réduire les limites de détection. Les résultats de ce travail sont présentés Annexe 3.

Une fois les conditions de gaz optimales définies, les réglages de l'instrument en mode MS/MS sont ajustés avant chaque utilisation à l'aide d'une solution multiélémentaire concentrée à 2,5 ng.g<sup>-1</sup> en Cs, Mo, Sb, Sn et Ba.

## 2. Application de facteurs de correction

Les rapports isotopiques <sup>135</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs sont mesurés par ICP-MS/MS mais, comme lors de toutes mesures de rapports isotopiques réalisées par ICP-MS, les rapports bruts sont entachés de biais propres liés à l'instrumentation utilisée nécessitant, l'application de corrections sur le signal obtenu.

La première correction est le blanc de l'instrument. Elle correspond au signal non-nul donné par les amplificateurs aux m/z 135 et 137 même s'ils ne reçoivent rien. Le blanc est corrigé en mesurant la solution d'acide nitrique 0,5 M UP utilisée pour diluer les échantillons. Sa mesure est réalisée avant chaque échantillon (cf. séquence de mesure présentée Tableau III.VIII.1), dans des conditions similaires, et les signaux résiduels obtenus aux m/z 135 et 137 sont soustraits à ceux de l'échantillon. La mesure de blanc permet également de vérifier l'efficacité des rinçages entre chaque échantillon et d'éviter toutes contaminations. Pour cela, le signal aux m/z 135 et 137 ne doit pas excéder 0.6 cps. Cette valeur représente le signal moyen, surestimé d'un facteur deux, obtenu aux m/z d'intérêt lors de l'analyse de cinq échantillons de blanc méthode (*i.e.* échantillons synthétiques ayant suivi l'intégralité de la procédure analytique).

La seconde correction est le biais de masse (BM) causé par la légère différence de comportement entre deux isotopes d'un même élément lors de la mesure ICP-MS/MS. Idéalement, le biais de masse est estimé grâce à l'analyse d'une solution certifiée sur le rapport isotopique d'intérêt, mais, malheureusement à notre connaissance, aucune solution de ce type n'existe pour le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ . Dans le cadre de ce travail de thèse, une alternative a été trouvée. Le biais de masse est évalué en utilisant une solution diluée de combustible usé préalablement qualifiée sur le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par TIMS, par le Service d'études analytiques et de réactivité des surfaces (SEARS, CEA, France)<sup>33,132</sup>. Les rapports isotopiques  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  sont corrigés du biais de masse selon l'approche du Sample-Standard bracketing (SSB) consistant à encadrer la mesure de l'échantillon avec celle de la solution qualifiée. Ainsi, la séquence de mesure appliquée est celle présentée Tableau III.VIII-1.

Tableau III.VIII-1 : Séquence type d'une mesure d'un échantillon par ICP-MS/MS.

Séquence de mesure	Solution mesurée	Temps, vitesse de pompe
Blanc	Acide de dilution (HNO <sub>3</sub> 0,5 M UP)	190 s, 0,1 rps
Rinçages	1. Air	120 s, 0,3 rps
	2. HNO <sub>3</sub> (2 %), HCl (1 %), HF (0,2 %)	120 s, 0,3 rps
	3. HNO <sub>3</sub> 0,5 M SP	120 s, 0,3 rps
BM <sub>1</sub>	Solution qualifiée (CEA, France)	190 s, 0,1 rps
Rinçages	1. Air	120 s, 0,3 rps
	2. HNO <sub>3</sub> (2 %), HCl (1 %), HF (0,2 %)	120 s, 0,3 rps
	3. HNO <sub>3</sub> 0,5 M SP	120 s, 0,3 rps
<b>Echantillon</b>	<b>Fraction purifiée (5 mL HNO<sub>3</sub> 0,5 M UP)</b>	<b>190 s, 0,1 rps</b>
Rinçages	1. Air	120 s, 0,3 rps
	2. HNO <sub>3</sub> (2 %), HCl (1 %), HF (0,2 %)	120 s, 0,3 rps
	3. HNO <sub>3</sub> 0,5 M SP	120 s, 0,3 rps
BM <sub>2</sub>	Solution qualifiée (CEA, France)	190 s, 0,1 rps
Rinçages	1. Air	120 s, 0,3 rps
	2. HNO <sub>3</sub> (2 %), HCl (1 %), HF (0,2 %)	120 s, 0,3 rps
	3. HNO <sub>3</sub> 0,5 M SP	120 s, 0,3 rps

Après vérification de la cohérence des facteurs de biais de masse calculés à partir de la loi linéaire et de la loi exponentielle, l'utilisation de l'équation linéaire est sélectionnée, en conformité avec les pratiques suivies pour les autres analyses réalisées au laboratoire. Ainsi, les rapports  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  corrigés sont obtenus selon l'équation ci-dessous (I). L'incertitude associée à ce rapport isotopique est obtenue à partir de l'écart-type de la mesure du signal aux m/z 135 et 137 (5 runs par échantillon) et de l'incertitude-type composée du biais en masse moyen.

$$\left(\frac{^{135}\text{Cs}}{^{137}\text{Cs}}\right)_{\text{Corrigé}} = \frac{n_{135, \text{échantillon}} - n_{135, \text{blanc}}}{n_{137, \text{échantillon}} - n_{137, \text{blanc}}} \times \left(1 + BM_{\text{moyen}} \times (M_{^{137}\text{Cs}} - M_{^{135}\text{Cs}})\right) \quad (I)$$

Avec :

- $n_{135,137 \text{ échantillon}}$  et  $n_{135,137 \text{ blanc}}$ , les signaux obtenus aux m/z 135 et 137 lors de la mesure de l'échantillon et du blanc, respectivement.
- $BM_{\text{moyen}}$ , la valeur moyenne du biais de masse calculée à partir de  $BM_1$  et  $BM_2$ , obtenus lors de la mesure de l'échantillon qualifié par le LANIE, selon l'équation (II) :

$$BM_{\text{moyen}} = \frac{BM_1 + BM_2}{2} \text{ avec } BM_i = \frac{\left(\frac{^{135}\text{Cs}}{^{137}\text{Cs}}\right)_{\text{Certifié}} - 1}{\left(\frac{^{135}\text{Cs}}{^{137}\text{Cs}}\right)_{\text{Mesuré}} - \frac{M_{^{137}\text{Cs}} - M_{^{135}\text{Cs}}}{M_{^{137}\text{Cs}} - M_{^{135}\text{Cs}}}} \quad (II)$$

- $M_{^{137}\text{Cs}}$  et  $M_{^{135}\text{Cs}}$ , les masses molaires ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de  $^{135}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$ .

Enfin, en raison de la période relativement courte de  $^{137}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 30,2 \text{ a}$ ) à l'échelle des événements nucléaires (depuis les années 1940), le nombre d'atomes de  $^{137}\text{Cs}$  mesurés par ICP-MS/MS est significativement influencé par la différence entre la date de prélèvement et la date de la mesure. Ainsi, pour pouvoir comparer les rapports expérimentaux avec les rapports  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  caractéristiques de chaque source de contamination radioactive, il a été choisi de corriger tous les rapports  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  à la même date de référence : le 1<sup>er</sup> janvier 2022. Les rapports corrigés de la décroissance radioactive de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  sont calculés à partir de l'équation (III).

$$\left(\frac{^{135}\text{Cs}}{^{137}\text{Cs}}\right)_{\text{Date de référence}} = \left(\frac{^{135}\text{Cs}}{^{137}\text{Cs}}\right)_{\text{Date de mesure}} \times e^{\left(-\frac{\ln(2)}{T_{^{137}\text{Cs}}} + \frac{\ln(2)}{T_{^{135}\text{Cs}}}\right) \times \Delta t} \quad (III)$$

Avec :

- $T_{^{135}\text{Cs}}$  et  $T_{^{137}\text{Cs}}$ , les périodes radioactives de  $^{135}\text{Cs}$  et  $^{137}\text{Cs}$  exprimées en jours.
- $\Delta t$ , le temps écoulé en jours entre la date de référence et la date de mesure.

## **Chapitre IV :**

Extraction et purification  
du césium en vue de  
mesurer le rapport  
 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans des sols  
et des sédiments  
faiblement contaminés



**Objectif de ce chapitre :**

- Présenter les optimisations analytiques réalisées pour la mise en place d'un protocole radiochimique hautement sélectif pour le césium

L'un des objectifs majeurs de ce travail de thèse est de développer une méthode d'analyse permettant la mesure, par ICP-MS/MS, du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans des échantillons de sols et de sédiments faiblement contaminés ( $\approx 30 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de  $^{137}\text{Cs}$ ). Pour répondre aux exigences analytiques de l'ICP-MS/MS, un traitement radiochimique des échantillons solides environnement est nécessaire afin d'extraire le césium de la matrice solide et de le purifier de ses interférents massiques. Ainsi, la première partie du développement de la méthode analytique est dédiée à la mise au point du protocole radiochimique. Pour l'élaborer, plusieurs paramètres ont été étudiés et optimisés dans le but d'obtenir un protocole robuste, pratique et efficace en termes de rendement de récupération et de purification du césium.

Comme tout protocole radiochimique appliqué aux échantillons solides environnementaux, la méthode développée repose, tout d'abord, sur la mise en solution de l'échantillon par une étape de digestion acide. Dans la littérature, cette étape est particulièrement critique avec des pertes en Cs observées jusqu'à 40 % pour 60 g d'échantillon<sup>24</sup>. Néanmoins, l'identification et l'optimisation des paramètres influençant significativement les performances de digestion ont abouti à une extraction totale de  $^{137}\text{Cs}$  de la matrice solide pour des prises d'essai de 100 g de sédiment. Ensuite, l'étude de complexation et de désorption de Cs avec les molécules habituellement utilisées (AMP et KNiFC) a conduit à sélectionner la molécule d'AMP pour concentrer sélectivement Cs. Cette étape permet d'éliminer la majorité des constituants de la matrice ainsi qu'une partie des interférents, tout en complexant une quantité maximale de césium. Enfin, une purification de l'échantillon plus poussée est réalisée par le biais d'une série de deux résines échangeuses d'ions (AG®MP-1M et AG®50W-X8).

L'élaboration de ce protocole radiochimique a fait l'objet d'un premier article publié en septembre 2022 dans *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* :

Magre, A., Boulet, B., Pourcelot, L., Roy-Barman, M., de Vismes Ott, A., Ardois, C., Improved radiocesium purification in low-level radioactive soil and sediment samples prior to  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio measurement by ICP-MS/MS. *J Radioanal Nucl Chem* **331**, 4067–4076 (2022).  
<https://doi.org/10.1007/s10967-022-08413-y>

Les performances analytiques obtenues avec cette nouvelle méthode d'extraction et de purification du césium sont très satisfaisantes. Les rendements de récupération en  $^{137}\text{Cs}$  étaient supérieurs à 80 % pour l'analyse de 100 g de sol (vs 60 % pour 60 g dans la littérature)<sup>24</sup>, et les puretés des fractions finales étaient similaires à celles publiées par les études analysant moins de 10 g d'échantillon. À présent, les échantillons sont d'une pureté adaptée à la mesure par ICP-MS/MS.

## Improved radiocesium purification in low level of radioactive soil and sediment samples prior to $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ ratio measurement by ICP-MS/MS

Anaëlle Magre<sup>a,b\*</sup>, Beatrice Boulet<sup>a</sup>, Laurent Pourcelot<sup>c</sup>, Matthieu Roy-Barman<sup>b</sup>,  
Anne de Vismes Ott<sup>a</sup>, Christophe Ardois<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de métrologie de la radioactivité dans l'environnement (PSE-ENV/SAME/LMRE), IRSN, 91400 Orsay, France

<sup>b</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (CNRS, CEA, UVSQ-IPSL), Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>c</sup> Laboratoire d'étude et d'expertise sur la radioactivité de l'environnement (PSE-ENV/SEREN/LEREN), IRSN, 13108 Saint-Paul-lez-Durance, France

### I. Abstract

The  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio allows to characterize the potential sources of radioactive contamination in the environment. This ratio is usually determined in highly contaminated environmental samples by combining selective radiochemistry with mass spectrometry measurement. In contrast, few data are available at the environmental level of  $^{137}\text{Cs}$  ( $< 1 \text{ kBq.kg}^{-1}$ ) due to the occurrence of interferences (Ba, Mo, Sb and Sn) in the mass range of interest and due to the very few radiocesium atoms. To obtain enough radiocesium from an environmental material with low levels of radioactivity, a large sample must be analyzed. In the present work, a new method of Cs extraction and purification has been developed allowing for the first time to analyze 100 g of ash of soil or sediment in only one week. The achieved chemical performances are excellent with a  $^{137}\text{Cs}$  recovery yield from soil and sediment samples, deduced from gamma spectrometry, above 80% and decontamination factors of  $1.4 \times 10^7$ ,  $5.7 \times 10^4$ ,  $2.3 \times 10^5$  and  $1.5 \times 10^4$  for Ba, Mo, Sb and Sn respectively.

### II. Keywords

Radiocesium    Environmental monitoring    Ammonium molybdophosphate    Ion exchange

### III. Introduction

Multiples sources of radiocesium ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$ ) contribute to the radioactive contamination of the environment<sup>57</sup>. They resulted mainly from atmospheric testing of nuclear weapons<sup>39</sup>, nuclear accidents of nuclear power plants (e.g. Windscale<sup>196</sup>, Chernobyl<sup>86,197</sup> and Fukushima<sup>72,86,198</sup> and waste reprocessing facilities (e.g. Kyshtym disaster<sup>199</sup>). Radiocesium isotopes are also involved in the chronic releases from the nuclear facilities during normal operations<sup>39,57,200</sup>. The identification and the characterization of these radioactive contamination sources were possible by the isotopic signature of the radioelements, provided that each of the radioactive sources is characterized by specific ratios of the cesium isotopes.

Thus, cesium isotopes have been widely monitored for many years by measuring the  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio by gamma spectrometry<sup>7,47</sup>. For example,  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  activity ratios of 0.5<sup>57,123,125</sup> and 1<sup>11,12,152</sup> (at the time of the accidental releases) were characteristic of the releases following the Chernobyl and Fukushima accidents respectively. However, the use of this ratio is limited to about ten years after the release due to the short half-life of  $^{134}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 2.1 \text{ y}$ )<sup>7</sup>.

Since the Fukushima nuclear power plant accident, the number of reports on  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio has grown and demonstrated its very promising use over the long term<sup>11,15–19,21–24,32</sup> (radioactive half-life of  $2.3 \cdot 10^6 \text{ y}$  and  $30.1 \text{ y}$  for  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  respectively). Nevertheless, important analytical challenges still exist for the determination of the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio in the environmental samples. While  $^{137}\text{Cs}$  analysis can be easily performed directly by gamma spectrometry,  $^{135}\text{Cs}$  measurement by nuclear counting is a real difficulty due to the nature of its emitted radiation ( $\beta^-$ ,  $E_{\text{max}} 268.9 \text{ keV}$ ) and the five-fold higher presence of  $^{137}\text{Cs}$  ( $\beta^-$ ,  $E_{\text{max}} 514$  and  $1176 \text{ keV}$ )<sup>33</sup>. Thanks to developments of mass spectrometers over the last two decades, the quantification of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  atoms has become possible with an advanced radiochemistry and high-performance (interference-free) measurement. However, at the 'environmental level' (i.e. when  $^{137}\text{Cs} < 1 \text{ kBq.kg}^{-1}$ ), many isobaric interferents<sup>28,35,38</sup> ( $^{135}\text{Ba}^+$ ,  $^{137}\text{Ba}^+$ ,  $^{95}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{119}\text{Sn}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{121}\text{Sb}^{16}\text{O}^+$ ) are present over the mass range of interest. Thus, low radiocesium content in 'environmental samples', i.e. the soils and the sediments collected away from exclusion zones and former nuclear testing areas, requires to analyse large sample<sup>37,126</sup>. Thus, L. Zhu et al<sup>24</sup> have analysed up to 60 g of ash of environmental samples whereas other works have determined the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio in heavily contaminated samples (from a few  $\text{kBq.kg}^{-1}$  to  $\text{MBq.kg}^{-1}$  of  $^{137}\text{Cs}$ ) involving small sample sizes ( $< 10 \text{ g}$ )<sup>16–19,22,23,32</sup>. The analytical methods usually involve the sample acid

digestion followed by a preconcentration of the Cs ions using selective molecules such as ammonium molybdophosphate (AMP)<sup>18,19,21–24,28,32,126</sup> or potassium nickel hexacyanoferrate (KNiFC)<sup>20,27,160</sup>. Once Cs is extracted from the sample matrix, it is separated from its interferents by a sequence of ion exchange resins prior to mass spectrometry (MS) measurement<sup>18–24,28,119,130,136</sup>. The two main MS techniques used in the literature to determine the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio in the environmental samples are thermal ionization mass spectrometry (TIMS)<sup>11,17–19</sup> and the triple-quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS/MS)<sup>15,20–24</sup>. This is due to their very low abundance sensitivity since a value lower than  $10^{-9}$  is necessary to limit the effect of  $^{133}\text{Cs}$  peak tailing on the  $^{135}\text{Cs}$  measurement<sup>33,34</sup>. However, TIMS measurements are more difficult than ICP-MS/MS measurements because of the lower sensitivity of TIMS and the difficulty of the sample preparation<sup>20,24,35,201</sup>. Other ICP-MS techniques have been considered such as Multi-Collector (MC) or Sector Field (SF) in order to obtain a maximum sensitivity. Unfortunately, their abundance sensitivity was too high to measure very low levels of radiocesium.

Thus, the purpose of this work was to develop a highly selective radiochemical protocol for cesium adapted for ICP-MS/MS measurement and allowing to reach the low levels of artificial radioactivity in the French environment (at least  $30 \text{ Bq.kg}^{-1}$  of  $^{137}\text{Cs}$ ). The determination of Cs isotopes in the environmental samples allows to evaluate the contributions of the different radioactive contamination sources. This protocol was elaborated based on the different methods described in the literature, adapting each step to very large amount of sample required (100 g of soil or sediment ash, matrices known to strongly absorb  $^{137}\text{Cs}$  by clay minerals). The aim of the present work is to obtain a robust, practical and efficient protocol in terms of cesium dissolution, extraction (assessed by measuring  $^{137}\text{Cs}$  by gamma spectrometry or  $^{133}\text{Cs}$  by ICP-Q-MS) and purification by the removal of any interferents (monitored by measuring the final fraction by ICP-Q-MS).

## **IV. Experimental section**

### **1. Reagents and samples.**

All used reagents were prepared from analytical reagent-grade and ultra-pure milli-Q water (with resistivity  $18.2 \text{ M}\Omega.\text{cm}^{-1}$  produced from Merck Millipore Inc. system). After tests to limit the contamination by Ba, all glassware was avoided. Consequently, all solutions were prepared with a minimum of steps and stored in FEP vials (alternatively, PFA vials could also be suitable). AMP-PAN

and KNiFC-PAN extraction resins (100 – 600  $\mu\text{m}$ ), involving ammonium molybdophosphate (AMP) and potassium nickel ferrocyanate (KNiFC) molecules grafted to an inert polymeric support, polyacrylonitrile (PAN), were provided by TRISKEM International. Then, the AMP molecule ( $\text{H}_{12}\text{Mo}_{12}\text{N}_3\text{O}_{40}\text{P}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x \approx 3$ )), supplied by Alfa Aesar, was also tested as a yellow powder. The type of membrane filter used (PVDF, 0.45  $\mu\text{m}$ ) to retain the AMP-Cs complex was selected for its low rate of extractable barium compared to other materials (e.g. Glass Fiber, Regenerated Cellulose, PTFE). The two extraction resins used for the removal of interferents, AG®MP-1M anionic resin (100 – 200 mesh,  $\text{Cl}^-$  form) and AG®50W-X8 cationic resin (100 – 200 mesh,  $\text{H}^+$  form), were purchased from Biorad Technologies Inc. All steps are connected to each other by peristaltic pumps for which the flow rate was set at 1.4  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . The final solution to elute cesium was prepared from ultrapure 67 - 69% nitric acid (VWR International). Two types of samples were used for the implementation of the radiochemical treatment. First, two  $^{137}\text{Cs}$  low-contaminated soil samples, which the initial activity has been characterized by gamma spectrometry ( $^{137}\text{Cs} < 6 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  ash), were analyzed to evaluate the cesium recovery yield and the effect of matrix caused by high levels of interferents. In a second step, soil and lake sediment samples, collected in France in areas impacted by the Chernobyl fallouts (Mercantour Massif, SE of France) with a  $^{137}\text{Cs}$  activity of about 600  $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  were used to get quick results by gamma counting. The recovery yield of cesium was monitored using  $^{137}\text{Cs}$  and also  $^{133}\text{Cs}$ , naturally occurring in soil and sediment samples.

## 2. Sample preparation: matrix removal and acid digestion.

After field collection, the soil and sediment samples were dried, sieved (< 2 mm, to remove coarse material) and finally crushed. A first  $^{137}\text{Cs}$  measurement of the dry sample was carried out by gamma spectrometry (in a 60 mL geometry) for a further determination of the total chemical yield of the protocol. The sample was then calcined in quartz vessels at temperature ranging from 450 to 750  $^{\circ}\text{C}$  to destroy the organic matter. 100 g of ash sample was transferred to a 1 L glass beaker. The complete release of cesium from the matrix was achieved by successive acid (300 to 600 mL of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HCl}$ ) leaching of the solid sample for 2 – 8 hours on a hot plate at 180 $^{\circ}\text{C}$  in presence of hydrogen peroxide. After each leaching, the solid residue was separated from the supernatant by centrifugation. The supernatants were combined, evaporated to *near* dryness and redissolved in 450 mL of 1M  $\text{HNO}_3$ , a medium compatible with cesium preconcentration by the AMP molecule (see the next step).

### 3. Cesium extraction using ammonium molybdophosphate (AMP) or potassium nickel ferrocyanate (KNiFC) molecules.

40 to 160 mg of AMP powder were added to the previous solution to selectively extract cesium from the sample matrix. The solution was stirred for 0.5 to 2 h at room temperature. After centrifugation, the supernatant was removed while the yellow precipitate containing the cesium was filtered on a polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane disc (0.45  $\mu\text{m}$  pore size, Merck Millipore) (Figure IV.VIII.1). Then, the AMP-Cs complex was dissolved by adding 24 mL of 2M  $\text{NH}_4\text{OH}$  to the filter. The complexation of Cs ions by the AMP-PAN and KNiFC-PAN resins was also investigated. A volume of 1 mL of resin, conditioned with 10 mL of 3.5M  $\text{HNO}_3$  was added to a 7 mm diameter disposable column (2 mL, in polypropylene, TRISKEM International) and the sample was loaded. For AMP-PAN, the column was then washed with 10 mL of 0.2M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  followed by 5 mL of milli-Q  $\text{H}_2\text{O}$  and Cs was eluted with 20 mL of 1.5M ammonia solution. Concerning KNiFC-PAN, the resin was converted with 2 mL of milli-Q  $\text{H}_2\text{O}$  and the elution of cesium was performed with a concentrated solution of ammonium salt (10 mL of 5M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

### 4. Removal of polyatomic interferents with an anionic resin.

The AG®MP-1M anion exchange resin was used to remove elements like Mo, Sb and Sn naturally present in soil and sediment samples as well as Mo brought by the decomposition of the AMP-Cs complex ( $\approx 94$  mg provided by the AMP powder vs.  $\approx 0.5 - 1.0$  mg by the sample) involved in the formation of isobaric polyatomic ions. A volume of 2–3 mL of resin was pre-wetted with milli-Q water before being introduced into a disposable chromatographic column ( $\varnothing$  7 mm, TRISKEM International). The AG®MP-1M column was conditioned with 10 mL of milli-Q water followed by 10 mL of 1.5M  $\text{NH}_4\text{OH}$ . The sample was loaded on the column in 24 mL of 2M  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution. Finally, the AG®MP-1M column was rinsed with 2 x 3 mL of 1.5M  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Cesium ions were not adsorbed on the resin and were collected in the loading and rinsing fractions, whereas Mo, Sb and Sn remained on the resin.

### 5. Removal of the isobaric interferent by cationic resin.

Cesium was separated from Ba (isobaric interferent) using a column containing 6 – 10 mL of AG®50W-X8 cationic resin ( $\varnothing$  8 mm, BioRad Technologies) pre-wetted and washed with milli-Q water and 50 mL of 5M  $\text{HNO}_3$  respectively. The AG®50W-X8 column was pre-conditioned with 20 mL of milli-Q water followed by 20 mL of 1.5M  $\text{NH}_4\text{OH}$  and the sample was loaded. The resin

was rinsed with 50 mL of 1.5M  $\text{NH}_4\text{OH}$  and converted with 20 mL of milli-Q water. Cesium was eluted from the AG®50W-X8 column with a 1 – 2M nitric acid solution. This elution fraction was collected in a 50 mL gamma geometry to be measured by gamma spectrometry in order to determine the recovery yield of the radiochemical treatment. Finally, this fraction containing cesium was evaporated to dryness and the residue was dissolved in 5 mL of 0.5M  $\text{HNO}_3$  and then measured by ICP-Q-MS to determine the radiochemical yield ( $^{133}\text{Cs}$ ) as well as the content of interferent after sample purification.

## 6. Instrumentation.

### A. Calculation of the total recovery yield by gamma spectrometry.

In this study, gamma-ray spectrometry is used to calculate the chemical yields, by measuring the dry solid sample and then the purified liquid fraction. In detail, the initial dry sample was analyzed by gamma spectrometry in a 60 mL Petri box used for solid samples ( $\varnothing_{\text{int}}= 71$  mm;  $h_{\text{int}}= 15$  mm) and the final purified fraction was analyzed in a SG50 vial used for liquid samples ( $\varnothing_{\text{int}}= 37$  mm;  $h_{\text{int}}= 47$  mm). The detector employed was a High-Purity Germanium (HPGe) distributed by Ortec with a relative detection efficiency of 53%, crystal volume of  $181.58\text{ cm}^3$  and a resolution of 1,67 keV on the peak corresponding to  $^{60}\text{Co}$  at 1332 keV. The HPGe was previously calibrated in energy, resolution and detection efficiency on the 40-1700 keV energy range using a mixture of two certified gamma sources provided by AREVA/LEA, France and by NPL, UK. The quantification of  $^{137}\text{Cs}$  was performed using its emitted gamma-rays at 661.6 keV with long counting times (up to 24h) to improve the measurement statistics. The spectrum analysis was done with the GENIE 2000 software operated by Mirion Tech. Inc.. Then, corrections were applied to take into account the self-attenuation effect according to the density and the matrix of the analyzed sample and the used geometry, and the true coincidence summing effect according to the decay scheme of the radionuclide and the detection configuration (i.e., used geometry and detector). The comparison of the  $^{137}\text{Cs}$  activity in the initial solid and the final solution provides a direct estimate of the  $^{137}\text{Cs}$  dissolution yield.

### B. Determination of the intermediate chemical yields and the composition of final fraction by ICP-Q-MS.

In addition to gamma spectrometry measurements and in order to identify and quantify cesium losses, the quantification of stable cesium ( $^{133}\text{Cs}$ ) at each step of the protocol was performed by ICP-MS in single quadrupole mode (ICP-Q-MS) ensuring the compatibility of the measured

solutions (medium, salt load) This method allowed both a rapid assessment of the  $^{133}\text{Cs}$  recovery and an estimation of the interferent content in the purified fraction at the final step of the protocol. To evaluate the performances of the radiochemical protocol, decontamination factors were calculated for each interferent by dividing the amount initially present by the quantity remaining in the purified fraction. The instrument used was the Agilent 8900#100 triple-quadrupole ICP-MS coupled with the SPS4 auto-sampler and controlled by the MassHunter 4.6 software. The sensitivity and oxide rate settings were performed using a multi-element solution concentrated to  $2.5 \text{ ng.g}^{-1}$  in Cs, Ce and Ba (solution prepared from a certified standard solution provided by Carlo Erba). Each measurement was corrected for acid blank and matrix effect by using an internal standard: indium (concentrated to  $3 \text{ ng.g}^{-1}$ ). Stable cesium and interferent (Mo, Sb, Sn and Ba) contents were calculated by the external calibration method. The standards are prepared from certified mono-elemental solutions (supplied by Carlo Erba). All measured solutions (blanks, standards and samples) were prepared in  $0.5\text{M HNO}_3$  and introduced into the ICP-MS with a peristaltic pump at rate of  $0.35 \text{ mL.min}^{-1}$ .

## **V. Results and discussion**

The radiochemical protocol was inspired by the published works while taking care of practicality and time of analysis. Thus, our strategy was to adapt each step of the protocol to the very large sample size (100 g of ash) to analyze samples with low levels of radiocesium. For this purpose, the impact of several parameters such as the temperature of calcination or the conditions of acid digestion (usually performed on samples not exceeding 10 g) was studied. Different methods of Cs ions concentration were further compared and adjusted. Finally, the most suitable purification parameters were also investigated (resin volume, volume and medium of elution). Throughout the optimization phase, the chemical performances were monitored to keep the parameters giving the highest cesium yields while eliminating as much as possible the sources of isobaric interferences for ICP-MS/MS measurements (Ba, Mo, Sb, Sn).

### **1. Impact of the temperature of calcination of the sample on cesium loss.**

During the analysis of soils or sediments, a calcination step is commonly performed at  $450^\circ\text{C}$ <sup>15,18–20,22–24,37,145</sup> in order to destroy the organic matter and thus facilitate the dissolution of the sample. To define the optimal conditions of calcination, four temperatures were tested on a 10 g dry sediment sample ( $1200 \text{ Bq.kg}^{-1}$  of  $^{137}\text{Cs}$ , from Mercantour Massif) in a quartz beaker from 450 to  $750^\circ\text{C}$  by step of  $100^\circ\text{C}$ . For each step, the comparison of  $^{137}\text{Cs}$  activities in the dry and in

the ash samples did not show any significant  $^{137}\text{Cs}$  loss from the sediment (Table IV.VIII.1), even beyond cesium ebullition temperature (about  $675^{\circ}\text{C}$ ). The loss of mass slightly increased with temperature (from 4.2% at  $450^{\circ}\text{C}$  up to 5.9% at  $750^{\circ}\text{C}$ , for the studied sample). Consequently, the calcination temperature was set at  $550^{\circ}\text{C}$  for 17h to ensure that the cesium would not volatilize whatever the type of sample treated while optimizing the loss of mass (average of 5.1% at  $550^{\circ}\text{C}$ ). In addition, in order to avoid ignition of the sample, the ramp chosen to reach the target temperature was  $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  by steps of 2h.

## 2. Acid leaching of the solid matrix.

One of the major issues in the analysis of very large samples is to ensure complete digestion of the cesium. Acid leaching is the most appropriate method for large soil and sediment samples but it also proved to be the most limiting step for cesium recovery (up to 40% loss for 60 g of soil<sup>24</sup>). A quantitative radiocesium dissolution is important not only for optimizing the quantity of atoms available for the analysis. For samples containing radiocesium of different origins (e.g. in France, mainly the atmospheric testing of nuclear weapons and the Chernobyl nuclear power plant accident), possibly carried by different phases (e.g. in a sediment composed of material eroded from different areas of the watershed), a quantitative dissolution warrants that there is not a preferential recovery of radiocesium from one source relative to the other source<sup>28</sup>, which would ultimately bias the measured  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio.

To improve the leaching yield of radiocesium, the influence of several parameters was studied by monitoring  $^{137}\text{Cs}$  with gamma spectrometry. Two methods involving three successive digestion cycles of the residual solid during 2h at  $180^{\circ}\text{C}$  in the presence of hydrogen peroxide, *with respectively  $\text{HNO}_3$  conc., aqua regia mixture and  $\text{HCl}$  conc. in a 8:1 ratio (mL acid/g sample)*<sup>24</sup>, were compared starting with 10 g of sediment. The first method involving the dry evaporation of the mixture between each digestion cycle and the collection of the supernatant after only the last step gave 75% of  $^{137}\text{Cs}$  recovery. The second method, the leaching solution was separated from the residual solid by centrifugation before the next leaching step and these solutions were latter mixed together. As this second method allowed a quantitative extraction of radiocesium, we carried out further testing. The study of the efficiency of three independent acid media commonly used for acid leaching of solid samples ( *$\text{HNO}_3$  conc.,  $\text{HCl}$  conc., aqua regia –  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  mixture*) showed that the  $^{137}\text{Cs}$  extraction was higher than 90% whatever the digestion media used. Nevertheless, the yield increased through the three cycles of aqua regia leaching of the residual solid. Total

radiocesium extraction was successful under these conditions for 10 g of sample. The fractionation of a large sample into small aliquots could increase the yield of Cs extraction<sup>24</sup>, but this method was impractical, time-consuming and required a large amount of reagent and lab equipment. Therefore, a practical method involving 100 g of sediment ash was investigated. The 10 g digestion method was adapted to 100 g of sample using common labware. Adding an additional digestion cycle and using a 3:1 mL acid/g sample ratio, we obtained a  $^{137}\text{Cs}$  extraction yield of 75%. To avoid the risk of off-gassing (accentuated for environmental samples such as algae) during the first digestion, aqua regia was replaced by concentrated nitric acid during the first digestion cycle, resulting in a recovery yield of 85%. At this stage, 15% of the  $^{137}\text{Cs}$  initially present in the sample was still bound to the residual solid. Several parameters were explored such as the ratio of mL acid/g sample, the exchange surface between sample and acid by using beakers of different sizes (1 and 2 L), the sample stirring (manual or magnetic stirrer) or the type of heating system (hot plate or sand bath), but they had no significant effects on the cesium dissolution yield. The last investigated factor was the digestion time of each cycle. A total Cs recovery (> 98%) was obtained for 100 g of sediment when the time of each digestion cycle was increased from 2h to 8h. The conditions retained for an efficient acid leaching were the achievement of four digestion cycles of 8h (i.e., two working days) on a hot plate at 180°C in the presence of hydrogen peroxide with the first cycle performed with a concentrated nitric acid solution and the following ones with aqua regia.

### 3. Selective Cs preconcentration.

The mineralization solution obtained at the previous step was complex and still contained many elements of the environmental matrix in high concentration (e.g. Ca, Fe, Mg, Na, K, Ba, Sb, Sn, Rb, Al, Si)<sup>19,37</sup>. These cations had to be removed before the purification step in order to avoid saturation of chromatographic resins. To extract Cs from the matrix, two molecules known for their high selectivity for cesium were tested as chromatography resins: ammonium molybdophosphate (AMP) and potassium nickel ferrocyanate (KNiFC). These two molecules, grafted to an inert polymeric support, have shown excellent complexing properties since the totality of Cs was adsorbed on the resins. However, we observed a real difficulty to extract the cesium complexed on the KNiFC molecule (only 18% recovered), despite the supplier's advice giving a concentrated solution of ammonium salt for the elution (5M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). A possible explanation is that the complexation of Cs with the KNiFC molecule cause a structural modification of KNiFC making its regeneration difficult<sup>49</sup>. As a result, the use of KNiFC was especially interesting since it allows to

directly measure the KNiFC-Cs complex by gamma spectrometry<sup>27,158,161</sup>. On the other hand, the cesium recovery from AMP resin was higher than 98% when a 1.5M ammonia solution was used. The AMP molecule is commercialized in two forms: resin and powder. The chemical performances (recovery yield and interferent contributions) of the AMP-PAN resin and the AMP powder obtained on 100 g of soil were identical. Thus, Cs extraction yields were similar (above 90%), more than 90% of the interferents (Ba, Sb, Sn) remained in the solution and the addition of Mo, due to the decomposition of AMP during elution in ammonium medium, was about 20 mg in both cases. In practice, we favoured the AMP powder for the analysis of large samples because it was fast and easy to perform. With the resin, a long sample loading time (several hours) was required, and the column could even be clogged by the sample. For the separation using the AMP powder, the filtration of the very fine AMP-Cs precipitate needed to be improved. This filtration, commonly performed on a regenerated cellulose syringe filter<sup>23</sup>, was fastidious and time consuming (15 min/sample) with a 100 g sample size because of the high load of the matrix. To solve this problem, several filtration systems were tested. The criteria to select the filtration system were a filter porosity of less than or equal to 45  $\mu\text{m}$  to keep the yellow AMP-Cs precipitate, a filter material resistant to acids but also to bases while releasing as little barium as possible such as PVDF and a filter diameter larger than 25 mm to avoid filter clogging. We finally chose a homemade system (Figure IV.VIII-1) by combining an empty cartridge cut out ( $\varnothing$  21 mm, TRISKEM International) and a membrane filter (PVDF, 0.45  $\mu\text{m}$ , Merck Millipore) with a peristaltic pump allowing the filtration of six samples (Figure IV.VIII-2) in only 20 minutes. In parallel, the compatibility of the media between each step of the protocol was also required in order to limit the changes of media. Usually performed in 1 – 3.5M nitric acid solution, complexation on synthetic samples with chloride ions at different concentrations (1 – 3.5M) showed excellent complexation yields (Figure IV.V-1). The  $\text{Cl}^-$  ions introduced during the acid leaching did not inhibit the AMP complexation. However, a decrease in complexation yields was observed regardless of the acid, for acid concentration higher than 3M. This was explained by the competition between  $\text{Cs}^+$  and  $\text{H}^{+9,131}$ , provided by the acids, on the sorption sites of the AMP molecule. Moreover, for a  $[\text{HNO}_3] < 1\text{M}$ , the AMP molecule acted as a generic and non-specific cation exchanger for monovalent cations resulting in favorable  $\text{Ba}^{2+}$  complexation<sup>9</sup>. Therefore, we chose to dissolve the acid leach residue with 1M  $\text{HNO}_3$  in order to take into account the possible  $\text{H}^+$  ions present in the residue and thus to limit the sorption competition but also to keep the selectivity of AMP for monovalent cations. Under these conditions, the Cs preconcentration efficiency for 100 g of soil was close to 90% with 40 mg of AMP<sup>22,37,145</sup>.

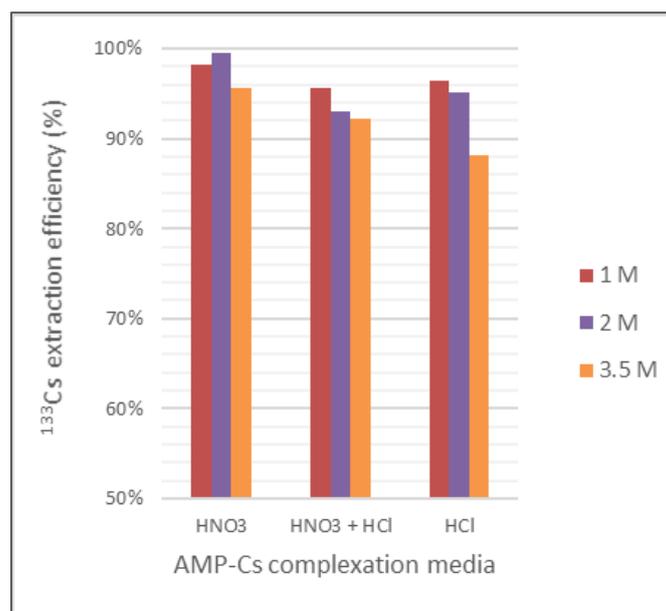


Figure IV.V-1: Influence of the complexing media (nitric acid, aqua regia, hydrochloric acid) on the extraction efficiency of  $^{133}\text{Cs}$  from synthetic samples with the ammonium molybdophosphate (AMP) molecule in powder form ( $n=2$ ).

To concentrate the remaining 10% in the solution, two independent methods were very effective. The first one was time consuming: it consisted in multiplying the preconcentration cycles with 40 mg of AMP powder. The second method involved an increase of the amount of AMP powder initially introduced. The results of the tests carried out with masses of powdered AMP ranging from 40 to 160 mg showed that complexation was almost complete from 120 mg and up (Table IV.V-1). The mass of AMP powder selected for the protocol was then 120 mg in order to obtain the best extraction yield while limiting the Mo contribution. Finally, the AMP-Cs complexation reaction was kinetically very fast with a contact time between the sample and AMP fixed at 1h for this type of analysis. Under our optimised conditions (120 mg of AMP powder in HNO<sub>3</sub> 1M), a maximum sorption plateau was reached (with yield of about 95%) after only 30 minutes of stirring (Figure IV.V-2).

Table IV.V-1: Determination of the optimum mass of AMP powder required for Cs extraction from 100 g of soil ash sample.

Sample type	Cs extraction media	AMP powder mass (mg)	$^{133}\text{Cs}$ -AMP complexation efficiency (%)
<b>100 g soil ash</b> $[^{133}\text{Cs}]_{\text{soil}} = 2.37 \pm 0.17$ $\mu\text{g.g}^{-1}$	1M HNO <sub>3</sub> (400 mL)	40	90 ± 2 ( $n=3$ )
		80	93 ± 2 ( $n=4$ )
		120	95 ± 2 ( $n=7$ )
		160	95 ± 1 ( $n=4$ )

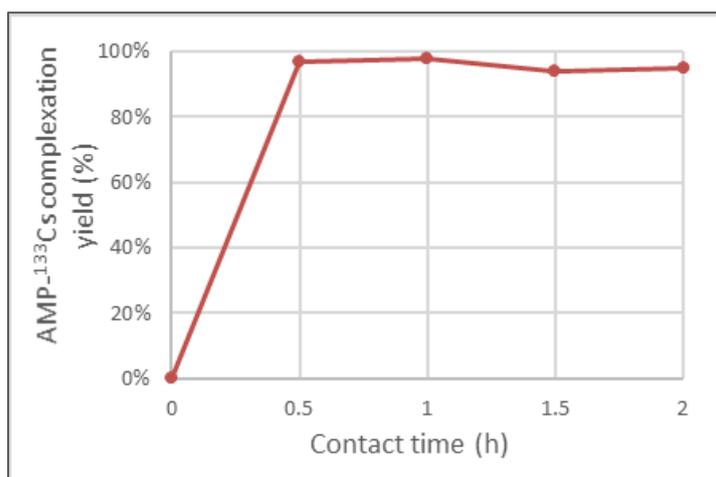


Figure IV.V-2: Exchange kinetics between  $\text{Cs}^+$  and  $\text{NH}_4^+$  ions on the active sorption sites of AMP ( $^{133}\text{Cs}$  concentration from 100 g of soil in solution with 120 mg of AMP powder in 1 M nitric acid).

As previously mentioned, the separation of cesium from the AMP-Cs complex led to the decomposition of the complexing molecule and a significant Mo release. This Mo had to be quantitatively removed because it would induce interferences at m/z 135 and 137 by recombination with argon during the measurement by ICP-MS. For up to 40 mg of AMP powder, complete Cs/Mo separation was usually performed with 2 mL of AGMP-1M<sup>19,20,22,130,165</sup> anion exchange resin. Under these conditions, similar results were obtained up to 120 mg of AMP powder. For higher AMP amounts (e.g. 160 mg), only a partial retention of Mo (84 to 95%) on AGMP-1M was observed indicating saturation of the resin. By increasing the volume of the resin from 2 mL to 3 mL, we successfully obtained a quantitative recovery of Cs with a maximum retention of Mo. Subsequently, the volume of anion exchange resin was set at 3 mL to provide robust purification for the analysis of very large sample sizes.

#### 4. $\text{Cs}^+/\text{Ba}^{2+}$ purification with AG50W-X8 cationic resin.

Throughout the development of the protocol, a particular attention was paid to the use of materials and solutions that released as little barium as possible. Despite this vigilance and the high selectivity of the AMP molecule for cesium, up to 10% of the naturally occurring barium in the samples was entrained during the preconcentration step. Ba, present as  $\text{Ba}^{2+}$ , was not retained on the AGMP-1M anionic resin like  $\text{Cs}^+$ . As  $^{135}\text{Ba}$  and  $^{137}\text{Ba}$  are direct isobaric interferences of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  during the measurement by ICP-MS, further Ba/Cs separation was required for the analysis of trace levels of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  occurring in the environment. The AG50W-X8 cation exchange resin could provide a good separation by fixing  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Ba}^{2+}$  on the resin and then eluting only  $\text{Cs}^+$  under specific acid elution conditions. Elution profiles of  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Ba}^{2+}$  were performed with  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HCl}$

solutions at different concentrations for 10 mL of resin<sup>24</sup> in direct coupling with ICP-MS. A better Cs/Ba separation was observed with hydrochloric acid rather than with nitric acid (Figure IV.V-3). This difference could be explained by the formation of a cationic ion pair between nitrate ions and alkaline earths such as barium<sup>9</sup>. With nitric acid, the  $[\text{BaNO}_3]^+$  was formed, thus favoring the elution of Ba. Regarding the elution yields, they were very good regardless of the elution medium tested. An increased tendency was nevertheless noted with nitric acid. Finally, the elution medium selected was 1.5M nitric acid to ensure a compatibility between the elution and the measurement media.

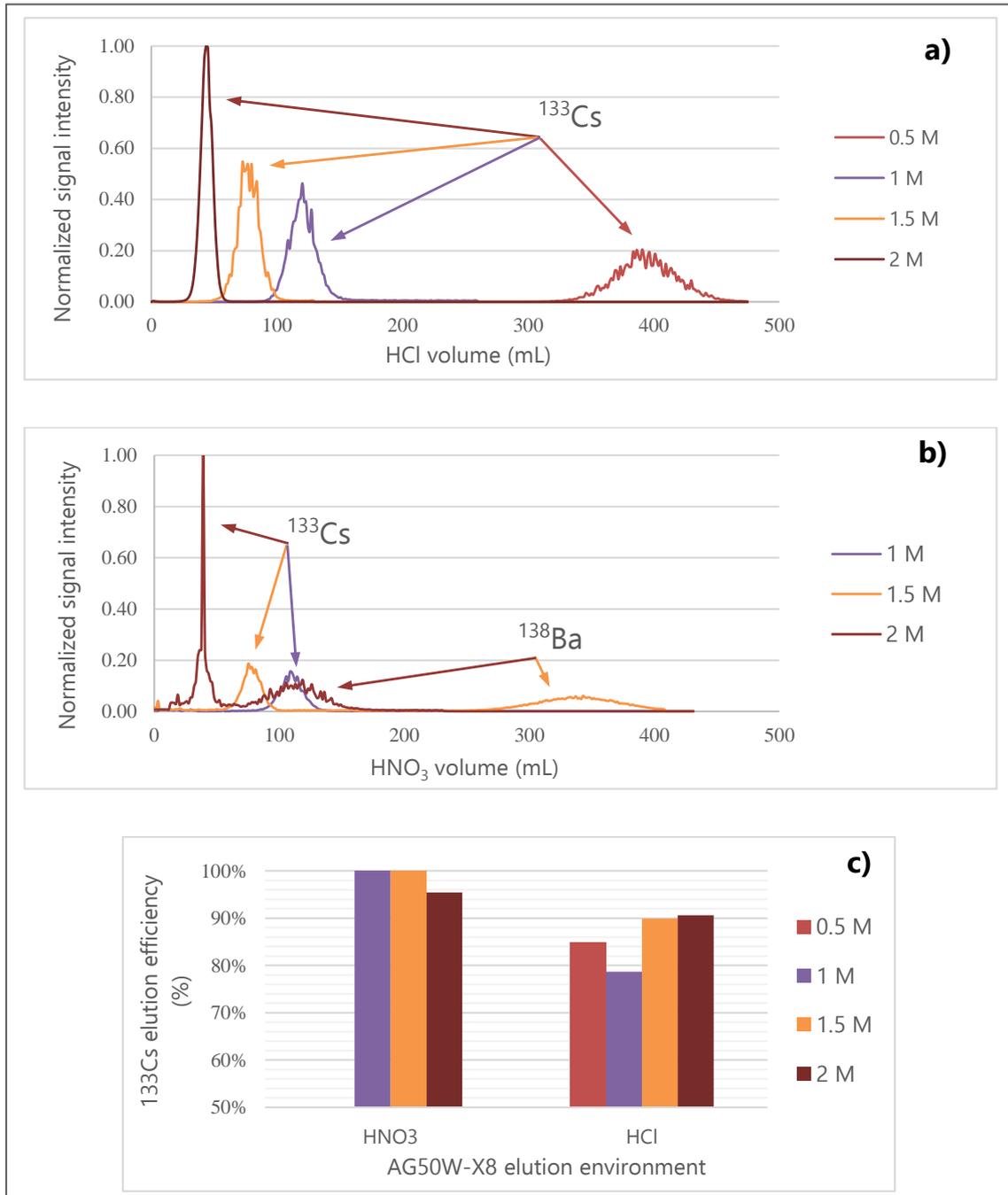


Figure IV.V-3: Elution profiles of Cs and Ba on 10 mL AG50W-X8 cation exchange resin a) with HCl (0.5 to 2M) and b) with  $\text{HNO}_3$  (1 to 2M), c) Comparison of elution yields for the media tested (HCl and  $\text{HNO}_3$ , 0.5 to 2M)

By optimizing the amount of AG50W-X8 resin (Figure IV.V-4), a volume of 8 mL was a good compromise between efficient  $\text{Cs}^+/\text{Ba}^{2+}$  separation and a practical elution volume. Indeed, the first 20 mL of 1.5M nitric acid passed over the resin were used to rinse it and were discarded, while the next 50 mL, containing cesium, were collected in a 50 mL gamma geometry for liquid samples in order to determine the total chemical yield.

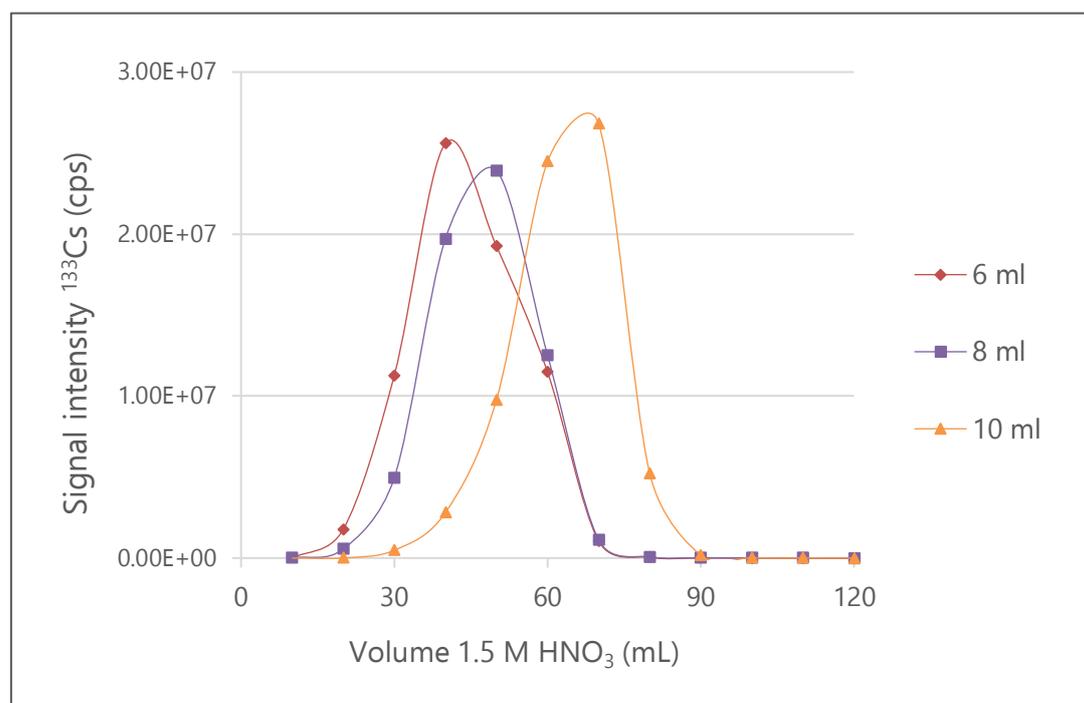


Figure IV.V-4: Cesium elution profiles with 1.5 M nitric acid for 6, 8 and 10 mL volumes of AG50W-8 resins during the analysis of 100 g of soil

## 5. Chemical performance for an environmental solid sample of 100 g.

The efficiency of the complete cesium concentration and purification procedure was evaluated according to two criteria: the total Cs extraction yields and the decontamination factors of the interferents of ICP-MS/MS measurement (Figure IV.V-5). The  $^{133}\text{Cs}$  recovery yields of the radiochemical treatment ranged between 80 and 98% ( $n = 7$ ) with an average of 89%. The comparison of the  $^{137}\text{Cs}$  activities on the dry sample and the liquid purified sample obtained by gamma spectrometry also confirmed that extraction yields higher than 80% were achieved. Compared to a previous study analyzing 60 g samples<sup>24</sup>, the present protocol proved to be very efficient since better recovery yields were found for 100 g samples (> 60% vs. > 80% in our work). Additional gamma measurements on the fractions not used to recover Cs allowed to quantify a cesium loss up to 12% during the Cs atoms preconcentration step with AMP powder. This loss could be explained by the too high acidity of the AMP-Cs complexation medium leading to a sorption

competition between  $\text{Cs}^+$  and  $\text{H}^+$ . Indeed, pH values down to 0.39 were measured despite the optimizations made for this complexation medium, whereas a pH value ranging between 1 and 2 was recommended<sup>15,136,160</sup>. A solution could be to dilute the mixture with milli-Q water, but this would induce a large volume to centrifuge. The comparison of the ICP-Q-MS measurements between the digestion solution and the purified fractions allowed the calculation of decontamination factors (quantity of element in the sample / quantity of element remaining in the purified Cs fraction) for Ba, Mo, Sb and Sn up to  $1.4 \times 10^7$ ,  $5.7 \times 10^4$ ,  $2.3 \times 10^5$  and  $1.5 \times 10^4$  respectively.

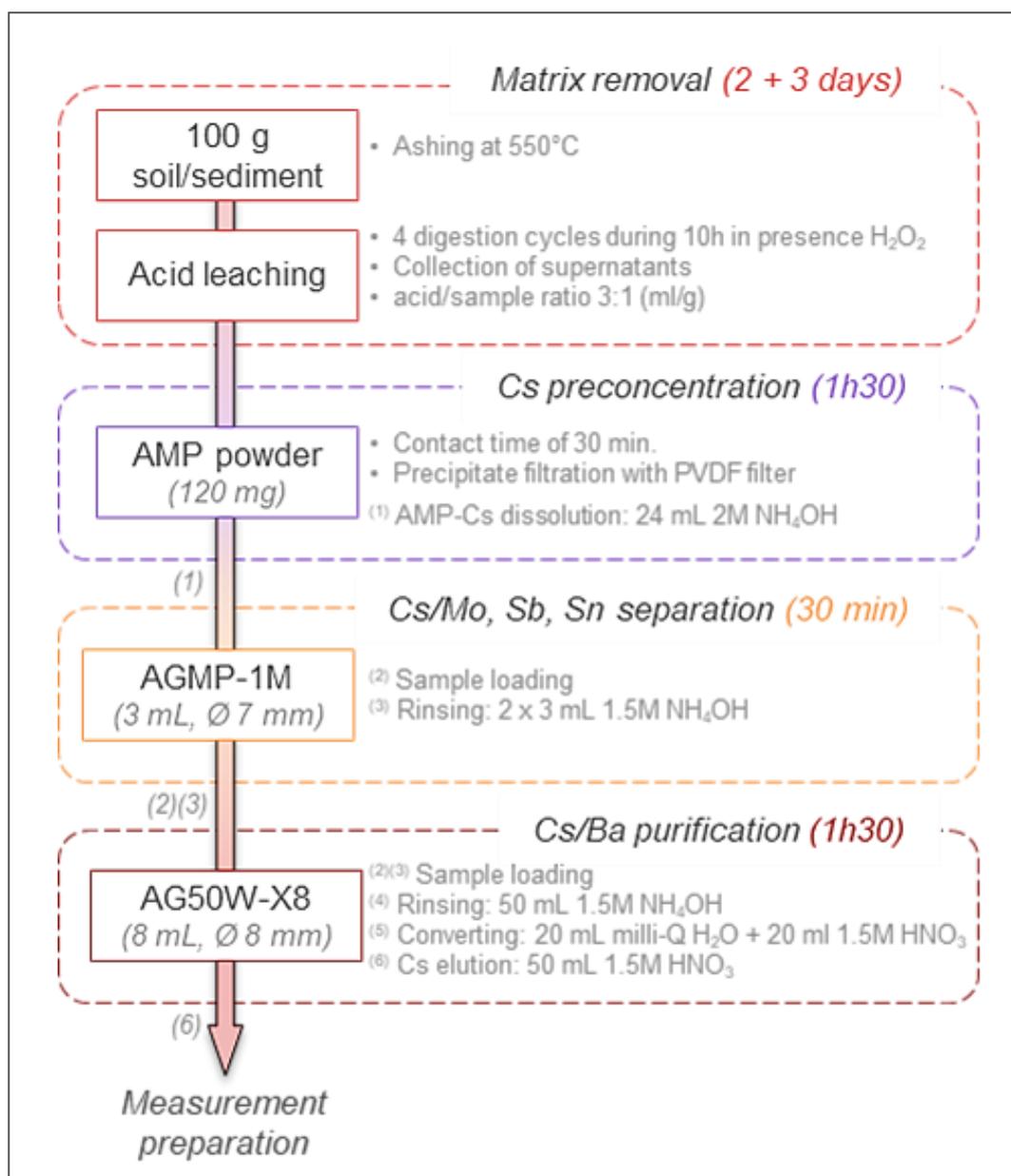


Figure IV.V-5: Synoptic diagram of the radiochemical treatment of 100 g of soil or sediment samples at low level of radioactivity

Thus, the contents of interferents in the final fraction did not exceed 2.4 ng for Ba, 3.6 ng for Mo, 0.2 ng for Sb and 30.87 ng for Sn. Hence, the radiochemical protocol developed on 100 g of sample was very selective for cesium and the very low concentration of Ba, Mo and Sb in the final fraction was comparable to the data described in the literature for much lower analyzed sample masses (0.05 to 60 g) (Table IV.V-2). Concerning Sn, a pollution related to peristaltic pump tubing was identified. To limit this phenomenon, tubing was washed with H<sub>2</sub>O milli-Q to reduce the Sn contamination by a factor of 5. To further separate Cs from its isobaric interferents, it was possible to add an additional resin such as Sr resin<sup>18,37,145</sup> or to measure the sample by ICP-MS/MS. This mass spectrometry technique allowed the introduction of a reaction gas, usually nitrous oxide<sup>15,20-24</sup>, to oxidize the barium while the cesium was measured in on-mass mode.

Table IV.V-2: Comparison of the chemical performances (in terms of Cs recovery yield and final fraction purity) of several highly selective cesium protocols given in the literature with the present work.

Reference	Matrices	Sample mass (g)	Cs recovery (%)	Final fraction composition (ng.mL <sup>-1</sup> )			
				Ba	Mo	Sb	Sn
<b>Present study</b>	Soil, sediment	100	80 – 98	< 0.5	< 0.8	< 0.1	< 6.2
<b>Zok et al.</b> <sup>23</sup> (2021)	Moss, catfish, trinitite, human lung tissue	0.05 – 11	8 – 99	1.2 – 21.8	2.1 – 42.8	1.4 – 2.0	0.8 – 3.5
<b>Zhu et al.</b> <sup>24</sup> (2020)	Soil	1 – 10 60	87 – 98 60 – 70	< 0.1	< 1	< 0.2	< 0.2
<b>Zheng et al.</b> <sup>20</sup> (2014)	Soil, litter, lichen	2 – 10	/	< 5	< 5	< 1	< 1
<b>Takahashi et al.</b> <sup>145</sup> (2021)	Soil	20	/	0.8 – 2.9	0.04 – 0.08	/	/

## VI. Conclusions

We have developed a highly selective radiochemical method for the extraction and purification of radiocesium on large soil and sediment samples that takes only one week to process six samples. The development strategy focused on evaluating and optimizing the efficiency of each step of the radiochemical protocol. Thus, the acid leaching step of the ash sample, initially the most limiting stage, was adapted to a sample mass of 100 g and allowed to increase the recovery of

cesium from 75% to 98%. Concerning Cs preconcentration, AMP powder was selected after optimization of AMP filtration. The specific extraction of cesium allows the removal of more than 90% of the interferents. Finally, Cs was purified as much as possible from elements forming mono or poly atomic-isobaric interferents through a sequence of ion exchange resins involving the AGMP-1M anionic resin followed by the AG50W-X8 cationic resin. High  $^{137}\text{Cs}$  recovery yields above 80% and high decontamination factors of interferents were achieved and were comparable to those obtained for very active gram-size samples. At this stage, the purified solutions are clean enough to be measured by ICP-M/MS to remove the last traces of interferent (mainly Ba and Sn). This new method will allow the determination of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio in certified  $^{137}\text{Cs}$  samples (e.g. IAEA-330, 375 and 385) or in environmental samples from the Chernobyl and Fukushima exclusion zones. More importantly, the protocol will allow above all the analysis of samples collected far from the direct release areas in order to establish the main sources of radiocesium in the environment.

## **VII. Acknowledgments**

We would like to thank Triskem's collaborators for the different technical exchanges, their advice and for the supply of resins. Thanks also to the ThermoFisher commercial for their availability and their recommendation on materials containing the least amount of extractable possible.

## VIII. Supporting information

Table IV.VIII-1: Study of the  $^{137}\text{Cs}$  loss according to the calcination temperature of the sample (between 450°C and 750°C).

Calcination temperature (°C)	Repetition	Dry sample		Ash sample			
		Mass (g)	$^{137}\text{Cs}$ activity (Bq.kg <sup>-1</sup> dry)	Mass (g)	$^{137}\text{Cs}$ activity <sup>a</sup> (Bq.kg <sup>-1</sup> ash)	Mass loss (%)	$^{137}\text{Cs}$ activity corrected <sup>a</sup> (Bq.kg <sup>-1</sup> dry)
450	1	10.162 ± 0.003	1182 ± 142	9.759 ± 0.003	1217 ± 146	3.97 ± 0.15	1168 ± 192
	2	9.248 ± 0.003	1290 ± 155	8.844 ± 0.003	1340 ± 161	4.37 ± 0.16	1282 ± 211
	3	9.319 ± 0.003	1287 ± 155	8.914 ± 0.003	1355 ± 163	4.35 ± 0.16	1296 ± 212
550	1	10.478 ± 0.003	1173 ± 141	9.956 ± 0.003	1208 ± 145	4.98 ± 0.11	1148 ± 172
	2	9.740 ± 0.003	1204 ± 145	9.244 ± 0.003	1247 ± 150	5.09 ± 0.12	1183 ± 181
	3	10.017 ± 0.003	1275 ± 153	9.483 ± 0.003	1309 ± 157	5.33 ± 0.11	1240 ± 186
650	1	10.362 ± 0.003	1292 ± 155	9.747 ± 0.003	1357 ± 163	5.94 ± 0.09	1277 ± 185
	2	9.892 ± 0.003	1367 ± 164	9.267 ± 0.003	1420 ± 171	6.32 ± 0.10	1330 ± 193
	3	9.282 ± 0.003	1291 ± 155	8.742 ± 0.003	1335 ± 161	5.82 ± 0.12	1258 ± 189
750	1	10.984 ± 0.003	1108 ± 133	10.390 ± 0.003	1158 ± 132	5.41 ± 0.09	1095 ± 152
	2	9.917 ± 0.003	1249 ± 150	9.310 ± 0.003	1337 ± 161	6.17 ± 0.10	1255 ± 183

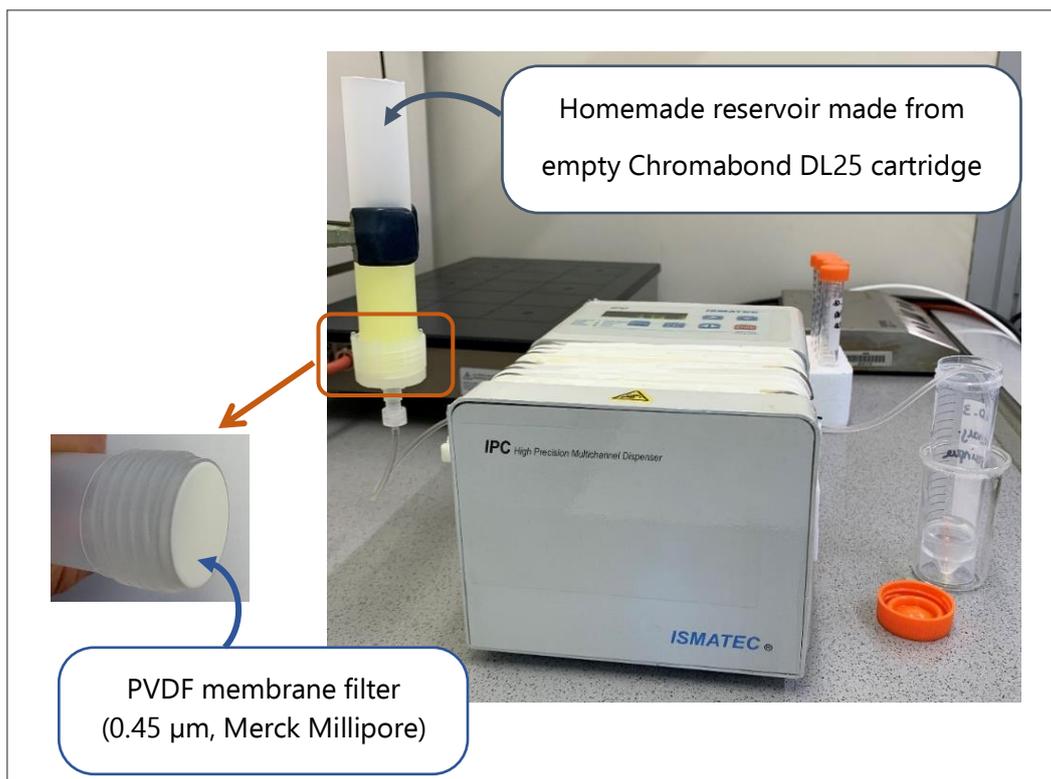


Figure IV.VIII-1: Homemade AMP-Cs precipitate filtration system

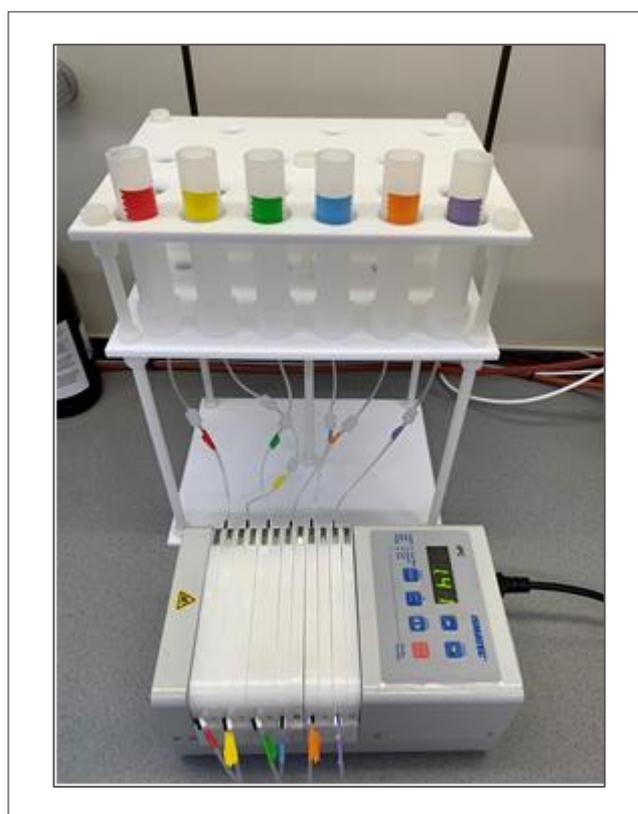


Figure IV.VIII-2: AMP-Cs precipitate filtration system of 6 samples in parallel



## **Chapitre V :**

Développement de la  
mesure de  $^{135}\text{Cs}$  et de  
 $^{137}\text{Cs}$  par ICP-MS/MS et  
validation du protocole  
analytique



**Objectifs de ce chapitre :**

- Définir les conditions de cellule de collision/réaction (nature des gaz, débits) permettant d'atteindre une sensibilité maximale pour le césium avec une élimination efficace des interférences spectrales
- Présenter les corrections de mesure appliquées au rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$
- Exposer les résultats de validation de la méthode analytique développée intégrant le traitement radiochimique de l'échantillon et la mesure par spectrométrie de masse

Le traitement radiochimique de l'échantillon, préalable à la mesure, a été présenté dans le chapitre précédent. Il permet d'extraire sélectivement le césium de la matrice et de le purifier efficacement à partir d'une prise d'essai d'une centaine de grammes de sols ou de sédiments. Dans la continuité de ces travaux, la deuxième partie du développement de la méthode consiste à mettre au point la mesure du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par ICP-MS/MS puis à s'assurer de la justesse des résultats.

La méthode de mesure par spectrométrie de masse est élaborée en deux étapes. La première étape vise à quantifier la teneur résiduelle des interférents (Ba, Mo, Sb et Sn) encore présents en solution après la purification de 100 grammes d'échantillon de sols (cf. Chapitre IV). À partir de ces résultats, une solution est préparée contenant les interférents en concentration surestimée d'un facteur 10 pour obtenir des conditions de mesure robustes. L'impact de différents mélanges de gaz à base de protoxyde d'azote, ajoutés dans la cellule de collision/réaction (CRC), est ensuite étudié en vue d'éliminer efficacement les dernières traces d'interférents. Les performances de mesure optimales sont obtenues en introduisant dans la CRC de l'instrument un mélange de gaz contenant du protoxyde d'azote, de l'hélium et, pour la première fois pour ce type d'analyse, de l'ammoniac. L'ajustement de leur débit permet d'aboutir à une méthode sensible pour le césium (signal supérieur à  $10^5$  cps par  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  de Cs) tout en assurant une élimination efficace des interférences (signaux résiduels aux  $m/z$  135 et 137 inférieurs à 0,6 cps).

Les rapports isotopiques  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  sont ensuite calculés en prenant en compte les corrections du blanc, en mesurant l'acide de dilution des échantillons, et du biais de masse. En effet, comme présenté dans le chapitre I, il est important de corriger la dérive de l'appareil. Malheureusement, il n'existe aucune solution certifiée sur le rapport d'intérêt. Une alternative est d'utiliser une solution préalablement qualifiée sur le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par un autre laboratoire. Le Laboratoire de développement Analytique Nucléaire Isotopique et Élémentaire (CEA/LANIE, Saclay)

est spécialisé dans les mesures isotopiques de haute précision par TIMS et par MC-ICP-MS et possède une méthode de mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  validée<sup>33,132</sup>. Dans ce contexte, une collaboration avec le LANIE a été initiée afin de fournir une solution diluée de combustible usé préalablement qualifiée sur le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par TIMS. Cette solution est utilisée pour corriger le biais de masse selon l'approche du *sample-standard bracketing*.

Enfin, la justesse de la méthode analytique développée est vérifiée. En l'absence de matériaux de référence certifiés en  $^{135}\text{Cs}$ , deux échantillons de l'AIEA impactés par les retombées de l'accident de Tchernobyl et habituellement utilisés pour valider les protocoles d'analyse du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  sont analysés. La méthode élaborée est également appliquée à des échantillons de sédiments prélevés dans le bassin versant de la rivière de Niida (Japon) et préférentiellement impactés par les retombées de l'accident de Fukushima. Les rapports isotopiques  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  mesurés dans ces sédiments sont comparés aux signatures isotopiques typiques reportées dans la littérature pour cette même source. L'analyse des échantillons de l'AIEA et des sédiments du Japon a permis de vérifier avec succès la justesse de la méthode élaborée. Une bonne corrélation est observée entre les rapports  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  mesurés dans cette étude et les valeurs reportées dans la littérature (score  $E_n < 1$ ).

Le développement de la méthode de mesure par spectrométrie de masse ainsi que la validation de la méthode analytique ont fait l'objet d'une soumission d'article à la revue *Analytical Chemistry*:

Magre, A., Boulet, B., Isnard, H., Mialle, S., Evrard, O., Pourcelot, L., Innovative ICP-MS/MS method to determine the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio in low activity environmental samples. *Anal. Chem.* (2023).

## Innovative ICP-MS/MS method to determine the $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ ratio in low activity environmental samples

Anaëlle Magre <sup>a,b</sup>, Beatrice Boulet <sup>a</sup>, Helene Isnard <sup>c</sup>, Sebastien Mialle <sup>c</sup>, Olivier Evrard <sup>b</sup>, Laurent Pourcelot <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de métrologie de la radioactivité dans l'environnement (PSE-ENV/SAME/LMRE), IRSN, 91400 Orsay, France

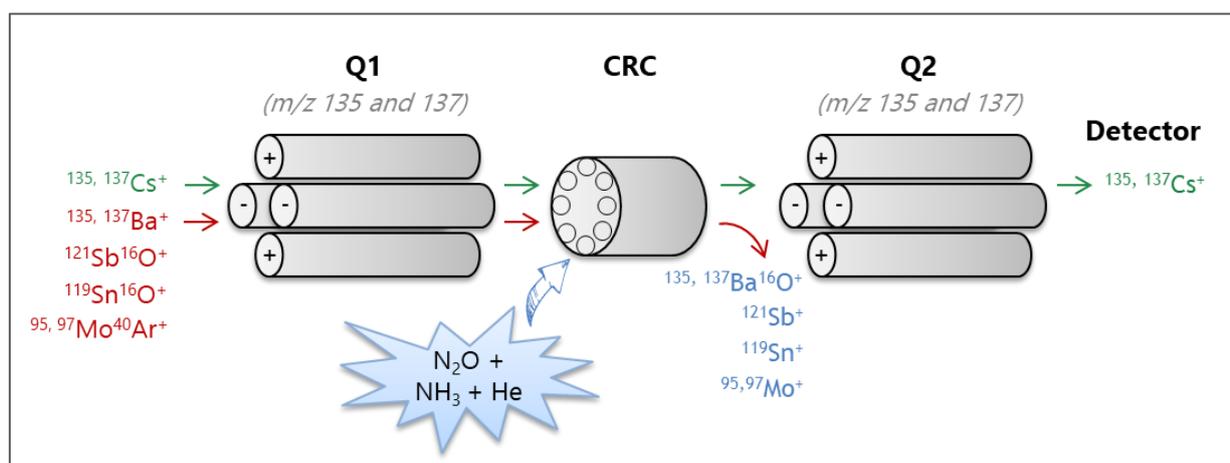
<sup>b</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (CNRS, CEA, UVSQ-IPSL), Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>c</sup> DES - Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-Sur-Yvette, France

<sup>d</sup> Laboratoire d'étude et d'expertise sur la radioactivité de l'environnement (PSE-ENV/SEREN/LEREN), IRSN, 13108 Saint-Paul-lez-Durance, France

## I. Abstract

The  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio is a powerful tool for tracing the origin of radioactive contamination. Since the Fukushima accident, this ratio has been measured by mass spectrometry in several highly contaminated environmental matrices mainly collected near nuclear accident exclusion zones and former nuclear test areas. However, few data were reported at  $^{137}\text{Cs}$  environmental levels ( $< 1 \text{ kBq}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). This is explained by the occurrence of analytical challenges related to the very low radiocesium content at environmental level with the large presence of mass interferences, making  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  measurements difficult. To overcome these difficulties, a highly selective procedure for Cs extraction/separation combined with an efficient mass spectrometry measurement must be applied on a quantity of ca. 100 g of soil. In the current research, an innovative ICP-MS/MS method has been developed for the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio measurement in low activity environmental samples. The use of ICP-MS/MS led to a powerful suppression of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  interferences by introducing  $\text{N}_2\text{O}$ , He and, for the first time,  $\text{NH}_3$ , into the collision-reaction cell. By adjusting the flow rates of these gases, the best compromise between a maximum signal in Cs and an effective interference elimination was achieved allowing a high Cs sensitivity of more than  $1.10^5 \text{ cps}/(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$  and low background levels at  $m/z$  135 and 137 lower than 0.6 cps. The accuracy of the developed method was successfully verified by analyzing two certified reference materials (IAEA-330 and IAEA-375) commonly used in the literature as validation samples and three sediment samples collected in the Niida River catchment (Japan) impacted by the Fukushima fallout.



## II. Introduction

Since the 1950s, radiocesium isotopes ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$ ) have been introduced into the environment by Nuclear Weapons Tests (thereafter NWT), accidents of Nuclear Power Plants (thereafter NPP) and waste reprocessing facilities<sup>58,72,86,107</sup>. The  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic signature has long been used as a fingerprint to identify the source of environmental contamination<sup>11,12,14,65</sup>. Unfortunately, the short half-life of  $^{134}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 2.1$  y) limits the temporal validity of this forensic analysis to about ten years after a release<sup>23–25</sup>. To retrace the origin of older contamination events,  $^{135}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 2.3 \cdot 10^6$  y) is the ideal substituent of  $^{134}\text{Cs}$ <sup>19,27,31,126,127,137</sup>. The  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio also allows for the identification and the calculation of the respective contributions of the releases in a single analysis. Some environmental studies recently showed that the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio is of crucial importance for the study of the fate and the transfer of  $^{137}\text{Cs}$  in the environment. Unlike the  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio which depends only on the fission yields, the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio also varies according to the neutron field of the reactor (flux and exposure time)<sup>26,36,42,50</sup>.

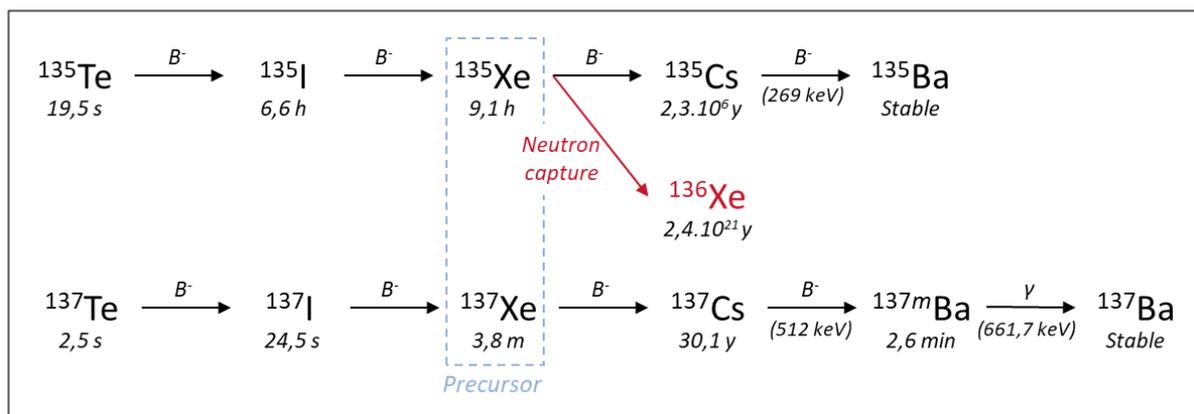


Figure V.II-1 : Decay chain of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  with their precursor

The variation in the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios between different release events can be explained by the competition between two nuclear reactions involving  $^{135}\text{Xe}$  (namely the precursor of  $^{135}\text{Cs}$ ) leading to (1) the formation of  $^{135}\text{Cs}$  by  $\beta$ -decay or (2) the production of  $^{136}\text{Xe}$  by neutron capture (Figure V.II-1)<sup>19,23,25</sup>. This competition is mainly governed by the exposure time and the energy of the neutron flux. The higher these parameters are, the more the production of  $^{136}\text{Xe}$  from  $^{135}\text{Xe}$  is favored, inducing the depletion of  $^{135}\text{Cs}$  and, consequently, the decrease of the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio. Low  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atomic ratios of  $0.66 \pm 0.03$  and  $0.45 \pm 0.02$  (decay-corrected to January 1<sup>st</sup> 2022) have been reported for Chernobyl and Fukushima fallout, respectively<sup>20,21,23,25,30</sup>. Conversely, for short neutron exposure times, such as those that occurred during the atmospheric testing of

nuclear weapons, the characteristic  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio is much higher ( $3.70 \pm 0.68$ , decay-corrected to January 1st, 2022)<sup>21,26,27,29,34</sup>. The  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio is therefore a particularly powerful indicator of the  $^{137}\text{Cs}$  source and it can provide a long-lived fingerprint of nuclear releases. This high potential is nevertheless limited by the fact that its measurement in environmental samples is associated with several analytical challenges<sup>20,24,36,137</sup>.

While the quantification of  $^{137}\text{Cs}$  by gamma spectrometry is very efficient and allows to reach very low detection limits (up to  $0.1 \text{ Bq.kg}^{-1}$ )<sup>54,57</sup>, the measurement of  $^{135}\text{Cs}$  is difficult due to its low-energy beta emission ( $\beta^-$ ,  $E_{\text{max}} 268.9 \text{ keV}$ )<sup>31,129</sup>. Theoretically,  $^{135}\text{Cs}$  (pure beta emitter) can be quantified by radiometric methods but the five-fold higher activity of  $^{137}\text{Cs}$ , which is also a  $\beta$ -emitter, renders the analysis of  $^{135}\text{Cs}$  difficult<sup>28,51</sup>. During the last two decades, the quantification of radiocesium ( $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$ ) has become possible thanks to the development of advanced mass spectrometry (MS) techniques<sup>40</sup>. The two main MS techniques used to determine the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio in environmental samples are the triple-quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS/MS)<sup>21,23,24,31,126</sup> and the thermal ionization mass spectrometry (TIMS)<sup>11,19,33,42,43</sup>. A major advantage of these MS techniques is their very low abundance sensitivity ( $<10^{-9}$ ), which is required to limit the effect of stable cesium ( $^{133}\text{Cs}$ ) peak tailing on the  $^{135}\text{Cs}$  measurement<sup>28,36,187</sup>. The measurement of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  by mass spectrometry raises other significant metrological difficulties due to the low amount of radiocesium atoms at low levels of contamination and to the presence of many interferences in the mass range of interest ( $^{135}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{97}\text{Mo}$ ,  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{16}\text{O}$ )<sup>35</sup>. A specific radiochemical procedure is therefore needed to isolate the radiocesium from the sample matrix and to purify it from all other elements generating mass interferences. Due to the low radiocesium concentration in the environmental samples (i.e. collected outside of exclusion zones and former nuclear testing areas), large quantities of samples must be processed to detect  $^{135}\text{Cs}$ <sup>126,130</sup>.

Recently, we have thus developed a new radiochemical method requiring up to 100 g of soil or sediment ashes to measure accurately the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio by ICP-MS/MS at environmental levels (i.e., when  $^{137}\text{Cs} < 1 \text{ kBq.kg}^{-1}$ )<sup>202</sup>. This procedure involves the sample acid digestion followed by a preconcentration of the Cs using ammonium molybdophosphate (AMP) powder. The Cs is then separated from the analytical interferences by a sequence of two ion exchange resins. The high recovery yields ( $> 80\%$ ) and the purity of the final fraction are promising and comparable to those obtained from very active gram-size samples<sup>202</sup>.

The current research builds upon our last study, proposing a Cs purification protocol, and has two major objectives. The first goal is to develop an innovative ICP-MS/MS method to quantify the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio in low-level contaminated soils or sediments. The interference traces still present in solution after the radiochemical method will be eliminated by adding gas into the collision-reaction cell of the ICP-MS/MS. The optimal gas conditions (flow, nature) will be defined from the study of different gas mixtures based on nitrous oxide (the only reaction gas used so far in radiocesium analysis). The developed method will have to meet several performance criteria such as a high Cs detection sensitivity and an efficient removal of the last traces of interfering elements. To obtain accurate atomic ratios, the mass bias correction will be investigated using a  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  solution with an isotopic ratio previously quantified by TIMS<sup>33</sup>. The second objective of the current work consists in validating the analytical method. Due to the lack of certified reference materials for  $^{135}\text{Cs}$ , the accuracy of the developed method will be evaluated by comparing the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios of some environmental samples impacted by Chernobyl or Fukushima fallout with those reported in the literature for these sources.

### **III. Experimental section**

#### 1. Samples

##### A. ICP-MS/MS measurement method development

Three types of samples were used to design the ICP-MS/MS measurement method:

- (i) A soil sample with a low  $^{137}\text{Cs}$  activity ( $^{137}\text{Cs} < 6 \text{ Bq.kg}^{-1}$  ash) was selected to estimate the interferent composition of the measurement fraction. Its initial activity was previously characterized by gamma spectrometry at LMRE (Laboratoire de Métrologie de la Radioactivité dans l'Environnement, France).
- (ii) Synthetic samples were prepared from 0.5M  $\text{HNO}_3$  and standard solutions of Cs, Ba, Mo, Sb and Sn (supplied by Carlo Erba) to define the optimal measurement conditions.
- (iii) Due to the lack of certified solutions with a known  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio, the mass bias effect (usually observed by ICP-MS/MS) was assessed by measuring a fraction of Cs purified from uranium pellets irradiated in nuclear reactors with a method previously reported by Isnard et al. (2009)<sup>33</sup>.

In summary, the Cs fraction was purified from the sample matrix by a two-step liquid chromatography procedure. First, the fission product fraction containing Cs is separated from U and Pu by anion-exchange resin. After evaporation, Cs fraction is then purified from other fission products and specially barium (isobaric interference with Cs) by high performance liquid chromatography. This Cs fraction was qualified by TIMS using a method described in the instrumentation section.

## B. Validation of the developed method

For the evaluation of the accuracy of the protocol, two types of environmental samples were employed. Two  $^{137}\text{Cs}$  certified reference materials (CRM) from the International Atomic Energy Agency (IAEA) were analyzed. Both CRMs, IAEA-330 and IAEA-375, were selected as they are often used in the literature to validate  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  analytical protocols<sup>18,19,22,23,27,29,126,127</sup>. They correspond respectively to spinach and soil samples collected in Ukraine and Russia in 1990, respectively, and show a  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio characteristic of the Chernobyl fallout. The compatibility of the measured and published  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios was monitored by calculating the  $E_n$  score ( $E_n$ ), given by equation (1).

$$E_n \text{ score} = \frac{|IR_{\text{measured}} - IR_{\text{published}}|}{\sqrt{U_{IR_{\text{measured}}}^2 + U_{IR_{\text{published}}}^2}} \quad (1)$$

Where  $IR_{\text{measured}}$  and  $IR_{\text{published}}$  corresponding respectively to  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratios measured with our method and those published in the literature and  $U_{IR}$  corresponding to their uncertainty at  $k = 2$ .

It was also chosen to verify the reliability of the measured ratios by analyzing sediment samples impacted by the Fukushima fallout. Due to the lack of easily available CRM for this radiocesium source, three sediment samples collected in 2012, 2015 and 2020 from the Niida river catchment draining a part of the main radioactive plume of the Fukushima Prefecture<sup>203</sup> were used. The  $^{137}\text{Cs}$  activities of these sediments were quantified by gamma spectrometry at LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, France) and were 172, 38 and 4  $\text{kBq}\cdot\text{kg}^{-1}$  respectively at the sampling date.

## 2. Radiocesium purification procedure for environmental solid samples

Radiocesium is extracted from solid environmental matrices and purified using the method described in our previous work<sup>202</sup>. For each sample, the mass to be analyzed was defined based on

their  $^{137}\text{Cs}$  activity, previously measured by gamma spectrometry. In this study, the mass ranged from 15 to 100 grams of ash sample. Cesium was extracted from the solid matrix by four successive acid leaching steps of 8 hours on a hot plate set at 180 °C in presence of hydrogen peroxide. The first leaching step was conducted using concentrated nitric acid. *Aqua regia* ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  mixture) was used for the following ones. After each leaching, the solid residue was separated from the supernatant by centrifugation and the supernatants were combined, evaporated near to dryness, and then redissolved in ultra-pure milli-Q water (with resistivity  $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ , Merck Millipore). Then, 120 mg of ammonium molybdophosphate (AMP) powder (provided by Alfa Aesar) were added to the solution to selectively concentrate the cesium. The solution was stirred for 30 minutes at room temperature and centrifuged. After removal of the supernatant, the precipitate containing the cesium was filtered on a polyvinylidene fluoride membrane filter (PVDF, 0.45  $\mu\text{m}$  pore size, Merck Millipore). The Cs was released from the precipitate by adding 24 mL of 2M  $\text{NH}_4\text{OH}$  onto the filter. Two ion exchange resins provided by Biorad Technologies were used to separate the Cs from its interferences. First, to remove polyatomic interferences such as Mo, Sb and Sn, the sample was loaded onto a column containing 3 mL of AG®MP-1M anion exchange resin (100 – 200 mesh,  $\text{Cl}^-$  form) conditioned with 1.5M  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Cesium ions were not adsorbed on the resin and were collected in the loading and rinsing fractions (2 x 3 mL of 1.5M  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), whereas polyatomic interferences remained on it. Then, Cs was separated from its isobaric interference (Ba) using a column containing 8 mL of AG®50W-X8 cationic resin (100 – 200 mesh,  $\text{H}^+$  form) conditioned with 20 mL of milli-Q  $\text{H}_2\text{O}$  followed by 20 mL of 1.5M  $\text{NH}_4\text{OH}$ . The sample was loaded, and the resin was rinsed with 50 mL of 1.5M  $\text{NH}_4\text{OH}$  and converted by 20 mL of milli-Q water followed by 20 mL of ultra-pure 1.5M  $\text{HNO}_3$ . Cs was eluted with 50 mL of ultra-pure 1.5M  $\text{HNO}_3$  while Ba remained fixed on the AG®50W-X8 resin. The eluate was evaporated and redissolved in 5 mL of ultra-pure 0.5M  $\text{HNO}_3$  to be measured by ICP-MS.

### 3. Development strategy of the $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ measurement method by ICP-MS/MS

The measurement method for  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  by ICP-MS/MS was developed in three steps. The first one aims at estimating the interference concentrations in the purified fraction during the analysis of 100 grams of soil samples and reagent blanks. Then, the reaction gas conditions in the reaction/collision cell were optimized to obtain the best compromise between a total interference

suppression (at m/z 135 and 137) and a good Cs signal sensitivity by monitoring  $^{133}\text{Cs}$ . Finally, the corrections applied on the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atomic ratio were well constrained to provide accurate ratio.

#### 4. Instrumentation

##### A. Triple-quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS/MS).

Concentration and isotopic ratio measurements were performed with the Agilent 8900#100 triple-quadrupole ICP-MS coupled with the SPS4 auto-sampler and controlled by the MassHunter 4.6 software. All measured solutions (blanks, standards and samples) were prepared in 0.5M ultra-pure nitric acid and introduced into the ICP-MS by a MicroMist nebulizer with a peristaltic pump at a rate of  $0.35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . When analyzing environmental samples with low  $^{137}\text{Cs}$  contamination, an Apex  $\Omega$  desolvating system (Elemental Scientific Inc.) was used to maximize the sensitivity by improving the sample introduction efficiency. The formed aerosol was transferred to a hot plasma and then the ions were extracted and focused with a Ni skimmer cone and a x-lens block. The instrument is equipped with an octupole reaction-collision cell (CRC) between two quadrupole mass filters (Q1 and Q2) allowing an efficient removal of interferences. Q1 filtered the target ions subsequently led into the CRC. For radiocesium analysis, the CRC aimed to promote the collision or reaction of interferents with a specific gas mixture. Finally, the analyte ions were again filtered by Q2 to be measured in on-mass mode. All the experimental conditions are listed in Table V.VII-1.

The interferent (Ba, Mo, Sb, Sn) contents were measured in single quadrupole mode without reaction gas and evaluated by an external calibration method. The standards were prepared from ultra-pure milli-Q water and certified mono-elemental solutions provided by Carlo Erba.

The  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratios were obtained in triple quadrupole mode by setting Q1 and Q2 to the 135 and 137 m/z and adding one or a mixture of reaction gases in the collision-reaction cell. To effectively remove the last traces of interferences, several  $\text{N}_2\text{O}$ -based gas mixtures (99.998% purity, Messer) were investigated:  $\text{N}_2\text{O}$  with He (99.9992% purity, Air product), and  $\text{N}_2\text{O}$  with  $\text{NH}_3/\text{He}$  mixture (10/90 m/m, 99.98% purity, Air product).

The sensitivity and oxide rate settings were optimized using a multi-element solution concentrated to  $2.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  in Cs, Ce and Ba prepared from certified solutions (Carlo Erba). Each measurement was corrected with an acid blank and the matrix effect was monitored using an internal standard of indium (concentrated to  $3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Isotopic ratios were corrected for mass bias by the sample standard bracketing approach consisting in framing the sample measurement with that of a solution with a known  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio and delivered by the Laboratory of Analytical development for Nuclear Isotopic and Elemental analysis (LANIE, CEA). The acquisition parameters of the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratios are reported in Table V.III-1.

Table V.III-1 : ICP-MS/MS acquisition parameters for  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio measurements.

Parameter	Setting
Integration time	1 s for m/z = 115 and 138 5 s for m/z 135 and 137
Replicates	5
Sweeps/replicate	1 000
Q2 peak pattern	3 points

## B. Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS)

Thermal ionization mass spectrometry measurements were carried out on an Isoprobe-T (IsotopX, Manchester, UK), which have been already described in Mialle et al. 2012<sup>204</sup>. This instrument is surrounded by a glovebox to handle radioactive materials.

An outgassed rhenium mono filament configuration is used. Deposits with graphite are realized onto the filament:

- (i) A droplet of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.25N is firstly deposited and evaporated near to dryness by applying a 0.5 A current.
- (ii) A 1 $\mu\text{L}$  droplet of colloidal graphite (Aquadag) into water/ethanol solution is then deposited and evaporated at the same current near to dryness.
- (iii) A 1 $\mu\text{L}$  droplet containing 25 ng of Cs is deposited on this graphite layer and evaporated at the same current near to dryness.

This method of deposition is applied to ensure a stable emission of cesium<sup>33</sup>.

Cesium isotope ratio measurements are performed on multistatic detection mode. Each Cs isotopes is collected on different Faraday cup and  $^{138}\text{Ba}^+$  ion beam is also monitored (Table V.III-2) to control the absence of interference at masses 137 and 135. Intercalibration gains between Faraday cups are daily measured and the fluctuation of the electronic gains are lower than

20 ppm/day. The used method is so-called sequential<sup>33,205</sup>: the filament is heated at different temperatures in order to reach different values of  $^{133}\text{Cs}^+$  signal (respectively 30 mV, 200 mV, 500 mV, 1 V and 3 V). For each heating step, 6 blocks of 10 measurement cycles are performed with an integration time of 5 s. For each cycle, half-masses are measured and applied. Only the data obtained at the 3 V-step are used for the calculation. This progressive evaporation allows to control the isotopic fractionation<sup>33</sup> and to “burn” the eventual traces of barium, which can be present in the sample. To validate cesium measurements with this method, several operating parameters should be systematically verified:

- (i) the current applied to the filament should increase continuously between the different steps,
- (ii) the ion beam should not decrease more than 20% in the stability zone (*i.e.*, 3 V-step),
- (iii) the standard deviation should be < 0.1% for the last 60 measurements (*i.e.*, for the 3 V step) of the major isotope ratios.

Table V.III-2 : TIMS experimental parameters.

Collectors	L1	Ax	H1	H2	H3	Integration time	Cycles	Blocs
Isotopes	$^{133}\text{Cs}$	$^{134}\text{Cs}$	$^{135}\text{Cs}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{138}\text{Ba}$			
Low half-masses	132.5	133.5	134.5	136.5	137.5	5 s	10	6
High half-masses	133.5	134.5	135.5	137.5	138.5			

## IV. Results and discussion

1. Optimization of the ICP-MS/MS measurement method to determine the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio in low-level radioactive samples.

### A. Interference quantification in the measurement fraction

A major analytical challenge in measuring the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio at environmental levels arises from the presence of many interference sources. Three types of interferences can be distinguished: the  $^{133}\text{Cs}$  peak tailing effect, the occurrence of isobaric interferences as those generated by Ba and polyatomic species such as Sb and Sn oxides or Ar-Mo recombination<sup>35</sup>. In this work, the  $^{133}\text{Cs}$  peak tailing contribution on the  $^{135}\text{Cs}$  measurement was effectively reduced thanks to the low abundance sensitivity achieved by the triple quadrupole ICP-MS. For isobaric and polyatomic interferences, a significant amount of Ba, Sb, Sn and Mo was removed by the radiochemical treatment of the

sample. Nevertheless, traces of these elements were still present in the measured fraction and could interfere with the <sup>135</sup>Cs and <sup>137</sup>Cs measurements. To eliminate them, one gas or a mixture of collision-reaction gases were introduced into the ICP-MS/MS reaction-collision cell where their flow rates are conditioned by the purity of the measurement fraction. Indeed, the higher the interference level, the higher is the gas flow rates to be added into the CRC resulting in a significant decrease of the Cs signal. It is therefore essential to obtain the purest possible sample but also to know the interference contents to adapt the gas mixture. Interferent element concentrations in the measurement solution were estimated based on the analysis of reagent blank and 100 g of purified sediment. The results provided in Table V.IV-1 showed that the interference levels were close for both sediment and blank samples. The concentrations of Ba, Mo and Sb were comparable with those reported in the literature for lower sample masses. For Sn, significant levels were observed in both blanks and sediments. This contamination was due to the use of peristaltic pump tubing releasing Sn during radiochemical treatment and sample introduction into the ICP-MS/MS. Rinsing these tubing with milli-Q water had already reduced Sn pollution by a factor of 5.

In this study, the best reaction gas conditions were also investigated by measuring a solution containing Cs and its interferents at levels overestimated by a factor of 10 compared to those given in Table V.IV-1. The objective was to obtain powerful interference removal conditions and a measurement method applicable to different matrices.

*Table V.IV-1 : Analytical results in terms of purity of the measurement fraction obtained on reagent blanks (synthetic samples composed only of reagent and treated according to the described protocol) and on 100 g of sediment.*

Sample type	Final fraction composition (ng.mL <sup>-1</sup> )			
	Mo	Sb	Sn	Ba
<b>Reagent blank</b> (n=5)	0.09 ± 0.04	0.06 ± 0.01	6.8 ± 2.7	0.31 ± 0.11
<b>100 g of sediment</b> (n=4)	0.48 ± 0.22	0.04 ± 0.01	5.7 ± 0.3	0.36 ± 0.11

### B. Study of the optimal gas conditions in the collision-reaction cell

In the literature, the reaction gas exclusively used for the measurement of <sup>135</sup>Cs and <sup>137</sup>Cs without interference was nitrous oxide (N<sub>2</sub>O)<sup>15,21–24,88,126</sup> with flow rates from 0.50 to 0.94 mL.min<sup>-1</sup>. When introduced in the CRC, N<sub>2</sub>O oxidized barium in a thermodynamically favorable exothermic reaction ( $\Delta_rH = -236.8 < 0$  kJ.mol<sup>-1</sup>). Thus, <sup>135</sup>Ba<sup>16</sup>O<sup>+</sup> and <sup>137</sup>Ba<sup>16</sup>O<sup>+</sup> species were detectable at

$m/z$  151 and 153, while  $^{135}\text{Cs}^+$  and  $^{137}\text{Cs}^+$  ions did not react ( $\Delta_r H = 106.3 > 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) and were measured in 'on-mass' mode at  $m/z$  135 and  $137^{128,132}$ . The impact of  $\text{N}_2\text{O}$  on Ba removal and Cs sensitivity was studied for flow rates between 0 and  $0.85 \text{ mL.min}^{-1}$  by monitoring  $^{138}\text{Ba}$  and  $^{133}\text{Cs}$ . A significant reduction of the  $^{138}\text{Ba}$  signal (up to a factor of  $2.10^4$ ) and a 7-fold attenuation of the Cs signal were observed for a  $\text{N}_2\text{O}$  flow rate of  $0.85 \text{ mL.min}^{-1}$  (Figure V.IV-1). Nevertheless, under these conditions, interference removal at  $m/z$  135 and 137 was incomplete with minimum residual signals of 16 cps and 6 cps, respectively. Comparison of the measured signals with those expected for only Ba contamination revealed that the Ba natural abundance ( $^{135}\text{Ba}=6.59\%$ ,  $^{137}\text{Ba}=11.32\%$  and  $^{138}\text{Ba}=71.66\%$ ) was no longer respected for  $\text{N}_2\text{O}$  flow rates higher than  $0.20 \text{ mL.min}^{-1}$ . Thus, other substances than Ba were causing an interference and  $\text{N}_2\text{O}$  as the reaction gas was not able to completely remove them.

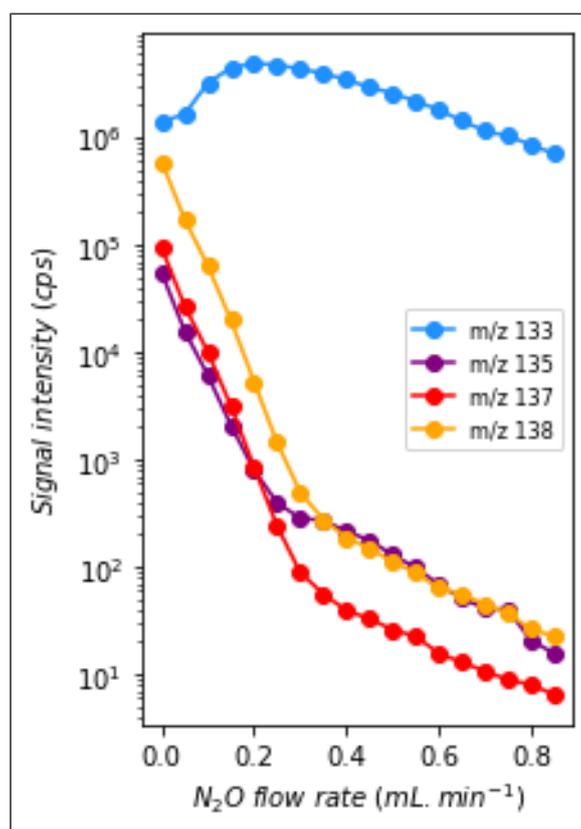


Figure V.IV-1 : Variation of signal intensities at  $m/z$  133, 135, 137 and 138 with the addition of  $\text{N}_2\text{O}$  in the CRC (between 0 and  $0.85 \text{ mL.min}^{-1}$ ) for solution containing Cs ( $10 \text{ mg.mL}^{-1}$ ), Mo ( $3 \text{ mg.mL}^{-1}$ ), Sb ( $0.5 \text{ mg.mL}^{-1}$ ), Sn ( $50 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) and Ba ( $5 \text{ mg.mL}^{-1}$ ).

To identify residual species, solutions containing Cs and a single interferent (Mo, Ba, Sn or Sb) were measured. The results available in SI (Figure V.VII-1) demonstrated the presence of higher signals at  $m/z$  135 and 137 when measuring solutions containing tin and antimony. These elements interfere with radiocesium measurement under oxide form:  $^{119}\text{Sn}^{16}\text{O}$  and  $^{121}\text{Sb}^{16}\text{O}$ . To dissociate the

polyatomic species, the use of a low reactive collision gas (He) was studied for flow rates between 1 and 7 mL.min<sup>-1</sup> in the presence of N<sub>2</sub>O (Figure V.IV-2). The data obtained for this experiment indicated that helium did not significantly reduce the interference. However, the addition of He in the CRC with a flow rate of 1.2 mL.min<sup>-1</sup> led to an improvement of the Cs signal (+38%). This phenomenon could be explained by a better focusing of the ions in the presence of helium.

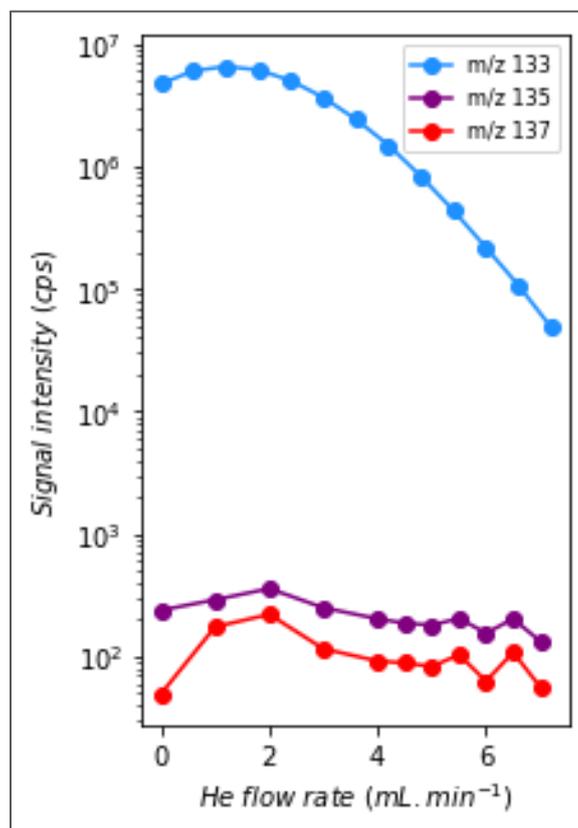


Figure V.IV-2 : Influence of the He flow rate on  $^{133}\text{Cs}$  sensitivity and interference removal at  $m/z$  135 and 137 in presence of N<sub>2</sub>O at 0.52 mL.min<sup>-1</sup> (flow rate adjusted to visualize a significant impact). Measurement of a solution of Cs, Mo, Sb, Sn and Ba concentrated to 10, 3, 0.5, 50 and 5 mg.mL<sup>-1</sup> respectively.

Finally, an efficient elimination of interferences was obtained by combining nitrous oxide with ammonia as an alternative reaction gas ammonia. In the literature, although very few data were available regarding the thermodynamics of reactions between Sn or Sb oxides and NH<sub>3</sub>, two hypotheses could be put forward. The first one is related to the interference removal by charge transfer and the second one by cluster formation. The flow rates of each gas were optimized by varying the ammonia (as a NH<sub>3</sub>/He mixture) between 0 and 6 mL.min<sup>-1</sup> with several fixed N<sub>2</sub>O flow (Figure V.IV-3). With the addition of NH<sub>3</sub>, the contributions to the 135 and 137 masses were significantly reduced (from 16 cps and 6 cps, respectively down to 0.1 cps), but the Cs sensitivity was also reduced. This attenuation of the Cs signal was accentuated with increasing gas flows (Figure V.IV-3.c). The best compromise to obtain both a maximum Cs sensitivity and a powerful

interference removal was achieved by adjusting the flow of  $\text{N}_2\text{O}$  to  $0.52\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (introduced via the 4<sup>th</sup> cell gas line), the  $\text{NH}_3/\text{He}$  mixture to  $4.79\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (added by the 3<sup>rd</sup> cell gas line) and He to  $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (minimum safety flow required when using the 3<sup>rd</sup> gas line). Under these conditions, the residual signals obtained at  $m/z$  135 and 137 were lower than 0.6 cps for blank and multi-element solutions and the sensitivity was  $1.10^5\text{ cps}$  for  $1\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  of Cs. For the analysis at very low levels, this sensitivity could be improved by a factor of 3 using an Apex  $\Omega$  desolvating system.

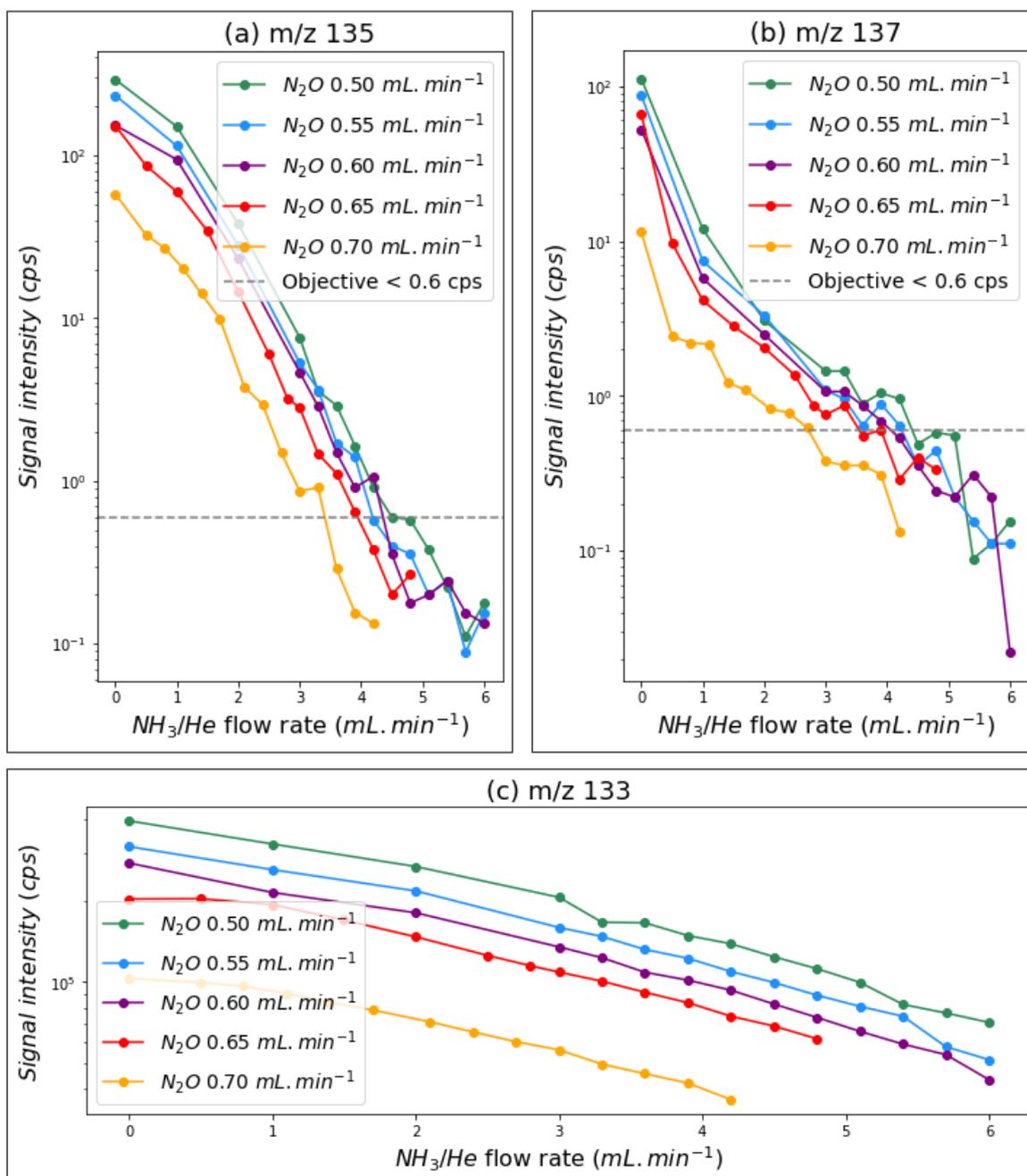


Figure V.IV-3 : Variation of signal intensities at  $m/z$  135 (a), 137 (b) and 133 (c) as a function of the  $\text{NH}_3/\text{He}$  flow rate introduced in the CRC and a fixed  $\text{N}_2\text{O}$  flow. For these tests, the measured solution contained  $10\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  of stable Cs,  $3\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  of Mo,  $0.5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  of Sb,  $50\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  of Sn and  $5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  of Ba.

## 2. Estimation of the correction factors

The  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio measured by ICP-MS/MS was affected by specific biases due to the used instrumentation, requiring the application of corrections. The first one was related to the blank correction corresponding to the non-zero signal given by amplifiers even if they received nothing. To estimate it, the nitric acid used to dilute the sample was measured prior to sample solution. The  $\text{HNO}_3$  signals obtained at 135 and 137 masses were deduced from those of samples. The blank correction was estimated to be lower than 0.60 cps. The second correction was related to the mass bias caused by the difference in behavior of two isotopes of the same element during the measurement<sup>206</sup>. This correction could be estimated by the sample-standard bracketing approach. The measured  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio was corrected for mass bias according to Equation (2).

$$IR_{corrected} = IR_{measured\ in\ sample} \times \left(\frac{M_{135Cs}}{M_{137Cs}}\right)^\beta \quad \text{with} \quad \beta = \frac{\ln\left(\frac{IR_{certified}}{IR_{measured\ in\ certified\ solution}}\right)}{\ln\left(\frac{M_{135Cs}}{M_{137Cs}}\right)} \quad (2)$$

Where:

$IR_{measured\ in\ sample}$  =  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio without correction measured by ICP-MS/MS

$M_{135Cs}$  and  $M_{137Cs}$  = atomic mass of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$ , respectively.

$\beta$  = mass bias factor with  $IR_{certified}$  corresponding to the certified  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio of the reference solution and  $IR_{measured\ in\ certified\ solution}$  to the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio measured in the reference solution by ICP-MS/MS.

Ideally, the standards used should contain the analytes. Unfortunately, no certified solution including a certified  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio is currently available. An alternative has been proposed in the literature in single quadrupole ICP-MS mode by measuring certified solutions near radiocesium in mass, such as antimony (m/z 121 and 123) and europium (m/z 151 and 153)<sup>33</sup>. Tests to correct the mass bias with a solution containing these elements were inconclusive since a complete oxidation of europium was observed in the optimized ICP-MS/MS measurement conditions. Another possibility was to use a solution with  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  already analyzed by a validated analytical method. This approach was investigated by measuring a Cs purified fraction from a diluted spent fuel sample which  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  was quantified before by TIMS according to the method described by Isnard et al. 2009<sup>33</sup> and detailed in the instrumentation section. The  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  reference value was evaluated by thirteen measurements performed in two analytical sessions in July and August 2022. The reference value on January 1<sup>st</sup>, 2022 ( $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs} = 0.9406 \pm 0.0030$ ) is the mean of these thirteen measurements. The expanded uncertainty with a coverage factor  $k=2$  is  $U(k=2) = 0.0030$ . It has

been assigned using the standard deviation of these 13 measurements ( $\sigma = 0.0015$ ). The  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratios measured for this sample by TIMS (CEA/LANIE, France) and ICP-MS/MS (IRSN/LMRE, France) are reported in Table V.IV-2. Using the ratio determined by TIMS as a reference, the average  $\beta$  factor observed by ICP-MS/MS was  $-2.95 \pm 0.76$ .

Table V.IV-2 :  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio of a spent fuel sample determined with two different mass spectrometry techniques (TIMS and ICP-MS/MS).

Sample type	Mass spectrometry technique	$^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio <sup>a</sup> (at/at)
Purified spent fuel	TIMS	$0.9406 \pm 0.0030$ (n=13)
	ICP-MS/MS	$0.91 \pm 0.02$ (n=22, without mass bias correction) $\beta$ correction factor = $-2.95 \pm 0.76$

<sup>a</sup>Decay-corrected to January 1, 2022. The isotopic ratios shown are the average of the replicates with uncertainty at  $k = 2$ .

### 3. Validation of the developed analytical method

The  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio of the Chernobyl (IAEA-330 and IAEA-375) or Fukushima (Niida River sediments) accident was then compared with those previously published by studies characterizing these two sources of radioactive contamination.

#### A. Analysis of commonly used IAEA standards

For both IAEA reference samples, the values reported in the literature and the analytical results obtained with the developed method are presented in Table V.IV-3. Accordingly, the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios determined with the developed method agreed all very well with previously published data ( $E_n$  score < 1).

Table V.IV-3 : Comparison of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio of IAEA certified reference materials with those reported in the literature.

Sample name	Matrix	$^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio <sup>a</sup> (at/at)	Reference	$E_n$ score
IAEA-330	Spinach	$0.29 \pm 0.02$ (n=4)	Taylor et al. (2008)	0.35 < 1
		$0.29 \pm 0.01$ (n=2)	Zheng et al. (2014)	
		$0.29 \pm 0.02$ (n=3)	Snow et al. (2015)	
		$0.29 \pm 0.04$ (n=1)	Zhu et al. (2020)	
		<b><math>0.28 \pm 0.02</math> (n=3)</b>	<b>This work</b>	
IAEA-375	Soil	$0.30 \pm 0.03$ (n=3)	Zheng et al. (2014)	0.00 < 1
		$0.29 \pm 0.01$ (n=3)	Snow et al. (2015)	
		$0.30 \pm 0.01$ (n=5)	Dunne et al. (2017)	
		$0.30 \pm 0.04$ (n=3)	Zhu et al. (2020)	
		<b><math>0.30 \pm 0.01</math> (n=3)</b>	<b>This work</b>	

<sup>a</sup>Decay corrected to April 26, 1986. The isotopic ratio presented are the average of the replicates with uncertainty at  $k = 2$ .

## B. Analysis of sediments impacted by Fukushima accident fallout.

The  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios of the samples taken in the Niida River catchment are presented in Table V.IV-4 and were compared to the ratios published by studies characterizing the Fukushima fallout. The average measured  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios of 0.36 was comparable with reported ratios after the Fukushima accident ranging from 0.33 to 0.40.

Table V.IV-4 : Analytical results of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio in environmental samples after the FDNPP accident.

Sample name	Matrix	$^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio <sup>a</sup> (at/at)	Isotopic ratio reported in the literature		
			Matrix	$^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ (at/at)	Reference
Niida_2012	Sediment	0.36 ± 0.02 (n=3)	Rainwater	0.34 – 0.40	Ohno et al. (2014)
Niida_2015		0.36 ± 0.01 (n=3)	Soil	0.333 – 0.375	Zheng et al. (2014)
Niida_2020		0.38 ± 0.04 (n=1)	Soil	0.341 – 0.366	Yang et al. (2016)
			Moss	0.344 – 0.366	Zok et al. (2021)

<sup>a</sup>Decay corrected to March 11, 2011. The isotopic ratio presented are the average of the replicates with uncertainty at  $k = 2$ .

## V. Conclusions

A novel radiocesium measurement method was developed to quantify the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio in low-activity environmental samples. The strategy adopted was first to assess the composition of the eluate obtained after the purification of 100 g of soil. From these results, the gas conditions in the collision-reaction cell (nature of gases, flow rates) were investigated by measuring a solution containing Cs and its measurement interferences. By adjusting the  $\text{N}_2\text{O}$ , He and  $\text{NH}_3/\text{He}$  mixture flow rates to 0.55, 1 and 4.79  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  respectively, robust measurement conditions were achieved leading to a maximal Cs signal sensitivity while ensuring a powerful interference suppression (background lower than 0.6 cps at  $m/z$  135 and 137). To the best of our knowledge, this new method is the first technique incorporating the use of ammonia to effectively remove mass interference. Furthermore, it was observed that the gas flow rates to be introduced into the CRC were directly affected by the purity of the sample. There was therefore a real complementarity between the radiochemical treatment of the sample and its measurement by ICP-MS/MS. The true isotopic ratio was obtained after applying blank and mass bias corrections. Due to the lack of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  certified solution, the mass bias was corrected by the sample-standard bracketing approach with a solution previously qualified by TIMS. The developed method was successfully validated by the analysis of certified reference samples and sediment samples impacted by Fukushima fallout in Japan. In the

future, the application of this novel method to the analysis of environmental samples will allow the estimation of the respective contributions of the main sources of radiocesium in the environment and provide a tool that will be usable over the long term, given  $^{135}\text{Cs}$  is a long-lived isotope.

## **VI. Acknowledgements**

The collection of the Fukushima sediment samples was funded by the TOFU (ANR-11-JAPN-001) and the AMORAD (ANR-11-RSNR-0002) projects, under the supervision of the French National Research Agency (ANR, Agence Nationale de la Recherche). The support of CEA (Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives, France), CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique, France) and JSPS (Japan Society for the Promotion of Science) through the funding of collaboration projects (grant no. PRC CNRS JSPS 2019-2020, no.10; CNRS International Research Project – IRP – MITATE Lab) is also gratefully acknowledged.

We thank Matthieu Roy-Barman<sup>†</sup> for his unfailing implication in our work and we would like to dedicate this article to him.

## VII. Supporting information

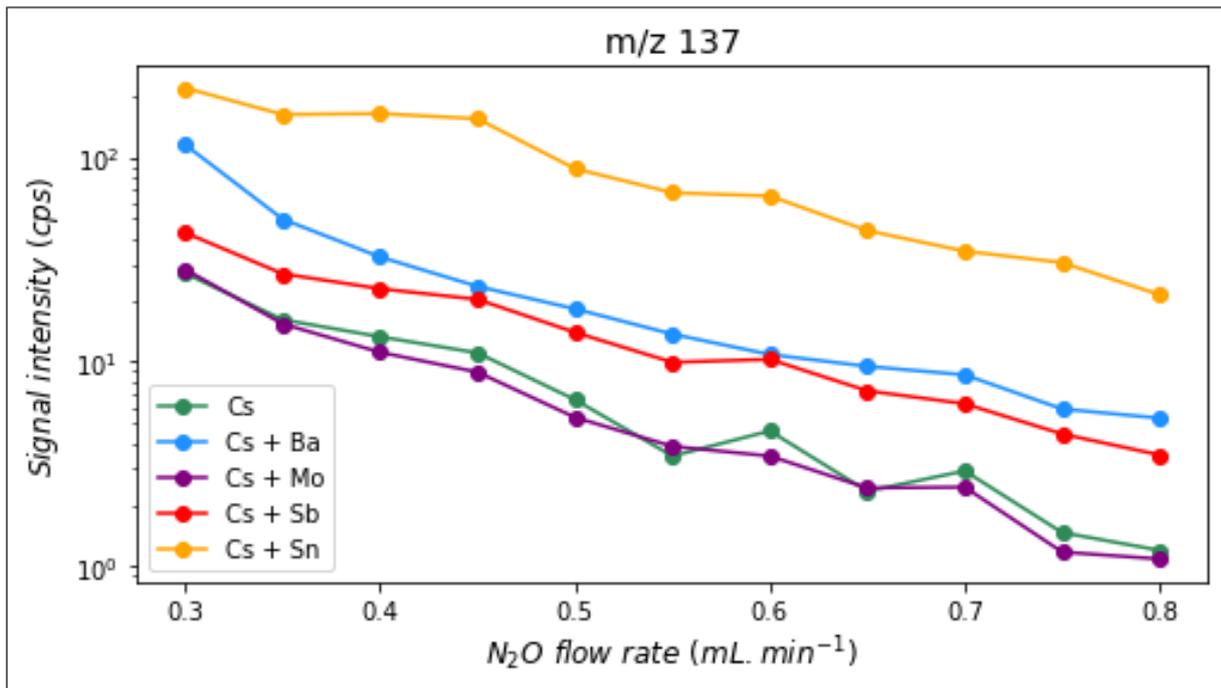
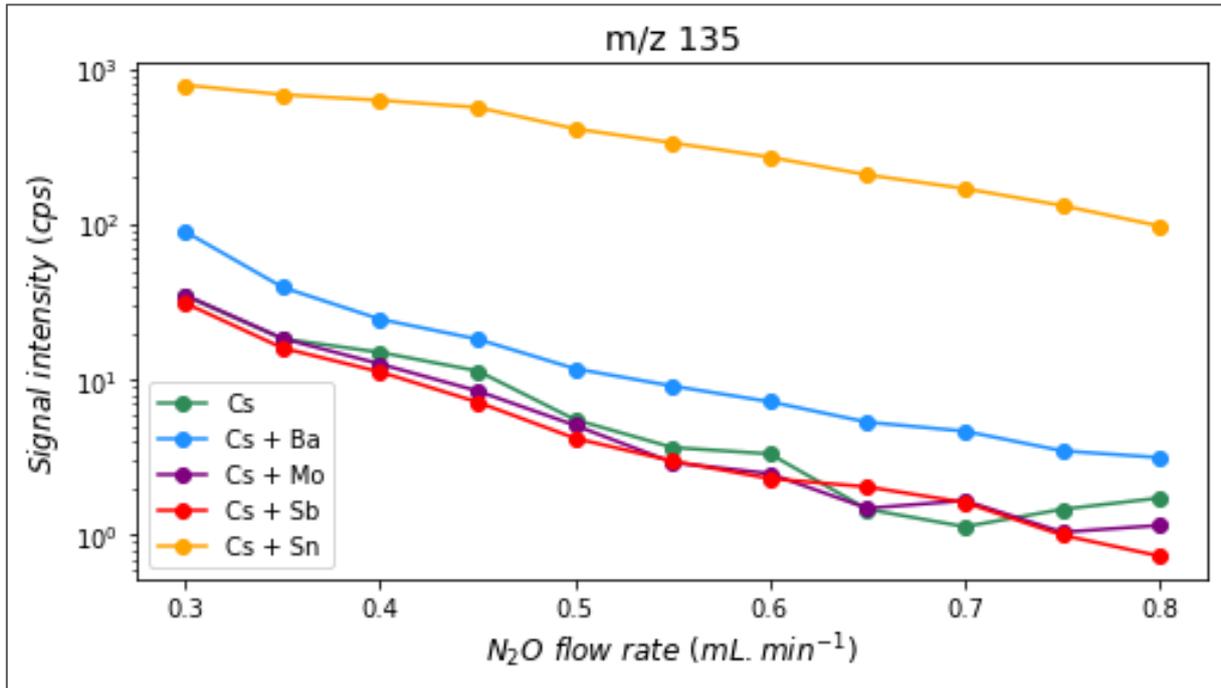


Figure V.VII-1 : Variation of signal intensities of ions with  $m/z$  135 and 137 with  $\text{N}_2\text{O}$  flow rate for solutions containing Cs ( $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) in the presence of one measurement interferent (Mo ( $3 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ), Sb ( $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ), Sn ( $50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) or Ba ( $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ).

Table V.VII-1 : ICP-MS/MS parameters for  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio measurement.

Parameters	Settings
<b>Sample introduction</b>	
Sample uptake	80 s (0.30 rps)
Stabilization time	40 s
Probe rinse	20 s (0.30 rps)
<b>Spectrum acquisition</b>	
Q2 peak pattern	3 points
Replicates	5
Sweeps/replicates	1000
<b>Plasma</b>	
RF power	1550 W
RF matching	1.27 V
Sample Depth	5.4 mm
Nebulizer gas	1.11 L.min <sup>-1</sup>
Option gas	0.0 %
Nebulizer pump	0.10 rps
S/C temperature	2 °C
Makeup gas	0.00 L.min <sup>-1</sup>
<b>Lenses</b>	
Extract 1	-19.0 V
Extract 2	-235.0 V
Omega bias	-110 V
Omega lens	12.0 V
Q1 entrance	2.0 V
Q1 exit	2.0 V
Cell focus	3.0 V
Cell entrance	-50 V
Cell exit	-58 V
Deflect	1.0 V
Plate bias	-50 V
<b>Q1</b>	
Q1 bias	-1.0 V
Q1 prefilter bias	-8.5 V
Q1 postfilter bias	-10.0 V
<b>Cell</b>	
He flow	1 mL.min <sup>-1</sup>
3 <sup>rd</sup> gas flow	NH <sub>3</sub> /He – 48% (4.79 mL.min <sup>-1</sup> )
4 <sup>th</sup> gas flow	N <sub>2</sub> O – 52 % (0.55 mL.min <sup>-1</sup> )
OctP bias	-4.0 V
Axial acceleration	2.0 V
OctP RF	160 V
Energy discrimination	-7.0 V

## **Chapitre VI :**

Identification des sources de radiocésium dans l'environnement en France grâce au rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$



**Objectifs de ce chapitre :**

- Présenter les résultats obtenus pour dix échantillons de sédiments lacustres et onze échantillons de sols collectés dans deux zones d'intérêt françaises : les Pyrénées et le massif du Mercantour
- Etudier l'applicabilité de la signature isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  pour identifier les différentes sources de contamination radioactive et estimer leurs contributions respectives dans l'environnement

La dernière partie de ce travail consiste à mettre en application le protocole précédemment développé (Chapitres IV et V) puis validé (Chapitre V). Dans ce contexte, dix échantillons de sédiments lacustres et à onze échantillons de sols sont analysés. Ces échantillons proviennent de deux régions de France préférentiellement impactées par les retombées des essais atmosphériques d'armes nucléaires (i.e., les Pyrénées) ou par celles de l'accident de Tchernobyl (i.e., les Alpes du Sud – massif du Mercantour).

Les rapports  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  mesurés par ICP-MS/MS sont compris entre  $0,66 \pm 0,04$ , dans les sols du Mercantour, et  $4,29 \pm 0,21$ , dans les sols des Pyrénées (correction de la décroissance radioactive au 1<sup>er</sup> janvier 2022). Ces rapports correspondent respectivement aux signatures caractéristiques des retombées de l'accident de Tchernobyl et des retombées globales associées aux essais d'armes nucléaires des années 1960. Toutefois, la grande majorité des échantillons du Mercantour analysés sont soumis aux retombées de ces deux sources de  $^{137}\text{Cs}$  dans des proportions variables. Pour ces échantillons, la contribution de chaque source est estimée en utilisant un modèle de mélange simple basé sur les signatures  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  typiques documentées dans la littérature. De plus, les données acquises mettent en évidence une corrélation entre l'activité de  $^{137}\text{Cs}$  estimée par spectrométrie gamma et le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  mesuré par ICP-MS/MS. Ainsi, lorsque l'activité de  $^{137}\text{Cs}$  augmente, le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  diminue jusqu'à atteindre la signature type des retombées de Tchernobyl.

En parallèle, toutes ces observations sont confirmées en comparant les contributions obtenues pour chaque source avec ce nouveau traceur ( $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ ) et celles données par un rapport d'activité plus couramment utilisé :  $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ . Cette comparaison permet ainsi de démontrer la puissance du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  en tant que nouvelle empreinte des sources de contamination radioactive et sa valeur ajoutée par rapport aux outils actuels.

Les résultats de cette dernière étude sont valorisés sous la forme de publication. Celle-ci a été soumise dans la revue *Environmental Pollution* :

Magre, A., Boulet, B., de Vismes Ott A., Evrard, O., Pourcelot, L., Identification of the origin of radiocesium into the environment using the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio in areas remote from nuclear accident and military test sites. *Environ. Pollut.* (2023).

## Identification of the origin of radiocesium released into the environment in areas remote from nuclear accident and military test sites using the $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic signature

Anaëlle Magre <sup>a,b</sup>, Beatrice Boulet <sup>a</sup>, Anne de Vismes Ott <sup>a</sup>, Olivier Evrard <sup>b</sup>, Laurent Pourcelot <sup>c</sup>

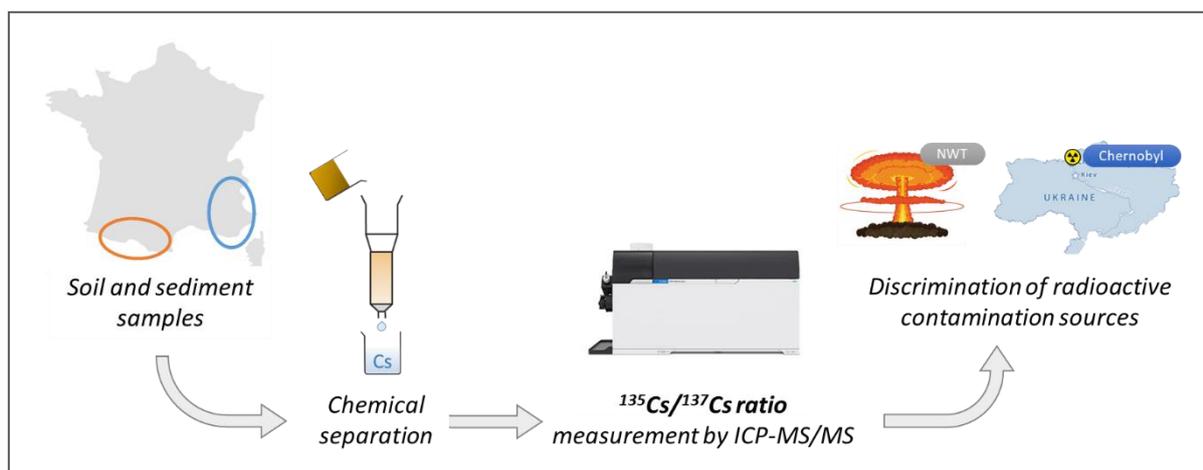
<sup>a</sup> Laboratoire de métrologie de la radioactivité dans l'environnement (PSE-ENV/SAME/LMRE), IRSN, 91400 Orsay, France

<sup>b</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (CNRS, CEA, UVSQ-IPSL), Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>c</sup> Laboratoire d'étude et d'expertise sur la radioactivité de l'environnement (PSE-ENV/SEREN/LEREN), IRSN, 13108 Saint-Paul-lez-Durance, France

## I. Abstract

The isotopic signature of radionuclides provides a powerful tool for discriminating radioactive contamination sources and estimating their respective contributions in the environment. In this context, the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio has been tested as a very promising isotopic ratio that had not been explored yet in many countries around the world including France. To quantify the levels of radioactivity found in the environment, a new method combining a thorough radiochemical treatment of the sample and an efficient measurement by ICP-MS/MS has been recently developed. This method was successfully applied, for the first time, to soil and sediment samples collected in France in two mountainous regions preferentially impacted either by global fallout from nuclear weapons testing (*i.e.*, the Pyrenees) or by the Chernobyl accident (*i.e.*, the Southern Alps). The  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios measured on twenty-one samples lied between  $0.66 \pm 0.04$  and  $4.29 \pm 0.21$  (decay-corrected to January 1<sup>st</sup>, 2022) corresponding to the characteristic signatures of the fallout from Chernobyl and global fallout associated with the nuclear weapons testing, respectively. Moreover, large variations of both the  $^{137}\text{Cs}$  mass activity and the studied isotopic ratio recorded by most samples from the southern Alps suggest varying proportions of these two  $^{137}\text{Cs}$  sources. For these samples, the contribution of each source was estimated using this new tracer ( $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ ) and compared with the mixing contribution given by activity ratio:  $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ . This work has successfully demonstrated the applicability of the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic signature to nuclear forensic studies and could be extended to better evaluate the environmental impact of nuclear facilities (*i.e.*, NPP, waste reprocessing).



## II. Keywords

Environmental monitoring, radioactive contamination, isotopic signatures, ICP-MS/MS

### III. Introduction

Since the 1950s, nuclear activities have been undertaken to develop medical, industrial, energy or military applications<sup>137</sup>. These activities resulted in radioactive releases of about  $8.10.10^{20}$  Bq<sup>86,87</sup>. Radiocesium isotopes including  $^{134}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 2.1$  y),  $^{135}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 2.3.10^6$  y) and  $^{137}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 30.2$  y) rank among the radionuclides that were released in highest quantities<sup>26,88</sup>. With more than  $1.4.10^8$  Bq dispersed into the environment and its relatively long half-life,  $^{137}\text{Cs}$  is considered as the main source of long-term artificial radiation to the public<sup>26,54,63</sup>. Its monitoring in the environment is therefore of major interest to evaluate the risks incurred by the population and ecosystems<sup>2,6,23,84</sup>. It is therefore essential to be able to identify unambiguously the origin of radioactive contamination and to anticipate their potential impacts. Three main radioactive contamination sources of  $^{137}\text{Cs}$  are distinguished in the environment, even if the proportion of each varies from an environmental sample to another. Thus  $^{137}\text{Cs}$  may result from nuclear weapons testing (NWT), nuclear power plant accidents (Chernobyl in 1986 and Fukushima in 2011) and authorized discharges from nuclear facilities<sup>58,72,86,107</sup>.

$^{137}\text{Cs}$  is easily measured by gamma spectrometry<sup>14,54,57</sup>. However, due to its potential supply from contrasted sources and its accumulation in the environment for several decades, its measurement alone does not allow to identify the origin of this contamination. To discriminate it, a method has been proposed based on the occurrence of contrasted isotopic signatures between the different radiocesium sources<sup>7,27,110</sup>. The isotopic ratios are commonly employed to understand the mechanisms of release, transport, or redistribution of radionuclides in the environment. Knowledge of radionuclide signatures is also of major interest for characterizing the radiological background to assess the specific contribution of potential future contamination events. In this context, several ratios have been employed to identify and characterize  $^{137}\text{Cs}$  sources in the environment such as the  $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$  activity ratio<sup>1,61,89,95,114,115</sup>. Nevertheless, the hypothesis of fractionation of two elements (Pu and Cs) with different bio-geochemical properties could not be excluded. As an alternative, the radiocesium isotopic signature was also used for many years by directly measuring the  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio by gamma spectrometry<sup>8,11,13,14,65,72</sup>. However, the use of this ratio is limited to a period of maximum ten years following the release due to the relatively short half-life of  $^{134}\text{Cs}$ , a radionuclide that is no longer detectable in areas lowly affected by Fukushima fallout<sup>23-25</sup>. In this context, an alternative was recently proposed by analyzing the much longer-lived  $^{135}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 2.3.10^6$  y). The discriminating power of the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio was demonstrated in several studies, which aims at identifying nuclear contamination sources and for

improving our understanding of the dispersion patterns of anthropogenic radionuclides<sup>19,24,27,31,137</sup>. The characteristic  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atomic ratios reported in the literature for fallout from the NWT, the Chernobyl accident and the Fukushima accident were  $3.70 \pm 0.68$ <sup>24,34</sup>,  $0.66 \pm 0.03$ <sup>18,20,24,27,137</sup> and  $0.45 \pm 0.02$ <sup>20,21,23,31</sup> (decay-corrected to January 1<sup>st</sup>, 2022), respectively. Nevertheless, it is noteworthy that very few data were reported for the NWT.

Despite the potential usefulness of the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio, few data are available in environmental samples collected away from exclusion zones and former nuclear testing areas, due to several analytical challenges associated with the  $^{135}\text{Cs}$  quantification<sup>28,51</sup>. Its measurement was previously extremely difficult, if not impossible, by the use of radiometric methods because of the  $^{135}\text{Cs}$  low-beta emissions ( $\beta^-$ ,  $E_{\text{max}}$  268.9 keV)<sup>31,129</sup>. The most suitable measurement technique for  $^{135}\text{Cs}$  is therefore mass spectrometry<sup>40</sup>. However, in the environment and in zones that were not exposed to accidental or military radionuclide releases, only a low amount of radiocesium is available, while much higher levels of several elements causing spectral interferences at  $m/z$  135 and 137 ( $^{135}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{95}\text{Mo}^{40}\text{Ar}$ ,  $^{97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}$ ,  $^{119}\text{Sn}^{16}\text{O}$ ,  $^{121}\text{Sb}^{16}\text{O}$ ) are found<sup>35</sup>. To overcome these difficulties, a Cs-selective radiochemistry procedure must be applied to a large quantity of sample and it must be combined with an efficient mass spectrometry measurement to remove any trace of interferences before the quantification of the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio<sup>18,20,23,24</sup>.

The goal of the current research was therefore to investigate the applicability of the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic signature for identifying contrasted  $^{137}\text{Cs}$  sources and estimating their respective contributions to radiocesium found in environmental samples collected in an area remote from nuclear accident and test sites (*i.e.*, mainland France). To achieve this objective, twenty-one soil or sediment samples (matrices known to strongly absorb  $^{137}\text{Cs}$  by clay minerals) were collected in two main regions preferentially impacted by either fallout from atmospheric nuclear weapons tests, the Chernobyl accident or both sources<sup>1,61</sup>. Indeed,  $^{137}\text{Cs}$  deposited in France soon after the releases from the Fukushima accident is considered to be negligible in comparison with  $^{137}\text{Cs}$  from Chernobyl accident (500 to more than 1000 lower levels)<sup>104</sup>. The  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio were then quantified by ICP-MS/MS after extracting and purifying the cesium from the solid matrix according to the method recently proposed by Magré et al. (2022)<sup>202</sup>.

The data obtained on the soils and sediments samples taken in France were then used to estimate the contribution of each source by comparing the original  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios determined in this research with the characteristic ratios of  $^{137}\text{Cs}$  sources reported in the literature. In addition,

the proportion of each source estimated with this new tracer ( $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ ) was compared with those given by other more commonly used diagnostic ratios such as  $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ .

## IV. Experimental section

### 1. Environmental samples

#### A. Soils and sediments collected in France

The selection of environmental samples was inspired from previous work namely the cartographic reconstruction of the  $^{137}\text{Cs}$  theoretical deposits in France following NWT or the Chernobyl accident. To characterize the fallout from each of these  $^{137}\text{Cs}$  sources, samples from two regions preferentially impacted by either NWT or Chernobyl fallout were studied. The investigated areas are respectively located in the mountainous areas of Pyrenees and in the Mercantour (southern French Alps), both regions being devoid of any nuclear facility, so that NWT and Chernobyl fallout provide the only sources of artificial radioactivity. The environmental matrices analyzed were soils and lake sediments, and they were chosen because of their strong capacity to fix radiocesium onto clay minerals. Indeed, in these matrices,  $^{137}\text{Cs}$  activities ranged from a few  $\text{Bq.kg}^{-1}$  to a few tens of  $\text{Bq.kg}^{-1}$  and could reach several thousands of  $\text{Bq.kg}^{-1}$  in mountainous areas<sup>91,125</sup>.

In this study, ten lake sediment, four surface soil (0-5 cm depth) and three subsurface soil (5-10 cm depth) samples collected in the Mercantour massif between 2013 and 2021 were analyzed (Figure VI.IV-1). Four soil samples collected in 2014 in the Pyrenees were also investigated, including three surface soils (0-10 cm depth) and one subsurface soil (10-20 cm depth). Comprehensive data on the sampling of these sediment and soil samples is provided in Table VI.VIII-1.

#### B. Accuracy verification of the applied method

Due to the lack of certified reference samples in  $^{135}\text{Cs}$ , the validity of the results on the collected soils and sediments was ensured by analyzing, two types of materials. The first was IAEA-330 and IAEA-375 certified reference materials (CRM) from the International Atomic Energy Agency (IAEA). Both CRMs were selected because of their frequent use in the validation of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  analysis protocols<sup>18,20,23,24,35,137</sup>. These samples of spinach (IAEA-330) and soil (IAEA-375) were respectively collected in Ukraine and Russia in 1990 and they show a  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio characteristic of Chernobyl fallout. In addition, three sediment samples exposed to high levels of Fukushima fallout were used. These sediment samples were collected in 2012, 2015 and 2020 in the Niida River catchment, which

drains a part of the main radioactive plume in the Fukushima Prefecture, Northeastern Japan<sup>203</sup>. Validity of the analytical method was evaluated by comparing the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios measured in the IAEA and Niida samples with the published  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic signature for the Chernobyl and Fukushima accidents, respectively<sup>18,20,21,23,24,27,31,137</sup>.

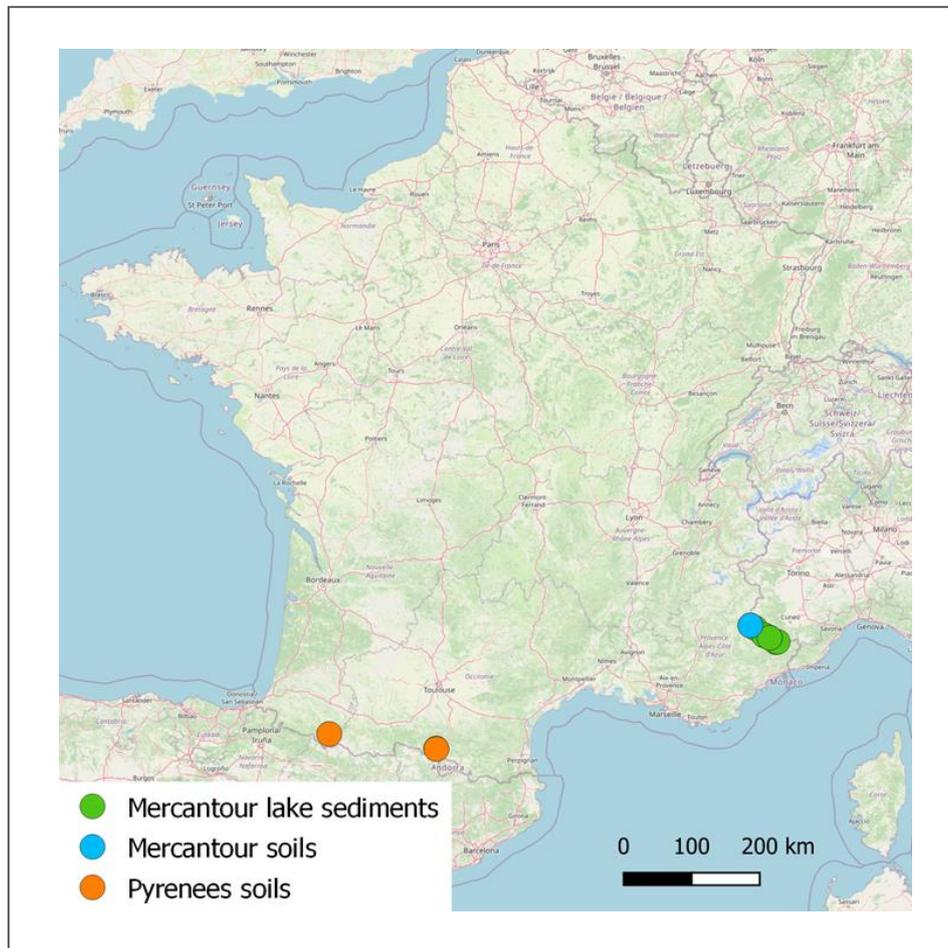


Figure VI.IV-1 : Location of sampling sites in France

## 2. Estimated contribution from each source of $^{137}\text{Cs}$

### A. Using bi-elemental isotopic signature: $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$

Let's first precise that Nuclear Weapons Tests is the only source of airborne Pu in France<sup>207,208</sup>. Indeed after 1<sup>st</sup> may 1986, the contaminated air masses following Chernobyl accident contained mostly volatile fission products with negligible activity of plutonium<sup>209</sup>. Thus in the current work, assuming transuranics solely derived from NWT, we have used  $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$  previously determined for NWT<sup>115</sup> (thereafter  $(^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs})_{\text{REF}} = 0.04 \pm 0.01$ , decay-corrected to January 1<sup>st</sup>, 2022)<sup>115</sup> and the  $^{239+240}\text{Pu}$  mass activity of the samples (namely  $^{239+240}\text{Pu}_{\text{sample}}$ ) to deduced the  $^{137}\text{Cs}$  from NWT in the samples (thereafter  $^{137}\text{Cs}_{\text{NWT}}$ ) following (Eq. 1).

$$^{137}\text{Cs}_{NWT} = \frac{^{239+240}\text{Pu}_{\text{samp}}}{(^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs})_{REF}} \quad (1)$$

In this study, the activity of  $^{239+240}\text{Pu}_{\text{samp}}$  was deduced from the gamma or alpha spectrometry measurement of  $^{241}\text{Am}$  (thereafter  $^{241}\text{Am}_{\text{mes}}$ , see next section) and the  $(^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu})_{REF}$  activity ratio characteristic of the NWT, reported in the literature ( $(^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu})_{REF} = 0.39 \pm 0.06$ , decay-corrected to January 1<sup>st</sup>, 2022)<sup>1,95,113</sup> (Eq. 2).

$$^{239+240}\text{Pu}_{\text{samp}} = \frac{^{241}\text{Am}_{\text{mes}}}{(^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu})_{REF}} \quad (2)$$

Once the  $^{137}\text{Cs}$  activity of NWT was calculated following equation (1), the proportion of  $^{137}\text{Cs}$  resulting from the Chernobyl accident was deduced using the total  $^{137}\text{Cs}$  activity measured by gamma spectrometry (see next section).

### B. Using a mono-elemental isotopic signature: $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$

Using mixing equation proposed by Bouisset et al. (2021)<sup>112</sup>, the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atomic ratios measured by mass spectrometry (ICP-MS/MS) in samples contaminated by two different sources (Chernobyl accident and NWT) is given by equation (3).

$$(^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs})_{\text{measured}} = x_{\text{Chern}}(^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs})_{\text{Chern}} + (1 - x_{\text{Chern}})(^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs})_{\text{NWT}} \quad (3)$$

where  $x_{\text{Chern}}$  and  $(1 - x_{\text{Chern}})$  were the  $^{137}\text{Cs}$  contributions from Chernobyl and NWT fallout, respectively. The  $(^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs})_{\text{Chern}}$  and  $(^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs})_{\text{NWT}}$  atomic ratios corresponded to the characteristic atomic ratios of both sources reported in the literature:  $0.66 \pm 0.03$  and  $3.70 \pm 0.68$  (decay-corrected to January 1<sup>st</sup>, 2022). It should be noted that the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  characteristic ratio of NWT was an average ratio considering the whole period of testing (1950s to 1980s), assuming a  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atomic ratio of 1 at the date of each detonation<sup>24,34</sup>. The associated uncertainty was therefore significant compared, for example, to that of Chernobyl accident, which occurred at a specific date.

For each analyzed sample, the proportion of  $^{137}\text{Cs}$  resulting from the Chernobyl accident ( $x_{\text{Chern}}$ ) was estimated from equation (3) using a simple two end-member un-mixing model (Eq. 4).

$$x_{\text{Chern}} = \frac{(^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs})_{\text{measured}} - (^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs})_{\text{NWT}}}{(^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs})_{\text{Chern}} - (^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs})_{\text{NWT}}} \quad (4)$$

### 3. Methods applied to determine $^{137}\text{Cs}$ and $^{241}\text{Am}$ activities

#### A. Gamma spectrometry measurements

Once collected, the soil and sediment samples were dried, crushed, sieved (< 2 mm) and then calcined at 500°C overnight in a muffle oven. The resulting ash was packed into a 60 mL Petri box ( $\varnothing_{\text{int}}=71$  mm;  $h_{\text{int}}=15$  mm) and measured by gamma spectrometry. This first measurement aimed to assess the initial  $^{137}\text{Cs}$  activity to determine the amount of sample to be analyzed to quantify the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio and evaluate the chemical recoveries. The  $^{241}\text{Am}$  activity was also measured by gamma spectrometry.

The two gamma detectors employed were High-Purity Germanium (HPGe) distributed by Ortec with a crystal volume about 180 cm<sup>3</sup>. For the first detector, the relative detection efficiency and resolution on the peak corresponding to  $^{60}\text{Co}$  at 1332 keV were respectively 53% and 1.67 keV (IRSN/LMRE). The corresponding values amounted to 47.5% and 1.9 keV for the second detector. The HPGe were previously calibrated in energy, resolution, and detection efficiency on the 40 – 1700 keV energy range using certified multigamma sources prepared by IRSN (IRSN/LEI, France). The activities of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{241}\text{Am}$  were respectively quantified using their emitted-gamma rays at 661.6 keV and 59.5 keV with long counting times (up to 24h) to improve the measurement statistics. The spectra analysis was performed with the GENIE 2000 software operated by Mirion Tech. Inc. and the "home-made" MadOni software. Then, corrections were applied to consider the self-attenuation effect according to the density and the matrix of the analyzed sample, and the used geometry.

In five of the samples in which  $^{137}\text{Cs}$  contents exceeded  $2.10^4$  Bq.kg<sup>-1</sup>, the  $^{241}\text{Am}$  activity could not be quantified by gamma spectrometry due to the very high Compton effect caused by the significant presence of  $^{137}\text{Cs}$  making difficult the discrimination of the peaks at low energy levels. In these samples, the  $^{241}\text{Am}$  activity was measured by alpha spectrometry according to the analytical procedure described by Goutelard et al. (1998)<sup>195</sup> (see below) and used routinely in the laboratory (IRSN/LMRE) under COFRAC accreditation.

#### B. Alpha spectrometry for $^{241}\text{Am}$ activity measurements

For each sample, 1 to 2 grams of ash were introduced into a beaker and spiked with  $^{243}\text{Am}$  to determine the chemical yield and the  $^{241}\text{Am}$  activity. The samples were then leached at 150°C during 24h with concentrated HNO<sub>3</sub> and HCl in presence of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). The solid residue was separated from the supernatant by centrifugation, leached again for 2h at 150°C with

concentrated  $\text{HNO}_3$  and rinsed with ultrapure water. The supernatants and rinse were combined. 15 g of oxalic acid were added to the solution with 5 mL of  $\text{CaCl}_2$  at  $100 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  and the mixture was adjusted to pH 1.5 to form a calcium oxalate precipitate. After centrifugation, the precipitate was dried and destroyed by heating with 10 mL of concentrated  $\text{HNO}_3$  and 5 mL of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The mixture was evaporated to dryness and the residue was dissolved in 40 mL of 8M  $\text{HNO}_3$  with 0.2 g of  $\text{NaNO}_2$ . The americium was then purified using a series of four ion exchange resins. In detail, Am was separated from Pu(IV) using 6.4 g of AG®1-X8 resin (100 – 200 mesh,  $\text{Cl}^-$  form, Biorad Tech.) conditioned with 30 mL of 8M  $\text{HNO}_3$ . The sample was loaded and then the resin rinsed with 40 mL of 8M  $\text{HNO}_3$ . The sample eluate and rinses were combined, evaporated to dryness and the residue was dissolved in 10 mL of 9M HCl. Am was separated from Fe and U using a double column containing 6.5 g of AG®1-X8 resin and 2 g of AG®50W-X8 resin (100 – 200 mesh,  $\text{H}^+$  form, Biorad Tech.). The sample loading and rinsing fractions (45 mL of 9M HCl) were again combined and evaporated. The residue was dissolved in 10 mL of 2M  $\text{HNO}_3/0.5\text{M Al}(\text{NO}_3)_3$ . The solution was purified of metals (Cu, Ni) with 0.7 g of TRU resin (100-150  $\mu\text{m}$ , Triskem Int.). Once the sample was loaded and the resin rinsed (10 mL of 2M  $\text{HNO}_3$ ), Am was eluted with 25 mL of 0.03M  $\text{HNO}_3$ . The eluate was evaporated to dryness and then redissolved in 20 mL of 1M  $\text{HNO}_3/93\% \text{CH}_3\text{OH}$  mixture. Finally, Am was separated from Rare Earth Elements using 4 g of AG®1-X4 resin (100 – 200 mesh,  $\text{Cl}^-$  form, Biorad Tech.). The sample was loaded onto the resin and rinsed successively with 15 mL of 1M  $\text{HNO}_3/93\% \text{CH}_3\text{OH}$ , 80 mL of 0.1M HCl/0.5M  $\text{NH}_4\text{SCN}/80\% \text{CH}_3\text{OH}$  and 22 mL of 1M  $\text{HNO}_3/93\% \text{CH}_3\text{OH}$ . Am was eluted from the AG®1-X4 resin with 75 mL of 1.5M HCl/86%  $\text{CH}_3\text{OH}$  mixture. The eluate was evaporated and dissolved was concentrated  $\text{HNO}_3$ , ultrapure  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The solution was adjusted to pH 1.90–1.95 and Am was electroplated for 2h at 1A on a stainless-steel disk. The disk was counted for 5 days using a low-level background  $\alpha$ -spectrometer Alpha-Analyst (Canberra). The activity of  $^{241}\text{Am}$  were quantified using its emitted-alpha particles at 5 485 keV.

#### 4. Method applied for $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio determination

##### A. Cs extraction and purification from solid matrices

The procedure of Cs extraction and purification from the environmental matrix was based on the analytical method described in our previous work<sup>202</sup>. 1 to 100 g of sample ash (depending on the measured  $^{137}\text{Cs}$  activity) were introduced into a beaker. The radiocésium was extracted from the solid matrix by a succession of four acid leaching steps of 8 hours on a hot plate with temperature set at 180°C. The first leaching was performed with 69.5%  $\text{HNO}_3$  in presence of

30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  provided by Carlo Erba. The following leaching were carried out with a 69.5%  $\text{HNO}_3/37.5\%$   $\text{HCl}$  mixture (1:2, v/v) still in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Between successive leaching steps, the solid residue was separated from the supernatant by centrifugation. The supernatants were combined, evaporated to near dryness. The pH of the solution was adjusted to pH 1 – 2 by diluting the residue with ultrapure  $\text{H}_2\text{O}$  milli-Q  $\text{H}_2\text{O}$  (with resistivity  $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ) produced by a Merck Millipore system. 120 mg of ammonium molybdophosphate (AMP) powder (purchased from Alfa Aesar) were added to the solution to selectively complex Cs. The solution was then stirred for 30 minutes at room temperature and centrifuged for 15 minutes at 3500 rpm. After centrifugation, the supernatant was removed and the yellow precipitate containing Cs was filtered on a polyvinylidene fluoride membrane filter (PVDF,  $0.45 \mu\text{m}$  pore size, Merck Millipore). The precipitate was washed with 5 mL of milli-Q  $\text{H}_2\text{O}$  and dissolved with 24 mL of 2M  $\text{NH}_4\text{OH}$  resulting in the complete decomposition of the AMP molecule and consequently, the release of Cs. Cs was then purified of all its interferences by combining the chemical properties of two extraction resins provided by Biorad Technologies. First, 3 mL of AG®MP-1M anion exchange resin (100 – 200 mesh,  $\text{Cl}^-$  form) conditioned with 1.5M  $\text{NH}_4\text{OH}$  were used to separate Cs from polyatomic interferences such as Mo, Sb and Sn. Under these conditions,  $\text{Cs}^+$  ions were not adsorbed on the resin and were collected in the loading and rinsing fractions (2 x 3 mL of 1.5M  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), whereas Mo, Sb and Sn, present in oxide form, remained on it. Finally, Cs was separated from its isobaric interference (Ba) using 8 mL of AG®50W-X8 cationic resin (100 – 200 mesh,  $\text{H}^+$  form) conditioned with 20 mL of milli-Q  $\text{H}_2\text{O}$  followed by 20 mL of 1.5M  $\text{NH}_4\text{OH}$ . After the loading of the sample, the resin was rinsed with 50 mL of 1.5M  $\text{NH}_4\text{OH}$  and converted by 20 mL of milli-Q water followed by 20 mL of ultra-pure 1.5M  $\text{HNO}_3$ . Cs was selectively eluted with 50 mL of ultra-pure 1.5M  $\text{HNO}_3$  while Ba remained fixed on the AG®50W-X8 resin. The eluate was measured by gamma spectrometry, to estimate the chemical yield by monitoring  $^{137}\text{Cs}$ . Then, it was evaporated to dryness and dissolved in 5 mL of ultrapure 0.5M  $\text{HNO}_3$  to be measured by mass spectrometry.

## B. ICP-MS/MS for $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio and interference concentration measurements

Isotopic ratio and interference content measurements were performed with the Agilent 8900#100 triple-quadrupole ICP-MS coupled with the SPS4 auto-sampler and controlled by the MassHunter 4.6 software. The formed ions in the hot plasma were extracted and focused with a Ni skimmer cone and a x-lens block. The instrument is equipped with an octupole reaction-collision cell (CRC) between two quadrupole mass filters (Q1 and Q2) allowing an efficient removal of

interferences. All measured solutions (blanks, standards, and samples) were prepared in 0.5M ultra-pure nitric acid and introduced into the ICP-MS by a MicroMist nebulizer with a peristaltic pump at  $0.35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  flow rate. The sensitivity and oxide rate settings were optimized using a multi-element solution concentrated to  $2.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  in Cs, Ce and Ba prepared from certified solutions (Carlo Erba). Each measurement was corrected with an acid blank. All the experimental conditions are listed in Table VI.VIII-2.

The interferent (Ba, Mo, Sb, Sn) contents were monitored in single quadrupole mode without reaction gas and calculated by an external calibration method. The standards were prepared from ultra-pure milli-Q water and certified mono-elemental solutions provided by Carlo Erba. The matrix effect was corrected using indium as internal standard (concentrated to  $3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ). The  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratios were quantified in triple quadrupole mode by setting Q1 and Q2 to the 135 and 137 m/z. To effectively remove the last traces of interferences, a mixture of  $\text{N}_2\text{O}$  (99.998% purity, Messer), He (99.9992% purity, Air product) and  $\text{NH}_3/\text{He}$  (10/90 m/m, 99.98% purity, Air product) was added in the CRC with flow rates of about 0.55, 1 and  $4.79 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectively. Isotopic ratios were corrected for mass bias by the sample standard bracketing approach with a solution with a known  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio delivered by DES-SEARS (CEA).

### C. Evaluation of chemical performances

The chemical performances (recovery yield and eluate purity) achieved for each sample are detailed in Table VI.VIII-3. Recovery yields were estimated by monitoring  $^{137}\text{Cs}$  by gamma spectrometry in both the solid and purified liquid samples. They ranged from 57% to 93%. Regarding potential spectral interferences during the analyses, the radiochemical treatment of the samples allowed to significantly reduce the levels of Ba, Mo, Sb and Sn in the measurement fraction, with contents ranging from 0.1 to 5.4, 0.13 to 17.5, 0.03 to 0.46, and 0.2 to  $12.2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. To accurately measure the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio, these traces of interferents that remained present in solution were effectively removed by adding a mixture of reaction gases ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , He) in the CRC of the mass spectrometer.

## V. Results and Discussion

1. Tracing the origin of radiocesium contamination by measuring  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{241}\text{Am}$  activities by nuclear counting – Use of bi-elemental isotopic signatures.

The activities of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{241}\text{Am}$  in lake sediment, surface soil and subsurface soil samples collected in France are presented in Table VI.V-1. Regarding  $^{137}\text{Cs}$ , a significant heterogeneity of activities was found between the two main sampling regions (Mercantour Massif or the Pyrenees) as well as, within the same region, between the analyzed matrices (sediment or soil). The highest variability was obtained in the Mercantour soils with values ranging from a few tens ( $165 \pm 11$ ) to several tens of thousands ( $103,308 \pm 113$ ) of  $\text{Bq.kg}^{-1}$ . Such a strong heterogeneity is consistent with “enrichment spots”, *i.e.* surfaces of a few  $\text{dm}^2$  strongly concentrating  $^{137}\text{Cs}$  from Chernobyl fallout<sup>125</sup>. In contrast,  $^{137}\text{Cs}$  activities measured in the soils of the Pyrenees exhibited low heterogeneity and were about 2 to 7 times lower than in the Mercantour, with levels ranging between  $23 \pm 4$  and  $93 \pm 28 \text{ Bq.kg}^{-1}$ . Overall, for both regions,  $^{137}\text{Cs}$  activity decreased with increasing sampling depths. For the sediments from the Mercantour lakes, the  $^{137}\text{Cs}$  concentrations were significant and relatively homogeneous compared to the soils, with activities varying from  $249 \pm 19$  to  $5,274 \pm 350 \text{ Bq.kg}^{-1}$ . For each site and each matrix studied, the distribution of  $^{137}\text{Cs}$  activities was in good agreement with that reported in the literature<sup>61,91,125</sup>. High to very high levels of  $^{137}\text{Cs}$  were expected in the Mercantour resulting from a superposition of deposition from NWT and the Chernobyl accident.

In contrast, the Pyrenees soils showed lower activities, which was expected as they were hypothesized to have been mainly supplied by the NWT. These preliminary interpretations were confirmed with the assessment of the  $^{137}\text{Cs}$  contributions of each source using the  $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$  and then the  $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$  ratios provided for the NWT (see experimental section) (Table VI.V-1). They show, overall, that the proportion of  $^{137}\text{Cs}$  from Chernobyl fallout increases significantly with the total  $^{137}\text{Cs}$  activity while the  $^{137}\text{Cs}$  activity resulting from the NWT remains relatively homogenous ( $28$  to  $606 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ) for both studied mountainous areas and both environmental matrix (cf. Figure VI.V-1). Thus, the use of bi-elemental signatures ( $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$  and  $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ ) allowed, in a first step, to estimate the contributions of each  $^{137}\text{Cs}$  source. Nevertheless, the hypothesis of the fractionation of two elements with different bio-geochemical

properties (*i.e.*, Am vs. Pu, Pu vs. Cs) cannot be fully excluded, although they were described in the literature to be relatively similar<sup>210,211</sup>.

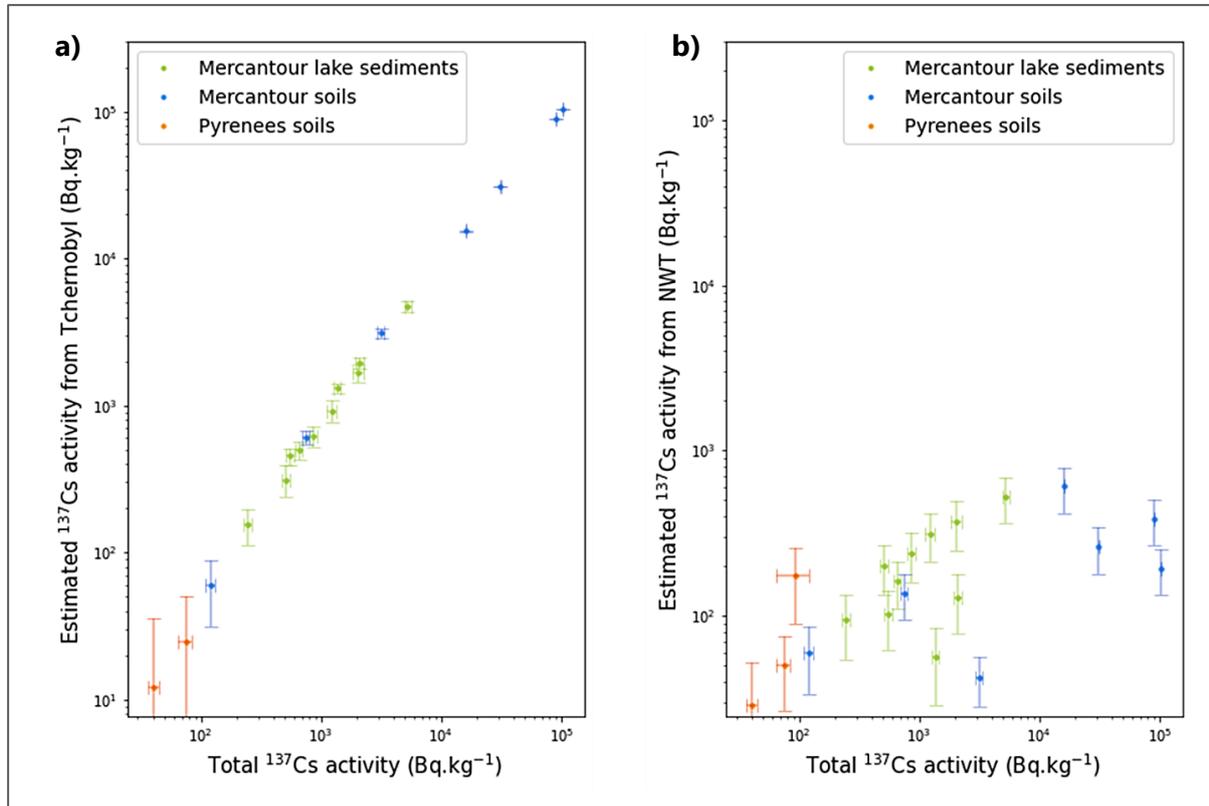


Figure VI.V-1: Distribution of the estimated  $^{137}\text{Cs}$  activity resulting from the Chernobyl accident (a) and nuclear weapons testing (b) as a function of total  $^{137}\text{Cs}$  activity measured by gamma spectrometry in soil and sediment samples collected in France. All activities are decay-corrected to January 1, 2022, and the error bars correspond to a measurement uncertainty at  $k = 2$ .  $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$  is used here to estimate the respective sources of  $^{137}\text{Cs}$ . (see experimental section)

Table VI.V-1:  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{241}\text{Am}$  activities measured by gamma spectrometry in sediments and soils of the investigated sites as decay-corrected to January 1<sup>st</sup>, 2022, and with uncertainty at  $k=2$ .  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  activities resulting from nuclear weapons testing (NWT) and  $^{137}\text{Cs}$  from Chernobyl (Chern) deduced from  $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$  and  $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$  activity ratios reported in the literature for NWT contribution ( $0.40 \pm 0.06$  and  $0.04 \pm 0.01$  respectively, and decay-corrected to January 1<sup>st</sup>, 2022) (see experimental section).

Sample name	Matrix	Study area	Sampling site	Depth (cm)	$^{137}\text{Cs}$ activity ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ dry)	$^{241}\text{Am}$ activity ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ dry)	$^{239+240}\text{Pu}_{\text{NWT}}$ activity ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )	$^{137}\text{Cs}_{\text{NWT}}$ activity ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )	$^{137}\text{Cs}_{\text{Chern}}$ activity ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )
20_PNM45_1			Main Terre Rouge lake	—	$1234 \pm 114$	$4.99 \pm 0.71$	$12.48 \pm 2.59$	$312 \pm 101$	$922 \pm 159$
20_PNM45_2			Temporary Terre rouge lake	—	$2047 \pm 193$	$5.98 \pm 0.97$	$14.95 \pm 3.30$	$374 \pm 125$	$1673 \pm 259$
20_PNM45_3			Superior Lausfer lake	—	$513 \pm 38$	$3.21 \pm 0.48$	$8.02 \pm 1.70$	$200 \pm 66$	$313 \pm 76$
20_PNM45_4			Inferior Lausfer lake	—	$249 \pm 19$	$1.50 \pm 0.46$	$3.75 \pm 1.27$	$94 \pm 39$	$155 \pm 44$
13_PNM4	Lake sediment	Mercantour mountain	Cerise lake	—	$1375 \pm 95$	$0.90 \pm 0.36$	$2.25 \pm 0.96$	$56 \pm 28$	$1319 \pm 99$
13_PNM7			Besson lake	—	$2086 \pm 155$	$2.05 \pm 0.54$	$5.11 \pm 1.56$	$128 \pm 50$	$1958 \pm 163$
13_PNM9			Vens lake	—	$555 \pm 40$	$1.63 \pm 0.42$	$4.08 \pm 1.22$	$102 \pm 40$	$453 \pm 57$
13_PNM19			Lausfer lake	—	$862 \pm 66$	$3.82 \pm 0.57$	$9.54 \pm 2.02$	$239 \pm 78$	$624 \pm 102$
21_PNM24_5			Terre Rouge Main lake	—	$659 \pm 45$	$2.58 \pm 0.33$	$6.46 \pm 1.27$	$161 \pm 51$	$497 \pm 68$
21_PNM24_6			Terre Rouge Inferior lake	—	$5274 \pm 350$	$8.43 \pm 0.99$	$21.07 \pm 4.01$	$527 \pm 166$	$4747 \pm 387$
21_PNM24_1				0 – 5	$89,894 \pm 90$	$6.15 \pm 0.54^*$	$15.37 \pm 2.68$	$384 \pm 117$	$89,510 \pm 148$
				5 – 10	$103,501 \pm 97$	$3.08 \pm 0.31^*$	$7.70 \pm 1.39$	$192 \pm 59$	$103,308 \pm 113$
21_PNM24_2		Mercantour mountain	Restefond pass	0 – 5	$165 \pm 11$	$1.34 \pm 0.32$	$3.34 \pm 0.95$	$84 \pm 32$	$82 \pm 34$
21_PNM24_3				0 – 5	$31,214 \pm 96$	$4.16 \pm 0.49^*$	$10.40 \pm 1.99$	$260 \pm 82$	$30,954 \pm 126$
				5 – 10	$3169 \pm 223$	$0.68 \pm 0.10^*$	$1.69 \pm 0.36$	$45 \pm 15$	$3321 \pm 224$
21_PNM24_4	Soil			0 – 5	$16,066 \pm 32$	$9.69 \pm 0.94^*$	$24.23 \pm 4.32$	$606 \pm 186$	$15,460 \pm 189$
		5 – 10	$803 \pm 53$	$2.38 \pm 0.25$	$5.95 \pm 1.09$	$149 \pm 46$	$654 \pm 70$		
14_PYR_2			Coumebière plateau	0 – 10	$75 \pm 10$	$0.81 \pm 0.31$	$2.02 \pm 0.82$	$51 \pm 24$	$25 \pm 26$
14_PYR_3		Pyrenees	Labant pond	0 – 10	$93 \pm 28$	$2.78 \pm 1.08$	$6.95 \pm 2.90$	$174 \pm 84$	$< 0$
				10 – 20	$23 \pm 4$	$< 0.36$	—	—	—
14_PYR_53			Besse pass	0 – 10	$40 \pm 4$	$0.46 \pm 0.35$	$1.14 \pm 0.88$	$28 \pm 23$	$12 \pm 24$

\* Alpha spectrometry measurement

2. Tracing the origin of radiocesium contamination using the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio measured by ICP-MS/MS – Use of mono-elemental isotopic signature.

The analytical procedure to quantify the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio in environmental samples was first applied to samples known to be contaminated with Chernobyl (IAEA-330 and IAEA-375)<sup>18,20,24,27,137</sup> or Fukushima fallout (Niida\_2012, Niida\_2015 and Niida\_2020)<sup>203</sup>. The analytical results are presented in Table VI.V-2 and they were compared with the few data available in the literature for both sources of accidental contamination. To facilitate the comparison of results, all isotopic ratios were decay-corrected to January 1<sup>st</sup>, 2022. For both IAEA reference samples, which are generally used in the literature to validate the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio analysis methods, the measured ratios ( $0.66 \pm 0.06$  and  $0.67 \pm 0.02$ ) agreed well with those reported in the literature (ranging from  $0.66 \pm 0.06$  to  $0.68 \pm 0.13$ ). In the absence of certified reference materials characteristic of Fukushima fallout, the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratios obtained in the sediments collected in the Niida river catchment were compared with the ratios published by studies characterizing the Fukushima fallout. For these sediments, the average measured  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios of  $0.47 \pm 0.02$  was fully consistent with the ratios reported in the literature and ranging from  $0.45 \pm 0.03$  to  $0.47 \pm 0.04$ . This comparison demonstrated the reliability of the analytical procedure.

Table VI.V-2:  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratios measured by ICP-MS/MS for materials impacted by Chernobyl (IAEA-330 and IAEA-375) and Fukushima (Niida\_2012, Niida\_2015 and Niida\_2020) fallout. Comparison of these ratios with isotopic signatures reported in the literature for these contamination sources.

Sample name	Main source of $^{137}\text{Cs}$	$^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio (at/at)	
		Current work	Literature values
IAEA-330	Chernobyl fallout	$0.66 \pm 0.06$ (n=3)	$0.66 \pm 0.06$ Taylor et al. (2008)
			$0.66 \pm 0.03$ Zheng et al. (2014)
			$0.66 \pm 0.06$ Snow et al. (2015)
			$0.66 \pm 0.13$ Zhu et al. (2020)
IAEA-375	Chernobyl fallout	$0.67 \pm 0.02$ (n=3)	$0.68 \pm 0.10$ Zheng et al. (2014)
			$0.66 \pm 0.03$ Snow et al. (2015)
			$0.68 \pm 0.03$ Dunne et al. (2017)
			$0.68 \pm 0.13$ Zhu et al. (2020)
Niida_2012	Fukushima fallout	$0.47 \pm 0.02$ (n=3)	$0.47 \pm 0.04$ Ohno et al. (2014)
Niida_2015			$0.45 \pm 0.03$ Zheng et al. (2014)
Niida_2020			$0.45 \pm 0.02$ Yang et al. (2016)
		$0.49 \pm 0.04$ (n=1)	$0.46 \pm 0.01$ Zok et al. (2021)

Decay-corrected to January 1<sup>st</sup>, 2022. The isotopic ratios are provided with uncertainty at  $k = 2$ .

Once the analytical procedure to measure  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  was validated, it was applied to lake sediment and soil samples collected in France (Table VI.V-3).

Table VI.V-3:  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratios in lake sediments and soils collected in France.

Sample name	Matrix	Study area	Sampling site	Depth (cm)	$^{137}\text{Cs}$ activity ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ )	$^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ atomic ratio (at/at)	Proportion of $^{137}\text{Cs}$ from Chernobyl accident		
20_PNM45_1			Main Terre Rouge lake	—	1234 ± 114	1.64 ± 0.05	68%		
20_PNM45_2			Temporary Terre Rouge lake	—	2047 ± 193	1.23 ± 0.10	81%		
20_PNM45_3			Superior Lausfer lake	—	513 ± 38	2.29 ± 0.05	46%		
20_PNM45_4			Inferior Lausfer lake	—	249 ± 19	2.18 ± 0.24	50%		
13_PNM4	Lake sediment	Mercantour mountain	Cerise lake	—	1375 ± 95	0.85 ± 0.08	94%		
13_PNM7			Besson lake	—	2086 ± 155	1.06 ± 0.09	87%		
13_PNM9			Vens lake	—	555 ± 40	1.41 ± 1.86	75%		
13_PNM19			Lausfer lake	—	862 ± 66	1.86 ± 0.13	61%		
21_PNM24_5			Terre Rouge Main lake	—	659 ± 45	1.46 ± 0.22	74%		
21_PNM24_6			Terre Rouge Inferior lake	—	5274 ± 350	1.07 ± 0.03	87%		
21_PNM24_1				0 – 5	89,894 ± 90	0.68 ± 0.01	99%		
				5 – 10	103,501 ± 97	0.66 ± 0.04	100%		
21_PNM24_2				0 – 5	165 ± 11	2.27 ± 0.29	47%		
21_PNM24_3	Soil	Mercantour mountain	Restefond pass	0 – 5	31,214 ± 96	0.71 ± 0.02	98%		
				5 – 10	3169 ± 223	0.71 ± 0.03	98%		
0 – 5			16,066 ± 32	0.75 ± 0.02	97%				
5 – 10			803 ± 53	1.00 ± 0.07	89%				
14_PYR_2					Coumebière plateau	0 – 10	75 ± 10	4.29 ± 0.21	-19%
14_PYR_3				Pyrenees	Labant pond	0 – 10	93 ± 28	4.26 ± 0.66	-18%
	10 – 20	23 ± 4	3.94 ± 0.89			-8%			
14_PYR_53			Besse pass	0 – 10	40 ± 4	4.04 ± 0.75	-11%		

Data are decay-corrected to January 1<sup>st</sup>, 2022. All results presented are provided with an uncertainty at  $k = 2$ .

The analytical results show strongly variable  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  signatures with a minimum value of  $0.66 \pm 0.04$  in a Mercantour soil and a maximum value of  $4.29 \pm 0.21$  in a soil sample from the Pyrenees. It is noteworthy that soils from this area show nearly homogenous isotopic ratios, ranging from  $3.94 \pm 0.89$  to  $4.29 \pm 0.21$ . Compared with the isotopic signatures reported for each source in the literature or in Table 2 of the current research (NWT, Chernobyl, and Fukushima accidents), such a low  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  was consistent with the Chernobyl fallout signature, while the highest ratio lied within the range of values attributed to the NWT (Figure VI.V-2).

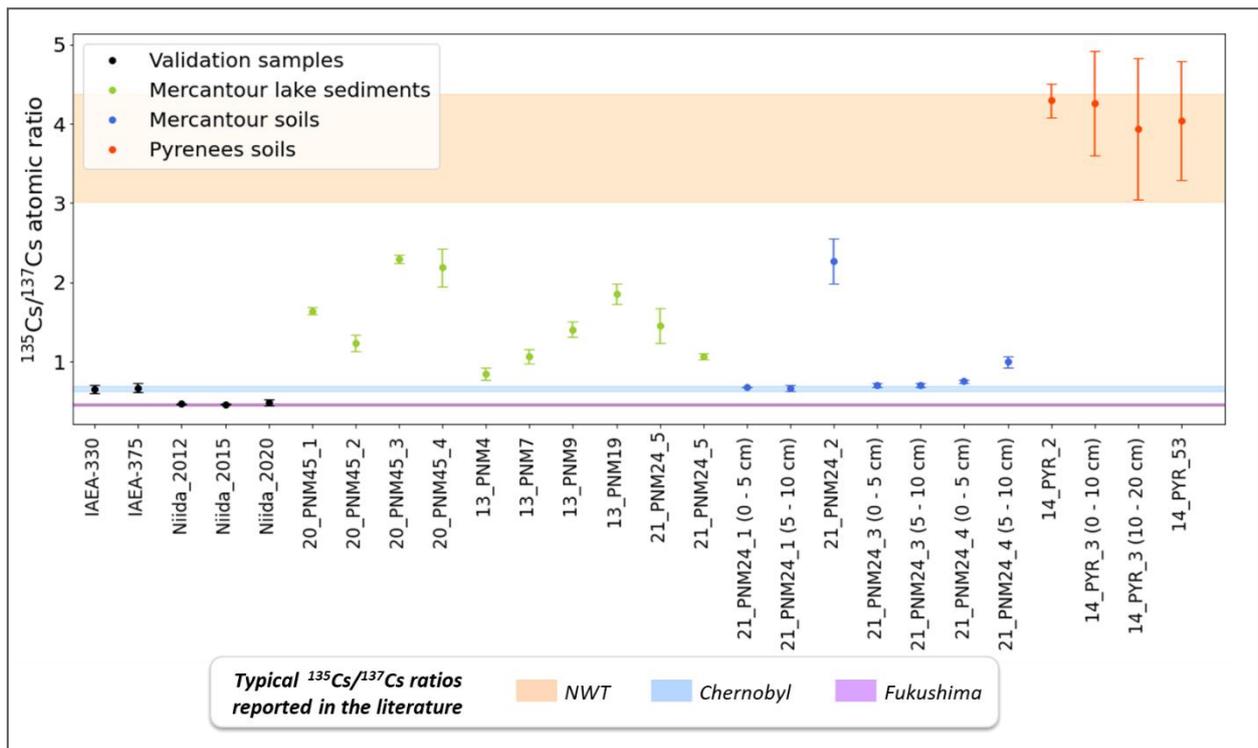


Figure VI.V-2:  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atomic ratios measured by ICP-MS/MS (decay-corrected to January 1<sup>st</sup>, 2022) in the samples used for method validation (IAEA and Niida) and in French soils and sediments collected in the two investigated areas. The error bars correspond to a measurement uncertainty at  $k = 2$  and the colored bands represent the typical  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios of the three main fallout sources.

Accordingly, it can be deduced that the  $^{137}\text{Cs}$  radioactive contamination of the 21\_PNM24\_1 Mercantour soil was almost exclusively due to the Chernobyl accident fallout while that of the Pyrenees soils was almost exclusively due to the fallout of nuclear weapons testing. Nevertheless, it should be noted that the  $^{137}\text{Cs}$  contributions of Chernobyl fallout calculated for soil samples from the Pyrenees (Table VI.V-3) were slightly negative, due to the uncertainty of NWT signature, with, as underlined in the introduction, only two values of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  available for this source in the literature up to now<sup>24,34</sup>. This could be also explained by the fact that these estimates relied on a  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio value characteristic of NWT averaged over the entire testing period (1950s to 1980s) assuming a  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio of 1 at the date of detonation<sup>34</sup>. However, the value of this ratio

could be refined based on the proportion of  $^{137}\text{Cs}$  deposited during each year due to fallout from NWT, while still assuming a  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio of 1 at the time of testing. Considering the proportion of annual deposition of  $^{137}\text{Cs}$  between 1958 and 1980 given by UNSCEAR<sup>212</sup> and assuming the accumulation of cesium with time in the soil or the sediments, the average  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio of the resulting deposit would be about 3.94 to the reference time of January 1<sup>st</sup>, 2022, close to the average value reported for NWT is 3.70<sup>24,34</sup> (Table VI.VIII-4).

The other Mercantour soil and sediments samples with  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ranging between  $0.68 \pm 0.01$  and  $2.29 \pm 0.05$  showed radioactive contamination constituted of a mix of both sources in variable proportions. Thus, for each sample, the proportion of  $^{137}\text{Cs}$  resulting from Chernobyl fallout was estimated using simple un-mixing models following methodology given in experimental section (Table VI.V-3). In addition, the data highlighted a relationship between  $^{137}\text{Cs}$  activity estimated by gamma spectrometry and the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio measured by ICP-MS/MS. As shown in Figure VI.V-3, when the  $^{137}\text{Cs}$  activity increased, the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio decreased until it reached the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic signature of Chernobyl fallout. Similarly, to the trend of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ , a trend of  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  variations in soils of the Mercantour mountain has been shown on the one hand soils strongly enriched in  $^{137}\text{Cs}$  originating from Chernobyl and on the other hand other soils with low  $^{137}\text{Cs}$  contamination due to NWT fallout<sup>125</sup>. Thus, both trends involving isotopes ratios of Cs suggest that soils and sediments contain the two sources (NWT and Chernobyl) in various proportions from a sample to another.

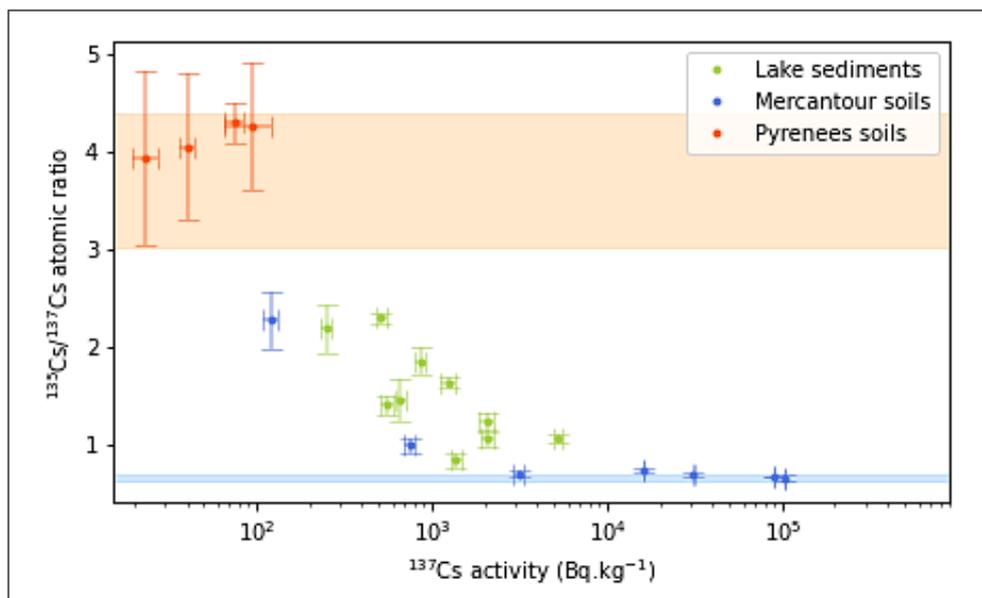


Figure VI.V-3: Relationship between  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratios and  $^{137}\text{Cs}$  activity in sediments and soils collected in the Mercantour massif and the Pyrenees, France. The dark blue and orange bands indicate the typical  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios reported in the literature for fallout from nuclear weapons testing (NWT) and the Chernobyl accident. All data were decay-corrected to January 1<sup>st</sup>, 2022.

All these observations agree with what was previously predicted and, therefore, demonstrate the applicability of the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio to discriminate unambiguously the sources of radioactive contamination. Moreover, the use of a mono-elemental isotopic signature such as  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio allows to get rid of any potential fractionation caused the potential difference of behavior between two elements (such as Am and Pu or Pu and Cs), even if they share very similar chemical properties.

## **VI. Conclusions**

The main objective of the current research was to improve our knowledge of the radiological background in environments remote from nuclear tests or nuclear accident sites by analysing an isotopic signature little exploited to date, i.e., the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio. We have recently developed an analytical method to measure this ratio in solid environmental matrices and have applied it to soil and sediment samples collected in two areas of interest in France (Pyrenees and Mercantour massif).  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios ranging from  $0.66 \pm 0.04$  in Mercantour soils to  $4.29 \pm 0.21$  in Pyrenees soils were measured corresponding to typical ratios reported in the literature for Chernobyl accident fallout and from nuclear weapons tests, respectively. From these results, the contribution of each of these sources could be estimated and successfully compared with those calculated from more commonly used diagnostic ratios ( $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$  and  $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ ). Accordingly, the current work demonstrates the strength of the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio as a novel fingerprint for identifying the radioactive contamination sources and estimating their contribution in the environment. In future research, it could be interesting to consider the potential occurrence of diagnostic signatures of radiocesium released by nuclear facilities.

## **VII. Acknowledgement**

G. Salaün is warmly acknowledged for his excellent field work in the Alps and Pyrenees mountains and his expertise for preparation of the samples in the laboratory. We thank S. Aubry and S. Bonnot from the gamma team of the LMRE for the measurements of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{241}\text{Am}$  by gamma spectrometry and also S. Thomas for her recommendations on the  $^{241}\text{Am}$  measurement by alpha spectrometry. We also warmly thank H. Isnard and S. Mialle from the Laboratory of Analytical development for Nuclear Isotopic and Elemental analysis (CEA) for their expertise in isotopic analysis and also for the supply and qualification of the spent fuel sample used in this research to correct the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratios during the ICP-MS/MS measurements.

## VIII. Supporting information

Table VI.VIII-1: Characteristics of the lake sediment and soil samples investigated

Sample name	Study area	Sampling site	Latitude (°)	Longitude (°)	Sampling date	Matrix	Depth (cm)
20_PNM45_1	Mercantour mountain	Terre Rouge Main lake	44.18089	7.18554	04/11/2020	Lake sediment	—
20_PNM45_2		Terre Rouge Temporary lake	—	—	04/11/2020	Lake sediment	—
20_PNM45_3		Superior Lausfer lake	44.22139	7.08944	05/11/2020	Lake sediment	—
20_PNM45_4		Inferior Lausfer lake	44.22052	7.0876	05/11/2020	Lake sediment	—
13-PNM4		Cerise lake	44.13538	7.39015	24/09/2013	Lake sediment	—
13-PNM7		Besson lake	44.1387	7.32004	25/09/2013	Lake sediment	—
13-PNM9		Vens lake	44.31122	6.93234	09/10/2023	Lake sediment	—
13-PNM19		Lausfer lake	44.2214	7.08668	11/10/2013	Lake sediment	—
21_PNM24_5		Terre Rouge Main lake	44.190413	7.18485	16/06/2021	Lake sediment	—
21_PNM24_6		Terre Rouge Inferior lake	44.18946	7.183011	16/06/2021	Lake sediment	—
21_PNM24_1	Mercantour mountain	Restefond pass	44.344317	6.849132	15/06/2021	Surface soil	0 – 5
						Subsurface soil	5 – 10
21_PNM24_2		Restefond pass	44.344260	6.849150	15/06/2021	Surface soil	0 – 5
21_PNM24_3						Subsurface soil	5 – 10
21_PNM24_4	Restefond pass	43.341771	6.848091	15/06/2021	Surface soil	0 – 5	
					Subsurface soil	5 – 10	
14_PYR_2	Pyrenees	Coumebière plateau	42.78271	1.38986	25/06/2014	Surface soil	0 – 10
14_PYR_3		Labant pond	42.77735	1.39279	25/06/2014	Surface soil	0 – 10
						Subsurface soil	10 – 20
14_PYR_53	Besse pass	42.9697	-0.46900	08/10/2014	Surface soil	0 – 10	

Table VI.VIII-2 : ICP-MS/MS parameters for  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio measurement.

Parameters	Settings
<b>Sample introduction</b>	
Sample uptake	80 s (0.30 rps)
Stabilization time	40 s
Probe rinse	20 s (0.30 rps)
<b>Spectrum acquisition</b>	
Integration time	1 s for m/z = 115 and 138 5 s for m/z 135 and 137
Q2 peak pattern	3 points
Replicates	5
Sweeps/replicates	1000
<b>Plasma</b>	
RF power	1550 W
RF matching	1.27 V
Sample Depth	5.4 mm
Nebulizer gas	1.11 L.min <sup>-1</sup>
Option gas	0.0%
Nebulizer pump	0.10 rps
S/C temperature	2 °C
Makeup gas	0.00 L.min <sup>-1</sup>
<b>Lenses</b>	
Extract 1	-19.0 V
Extract 2	-235.0 V
Omega bias	-110 V
Omega lens	12.0 V
Q1 entrance	2.0 V
Q1 exit	2.0 V
Cell focus	3.0 V
Cell entrance	-50 V
Cell exit	-58 V
Deflect	1.0 V
Plate bias	-50 V
<b>Q1</b>	
Q1 bias	-1.0 V
Q1 prefilter bias	-8.5 V
Q1 postfilter bias	-10.0 V
<b>Cell</b>	
He flow	1 mL.min <sup>-1</sup>
3 <sup>rd</sup> gas flow	NH <sub>3</sub> /He – 48% (4.79 mL.min <sup>-1</sup> )
4 <sup>th</sup> gas flow	N <sub>2</sub> O – 52% (0.55 mL.min <sup>-1</sup> )
OctP bias	-4.0 V
Axial acceleration	2.0 V
OctP RF	160 V
Energy discrimination	-7.0 V

Table VI.VIII-3: Analytical performance (Cs recovery and eluate purity) achieved for each analyzed sample.

Sample name	Depth (cm)	Analyzed mass (g)	$^{137}\text{Cs}$ recovery (%)	Interferent concentration in the ICP-MS measurement fraction ( $\text{ng.g}^{-1}$ )			
				Ba	Mo	Sb	Sn
20_PNM45_1	—	63.142	83	1.09 ± 0.01	0.57 ± 0.02	0.11 ± 0.01	1.85 ± 0.02
20_PNM45_2	—	61.519	73	1.69 ± 0.03	0.28 ± 0.02	0.08 ± 0.01	1.25 ± 0.03
20_PNM45_3	—	94.853	78	1.52 ± 0.31	0.41 ± 0.09	0.08 ± 0.02	2.89 ± 0.59
20_PNM45_4	—	102.059	62	1.39 ± 0.67	17.46 ± 2.29	0.04 ± 0.02	0.24 ± 0.14
13-PNM4	—	113.369	76	1.96 ± 0.29	0.24 ± 0.03	0.06 ± 0.01	2.17 ± 0.28
13-PNM7	—	84.482	84	1.20 ± 0.19	0.28 ± 0.04	0.46 ± 0.07	1.67 ± 0.27
13-PNM9	—	60.080	84	1.15 ± 0.02	0.21 ± 0.02	0.05 ± 0.01	1.14 ± 0.01
13-PNM19	—	80.360	80	1.02 ± 0.19	0.39 ± 0.07	0.21 ± 0.04	0.81 ± 0.15
21_PNM24_5	—	99.030	77	1.16 ± 0.36	0.29 ± 0.09	0.08 ± 0.02	2.24 ± 0.66
21_PNM24_6	—	49.671	82	2.10 ± 0.02	2.45 ± 0.04	0.07 ± 0.01	1.48 ± 0.02
21_PNM24_1	0 – 5	5.131	82	0.24 ± 0.01	1.88 ± 0.04	0.04 ± 0.01	3.01 ± 0.08
	5 – 10	6.326	85	0.37 ± 0.02	0.94 ± 0.11	0.04 ± 0.01	12.16 ± 0.63
21_PNM24_2	0 – 5	109.884	57	3.39 ± 0.11	11.43 ± 0.28	0.03 ± 0.01	0.48 ± 0.03
21_PNM24_3	0 – 5	10.852	83	0.60 ± 0.01	0.18 ± 0.02	0.04 ± 0.01	7.21 ± 0.84
	5 – 10	55.037	82	5.45 ± 0.88	0.26 ± 0.04	0.05 ± 0.01	0.47 ± 0.08
21_PNM24_4	0 – 5	11.970	93	0.09 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.05 ± 0.01	5.64 ± 0.12
	5 – 10	100.610	71	1.03 ± 0.02	0.33 ± 0.02	0.07 ± 0.01	1.04 ± 0.02
14_PYR_2	0 – 10	113.455	65	0.34 ± 0.01	0.31 ± 0.02	0.07 ± 0.01	0.62 ± 0.03
14_PYR_3	0 – 10	34.039	72	0.52 ± 0.01	0.38 ± 0.02	0.04 ± 0.01	1.48 ± 0.02
	10 – 20	103.584	61	1.76 ± 0.03	0.31 ± 0.01	0.04 ± 0.01	1.21 ± 0.04
14_PYR_53	0 – 10	110.342	68	3.39 ± 0.01	0.30 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.77 ± 0.02

Table VI.VIII-4: Estimation of the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio characterizing NWT fallout by weighting the proportions of annual deposits with the theoretical isotopic ratio of 1 at the time of detonation.

Year	Annual deposition* ( $10^{16}$ Bq)		Proportion of annual deposition (%)	Theoretical $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotopic ratio per year** (decay corrected to January 1 <sup>st</sup> , 2022)
	$^{90}\text{Sr}$	$^{137}\text{Cs}$		
<b>Pre-1958</b>	6.68	10.69	14.54	4.57
<b>1958</b>	2.33	3.73	5.07	4.37
<b>1959</b>	3.89	6.22	8.47	4.27
<b>1960</b>	0.97	1.55	2.11	4.17
<b>1961</b>	1.30	2.08	2.83	4.08
<b>1962</b>	5.34	8.54	11.62	3.98
<b>1963</b>	9.70	15.52	21.11	3.89
<b>1964</b>	6.13	9.81	13.34	3.80
<b>1965</b>	2.86	4.58	6.23	3.72
<b>1966</b>	1.21	1.94	2.63	3.63
<b>1967</b>	0.62	0.99	1.35	3.55
<b>1968</b>	0.72	1.15	1.57	3.47
<b>1969</b>	0.54	0.86	1.18	3.39
<b>1970</b>	0.76	1.22	1.65	3.31
<b>1971</b>	0.70	1.12	1.52	3.24
<b>1972</b>	0.32	0.51	0.70	3.16
<b>1973</b>	0.12	0.19	0.26	3.09
<b>1974</b>	0.45	0.72	0.98	3.02
<b>1975</b>	0.22	0.35	0.48	2.95
<b>1976</b>	0.10	0.16	0.22	2.89
<b>1977</b>	0.30	0.48	0.65	2.82
<b>1978</b>	0.37	0.59	0.81	2.76
<b>1979</b>	0.2	0.32	0.44	2.69
<b>1980</b>	0.11	0.18	0.24	2.63
<b>TOTAL</b>	45.94	73.50	100	3.97

\*Annual  $^{137}\text{Cs}$  deposition estimated from the annual  $^{90}\text{Sr}$  deposition from NWT reported in the UNSCEAR report (1982) and the average  $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$  activity ratio of 1.6.

\*\* $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio calculated per year assuming a  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio of 1 at the time of detonation and for decay-correction to January 1<sup>st</sup>, 2022. The total corresponds to the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  characteristic of NWT weighted by the proportion of annual deposits.



# **Conclusion générale et Perspectives**



Depuis les années 1940, les utilisations civiles et militaires de l'énergie nucléaire n'ont cessé de se développer et ont conduit à des rejets volontaires ou accidentels de radiocésium dans l'environnement. Au regard de la quantité importante rejetée ( $1,4 \cdot 10^{18}$  Bq), de sa période radioactive significative ( $T_{1/2} = 30,2$  ans) et de son importante capacité de transfert dans les compartiments de l'environnement et au vivant, le suivi de  $^{137}\text{Cs}$  suscite un intérêt de recherche majeur que ce soit dans un enjeu de surveillance environnementale ou de radioprotection. Néanmoins, la mesure seule de  $^{137}\text{Cs}$ , accumulé dans l'environnement depuis des décennies, ne permet pas d'identifier l'origine de cette contamination radioactive, et encore moins de discriminer les contributions de chacune d'entre-elles. Pour les caractériser, un rapport isotopique très prometteur sur le long terme et peu exploré jusqu'à présent est proposé :  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ . Cependant, la quantification de ce rapport au niveau environnemental n'est pas aisée en raison de la difficulté de mesure de  $^{135}\text{Cs}$ . Pour surmonter cette difficulté, l'ICP-MS/MS constitue une technique de mesure particulièrement adaptée, mais qui nécessite la réalisation d'un traitement radiochimique poussé de l'échantillon permettant, d'éliminer le maximum d'interférents en amont de la mesure.

Dans ce contexte, cette thèse, centrée sur la métrologie de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  dans des échantillons de sols et de sédiments, a été réalisée afin d'approfondir la connaissance du fond radiologique en France grâce à cette nouvelle signature isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ . Ce travail s'est articulé selon deux objectifs majeurs. Le premier objectif visait à développer et à valider une méthode d'analyse très spécifique pour le césium permettant de quantifier le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  à des niveaux environnementaux. Une fois ce premier travail mené, le second objectif était d'appliquer la méthode développée à quelques échantillons de l'environnement prélevés en France, dans les zones plus ou moins fortement impactées par la rémanence de la radioactivité artificielle (*i.e.*, Pyrénées, Alpes du Sud).

Pour répondre à ces objectifs, une étude bibliographique a, tout d'abord, été réalisée. La première partie de cette étude a été dédiée à la synthèse de l'état des connaissances des propriétés physico-chimiques et nucléaires des isotopes du césium. Les principales sources de contamination radioactives de l'environnement ont ensuite été identifiées, à savoir : les essais d'armes nucléaires, les accidents nucléaires et les rejets autorisés des installations en mode de fonctionnement normal. En France, le  $^{137}\text{Cs}$  accumulé dans les sols et les sédiments provient principalement, bien qu'en proportions variables, des retombées globales liées aux essais atmosphériques d'armes nucléaires et de celles liées à l'accident de Tchernobyl. Pour les discriminer et évaluer leurs contributions

respectives dans l'environnement, l'intérêt de la connaissance des signatures isotopiques du radiocésium, et plus particulièrement, de celle du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ , véritable empreinte des sources nucléaires, a été souligné dans ce premier chapitre.

Les activités massiques les plus élevées en  $^{137}\text{Cs}$  ont été observées, en France, dans les sols et les sédiments, où les argiles fixent le césium. Ainsi, il a été choisi de centrer ces travaux de thèse sur l'analyse de ces matrices. Néanmoins, comme il a été démontré, la quantification du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans les sols et les sédiments soulève de nombreux défis métrologiques. Tout d'abord, la mesure de ce rapport ne peut être qu'exclusivement réalisée par des techniques de spectrométrie de masse telle que l'ICP-MS/MS. Pour répondre aux exigences analytiques de cette technique, un traitement radiochimique poussé de l'échantillon doit être impérativement réalisé afin d'extraire Cs de la matrice environnementale et de le purifier au maximum de ses interférents de mesure. D'une façon générale, les protocoles dédiés à l'analyse du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  s'articulaient autour d'un schéma type comprenant la succession d'étapes suivante : la mise en solution de l'échantillon, la préconcentration de Cs à l'aide de molécules très sélectives pour celui-ci, la séparation de Cs des interférents en masse et, enfin la mesure de la fraction purifiée par spectrométrie de masse.

Une seconde difficulté résidait ensuite dans les faibles niveaux de  $^{137}\text{Cs}$  rencontrés dans les échantillons environnementaux prélevés en France ( $< 1 \text{ kBq.kg}^{-1}$ ) par rapport aux importantes activités massiques rencontrées dans la majorité des études publiées sur le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  (plusieurs  $\text{kBq.kg}^{-1}$  à  $\text{MBq.kg}^{-1}$ ). Pour pallier ces faibles niveaux de  $^{137}\text{Cs}$ , la quantité d'échantillon à analyser a dû être considérablement augmentée - jusqu'à une centaine de grammes - impliquant ainsi une adaptation des protocoles radiochimiques précédemment publiés et en vertu desquels les prises d'essais n'excédaient généralement pas 10 g d'échantillon.

Ensuite, la stratégie de développement du protocole d'analyse du césium dans une centaine de grammes de sol ou de sédiment a été établie en s'appuyant sur la synthèse bibliographique précédemment réalisée. Celle-ci visait à étudier et à optimiser chacune des étapes du protocole analytique dans le but d'obtenir les meilleures performances chimiques que ce soit en termes d'élimination des interférences, de rendement de récupération et de sensibilité en Cs lors de la mesure.

## Innovations technologiques : développement d'une nouvelle méthode d'analyse.

Pour élaborer le protocole radiochimique hautement sélectif pour le césium, le premier paramètre étudié était la température de calcination. Cette étape de calcination réalisée à haute température (450°C à 750°C) vise à détruire la matière organique et à faciliter ainsi la mise en solution des minéraux de l'échantillon. Néanmoins, les températures habituellement appliquées sont proches de la température de vaporisation de Cs ( $\approx 675^\circ\text{C}$ ). La température de calcination optimale (550°C) a été définie grâce à la réalisation de bilan de matière, en mesurant par spectrométrie gamma l'activité de  $^{137}\text{Cs}$  dans l'échantillon sec, puis calciné. Elle assure une bonne décomposition de la matière organique et, ce, sans risque de vaporisation du césium.

L'extraction du césium de la matrice solide a ensuite été étudiée. L'une des principales difficultés de cette étape, pour des grandes prises d'essais, est d'assurer une mise en solution complète du radiocésium. Pour de telles quantités d'échantillon, la méthode de mise en solution la plus adaptée est la digestion acide à pression atmosphérique. Cependant, elle s'avère également être la plus critique en termes de rendement de récupération<sup>1</sup>. En effet, des pertes de Cs jusqu'à 40 % ont été observées dès cette étape par Zhu et al. (2020), lors de l'analyse de 60 g de sol. Pour améliorer les conditions de mise en solution du radiocésium, les performances de deux méthodes impliquant trois cycles de digestion du résidu solide ont été comparées sur 10 g de sédiment. La première méthode consistait à évaporer le mélange entre chaque cycle de digestion, tandis que la seconde visait à collecter les surnageants de chaque cycle. La seconde méthode a été retenue en comparant les performances de mise en solution de  $^{137}\text{Cs}$ , par spectrométrie gamma. Celle-ci a ensuite été appliquée à des prises d'essai de 100 g de sédiment. L'étude et l'optimisation de différents paramètres influençant significativement le rendement de mise en solution du radiocésium (nombre de cycles, milieu et durée de l'attaque) a permis d'aboutir à une méthode d'extraction du radiocésium de la matrice solide très efficace. 98 % de  $^{137}\text{Cs}$  sont extraits de 100 g d'échantillon, en effectuant 4 cycles d'attaque de huit heures à 180°C avec le premier cycle réalisé en milieu acide nitrique et les suivants en milieu eau régale.

Une fois mis en solution, les conditions optimales de préconcentration de Cs ont été recherchées et ont conduit à sélectionner la molécule d'AMP – préférentiellement à celle de KNiFC – pour complexer sélectivement Cs. Des essais de complexation de Cs ont ensuite été réalisés avec la molécule d'AMP, sous forme de poudre et sous forme de résine chromatographique (AMP-PAN). En comparant ces deux méthodes, l'utilisation de l'AMP sous forme de poudre s'est révélée être la

méthode la plus adaptée aux milieux chimiquement chargés, comme la solution de mise en solution de 100 g d'échantillon. En effet, un colmatage de la résine en colonne a été observée lors des essais avec la résine AMP-PAN avec une telle prise d'essai. Les performances de préconcentration optimale ont été obtenues en ajustant la masse d'AMP en poudre à 120 mg et le temps de contact entre l'AMP et l'échantillon à 30 minutes (sous agitation à température ambiante). Dans ces conditions, 95 % de Cs sont complexés avec la molécule d'AMP et plus de 90 % des interférents sont restés en solution. D'un point de vue pratique, il a été nécessaire d'améliorer la praticité de la filtration du complexe AMP-Cs en raison du volume (jusqu'à 500 mL) et de la charge de l'échantillon, inadaptés aux types de filtration habituellement utilisés dans la littérature (filtre-seringues). Pour cela, plusieurs systèmes de filtration ont été comparés. Le système retenu associait un filtre membrane (PVDF, 0.45  $\mu\text{m}$ ) imbriqué dans une cartouche Triskem vide et une pompe péristaltique, permettant de filtrer, en parallèle, jusqu'à 6 échantillons en seulement 20 minutes.

La dernière étape du protocole radiochimique concernait la purification du césium de ses interférents de mesure par ICP-MS/MS (*i.e.* Mo, Sb, Sn et Ba) en utilisant, d'une part, les propriétés chimiques de la résine AGMP-1M (résine échangeuse d'anions) et, d'autre part, celles de la résine AG50W-X8 (résine échangeuse de cations). L'optimisation des paramètres de purification sur la résine AGMP-1M (*e.g.* volume de résine, volume et milieu de rinçage) a permis d'obtenir une séparation de Cs des interférents Mo, Sb et Sn efficace. Une rétention sélective et totale de ces interférents, présents en solution sous forme d'oxydes (*i.e.*  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SnO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSnO}^{2-}$  et  $\text{SbO}^{2-}$ ) a été observée lorsque 3 mL de résine AGMP-1M étaient utilisés, et des rendements quantitatifs en Cs ( $\text{Cs}^+$ ) ont été obtenus en combinant les solutions de percolation de l'échantillon et de rinçage de la résine. Enfin, l'étude et l'amélioration des conditions de séparation  $\text{Cs}^+/\text{Ba}^{2+}$  sur la résine AG50W-X8 (*i.e.* volume de résine, milieu et volume d'élution) ont permis une élution sélective et quantitative de Cs, avec un volume d'élution de 50 mL de  $\text{HNO}_3$  1,5 M pour 8 mL de résine.

Du côté des performances analytiques, le protocole développé dans le cadre de cette thèse permet d'atteindre de très bons rendements de récupération. Ils ont été estimés *via* le suivi de  $^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie gamma et étaient supérieurs à 80 % pour l'analyse de 100 g de sols ou de sédiments. Les fractions purifiées étaient de haute pureté avec des facteurs de décontamination en Ba, Mo, Sn et Sn atteignant  $1,4 \times 10^7$ ,  $5,7 \times 10^4$ ,  $2,3 \times 10^5$  et  $1,5 \times 10^4$ , respectivement. Ainsi, les teneurs résiduelles en interférents, encore présents en solution, étaient comparables à celles obtenues dans les études analysant moins de 10 g d'échantillon<sup>1-4</sup>. À présent, la pureté de l'échantillon est adaptée

à la mesure par ICP-MS/MS. De plus, l'une des préoccupations majeures était de développer un protocole rapide, tenant compte de la compatibilité des milieux entre chacune des étapes, et pratique, en améliorant la praticité d'étapes fastidieuses. Ainsi, six échantillons peuvent être traités en parallèle en seulement une semaine.

Le travail a ensuite porté sur le développement de la mesure de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  par ICP-MS/MS. La méthode développée devait répondre à deux critères de performance : une sensibilité maximale en Cs et une élimination complète des interférences de mesure encore présentes. Pour cela, la démarche de développement a été, tout d'abord, de quantifier la teneur résiduelle en interférents encore présents en solution lors de l'analyse de 100 g d'échantillon de sol. À partir de ces résultats, des solutions contenant Cs et ses interférents de mesure ont été préparées en concentration surestimée d'un facteur 10, afin d'élaborer une méthode de mesure robuste et unique, applicable à différents types de sols et de sédiments. Par la suite, ces solutions ont permis de définir les conditions de gaz à appliquer dans la cellule de réaction/collision (CRC) de l'ICP-MS/MS.

Concernant l'optimisation des conditions de gaz dans la CRC, l'impact de  $\text{N}_2\text{O}$  (seul gaz de réaction utilisé dans la bibliographie pour ce type d'application) sur l'élimination des interférences a été investigué. Néanmoins, l'utilisation de  $\text{N}_2\text{O}$  seul ne permettait pas d'éliminer l'intégralité des interférences, majoritairement causées par la présence de Sn sous forme d'oxyde. Ainsi, pour dissocier les espèces polyatomiques comme les oxydes, plusieurs mélanges de gaz à base de  $\text{N}_2\text{O}$  ont été étudiés. Des performances de mesure très satisfaisantes ont été atteintes en introduisant dans la CRC un mélange de protoxyde d'azote, d'hélium et, pour la première fois pour ce type d'application, d'ammoniac. L'ajustement de leur débit à 0,5, 1 et 4,79  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivement, a permis d'aboutir à une méthode de mesure sensible pour le césium (signal  $> 10^5$  cps/(ng.g $^{-1}$ ) de Cs), tout en éliminant efficacement les interférences de mesure (fond résiduel aux m/z 135 et 137  $< 0,6$  cps).

Les rapports isotopiques  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  'justes' sont obtenus après l'application de corrections de blanc et de biais de masse. Malheureusement, l'absence de solution de référence certifiée sur le rapport d'intérêt rend difficile l'estimation du biais de masse par les méthodes habituelles. Pour pallier cette absence, une alternative a consisté à utiliser une solution préalablement qualifiée sur le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par un autre laboratoire. Dans ce contexte, une collaboration avec le Laboratoire de développement Analytique Nucléaire Isotopique et Élémentaire (CEA/LANIE, Saclay),

spécialiste en mesure isotopique, a été initiée afin de fournir une solution qualifiée sur le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par TIMS selon la méthode validée par ce laboratoire<sup>5,6</sup>.

Une fois la méthode d'analyse complètement développée, sa justesse a été vérifiée avec succès. En l'absence de matériaux de références certifiés en  $^{135}\text{Cs}$ , des échantillons environnementaux marqués par les retombées des accidents de Tchernobyl (*i.e.* IAEA-330 et IAEA-375) et de Fukushima (*i.e.* sédiments de la rivière de Niida, au Japon) ont été analysés. L'intégralité des rapports isotopiques  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  mesurés dans ces échantillons concordait avec ceux reportés dans la littérature.

### **Amélioration de la caractérisation des retombées radioactives dans l'environnement grâce à la connaissance d'une nouvelle signature isotopique : $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ .**

Pour finir ce travail de thèse, la méthode d'analyse développée, puis validée, a été appliquée à vingt-et-un échantillons de sols et de sédiments lacustres prélevés en France dans deux régions préférentiellement impactées par les retombées des essais atmosphériques (*i.e.* les Pyrénées) ou par celles de l'accident de Tchernobyl (*i.e.* Alpes du Sud). Les rapports  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  mesurés par ICP-MS/MS varient fortement : ils étaient compris entre  $0,66 \pm 0,04$  et  $4,29 \pm 0,21$  (correction de la décroissance radioactive au 1<sup>er</sup> janvier 2022). Ils correspondaient aux signatures isotopiques caractéristiques de l'accident de Tchernobyl et des essais d'armes nucléaires, respectivement. Néanmoins, la majorité des échantillons analysés comportaient un mélange, dans des proportions variables, de ces deux sources de contamination radioactive. La contribution de chacune de ces sources a pu être calculée à partir d'un modèle de mélange simple, à deux pôles, se basant sur les signatures  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  types des deux sources d'intérêt. Les proportions de chacune des sources ont été comparées avec succès avec les évaluations déduites des rapports d'activités habituellement utilisés, comme  $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ . La présente étude démontre ainsi l'applicabilité et la valeur ajoutée du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  pour identifier et estimer des contributions de chacune des sources de contamination radioactive.

Le protocole analytique a été appliqué avec succès à des échantillons significativement marqués par la radioactivité artificielle, présentant des activités massiques en  $^{137}\text{Cs}$  comprises entre 23 et 104 000 Bq.kg<sup>-1</sup>. Néanmoins, l'analyse de plus faibles activités de  $^{137}\text{Cs}$ , habituellement rencontrées en France (< 10 Bq.kg<sup>-1</sup> de  $^{137}\text{Cs}$ ), reste encore difficile. En effet, pour ces très faibles

niveaux d'activité massique, la quantification du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  avec la méthode développée est limitée par la faible intensité du signal de  $^{137}\text{Cs}$  et de  $^{135}\text{Cs}$  mesurée par ICP-MS/MS. Pour permettre la quantification du rapport isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans ces échantillons faiblement contaminés en  $^{137}\text{Cs}$ , des pistes d'amélioration peuvent être proposées.

La première piste concerne l'amélioration (encore plus poussée) de la purification du césium des interférences non-spectrales pouvant provoquer une inhibition du signal, en raison d'un important effet de matrice. En effet, lors de l'analyse de 100 grammes d'échantillon de sol, des facteurs d'atténuation du signal de l'ordre 3,5 ont pu être observés en comparant la mesure de l'indium, utilisé comme étalon interne dans une solution d'acide nitrique puis dans la solution de l'échantillon purifié.

La deuxième piste d'amélioration est de coupler l'ICP-MS/MS avec un système de désolvatation, tel que l'APEX- $\Omega$  commercialisé par la société ESI. L'objectif de ce couplage est d'augmenter la sensibilité des analytes, en concentrant l'aérosol par désolvatation et en favorisant son transport vers le spectromètre de masse.

La troisième piste d'amélioration vise à réaliser une adaptation des conditions de gaz à introduire dans la cellule de réaction/collision de l'ICP-MS/MS, selon la pureté de l'échantillon. Dans le cadre du développement de la méthode de mesure, il avait été choisi d'élaborer une méthode unique, applicable à l'intégralité des échantillons d'intérêt, et puissante en termes d'élimination des interférences spectrales (aux  $m/z$  135 et 137). Ainsi, il pourrait encore être possible d'améliorer la sensibilité du signal en Cs en affinant les réglages de mesure afin qu'ils soient spécifiques aux teneurs d'interférences encore présentes en solution pour un échantillon donné.

Pour chacune de ces pistes d'amélioration, des études observatoires ont été réalisées et les résultats, présentés en Annexe 3, sont très encourageants. En effet, d'après ces travaux préliminaires, l'ajout d'une colonne de purification supplémentaire contenant de la résine AMP-PAN pourrait permettre, lors de l'analyse de 100 g de sol ou de sédiment, d'éliminer plus de 75 % du rubidium : inhibiteur d'ionisation majoritaire. Ainsi, le facteur d'atténuation causé par un effet matrice pourrait être réduit de 3,5 à 1,2. Concernant l'amélioration du système d'introduction, dans des conditions de gaz similaire, l'utilisation de l'Apex- $\Omega$  associée à l'ICP-MS/MS pourrait permettre d'aboutir à une méthode de mesure Apex-ICP-MS/MS trois fois plus sensible pour le césium. Enfin, la prise en compte des teneurs exactes en interférents dans la fraction purifiée de

chaque échantillon permettrait d'affiner les réglages de mesure et pourrait augmenter l'intensité du signal de Cs d'un facteur 1,5 selon la pureté de l'échantillon. Tous ces résultats préliminaires sont donc très prometteurs et nécessitent à présent d'être approfondis et validés par l'analyse d'échantillons de sols et/ou de sédiments faiblement contaminés.

Enfin, la connaissance de la signature isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  a permis de renforcer l'identification et la caractérisation des deux sources de contamination radioactive principalement observées en France (*i.e.* les essais atmosphériques d'armes nucléaires et l'accident de Tchernobyl). De plus, ce rapport isotopique a été démontré comme un indicateur sensible des répartitions des sources de radiocésium dans l'environnement. Toutefois, la définition des gammes de valeurs du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  associées à chaque source peut encore être affinée, car très peu de mesures des retombées des tirs sont disponibles à ce jour.

Ainsi, le suivi du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  pourrait être particulièrement utile pour répondre aux problématiques de transferts du radiocésium dans l'environnement ou d'études d'impact environnemental des activités nucléaires anthropiques. Pour la suite, le travail mené pourrait offrir la possibilité d'identifier et de caractériser davantage de type de rejet radioactif « de routine » tels que ceux émis par les installations nucléaires en mode de fonctionnement normal (*i.e.* CNPE, usine de retraitement du combustible). Il s'agit de comprendre, par exemple, si le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  des rejets de routine de ces installations est significativement différent des rapports mesurés après les accidents de Tchernobyl et de Fukushima.

# Annexes

- Annexe 1 : Etude de l'apport en Ba provenant des réactifs ou des matériels de laboratoire
- Annexe 2 : Diagrammes de Pourbaix de Cs, Ba, Mo, Sb et Sn
- Annexe 3 : Pistes d'amélioration pour diminuer les limites de quantification de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  par ICP-MS/MS en vue de mesurer le rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans des échantillons faiblement contaminés



## Annexe 1 : Etude de l'apport en Ba provenant des réactifs ou des matériels de laboratoire

Le baryum est un élément omniprésent dans les réactifs et le matériel de laboratoire. Les abondances naturelles des isotopes  $^{135}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Ba}$  et  $^{138}\text{Ba}$  sont respectivement de 6,59 %, 11,32 % et 71,66 %. Interfèrent majeur sur la mesure de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie de masse, il est intéressant d'évaluer son apport potentiel dans les échantillons. Dans ce contexte, différentes puretés d'acide nitriques sont, d'une part, comparées et, d'autre part, divers matériaux de filtre sont testés en termes de contamination en baryum. L'objectif est d'identifier les réactifs les plus adaptés et les matériaux relarguant le moins de baryum possible.

### 1. Impact de la pureté de l'acide nitrique sur la contamination en Ba

L'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) est un acide minéral couramment utilisé dans les protocoles radiochimiques que ce soit lors de la mise en solution de la matrice environnementale, de la purification sur résines chromatographiques ou encore lors de la mesure des échantillons par ICP-MS. Les besoins en termes de pureté d'acide nitrique diffèrent selon l'étape réalisée. En effet, plus la radiochimie est avancée et plus une haute pureté de l'acide nitrique est recherchée. Dans le but de cibler la pureté de  $\text{HNO}_3$  nécessaire lors de chaque étape, trois qualités d'acide nitrique (NormaPur, SupraPur, UltraPur) sont comparées en termes de teneur en baryum, interférent isobarique majoritaire.

Trois solutions d'acide nitrique 0,5 M sont préparées à partir de  $\text{HNO}_3$  concentré et de la même eau ultrapure. Ces solutions sont de qualité NormaPur (NP), SupraPur (SP) et UltraPur (UP). Chaque solution est ensuite mesurée par ICP-QMS (X-series II, Thermo Scientific) afin de quantifier l'apport en Ba.

La figure A2-1 présente les résultats de mesure obtenus pour chaque pureté d'acide ainsi que pour l'eau ultrapure, utilisée comme référence. Comme attendu, l'acide nitrique UP est celui qui apporte le moins de baryum, devant  $\text{HNO}_3$  SP puis NP. Les teneurs en Ba dans l'acide nitrique 0,5 M UP et l'eau ultrapure sont similaires dans ces conditions de mesure, de l'ordre de 250 cps et 400 cps aux rapports m/z 135 et 137, respectivement. Cela témoigne que la pureté de l'acide nitrique 0,5 M UP est directement corrélée à celle de l'eau ultrapure utilisée lors de la préparation des solutions. Pour améliorer la pureté des solutions préparées, l'objectif est donc d'obtenir l'eau ultrapure la plus pure possible. Au laboratoire, l'eau ultrapure, de résistivité de

$18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ , est produite à partir d'un système Milli-Q® Integral 10. Ce système met en jeu plusieurs étapes de purification utilisant des cartouches de déionisation. Pour obtenir l'eau ultrapure contenant le moins de baryum possible, il est conseillé de rincer le système en laissant passer 1 à 2 L d'eau ultrapure avant de la collecter. Cette démarche a permis de réduire les signaux aux m/z 135 et 137, causés par la présence de baryum, d'un facteur 4 par rapport aux résultats présentés Figure A2-1.

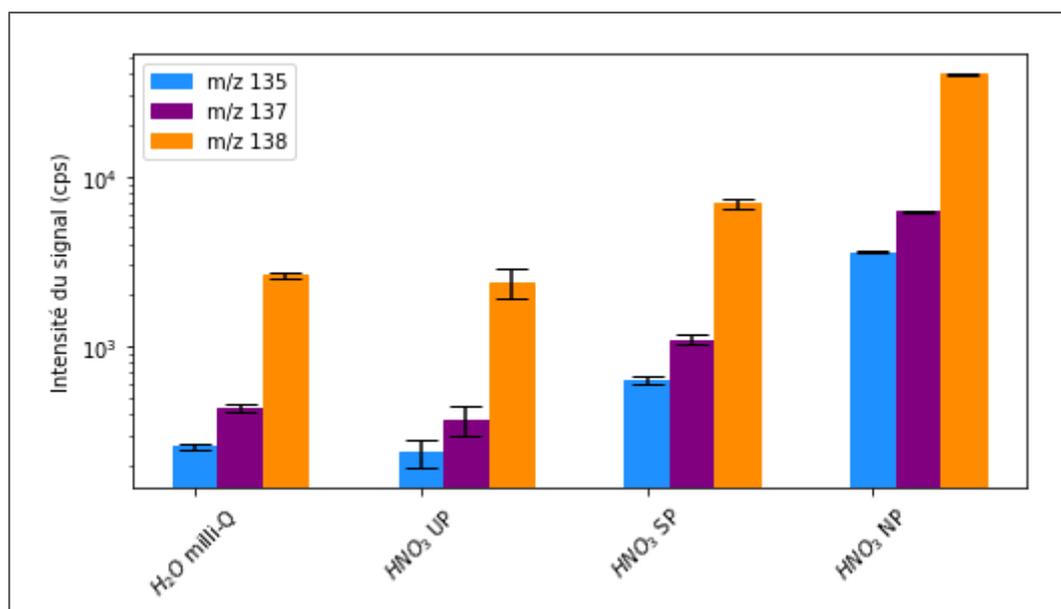


Figure A1-1 : Comparaison de différentes puretés d'acide nitrique (UltraPur, SupraPur et NormaPur) en termes d'apport en baryum.

Ainsi, il est choisi d'adapter la pureté de l'acide utilisé en fonction des besoins analytiques de chacune des étapes du protocole. Lors de la mise en solution de l'échantillon, une haute pureté de l'acide nitrique n'est pas nécessaire en raison de la teneur importante en Ba dans les sols et les sédiments (jusqu'à  $700 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , représentant plus de  $10^{13}$  cps au m/z 138 en mode SQ). L'utilisation de l'acide nitrique NP est donc privilégiée en raison de son coût moins élevé par rapport à celui des acides de pureté supérieure. En revanche, après la purification sur résines chromatographiques, l'échantillon doit être le plus pur possible. L'éluat obtenu est évaporé à sec puis repris dans le milieu de mesure contenant le moins de baryum : HNO<sub>3</sub> 0,5 M UP.

## 2. Comparaison de la pureté de différents matériaux de filtre pour la préconcentration de Cs avec la molécule d'AMP

L'étude de deux sels reconnus pour leur haute sélectivité pour Cs a conduit à sélectionner le sel de phosphomolybdate d'ammonium (AMP) préférentiellement à celui de ferrocyanure de nickel potassium (KNiFC) pour la préconcentration des échantillons (cf. Chapitre IV). Les

performances analytiques de l'utilisation de la molécule d'AMP sous forme de poudre ou sous forme de résine chromatographique (AMP-PAN) sont ensuite comparées. Les résultats analytiques démontrent que l'utilisation de l'AMP sous forme de poudre est la plus adaptée aux échantillons présentant de grands volumes et d'importantes charges chimiques. Cette étape de préconcentration permet de complexer quantitativement et sélectivement Cs puisque plus de 90 % des interférents, dont le baryum, restent en solution.

Lors de cette étape de préconcentration, l'utilisation d'un filtre est requise causant une potentielle source de contamination en Ba. Pour veiller à limiter cette contamination, différents matériaux de filtre sont étudiés en termes de relargage de Ba. Cette étude vise, dans des conditions d'utilisation normales, à comparer la quantité de Ba extraite des filtres puis transférée à la solution d'intérêt.

Cette filtration se réalise en deux phases. La première phase, réalisée en milieu  $\text{HNO}_3$  1,6 M (UP), permet de retenir le complexe AMP-Cs sur le filtre et donc de le séparer de la solution d'acide nitrique résultante de la mise en solution de l'échantillon. La seconde phase consiste à dissoudre le complexe AMP-Cs avec une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1,5 M pour libérer Cs et ainsi le récupérer sous forme décomplexée.

Le choix du type de filtre s'est appuyé sur ce qui était utilisé dans la littérature pour cette étape de préconcentration : des filtre-seringues. La porosité du filtre est étudiée afin de permettre une bonne rétention du fin précipité AMP-Cs tout en assurant un bon écoulement de la solution filtrée. La porosité du filtre optimale est de  $0,45 \mu\text{m}$ . Ensuite, quatre types de matériaux de filtres sont comparés. Ils sont sélectionnés pour leur stabilité chimique, aussi bien en milieu acide ( $\text{HNO}_3$  1,6 M, milieu de complexation AMP-Cs) que basique ( $\text{NH}_4\text{OH}$  1,5 M, milieu de dissolution du complexe AMP-Cs). En s'appuyant sur la littérature et les données fournies par les fournisseurs de filtres, les matériaux choisis sont le polytétrafluoroéthylène (PTFE-LCR), la cellulose régénérée (RC), le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et la fibre de verre (GF). Pour chacun de ces matériaux, 15 mL de  $\text{HNO}_3$  1,6 M UP puis 15 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1,5 M sont filtrés. Les filtrats obtenus sont évaporés à sec, repris dans 10 mL de  $\text{HNO}_3$  0,5 M UP (milieu compatible avec la mesure) puis mesurés par ICP-MS. Deux solutions de 15 mL de  $\text{HNO}_3$  1,6 M UP et de 15 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1,5 M, non-filtrées, sont également évaporées puis reprises dans 10 mL de  $\text{HNO}_3$  0,5 M UP afin d'être utilisées comme références.

La figure A2-2 montre les résultats de mesure obtenus lors de la filtration de  $\text{HNO}_3$  1,6 M UP et  $\text{NH}_4\text{OH}$  1,5 M pour chaque matériau de filtre. Le filtre en fibre de verre (GF) est celui relarguant le plus de Ba que ce soit dans la solution de  $\text{HNO}_3$  ou de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Concernant les autres filtres, lorsque la solution d'acide nitrique est filtrée, l'utilisation du filtre en PVDF permet de réduire le relargage en Ba d'un facteur 2 par rapport à celles des filtres en PTFE ou RC. En comparant le signal en Ba obtenu dans la solution de référence (non-filtrée) et la solution filtrée sur le filtre PVDF, une augmentation du signal en Ba d'un facteur 9 est tout de même observée indiquant un apport en Ba par le filtre significatif. Pour les résultats de mesure obtenus avec la solution d'ammoniaque, un relargage en Ba du même ordre de grandeur est observé pour les filtres en PTFE, RC et PVDF. En comparant les signaux en Ba obtenus pour ces filtres avec l'échantillon de référence, il est possible d'affirmer que cet apport est principalement conditionné par la pureté de la solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1,5 M.

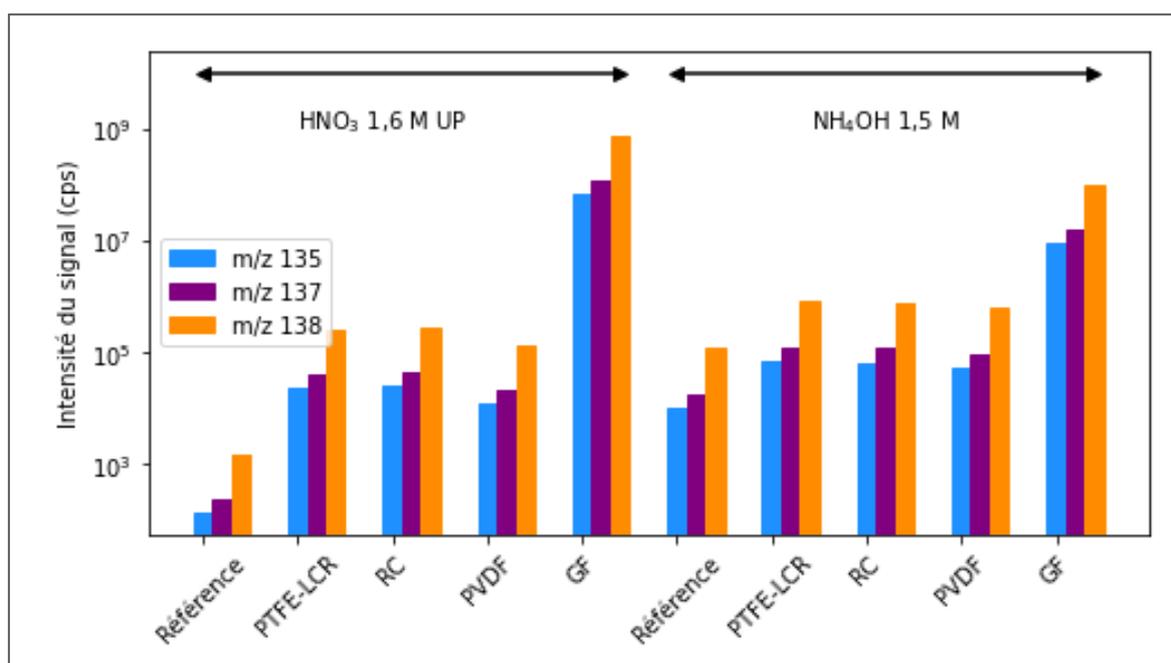


Figure A1-2 : Comparaison du relargage en Ba selon le matériau de filtre utilisé (PTFE, RC, PVDF, GF) et la nature de la solution filtrée ( $\text{HNO}_3$  1,6 M UP,  $\text{NH}_4\text{OH}$  1,5 M)

Ainsi, le filtre choisi pour l'étape de préconcentration de Cs est un filtre en PVDF de porosité 0,45  $\mu\text{m}$ . Dans les protocoles d'analyse dédiés à la quantification du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ , cette étape est réalisée sur un filtre-seringue. Néanmoins, ce type de filtration convient à des échantillons de faible volume et relativement purs afin que la pression à appliquer sur le piston de la seringue reste convenable pour une utilisation quotidienne. Au vu de la complexité chimique de la solution de mise en solution pour 100 g d'échantillon de sol, les filtre-seringues ne sont pas adaptés à la

présente étude (plus de 20 minutes de filtration par échantillon). Pour faciliter cette étape de filtration, il est choisi d'utiliser un filtre avec les mêmes caractéristiques (porosité, matériau) que le filtre-seringue mais, cette fois-ci, sous forme de membrane. Le système développé (cf. Figure IV.VIII-1) associe un filtre membrane en PVDF de porosité 0,45  $\mu\text{m}$  et de diamètre 25 mm surmonté d'une cartouche Triskem découpée ( $\varnothing_{\text{interne}} = 25\text{mm}$ ), jouant le rôle de réservoir, avec une pompe péristaltique, régulant le débit de filtration. Ce système permet de filtrer jusqu'à 6 échantillons en seulement 20 minutes (cf. Figure IV.VIII-2).

#### Bilan

Les isotopes 135 et 137 du baryum interfèrent directement sur la mesure de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  par ICP-MS/MS. Plusieurs précautions sont prises dans le cadre de cette étude afin de limiter leur apport :

- Lors des étapes de purification tout le matériel de laboratoire en verre est à proscrire au profit de celui en plastique.
- Toutes les solutions chimiques sont préparées à partir de réactifs de pureté analytique et d'eau ultrapure. Leur préparation est réalisée par pesée avec le minimum d'étape intermédiaire afin de minimiser les contacts avec le matériel de laboratoire ( fioles, cônes de pipette, flacons). Les solutions sont exclusivement stockées dans des flacons en pastiques de haute pureté (FEP, PFA).
- Pour les étapes les plus critiques telles que la purification sur colonnes chromatographiques ou la reprise de l'échantillon purifié avant la mesure par ICP-MS/MS, de l'acide nitrique de haute pureté (UP) est utilisé.
- La filtration nécessaire lors de l'étape de préconcentration de l'échantillon avec la molécule d'AMP en début de protocole est réalisée avec le matériau de filtre relarguant le moins de Ba (PVDF) dans les conditions normales d'utilisation. De plus, la praticité de cette étape de filtration est significativement améliorée en utilisant le système élaboré (filtre membrane + cartouche Triskem). Désormais, lors de l'analyse de 100 g de sol ou de sédiment, jusqu'à 6 échantillons peuvent être filtrés en parallèle en seulement 20 minutes (vs 1 échantillon/20 minutes avec le filtre-seringue).

## Annexe 2 : Diagrammes de Pourbaix de Cs, Ba, Mo, Sb et Sn

(Pourbaix, 1974)<sup>180</sup>

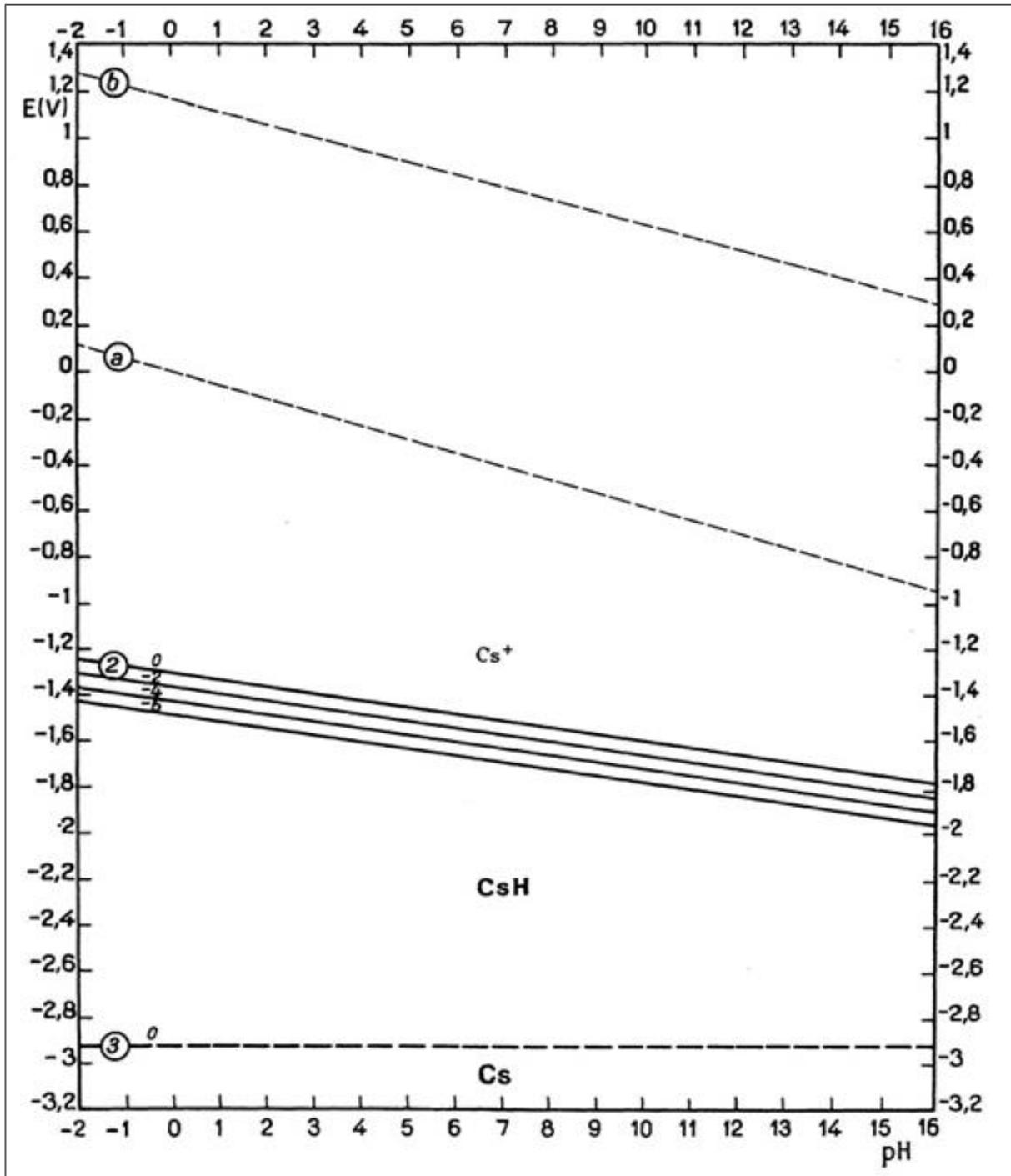


Figure A2-1 : Diagramme d'équilibre potentiel/pH pour le système **Cs-H<sub>2</sub>O**, à 25°C.

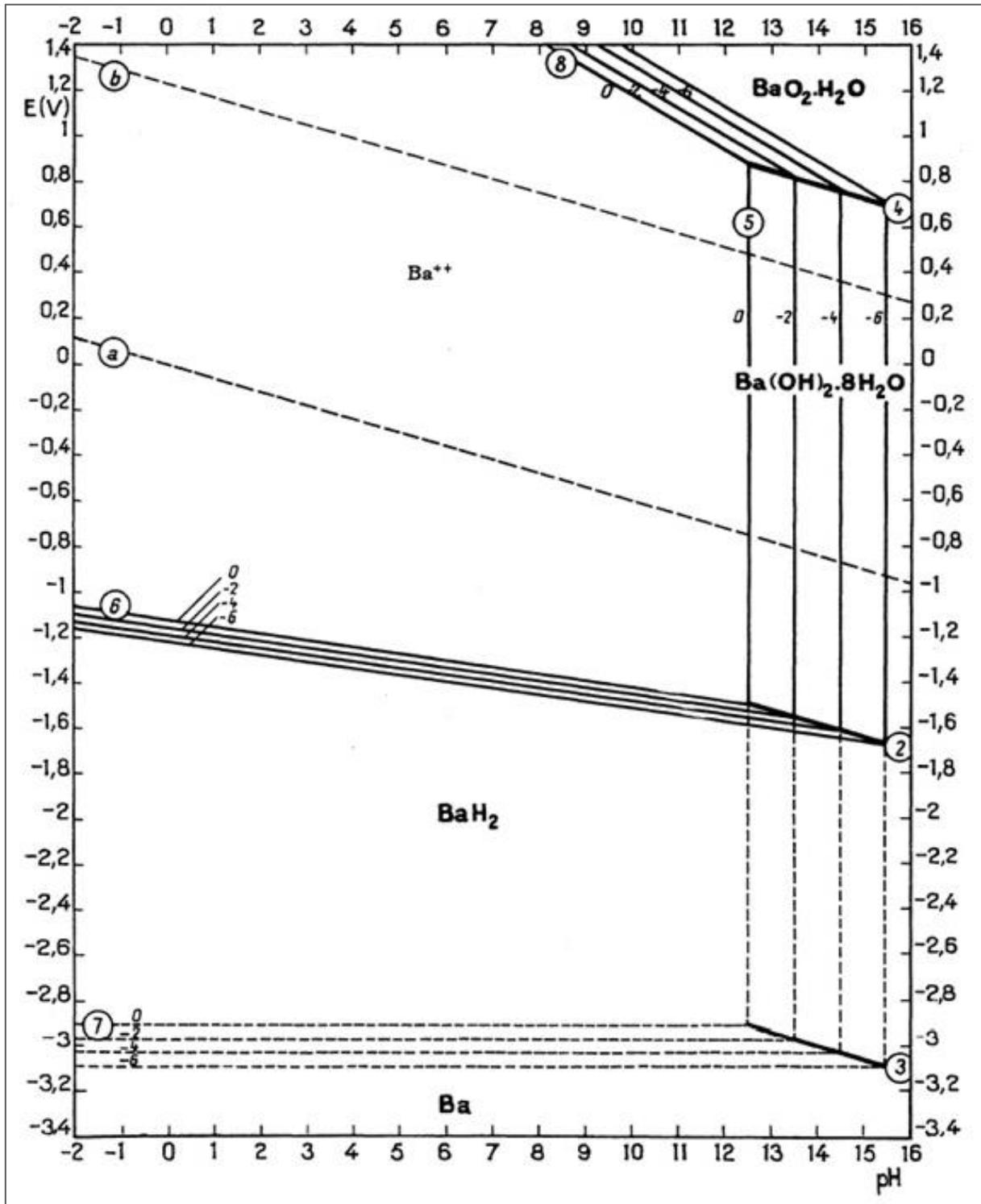


Figure A2-2 : Diagramme d'équilibre potentiel/pH pour le système **Ba-H<sub>2</sub>O**, à 25°C.

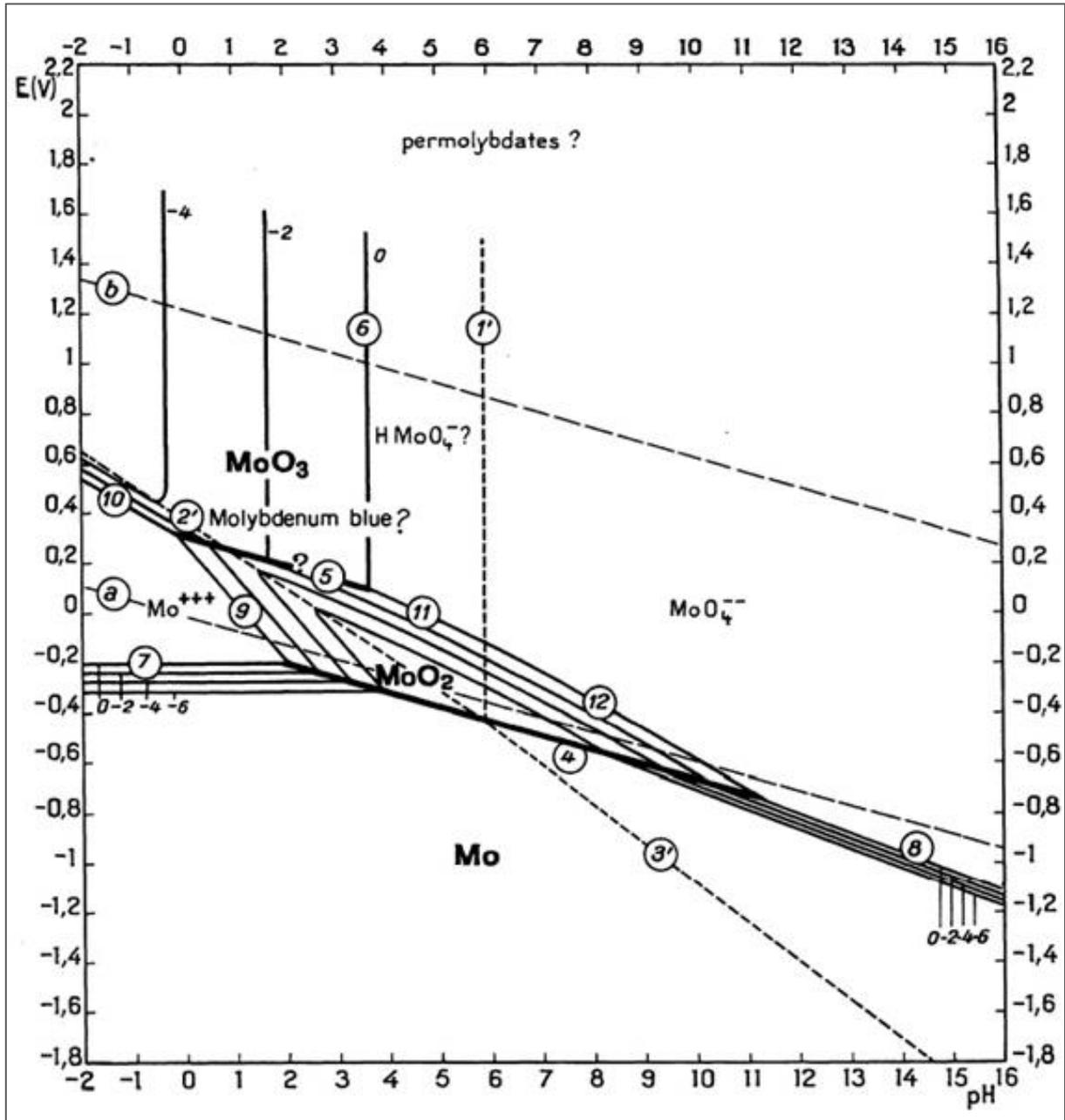


Figure A2-3 : Diagramme d'équilibre potentiel/pH pour le système **Mo-H<sub>2</sub>O**, à 25°C.

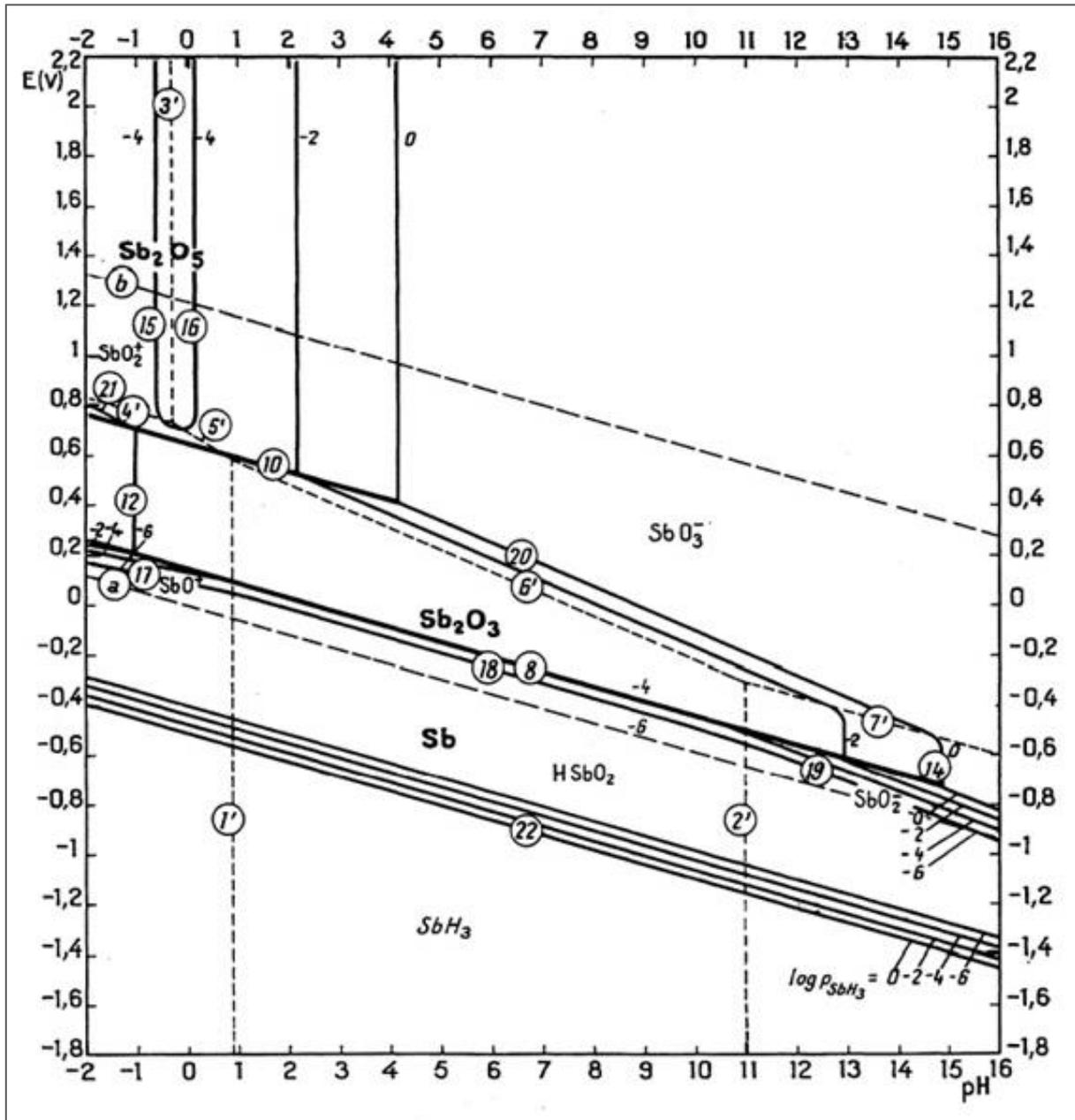


Figure A2-4 : Diagramme d'équilibre potentiel/pH pour le système **Sb-H<sub>2</sub>O**, à 25°C.

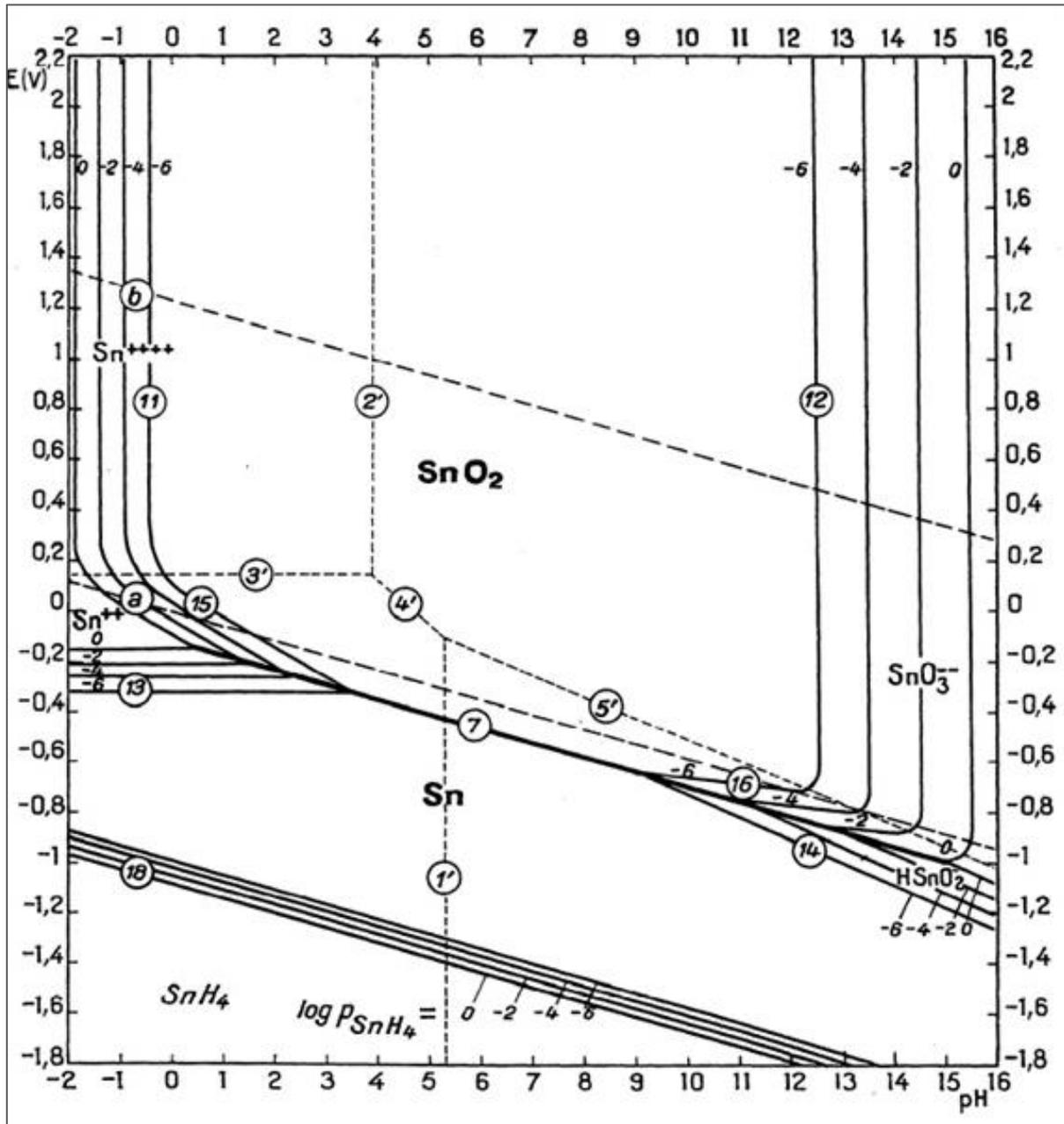


Figure A2-5 : Diagramme d'équilibre potentiel/pH pour le système **Sn-H<sub>2</sub>O**, à 25°C.

## Annexe 3 : Pistes d'amélioration pour diminuer les limites de quantification de $^{135}\text{Cs}$ et de $^{137}\text{Cs}$ par ICP-MS/MS

### 1. Estimation des limites de quantification de $^{135}\text{Cs}$ et de $^{137}\text{Cs}$ par ICP-MS/MS selon la méthode développée

Les limites de quantification de la méthode développée sont estimées à la suite de la mesure de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  dans des blancs méthodes. Ces blancs méthodes suivent le même protocole radiochimique que les échantillons réels (*i.e.* sols et sédiments). Un total de cinq blancs chimiques est préparé puis mesuré par ICP-MS/MS en mode triple quadripôle. Les limites de quantification sont calculées selon l'équation :

$$LQ = m + 10\sigma$$

Où :

- LQ = La limite de quantification en cps de  $^{135}\text{Cs}$  ou de  $^{137}\text{Cs}$
- m = moyenne du signal aux m/z 135 et 137 des cinq blancs chimiques (cps)
- $\sigma$  = écart-type sur la moyenne du signal aux m/z 135 et 137

Le tableau suivant présente les résultats obtenus :

Tableau A3-1 : Résultats de mesures des cinq blancs méthodes par ICP-MS/MS en mode triple quadripôle (débits de  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3/\text{He}$  et He fixés à 0,5, 4,79 et 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivement)

N° Blanc chimique	Signal ICP-MS/MS (cps)	
	m/z 135	m/z 137
1	0,00	0,08
2	0,04	0,04
3	0,16	0,04
4	0,08	0,04
5	0,04	0,04
<b>Moyenne</b>	<b>0,06</b>	<b>0,05</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>0,06</b>	<b>0,02</b>
<b>LQ</b>	<b>0,67</b>	<b>0,23</b>

Les limites de quantification de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  sont respectivement de 0,67 et de 0,23 cps. La sensibilité en Cs étant de  $1,5 \cdot 10^5$  cps/(ng.g<sup>-1</sup> de Cs), la limite de quantification de  $^{135}\text{Cs}$  est de 4,5 fg.g<sup>-1</sup> (=  $1,9 \cdot 10^{-4}$  Bq.kg<sup>-1</sup>) et celle de  $^{137}\text{Cs}$  de 1,5 fg.g<sup>-1</sup> (= 5,0 Bq.kg<sup>-1</sup>).

En revanche, ces limites de quantification sont significativement dégradées lorsque 100 g d'échantillon sont analysés et non plus des blancs méthodes. En effet, pour ces échantillons, une inhibition importante du signal est observée, par le suivi de  $^{115}\text{In}$  (étalon interne), avec des facteurs d'atténuation compris entre 2,5 et 4,0.

Pour expliquer cette baisse du signal, une étude est menée afin de quantifier la teneur en Cs stable et en Rb, principaux inhibiteurs d'ionisation, dans la fraction de mesure lorsque 100 g de sol sont analysés. Les résultats d'analyse démontrent que les fractions purifiées, des interférents massiques, sont particulièrement concentrées en Cs stable et en Rb avec des teneurs de l'ordre de  $80 \mu\text{g.g}^{-1}$  et de  $400 \mu\text{g.g}^{-1}$  respectivement.

Malheureusement, le césium stable ne peut pas être chimiquement séparé du radiocésium. Néanmoins, l'influence de la concentration en  $^{133}\text{Cs}$  sur le signal de  $^{115}\text{In}$  est investiguée en mesurant des solutions concentrées en  $^{133}\text{Cs}$  de 0 à  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$  en présence de In, ajouté en continu *via* un raccord en T. Une baisse du signal de  $^{115}\text{In}$  d'un facteur 1,1 est observée pour  $[^{133}\text{Cs}] = 40 \mu\text{g.g}^{-1}$  et d'un facteur 1,3 pour  $[^{133}\text{Cs}] = 100 \mu\text{g.g}^{-1}$ . La présence de césium stable en concentration élevée dans la fraction purifiée peut donc conduire à une atténuation du signal mais celle-ci n'explique pas l'intégralité de la perte de signal de  $^{115}\text{In}$  obtenue lors de l'analyse de 100 g d'échantillon. Le second élément présent en abondance dans l'échantillon lors de la mesure est Rb. Ainsi, la séparation du césium du rubidium est étudiée afin d'identifier si la teneur importante en Rb peut atténuer le signal de Cs.

## 2. Purification de l'inhibiteur d'ionisation majoritaire : Rb

Selon la littérature, il est difficile de séparer le césium et le rubidium en raison de leurs propriétés chimiques très proches. Toutefois, cette séparation est nécessaire pour la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  par TIMS puisque la présence importante de Rb inhibe l'ionisation de Cs. Pour la mesure par TIMS, l'intérêt d'éliminer le rubidium est de permettre un abaissement de la température du filament pour ioniser Cs et ainsi permettre une meilleure séparation Cs/Ba. Un phénomène similaire d'inhibition de l'ionisation de Cs semble être observé lors de la mesure par ICP-MS/MS.

D'après les travaux de Dunne et al. (2017)<sup>18</sup>, l'utilisation de la résine Sr, commercialisée par la société Triskem, a permis de réduire le rapport Rb/Cs, initialement de 0,6, à 0,04 lors de l'analyse de 0,5 g de sédiment (mesures réalisées par TIMS). Selon les courbes de rétention de la résine Sr

reportée dans la littérature, il serait possible de séparer Cs de Rb en milieu  $\text{HNO}_3$  1 M. Dans ces conditions, les coefficients de rétention de Cs et de Rb sont respectivement de 0,1 et de 2. La résine Sr est testée au laboratoire pour la purification de deux échantillons synthétiques composés uniquement d'acide nitrique 1 M et de solutions standards de Cs et Rb (cf. Figure A4-1). Malheureusement, les résultats ne sont pas concluants puisque des comportements chimiques similaires sont observés pour Cs et Rb. Ceci s'explique notamment par les très faibles coefficients de rétention ( $k_D < 100$ ) de ces éléments sur la résine Sr.

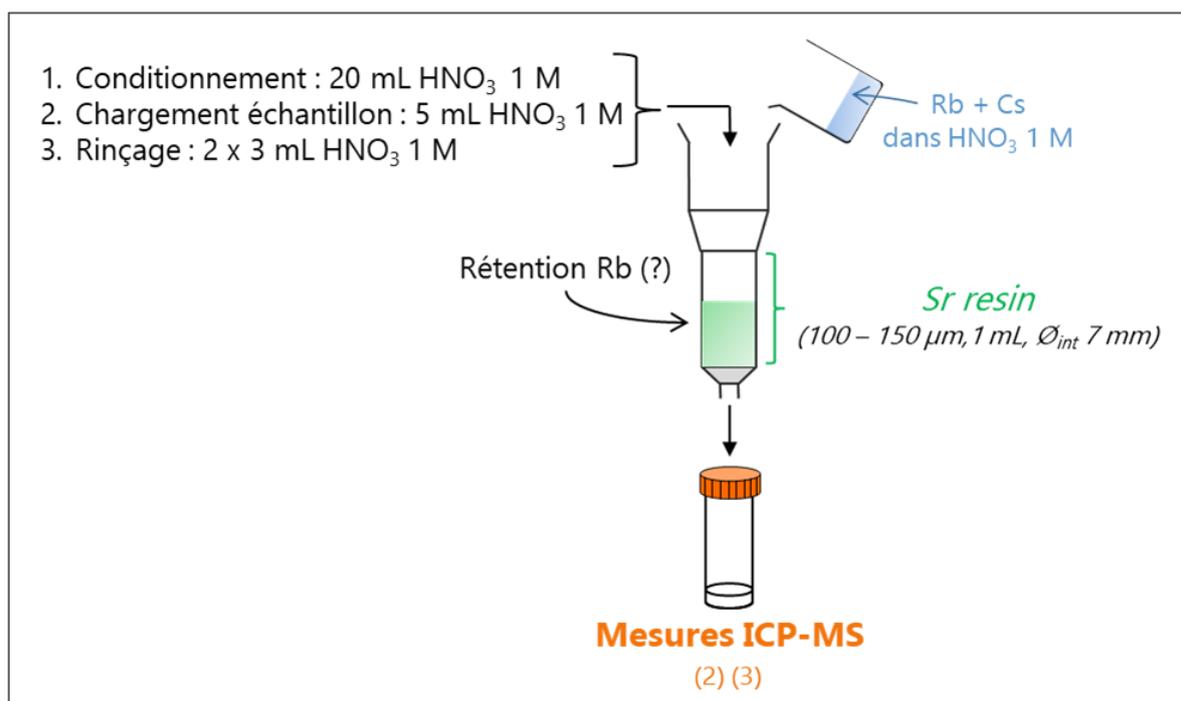


Figure A3-1 : Procédure de séparation Cs/Rb testée sur la résine Sr.

La seconde résine largement utilisée dans la littérature pour la séparation Cs/Rb est la résine AMP-PAN. La procédure de purification consiste à ajouter un lavage de la résine en milieu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,2 M permettant d'éliminer Rb en amont de l'élution de Cs. Cette seconde résine est également étudiée au laboratoire en purifiant six échantillons de nature synthétique sur 1 mL de résine AMP-PAN selon le protocole présenté Figure A4-2.

Les conditions de lavage optimales sont atteintes en ajustant le volume de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,2 M à 20 mL. Dans ces conditions,  $80 \pm 2\%$  de Rb sont éliminés, dès ce premier lavage, et  $91 \pm 4\%$  de Cs sont récupérés dans la fraction d'élution. Toutefois,  $16 \pm 1\%$  de Rb sont co-élués avec Cs.

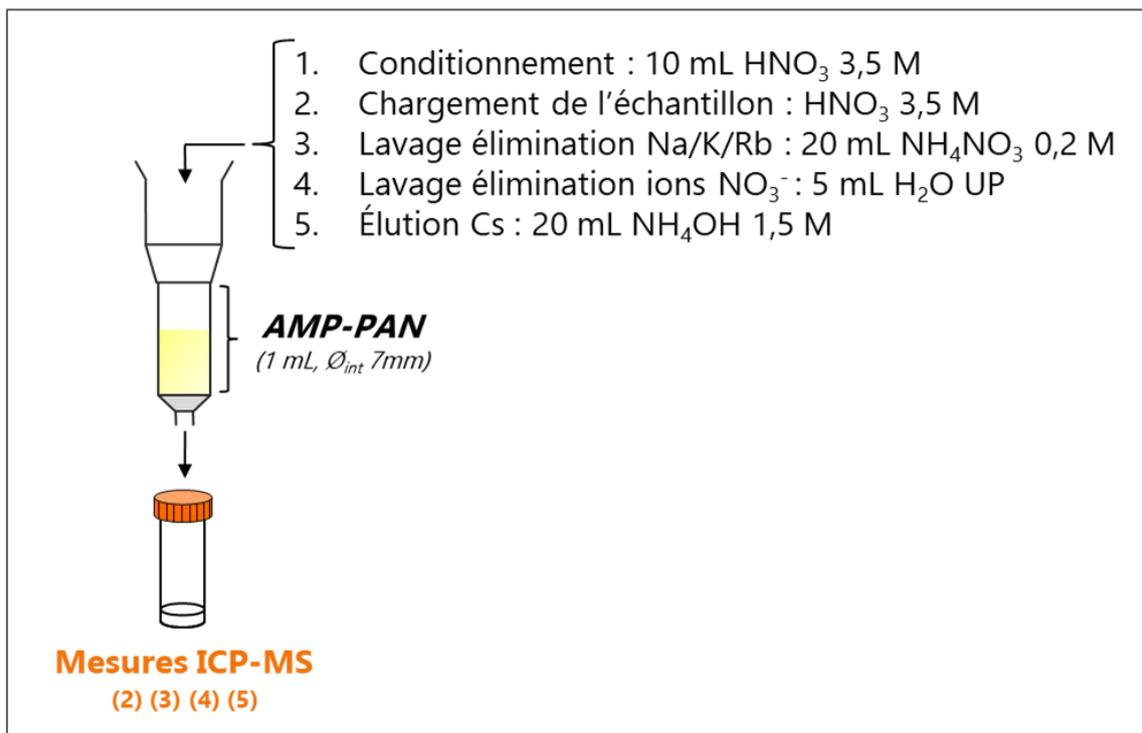


Figure A3-2 : Élimination de Rb en ajoutant un lavage de la résine AMP-PAN avec  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,2 M en amont de l'élution de Cs.

Au vu de ces résultats très prometteurs avec la résine AMP-PAN, il est choisi d'appliquer le lavage de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,2 M à la méthode utilisant la molécule d'AMP sous forme de poudre. Ainsi, le précipité AMP-Cs est filtré, lavé avec 20 mL de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  puis dissous avec 24 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1,5 M (cf. Figure A4-3). Les fractions de filtration, de lavage et de dissolution sont ensuite mesurées par ICP-MS/MS en mode simple quadripôle. Les résultats d'analyse montrent que 19 % de Rb ne sont pas complexés avec la molécule d'AMP contre seulement 1 % de Cs. L'ajout du lavage du précipité permet d'éliminer environ 65 % de Rb mais entraîne également la perte de 18 % de Cs. Ces conditions de lavage du précipité AMP-Cs ne sont donc pas optimales. D'après les courbes de rétention de la résine AMP-PAN, il serait possible de désextraire sélectivement Rb de la résine avec  $[\text{HNO}_3] > 2$  M. À partir de cette observation, des premiers essais sont effectués en lavant le précipité AMP-Cs avec différentes solutions d'acide nitrique concentrées à 2, 5, 8 et 14 M. Néanmoins, les résultats de cette étude sont peu convaincants puisque seulement 3 %, 6 % et 14 % de Rb sont sélectivement extraits du précipité pour  $[\text{HNO}_3] = 2, 5$  et 8 M, respectivement. Concernant le lavage du précipité avec de l'acide nitrique concentré (14 M), environ 50 % de Rb sont éliminés entraînant également une perte de Cs de 14 %.

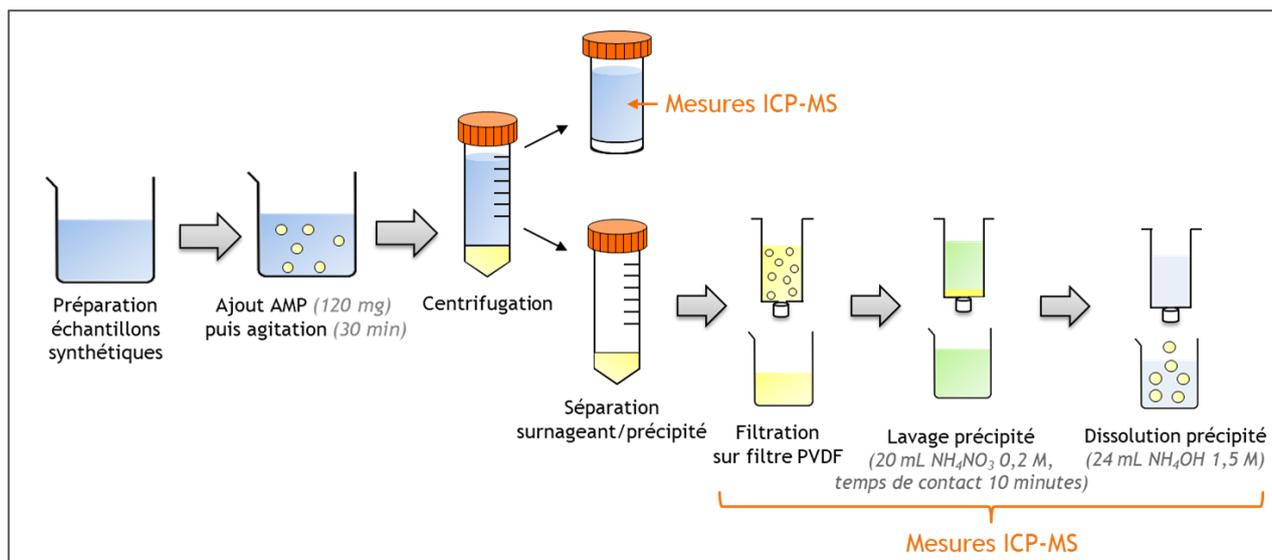


Figure A3-3 : Protocole de séparation Rb/Cs en utilisant la molécule d'AMP sous forme de poudre.

En comparant les trois méthodes de purification précédemment testées (résine Sr, résine AMP-PAN et AMP en poudre), la méthode qui apparaît comme la plus efficace est celle utilisant la résine AMP-PAN. Cette méthode est alors appliquée à quatre échantillons de 100 g de sol faiblement contaminés ( $< 6 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de  $^{137}\text{Cs}$ ). Les échantillons sont mis en solution par digestion acide puis Cs est concentré une première fois avec l'AMP en poudre avant d'être purifié sur une série de résines chromatographiques (AMP-PAN, AGMP-1M puis AG50W-X8). Les fractions purifiées sont ensuite mesurées par ICP-MS/MS en mode simple quadripôle. Les résultats de ces premières mesures sont très prometteurs puisque l'ajout de cette résine permet d'éliminer  $79 \pm 5 \%$  de Rb naturellement présent dans les échantillons de sol (*vs*  $19 \pm 1 \%$  sans). La fraction d'éluion contient seulement  $8 \pm 2 \%$  de Rb et les rendements en Cs sont très bons :  $79 \pm 14 \%$ . Concernant les facteurs d'atténuation, l'ajout d'une résine de purification supplémentaire permet de réduire l'atténuation du signal en  $^{115}\text{In}$  à un facteur moyen de 1,2 (contre 2,5 – 4,0 sans l'élimination de Rb). Ce facteur est du même ordre de grandeur que celui observé lors de l'étude de l'impact de la concentration en  $^{133}\text{Cs}$  sur le signal de  $^{115}\text{In}$ . Cette observation signifie que l'ajout de la résine AMP-PAN permet de purifier suffisamment pour rendre négligeable son impact sur la mesure de Cs.

### 3. Impact d'un système de désolvatation sur la sensibilité de Cs lors de la mesure par ICP-MS/MS

Les systèmes de désolvatation sont utilisés lors de la mesure par ICP-MS dans le but d'augmenter la sensibilité de l'instrument. L'objectif principal de ces appareils est de générer un

aérosol sec améliorant significativement le rendement de nébulisation, augmentant ainsi la quantité d'atomes introduite dans l'ICP-MS.

Le système de désolvatation utilisé dans le cadre de cette étude exploratoire est l'Apex Omega commercialisé par la société ESI. Son principe de fonctionnement est représenté Figure A4-4. L'échantillon purifié est introduit dans la chambre cyclonique chauffée ( $125^\circ\text{C} - 145^\circ\text{C}$ ) grâce à un micro-nébuliseur. L'aérosol formé est conduit dans un premier condenseur permettant d'éliminer environ 80 % du solvant initialement présent ( $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HNO}_3$ ). La partie du solvant restante est ensuite efficacement éliminée à l'aide de trois condenseurs supplémentaires réfrigérés par effet Peltier à  $3^\circ\text{C}$ . L'aérosol résultant est entraîné dans une membrane de désolvatation chauffée à  $155^\circ\text{C}$ . Les dernières traces de solvant migrent à travers la membrane et sont éliminées par un balayage d'argon. Enfin, l'aérosol sec formé est focalisé par un courant d'azote puis conduit vers l'ICP-MS.

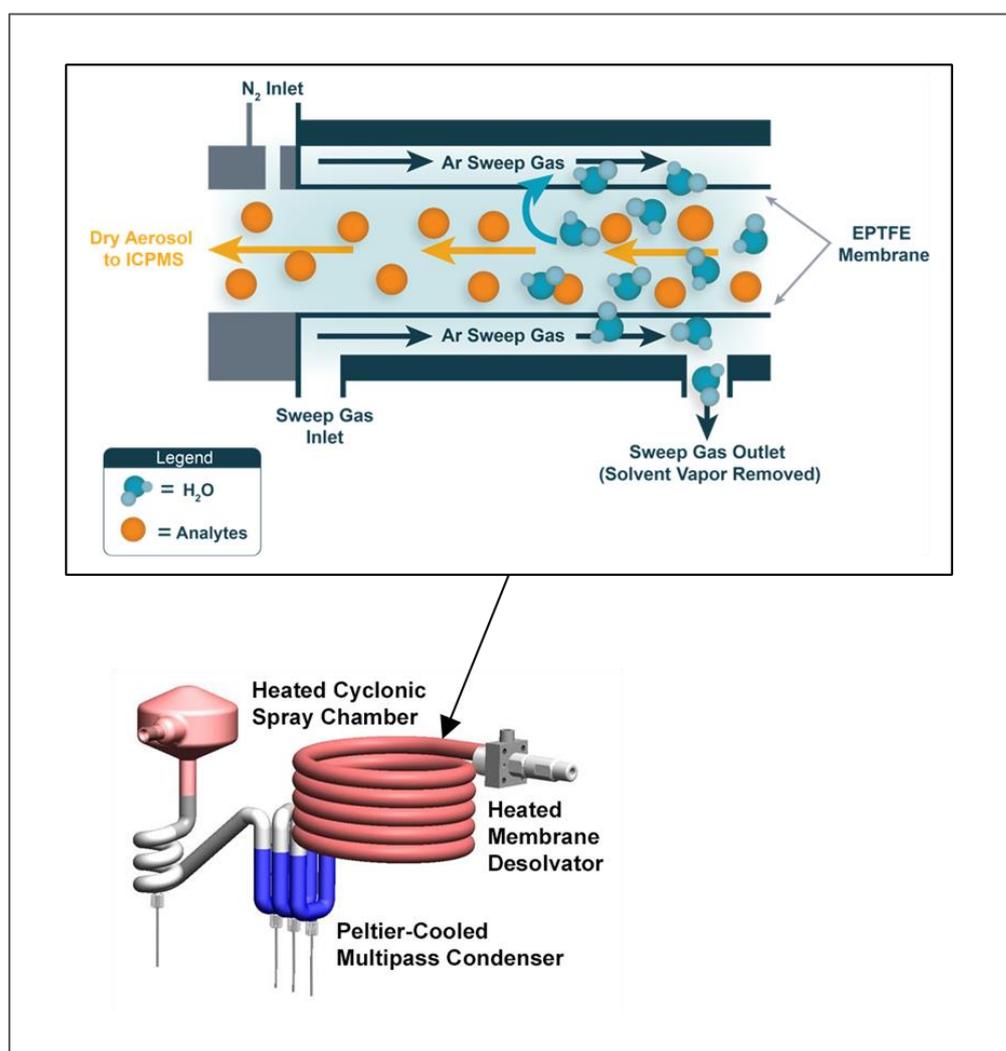


Figure A3-4 : Principe de désolvatation des échantillons avec l'Apex  $\Omega$

Une étude de l'influence de l'Apex  $\Omega$  sur la sensibilité de Cs par ICP-MS/MS est réalisée. Les réglages de l'appareil sont optimisés manuellement avec une solution multiélémentaire (Cs, Ba, Mo, Sb, Sn, Rb, In) concentrée à 2,5  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Trois paramètres influençant significativement la sensibilité de Cs sont identifiés : le débit d'argon dans la membrane de désolvatation, le débit de gaz de nébulisation et la profondeur de la torche. Le calage en masse est ensuite vérifié afin d'assurer un bon centrage du pic au rapport m/z d'intérêt.

Une fois les paramètres optimisés, une solution multiélémentaire contenant Cs, Ba, Mo, Sb et Sn est mesurée. Cette solution est préparée à partir de solution standard et les concentrations en interférents sont surestimées d'un facteur 10 par rapport à celles observées dans la fraction purifiée de 100 g de sédiment (cf. Chapitre V). La solution est mesurée par ICP-MS/MS en mode simple quadripôle et triple quadripôle afin d'étudier l'influence du mode sélectionné sur l'augmentation du signal de Cs. De plus, les mesures sont effectuées pour deux températures de chauffe de la chambre cyclonique, correspondant aux températures extrêmes (125°C et 145°C). En mode simple quadripôle, l'ajout de l'Apex  $\Omega$  conduit à une augmentation du signal de Cs d'un facteur 4,5 pour une température de consigne de la chambre à 125°C et d'un facteur 4,0 pour une température fixée à 145°C. Pour le mode triple quadripôle ( $\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3/\text{He} + \text{He}$ ), des améliorations du signal de Cs d'un facteur 3,0 et 2,3 sont observées pour des températures de chambre cyclonique de 125°C et 145°C, respectivement. Il est tout de même à noter qu'une perte de signal de Cs d'un facteur 25 est obtenue entre le mode simple quadripôle et triple quadripôle.

**Ainsi, l'association d'un système de désolvatation de type Apex  $\Omega$  avec l'ICP-MS/MS Agilent 8900#100 pourrait permettre une amélioration du signal en Cs jusqu'à un facteur 3 et ainsi conduire à une sensibilité de l'ordre de  $3 \cdot 10^5$  à  $3 \cdot 10^5$  cps/(ng.g<sup>-1</sup>) de Cs.** Cette sensibilité est similaire à celle obtenue par Zhu et al. (2020), dans des solutions de blanc, en combinant également un système Apex avec un ICP-MS/MS<sup>24</sup>. L'utilisation de l'Apex pourrait donc permettre de gagner davantage en sensibilité. Néanmoins, ce système doit être réservé aux échantillons qui le nécessitent tels que les sols et les sédiments faiblement contaminés en raison d'un potentiel effet mémoire causé par la concentration élevée de Cs stable dans ces matrices, impliquant une procédure de nettoyage fastidieuse.

Par la suite il serait intéressant de combiner l'ajout de la résine AMP-PAN, pour atténuer l'effet matrice lors de l'analyse de 100 g d'échantillon, avec le système de désolvatation afin de gagner davantage en sensibilité.

#### 4. Ajustement des conditions de gaz à la composition de l'échantillon mesuré

La dernière perspective envisagée pour améliorer les limites de quantification de  $^{135}\text{Cs}$  et de  $^{137}\text{Cs}$  par ICP-MS/MS est d'adapter les débits de gaz à introduire dans la cellule de réaction/collision à la pureté de l'échantillon mesuré. Comme présenté dans le Chapitre V, il a été choisi de développer une méthode de mesure par ICP-MS/MS robuste et applicable à différents types de sols et de sédiments. Dans ce contexte, la méthode de mesure a été mise au point en s'appuyant sur l'estimation des concentrations en interférents dans la fraction purifiée de 100 g d'échantillon de sédiment. À partir de ces résultats, les conditions de mesure optimales ont été définies en utilisant une solution multiélémentaire (Mo, Sb, Sn et Ba) surestimée en concentration d'interférents d'un facteur 10. Cependant, ces conditions pourraient être affinées en tenant compte des teneurs exactes en interférents pour un échantillon donné.

Un essai préliminaire est réalisé en s'appuyant, par exemple, sur la composition moyenne de la fraction de mesure obtenue lors de l'analyse de quatre échantillons de 100 g de sédiment (cf. Chapitre V). Pour rappel, les teneurs en interférents dans ces échantillons étaient de  $0,48 \pm 0,22 \text{ ng.g}^{-1}$  pour Mo,  $0,04 \pm 0,01 \text{ ng.g}^{-1}$  pour Sb,  $5,7 \pm 0,3 \text{ ng.g}^{-1}$  pour Sn et  $0,36 \pm 0,11 \text{ ng.g}^{-1}$  pour Ba. À partir de ces observations, une solution multiélémentaire est préparée en surestimant les concentrations seulement d'un facteur deux soit  $[\text{Mo}] = 1 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $[\text{Sb}] = 0,08 \text{ ng.g}^{-1}$ ,  $[\text{Sn}] = 11,4 \text{ ng.g}^{-1}$  et  $[\text{Ba}] = 0,7 \text{ ng.g}^{-1}$ . Cette solution est ensuite mesurée par ICP-MS/MS en mode triple quadripôle. Les débits de gaz ( $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3/\text{He}$ ) sont ajustés de façon à obtenir le meilleur compromis entre une sensibilité maximale en Cs et une élimination puissante des interférences de mesure (signal résiduel aux  $m/z$  135 et 137  $< 0,6$  cps). Les paramètres de mesure optimaux sont obtenus en ajustant les débits de  $\text{N}_2\text{O}$  à  $0,45 \text{ mL.min}^{-1}$  et du mélange  $\text{NH}_3/\text{He}$  à  $4,3 \text{ mL.min}^{-1}$ . L'adaptation des conditions de gaz de la cellule de réaction/collision conduit à un gain du signal d'un facteur 1,5.

# **Références bibliographiques**



1. IRSN. *Constat Radiologique 'Rémanence de la radioactivité d'origine artificielle'*. 130 [https://www.irsn.fr/FR/expertise/rapports\\_expertise/surveillance-environnement/Documents/IRSN\\_Constat-Remanence-France\\_201604.pdf](https://www.irsn.fr/FR/expertise/rapports_expertise/surveillance-environnement/Documents/IRSN_Constat-Remanence-France_201604.pdf) (2016).
2. Qiao, J., Hansen, V., Hou, X., Aldahan, A. & Possnert, G. Speciation analysis of  $^{129}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$  in environmental soil and sediment. *Applied Radiation and Isotopes* **70**, 1698–1708 (2012).
3. Livens, F. r. & Loveland, P. j. The influence of soil properties on the environmental mobility of caesium in Cumbria. *Soil Use and Management* **4**, 69–75 (1988).
4. Baborová, L., Vopálka, D. & Červinka, R. Sorption of Sr and Cs onto Czech natural bentonite: experiments and modelling. *J Radioanal Nucl Chem* **318**, 2257–2262 (2018).
5. Renaud, P., Pourcelot, L., Métivier, J.-M. & Morello, M. Mapping of  $^{137}\text{Cs}$  deposition over eastern France 16 years after the Chernobyl accident. *Sci Total Environ* **309**, 257–264 (2003).
6. Brimo, K., Gonze, M. A. & Pourcelot, L. Long term decrease of  $^{137}\text{Cs}$  bioavailability in French pastures: Results from 25 years of monitoring. *Journal of Environmental Radioactivity* **208–209**, 106029 (2019).
7. Moreno, J. M. B., Betti, M. & Nicolaou, G. Determination of caesium and its isotopic composition in nuclear samples using isotope dilution-ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 875–879 (1999).
8. Thomas, A. J. & Martin, J. M. First assessment of Chernobyl radioactive plume over Paris. *Nature* **321**, 817–819 (1986).
9. Hilton, J., Cambray, R. S. & Green, N. Chemical fractionation of radioactive caesium in airborne particles containing bomb fallout, chernobyl fallout and atmospheric material from the sellafeld site. *Journal of Environmental Radioactivity* **15**, 103–111 (1992).
10. Cambray, R. S. *et al.* Observations on radioactivity from the Chernobyl accident. *Nucl Energy* **26**, 77–101 (1987).
11. Shibahara, Y. *et al.* Analysis of cesium isotope compositions in environmental samples by thermal ionization mass spectrometry – 1. A preliminary study for source analysis of radioactive contamination in Fukushima prefecture. *Journal of Nuclear Science and Technology* **51**, 575–579 (2014).
12. Aoyama, M. *et al.*  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in the North Pacific Ocean derived from the March 2011 TEPCO Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident, Japan. Part two: estimation of  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  inventories in the North Pacific Ocean. *J Oceanogr* **72**, 67–76 (2016).
13. Chino, M. *et al.* Utilization of  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  in the environment to identify the reactor units that caused atmospheric releases during the Fukushima Daiichi accident. *Sci Rep* **6**, 31376 (2016).
14. de Vismes Ott, A., Gurriaran, R., Cagnat, X. & Masson, O. Fission product activity ratios measured at trace level over France during the Fukushima accident. *Journal of Environmental Radioactivity* **125**, 6–16 (2013).
15. Yang, G., Tazoe, H. & Yamada, M. Rapid determination of  $^{135}\text{Cs}$  and precise  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atomic ratio in environmental samples by single-column chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **908**, 177–184 (2016).

16. Russell, B. C., Warwick, P. E. & Croudace, I. W. Calixarene-based Extraction Chromatographic Separation of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in Environmental and Waste Samples Prior to Sector Field ICP-MS Analysis. *Anal. Chem.* **86**, 11890–11896 (2014).
17. Snow, M. S. & Snyder, D. C.  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic composition of environmental samples across Europe: Environmental transport and source term emission applications. *Journal of Environmental Radioactivity* **151**, (2015).
18. Dunne, J. A., Richards, D. A. & Chen, H.-W. Procedures for precise measurements of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atom ratios in environmental samples at extreme dynamic ranges and ultra-trace levels by thermal ionization mass spectrometry. *Talanta* **174**, 347–356 (2017).
19. Bu, W. *et al.* Ultra-trace determination of the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio by thermal ionization mass spectrometry with application to Fukushima marine sediment samples. *J. Anal. At. Spectrom.* **34**, 301–309 (2019).
20. Zheng, J. *et al.* Determination of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  Atomic Ratio in Environmental Samples by Combining Ammonium Molybdophosphate (AMP)-Selective Cs Adsorption and Ion-Exchange Chromatographic Separation to Triple-Quadrupole Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **86**, 7103–7110 (2014).
21. Ohno, T. & Muramatsu, Y. Determination of radioactive cesium isotope ratios by triple quadrupole ICP-MS and its application to rainwater following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *J. Anal. At. Spectrom.* **29**, 347–351 (2014).
22. Cao, L. *et al.* Simultaneous determination of radiocesium ( $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) and plutonium ( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ) isotopes in river suspended particles by ICP-MS/MS and SF-ICP-MS. *Talanta* **159**, 55–63 (2016).
23. Zok, D. *et al.* Determination of Characteristic vs Anomalous  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  Isotopic Ratios in Radioactively Contaminated Environmental Samples. *Environ. Sci. Technol.* **55**, 4984–4991 (2021).
24. Zhu, L., Hou, X. & Qiao, J. Determination of Ultralow Level  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  Ratio in Environmental Samples by Chemical Separation and Triple Quadrupole ICP-MS. *Anal. Chem.* **92**, 7884–7892 (2020).
25. Russell, B. C., Croudace, I. W., Warwick, P. E. & Milton, J. A. Determination of Precise  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  Ratio in Environmental Samples Using Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **86**, 8719–8726 (2014).
26. Dunne, J. A. *et al.* Spatial pattern of plutonium and radiocaesium contamination released during the Fukushima Daiichi nuclear power plant disaster. *Sci Rep* **8**, 16799 (2018).
27. Taylor, V. F., Evans, R. D. & Cornett, R. J. Preliminary evaluation of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  as a forensic tool for identifying source of radioactive contamination. *J Environ Radioact* **99**, 109–118 (2008).
28. Russell, B. C., Croudace, I. W. & Warwick, P. E. Determination of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in environmental samples: A review. *Analytica Chimica Acta* **890**, 7–20 (2015).
29. Snow, M. S., Snyder, D. C. & Delmore, J. E. Fukushima Daiichi reactor source term attribution using cesium isotope ratios from contaminated environmental samples. *Rapid Commun Mass Spectrom* **30**, 523–532 (2016).
30. Snyder, D. C. *et al.* Radioactive cesium isotope ratios as a tool for determining dispersal and re-dispersal mechanisms downwind from the Nevada Nuclear Security Site. *J Environ Radioact* **110**, 46–52 (2012).

31. Yang, G., Tazoe, H. & Yamada, M.  $^{135}\text{Cs}$  activity and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atom ratio in environmental samples before and after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Sci Rep* **6**, 24119 (2016).
32. Zheng, J. *et al.*  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  Isotopic Ratio as a New Tracer of Radiocesium Released from the Fukushima Nuclear Accident. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 5433–5438 (2014).
33. Isnard, H. *et al.* Comparison of thermal ionization mass spectrometry and Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for cesium isotope ratio measurements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **64**, 1280–1286 (2009).
34. Lee, T., Teh-Lung, K., Hsiao-Ling, L. & Ju-Chin, C. First detection of fallout Cs-135 and potential applications of  $^{137}\text{Cs}/^{135}\text{Cs}$  ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3493–3497 (1993).
35. Epov, V. N., Taylor, V., Lariviere, D., Evans, R. D. & Cornett, R. J. Collision cell chemistry for the analysis of radioisotopes by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **258**, 473–480 (2003).
36. Bu, W. *et al.* Mass spectrometry for the determination of fission products  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$ : A review of methodology and applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **119**, 65–75 (2016).
37. Guillén, J. *et al.* Transfer parameters for ICRP's Reference Animals and Plants in a terrestrial Mediterranean ecosystem. *Journal of Environmental Radioactivity* **186**, 9–22 (2018).
38. Zheng, J. Exploring analytical potential of SF-ICP-MS and reaction cell ICP-MS for the determination of radioactive Cs isotopes. (2013).
39. *Le césium - De l'environnement à l'Homme.* (EDP Sciences, 2000).
40. Lehto, J. & Hou, X. *Chemistry and Analysis of Radionuclides: Laboratory Techniques and Methodology.* (John Wiley & Sons, Ltd, 2010).
41. Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements.* (Butterworth-Heinemann Ltd, 1997).
42. Delmore, J. E., Snyder, D. C., Tranter, T. & Mann, N. R. Cesium isotope ratios as indicators of nuclear power plant operations. *Journal of Environmental Radioactivity* **102**, 1008–1011 (2011).
43. Zhu, L. *et al.* Determination of Ultratrace Level  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  Ratio in Small Volume Seawater by Chemical Separation and Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **92**, 6709–6718 (2020).
44. Bjerregaard, P., Andersen, C. B. I. & Andersen, O. Chapter 21 - Ecotoxicology of Metals—Sources, Transport, and Effects on the Ecosystem. in *Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition)* (eds. Nordberg, G. F., Fowler, B. A. & Nordberg, M.) 425–459 (Academic Press, 2015). doi:10.1016/B978-0-444-59453-2.00021-4.
45. *Toxicological Profile for Cesium.* (U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004).
46. Chung, C., Liu, S.-M. & Chan, C.-C. Environmental monitoring of  $^{134}\text{Cs}$  in beach sand using a coincident spectrometer. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* **161**, 495–502 (1992).

47. Stamm, H. H. Determination of  $^{135}\text{Cs}$  in sodium from an in-pile loop by activation analysis. *J. Radioanal. Chem.* **14**, 367–373 (1973).
48. Environmental Management Support. *Inventory of Radiological Methodologies For Sites Contaminated with Radioactive Materials*. 116 (2006).
49. Zhu, L., Hou, X. & Qiao, J. Determination of  $^{135}\text{Cs}$  concentration and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio in waste samples from nuclear decommissioning by chemical separation and ICP-MS/MS. *Talanta* **221**, 121637 (2021).
50. Hayes, A. C. & Jungman, G. Determining reactor flux from xenon-136 and cesium-135 in spent fuel. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **690**, 68–74 (2012).
51. Song, M., Probst, Th. U. & Berryman, N. G. Rapid and sensitive determination of radiocesium (Cs-135, Cs-137) in the presence of excess barium by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ETV-ICP-MS) with potassium thiocyanate as modifier. *Fresenius J Anal Chem* **370**, 744–751 (2001).
52. Surrao, A. *et al.* Improving the separation of strontium and barium with Sr Resin using chelating eluent solutions. *J Radioanal Nucl Chem* **319**, 1185–1192 (2019).
53. Le Roux, G., Duffa, C., Vray, F. & Renaud, P. Deposition of artificial radionuclides from atmospheric Nuclear Weapon Tests estimated by soil inventories in French areas low-impacted by Chernobyl. *J Environ Radioact* **101**, 211–218 (2010).
54. Wan Mahmood, Z. U., Yii, M. W., Khalid, M. A., Yusof, M. A. W. & Mohamed, N. Marine radioactivity of Cs-134 and Cs-137 in the Malaysian Economic Exclusive Zone after the Fukushima accident. *J Radioanal Nucl Chem* **318**, 2165–2172 (2018).
55. Butterman, W. C., Brooks, W. E. & Reese, R. G. *Cesium*. 13 (2005).
56. Hans Wedepohl, K. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1217–1232 (1995).
57. Colle, C., Adam, C., Garnier-Laplace, J. & Roussel-Debet, S. Fiche radionucléide - Césium 137 et environnement. (2005).
58. Bérard, P. *et al.* Fiche radionucléide - Cesium 137 + Baryum 137m. (2001).
59. IRSN. Les retombées en France des essais nucléaire atmosphériques. (2008).
60. Lestaevel, P. *et al.* Césium 137 : propriétés et effets biologiques après contamination interne. *Médecine Nucléaire* **34**, 108–118 (2010).
61. Meusburger, K. *et al.* Plutonium aided reconstruction of caesium atmospheric fallout in European topsoils. *Sci Rep* **10**, 11858 (2020).
62. Gaur, S. Determination of Cs-137 in environmental water by ion-exchange chromatography. *Journal of Chromatography A* **733**, 57–71 (1996).
63. Aoyama, M. Long-range transport of radiocaesium derived from global fallout and the Fukushima accident in the Pacific Ocean since 1953 through 2017—Part I: Source term and surface transport. *J Radioanal Nucl Chem* **318**, 1519–1542 (2018).

64. Bostick, B. C., Vairavamurthy, M. A., Karthikeyan, K. G. & Chorover, J. Cesium Adsorption on Clay Minerals: An EXAFS Spectroscopic Investigation. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2670–2676 (2002).
65. Carbol, P., Solatie, D., Erdmann, N., Nylén, T. & Betti, M. Deposition and distribution of Chernobyl fallout fission products and actinides in a Russian soil profile. *Journal of Environmental Radioactivity* **68**, 27–46 (2003).
66. Schuller, P., Voigt, G., Handl, J., Ellies, A. & Oliva, L. Global weapons' fallout  $^{137}\text{Cs}$  in soils and transfer to vegetation in south–central Chile. *Journal of Environmental Radioactivity* **62**, 181–193 (2002).
67. Brimo, K., Pourcelot, L., Métivier, J. M. & Gonze, M. A. Evaluation of semi-mechanistic models to predict soil to grass transfer factor of  $^{137}\text{Cs}$  based on long term observations in French pastures. *Journal of Environmental Radioactivity* **227**, 106467 (2021).
68. Absalom, J. P. *et al.* Predicting the transfer of radiocaesium from organic soils to plants using soil characteristics. *Journal of Environmental Radioactivity* **52**, 31–43 (2001).
69. Yamamura, K. *et al.* A statistical model for estimating the radiocesium transfer factor from soil to brown rice using the soil exchangeable potassium content. *Journal of Environmental Radioactivity* **195**, 114–125 (2018).
70. Coughtrey, P. J. & Thorne, M. C. *Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems A critical review of data Vol 1.* (AA Balkema, 1983).
71. Frissel, M. J. *et al.* Generic values for soil-to-plant transfer factors of radiocesium. *J Environ Radioact* **58**, 113–128 (2002).
72. Buesseler, K., Aoyama, M. & Fukasawa, M. Impacts of the Fukushima Nuclear Power Plants on Marine Radioactivity. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 9931–9935 (2011).
73. Bailly du Bois, P. *et al.* Estimation of marine source-term following Fukushima Dai-ichi accident. *Journal of Environmental Radioactivity* **114**, 2–9 (2012).
74. Livingston, H. D. & Povinec, P. P. Anthropogenic marine radioactivity. *Ocean & Coastal Management* **43**, 689–712 (2000).
75. Aoyama, M. & Hirose, K. Temporal variation of  $^{137}\text{Cs}$  water column inventory in the North Pacific since the 1960s. *Journal of Environmental Radioactivity* **69**, 107–117 (2003).
76. Povinec, P. P. *et al.* Spatial distribution of  $^3\text{H}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{239,240}\text{Pu}$  in surface waters of the Pacific and Indian Oceans—GLOMARD database. *Journal of Environmental Radioactivity* **76**, 113–137 (2004).
77. Sanchez-Cabeza, J. A. *et al.* Transport of North Pacific  $^{137}\text{Cs}$  labeled waters to the south-eastern Atlantic Ocean. *Progress in Oceanography* **89**, 31–37 (2011).
78. Moon, D.-S. *et al.* Accumulation of anthropogenic and natural radionuclides in bottom sediments of the Northwest Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **50**, 2649–2673 (2003).
79. Lee, S.-H. *et al.* Distribution and inventories of  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$  and Pu isotopes in sediments of the Northwest Pacific Ocean. *Marine Geology* **216**, 249–263 (2005).

80. Haldal, H. E., Varskog, P. & Føyn, L. Distribution of selected anthropogenic radionuclides ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$ ) in marine sediments with emphasis on the Spitsbergen–Bear Island area. *Science of The Total Environment* **293**, 233–245 (2002).
81. Tsuji, H. *et al.* Vertical/spatial movement and accumulation of  $^{137}\text{Cs}$  in a shallow lake in the initial phase after the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident. *Applied Radiation and Isotopes* **147**, 59–69 (2019).
82. Mélières, M. A., Pourchet, M., Pinglot, J. F., Bouchez, R. & Piboule, M. Chernobyl  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , and  $^{210}\text{Pb}$  in high mountain lake sediment: Measurements and modeling of mixing process. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **93**, 7055–7061 (1988).
83. Hunt, J., Leonard, K. & Hughes, L. Artificial radionuclides in the Irish Sea from Sellafield: remobilisation revisited. *J. Radiol. Prot.* **33**, 261–279 (2013).
84. Chao, J.-H. & Tseng, C.-L. Determination of  $^{135}\text{Cs}$  by neutron activation analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **372**, 275–279 (1996).
85. Shao, H., Wei, Y. & Li, F. Sorption capacity of cesium on different forest and agricultural soils. *J Radioanal Nucl Chem* **317**, 1429–1438 (2018).
86. Steinhauser, G., Brandl, A. & Johnson, T. E. Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts. *Science of The Total Environment* **470–471**, 800–817 (2014).
87. *Tchernobyl 10 ans après*. 50 (1996).
88. Amr, M. A., Helal, A.-F. I., Al-Kinani, A. T. & Balakrishnan, P. Ultra-trace determination of  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ , and  $^{240}\text{Pu}$  by triple quadruple collision/reaction cell-ICP-MS/MS: Establishing a baseline for global fallout in Qatar soil and sediments. *Journal of Environmental Radioactivity* **153**, 73–87 (2016).
89. Alewell, C., Meusburger, K., Juretzko, G., Mabit, L. & Ketterer, M. E. Suitability of  $^{239+240}\text{Pu}$  and  $^{137}\text{Cs}$  as tracers for soil erosion assessment in mountain grasslands. *Chemosphere* **103**, 274–280 (2014).
90. IRSN. Les essais atmosphériques d’armes nucléaires : des retombées radioactives à l’échelle planétaire. (2008).
91. Roussel-Debel, S., Renaud, P. & Métivier, J.-M.  $^{137}\text{Cs}$  in French soils: Deposition patterns and 15-year evolution. *Science of The Total Environment* **374**, 388–398 (2007).
92. Rantavaara, A. Ingestion doses in Finland due to  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ , and  $^{137}\text{Cs}$  from nuclear weapons testing and the Chernobyl accident. *Applied Radiation and Isotopes* **66**, 1768–1774 (2008).
93. *Radioactive pollutants - impact on the environment*. (EDP Sciences, 2001).
94. Monna, F. *et al.* Modeling of  $^{137}\text{Cs}$  migration in soils using an 80-year soil archive: role of fertilizers and agricultural amendments. *Journal of Environmental Radioactivity* **100**, 9–16 (2009).
95. Bunzl, K. & Kracke, W. Cumulative deposition of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$  from global fallout in soils from forest, grassland and arable land in Bavaria (FRG). *Journal of Environmental Radioactivity* **8**, 1–14 (1988).
96. IRSN. *Bilan de l’état radiologique de l’environnement français en 2018 à 2020*. (2021).

97. Croft, J. R. Leçons tirées de l'accident de Goiânia, au Brésil. *Radioprotection* **26**, 35–47 (1991).
98. Hu, Q.-H., Weng, J.-Q. & Wang, J.-S. Sources of anthropogenic radionuclides in the environment: a review. *Journal of Environmental Radioactivity* **101**, 426–437 (2010).
99. AIEA. *L'accident radiologique de Goiânia*. 166 (1989).
100. UNSCEAR. *Levels and effects of radiation exposure due to the accident at the Fukushima Daiichi nuclear power station: implications of information published since the UNSCEAR 2013 Report*. (2021).
101. Thielen, H. The Fukushima Daiichi nuclear accident--an overview. *Health Phys* **103**, 169–174 (2012).
102. Kawamura, H. *et al.* Preliminary Numerical Experiments on Oceanic Dispersion of  $^{131}\text{I}$  and  $^{137}\text{Cs}$  Discharged into the Ocean because of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Disaster. *Journal of Nuclear Science and Technology* **48**, 1349–1356 (2011).
103. Morino, Y., Ohara, T. & Nishizawa, M. Atmospheric behavior, deposition, and budget of radioactive materials from the Fukushima Daiichi nuclear power plant in March 2011. *Geophysical Research Letters* **38**, (2011).
104. Evrard, O. *et al.* Evidence of the radioactive fallout in France due to the Fukushima nuclear accident. *Journal of Environmental Radioactivity* **114**, 54–60 (2012).
105. IRSN. *Analyse de l'impact de l'accident de Fukushima en France à partir des résultats de la surveillance renforcée de la radioactivité de l'environnement*. (2011).
106. Le nucléaire en chiffres | EDF FR. <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres> (2021).
107. Gray, J., Jones, S. R. & Smith, A. D. Discharges to the environment from the Sellafield site, 1951-1992. *J. Radiol. Prot.* **15**, 99–131 (1995).
108. Dahlgard, H. Transfer of European coastal pollution to the arctic: Radioactive tracers. *Marine Pollution Bulletin* **31**, 3–7 (1995).
109. Orano. *Rapport d'information du site Orano la Hague*. (2020).
110. Zettwoog, P., Lemaître, N., Bernard, S. & Vauzelle, Y. Utilisation de la signature isotopique des radionucléides relâchés par les mines et les usines de traitement de minerais d'uranium pour discriminer aux bas niveaux leur impact environnemental de celui de la radioactivité tellurique naturelle. *Radioprotection* **32**, 467–489 (1997).
111. Snow, M. S., Snyder, D. C., Clark, S. B., Kelley, M. & Delmore, J. E.  $^{137}\text{Cs}$  Activities and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  Isotopic Ratios from Soils at Idaho National Laboratory: A Case Study for Contaminant Source Attribution in the Vicinity of Nuclear Facilities. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 2741–2748 (2015).
112. Bouisset, P. *et al.* Contribution of close-in fallout from the French atmospheric tests in inventories of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$  and plutonium (238, 239, 240) in Gambier Islands (French Polynesia) – Signatures of stratospheric fallout in the Southern Hemisphere. *Journal of Environmental Radioactivity* **235–236**, 106624 (2021).
113. Froidevaux, P., Steinmann, P. & Pourcelot, L. Long-term and long-range migration of radioactive fallout in a Karst system. *Environ Sci Technol* **44**, 8479–8484 (2010).

114. Cizdziel, J., Hodge, V. & Faller, S. Resolving Nevada test site and global fallout plutonium in attic dust and soils using  $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$  activity ratios. *Health Phys* **77**, 67–75 (1999).
115. Hodge, V., Smith, C. & Whiting, J. Radiocesium and plutonium: still together in “background” soils after more than thirty years. *Chemosphere* **32**, 2067–2075 (1996).
116. Kubota, T. *et al.* Isotopic Ratio of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  in Fukushima Environmental Samples Collected in 2011. in *Radiological Issues for Fukushima’s Revitalized Future* (ed. Takahashi, T.) 25–31 (Springer Japan, 2016). doi:10.1007/978-4-431-55848-4\_3.
117. Honda, M. C. *et al.* Dispersion of artificial caesium-134 and -137 in the western North Pacific one month after the Fukushima accident. *Geochemical Journal* **53**, 339–339 (2019).
118. Sakaguchi, A. *et al.* Isotopic determination of U, Pu and Cs in environmental waters following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. (2012) doi:10.2343/GEOCHEM.2.0216.
119. Karam, L. R., Pibida, L. & McMahon, C. A. Use of resonance ionization mass spectrometry for determination of Cs ratios in solid samples. *Applied Radiation and Isotopes* **56**, 369–374 (2002).
120. Roos, P., Holm, E. & Persson, R. B. R. Comparison of AMP precipitate method and impregnated  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  filters for the determination of radiocesium concentrations in natural waters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **339**, 282–286 (1994).
121. Caruso, S., Murphy, M., Jatuff, F. & Chawla, R. Validation of  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{154}\text{Eu}$  single ratios as burnup monitors for ultra-high burnup  $\text{UO}_2$  fuel. *Annals of Nuclear Energy* **34**, 28–35 (2007).
122. Aarkrog, A. The radiological impact of the Chernobyl debris compared with that from nuclear weapons fallout. *Journal of Environmental Radioactivity* **6**, 151–162 (1988).
123. Renaud, P., Beaugelin-Sellier, K., Maubert, H. & Ledenvic, P. *Les retombées en France de l’accident de Tchernobyl*. (1999).
124. Hidaka, A. Formation mechanisms of insoluble Cs particles observed in Kanto district four days after Fukushima Daiichi NPP accident. *Journal of Nuclear Science and Technology* **56**, 831–841 (2019).
125. Pourcelot, L., Louvat, D., Gauthier-Lafaye, F. & Stille, P. Formation of radioactivity enriched soils in mountain areas. *Journal of Environmental Radioactivity* **68**, 215–233 (2003).
126. Zheng, J., Cao, L., Tagami, K. & Uchida, S. Triple-Quadrupole Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with a High-Efficiency Sample Introduction System for Ultratrace Determination of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in Environmental Samples at Femtogram Levels. *Anal. Chem.* **88**, 8772–8779 (2016).
127. Zhu, L., Hou, X. & Qiao, J. Determination of low-level  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  atomic ratios in large volume of seawater by chemical separation coupled with triple-quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry measurement for its oceanographic applications. *Talanta* **226**, 122121 (2021).
128. Zheng, J. Exploring analytical potential of SF-ICP-MS and reaction cell ICP-MS for the determination of radioactive Cs isotopes. (2013).
129. Liezers, M., Farmer, O. T. & Thomas, M. L. Low level detection of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in environmental samples by ICP-MS. *J Radioanal Nucl Chem* **282**, 309 (2009).

130. Shimada, A. *et al.* Determination of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic ratio in soil collected near Fukushima Daiichi nuclear power station through mass spectrometry. *Journal of Nuclear Science and Technology* **58**, 1184–1194 (2021).
131. Takahashi, H. *et al.* Influence of extraction process on Cs isotope ratios for Fukushima Daiichi nuclear power plant accident-contaminated soil. *J Radioanal Nucl Chem* **329**, 327–336 (2021).
132. Granet, M. *et al.* Cs–Ba separation using N<sub>2</sub>O as a reactant gas in a Multiple Collector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer collision-reaction cell: Application to the measurements of Cs isotopes in spent nuclear fuel samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **63**, 1309–1314 (2008).
133. ASAI, S. *et al.* Determination of  $^{79}\text{Se}$  and  $^{135}\text{Cs}$  in Spent Nuclear Fuel for Inventory Estimation of High-Level Radioactive Wastes. *Journal of Nuclear Science and Technology* **48**, 851–854 (2011).
134. Hoenig, M. & Thomas, P. *Préparation d'échantillons de l'environnement pour analyse minérale*. (2002).
135. Yoschenko, V. *et al.* Radioactive and stable cesium isotope distributions and dynamics in Japanese cedar forests. *Journal of Environmental Radioactivity* **186**, 34–44 (2018).
136. Pibida, L., McMahon, C. A. & Bushaw, B. A. Laser resonance ionization mass spectrometry measurements of cesium in nuclear burn-up and sediment samples. *Applied Radiation and Isotopes* **60**, 567–570 (2004).
137. Snow, M. S., Snyder, D. C., Mann, N. R. & White, B. M. Method for ultra-trace cesium isotope ratio measurements from environmental samples using thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* **381–382**, 17–24 (2015).
138. Habibi, A. Analyse rapide des actinides par couplage chromatographie liquide/ICP-MS et de  $^{90}\text{Sr}$  par compteur proportionnel à gaz, dans les échantillons de l'environnement, en situation post-accidentelle. (Paris 6, 2015).
139. Parajuli, D. *et al.* Variation in available cesium concentration with parameters during temperature induced extraction of cesium from soil. *Journal of Environmental Radioactivity* **140**, 78–83 (2015).
140. Chen, H.-W., Lee, T., Ku, T.-L. & Das, J. P. Production ratio of Nuclear Fallout  $^{137}\text{Cs}/^{135}\text{Cs}$ . *Chinese Journal of Physics* **46**, 560–569 (2008).
141. Smit, J. V. R. Ammonium Salts of the Heteropolyacids as Cation Exchangers. *Nature* **181**, 1530–1531 (1958).
142. Krtil, J. Exchange properties of ammonium salts of 12-heteropolyacids—IV: Cs exchange on ammonium phosphotungstate and phosphomolybdate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **24**, 1139–1144 (1962).
143. Mimura, H., Saito, K., Akiba, K. & Onodera, Y. Selective Uptake of Cesium by Ammonium Molybdophosphate (AMP)-Calcium Alginate Composites. *Journal of Nuclear Science and Technology* **38**, 872–878 (2001).
144. Du, Z., Jia, M. & Wang, X. Cesium removal from solution using PAN-based potassium nickel hexacyanoferrate (II) composite spheres. *J Radioanal Nucl Chem* **298**, 167–177 (2013).

145. Ismail, I. M., El-Sourougy, M. R., Moneim, N. A. & Aly, H. F. Preparation, characterization, and utilization of potassium nickel hexacyanoferrate for the separation of cesium and cobalt from contaminated waste water. *J Radioanal Nucl Chem* **237**, 97–103 (1998).
146. Lehto, J., Paajanen, R. & Harjula, R. Selectivity of potassium cobalt hexacyanoferrate (II) for alkali and alkaline earth metal ions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters* **164**, 39–46 (1992).
147. Mardan, A., Ajaz, R., Mehmood, A., Raza, S. M. & Ghaffar, A. Preparation of silica potassium cobalt hexacyanoferrate composite ion exchanger and its uptake behavior for cesium. *Separation and Purification Technology* **16**, 147–158 (1999).
148. Smit, J. V. R. & Robb, W. Ion exchange on ammonium molybdophosphate—II Bivalent and trivalent ions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **26**, 509–518 (1964).
149. Šebesta, F. & Štefula, V. Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* **140**, 15–21 (1990).
150. Brewer, K. N. *et al.* AMP-PAN column tests for the removal of <sup>137</sup>Cs from actual and simulated INEEL high-activity wastes. *Czech J Phys* **49**, 959–964 (1999).
151. Epov, V. N., Larivière, D., Reiber, K. M., Evans, R. D. & Cornett, R. Extraction and determination of Cs in natural waters by ICP-MS after ion exchange separation. (2004) doi:10.1039/B403013C.
152. Pike, S. M. *et al.* Extraction of cesium in seawater off Japan using AMP-PAN resin and quantification via gamma spectroscopy and inductively coupled mass spectrometry. *J Radioanal Nucl Chem* **296**, 369–374 (2013).
153. Triskem infos. Fiche résine césium. (2013).
154. Park, Y., Lee, Y.-C., Shin, W. S. & Choi, S.-J. Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate–polyacrylonitrile (AMP–PAN). *Chemical Engineering Journal* **162**, 685–695 (2010).
155. Gorny, J. *et al.* Better understanding and applications of ammonium 12-molybdophosphate-based diffusive gradient in thin film techniques for measuring Cs in waters. *Environ Sci Pollut Res Int* **26**, 1994–2006 (2019).
156. MIMURA, H., LEHTO, J. & HARJULA, R. Ion Exchange of Cesium on Potassium Nickel Hexacyanoferrate (II)s. *Journal of Nuclear Science and Technology* **34**, 484–489 (1997).
157. Nilchi, A., Khanchi, A., Atashi, H., Bagheri, A. & Nematollahi, L. The application and properties of composite sorbents of inorganic ion exchangers and polyacrylonitrile binding matrix. *Journal of Hazardous Materials* **137**, 1271–1276 (2006).
158. Kameník, J. & Šebesta, F. Comparison of some commercial and laboratory prepared caesium ion-exchangers. *Czechoslovak Journal of Physics Supplement* **53**, A571–A576 (2003).
159. Moon, J., Lee, E.-H. & Kim, H. Ion exchange of Cs ion in acid solution with potassium cobalt hexacyanoferrate. (2004) doi:10.1007/BF02705588.
160. Breier, C. F. *et al.* New applications of KNiFC-PAN resin for broad scale monitoring of radiocesium following the Fukushima Dai-ichi nuclear disaster. *J Radioanal Nucl Chem* **307**, 2193–2200 (2016).
161. Dulanska, S. *et al.* Modified biosorbent wood-decay fungus *Fomes fomentarius* for pre-concentration of <sup>137</sup>Cs in water samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **318**,

162. MIMURA, H., KIMURA, M., AKIBA, K. & ONODERA, Y. Separation of Cesium and Strontium by Potassium Nickel. *Journal of Nuclear Science and Technology* **36**, 307–310 (1999).
163. MIMURA, H., LEHTO, J. & HARJULA, R. Chemical and Thermal Stability of Potassium Nickel Hexacyanoferrate (II). *Journal of Nuclear Science and Technology* **34**, 582–587 (1997).
164. Ismail, I. M., El-Sourougy, M. R., Moneim, N. A. & Aly, H. F. Equilibrium and kinetic studies of the sorption of cesium by potassium nickel hexacyanoferrate complex. *J Radioanal Nucl Chem* **240**, 59–67 (1999).
165. Triskem method. Cesium 134/137 determination in aqueous samples. (2015).
166. Triskem. Coefficients de partage AMP-PAN et KNiFC-PAN dans différents milieux. (2016).
167. Grunder, M., Dozol, J. F., Asfari, Z. & Vicens, J. Simultaneous removal of technetium and cesium by functionalized calixarenes from acidic liquid waste. *J Radioanal Nucl Chem* **241**, 59–67 (1999).
168. Bonnesen, P. V., Delmau, L. H., Haverlock, T. J. & Moyer, B. A. *Alkaline-Side Extraction of Cesium from Savannah River Tank Waste Using a Calixarene-Crown Ether Extractant*. <https://www.osti.gov/biblio/3296> (1998) doi:10.2172/3296.
169. Riddle, C. L. *et al.* Fission Product Extraction (FPEX): Development of a Novel Solvent for the Simultaneous Separation of Strontium and Cesium from Acidic Solutions. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **23**, 449–461 (2005).
170. Sachleben, R. A. *et al.* Surveying the Extraction of Cesium Nitrate by 1,3-Alternatecalix[4]arene Crown-6 Ethers in 1,2-Dichloroethane. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **17**, 1445–1459 (1999).
171. Haverlock, T. J., Bonnesen, P. V., Sachleben, R. A. & Moyer, B. A. Analysis of Equilibria in the Extraction of Cesium Nitrate by Calix[4]arene-bis(t-Octylbenzo- Crown-6) in 1,2-Dichloroethane. *Journal of Inclusion Phenomena* **36**, 21–37 (2000).
172. Ikeda, A. & Shinkai, S. Novel Cavity Design Using Calix[n]arene Skeletons: Toward Molecular Recognition and Metal Binding. *Chem. Rev.* **97**, 1713–1734 (1997).
173. Zhang, A., Xiao, C., Xue, W. & Chai, Z. Chromatographic separation of cesium by a macroporous silica-based supramolecular recognition agent impregnated material. *Separation and Purification Technology* **66**, 541–548 (2009).
174. Zhang, A. & Hu, Q. Adsorption of cesium and some typical coexistent elements onto a modified macroporous silica-based supramolecular recognition material. *Chemical Engineering Journal* **159**, 58–66 (2010).
175. Paucot, H. & Potin-Gautier, M. *ICP-MS: couplage plasma induit par haute fréquence - spectrométrie de masse*. (2010).
176. Yamasaki, S., Takeda, A., Nanzyo, M., Taniyama, I. & Nakai, M. Background levels of trace and ultra-trace elements in soils of Japan. *Soil Science and Plant Nutrition (Japan)* (2001).
177. Trémillon, B. *Les Séparations par les résines échangeuses d'ions*: . B. Trémillon. (Gauthier-Villars Rennes, impr. Oberthur, 1965).
178. Zhu, L. Radiochemical analysis of hard-to-measure radionuclides (<sup>135</sup>Cs and <sup>126</sup>Sn) for decommissioning and environmental tracer studies. (Technical University of Denmark, 2021).

179. Yeghicheyan, D. *et al.* A Compilation of Silicon, Rare Earth Element and Twenty-One other Trace Element Concentrations in the Natural River Water Reference Material SLRS-5 (NRC-CNRC). *Geostandards and Geoanalytical Research* **37**, 449–467 (2013).
180. Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. (NACE International, 1974).
181. Korkisch, J. *Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry*. (CRC press, 1988). doi:10.1201/9781315140520.
182. Happel, S. Development of extraction chromatographic resins to meet decommissioning challenges. (2020).
183. Eliades, J., Zhao, X.-L., Litherland, A. E. & Kieser, W. E. On-line ion chemistry for the AMS analysis of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{135,137}\text{Cs}$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **294**, 361–363 (2013).
184. MacDonald, C. *et al.* Detection of  $^{135}\text{Cs}$  by accelerator mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **29**, 115–118 (2015).
185. Wieser, A. Determination of  $^{135}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  by Accelerator Mass Spectrometry. (2021).
186. Martschini, M. *et al.* 5 years of Ion-Laser Interaction Mass Spectrometry - Status and prospects of isobar suppression in AMS by LASERS. *Radiocarbon* **64**, 555–568 (2022).
187. Hou, X. & Roos, P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Analytica Chimica Acta* **608**, 105–139 (2008).
188. Amr, M. A. & Abdel-Lateef, A. M. Comparing the capability of collision/reaction cell quadrupole and sector field inductively coupled plasma mass spectrometers for interference removal from  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , and  $^{226}\text{Ra}$ . *International Journal of Mass Spectrometry* **299**, 184–190 (2011).
189. Isnard, H. Analyse isotopique de précision par spectrométrie de masse - Conduite analytique, procédures pour des mesures isotopiques par spectrométrie de masse. (2019).
190. Barthelemy, W. La thermo-ionisation en spectrométrie de masse isotopique. (2013).
191. Chartier, F. Analyse isotopique de précision par spectrométrie de masse - La spectrométrie de masse à thermo-ionisation. (2019).
192. Habfast, K. Fractionation in the thermal ionization source. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **51**, 165–189 (1983).
193. Lachner, J. *et al.* Developments towards detection of  $^{135}\text{Cs}$  at VERA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **361**, 440–444 (2015).
194. Cutshall, N. H., Larsen, I. L. & Olsen, C. R. Direct analysis of  $^{210}\text{Pb}$  in sediment samples: Self-absorption corrections. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **206**, 309–312 (1983).
195. Goutelard, F., Morello, M. & Calmet, D. Alpha-spectrometry measurement of Am and Cm at trace levels in environmental samples using extraction chromatography. *Journal of Alloys and Compounds* **271–273**, 25–30 (1998).

196. Jones, S. Windscale and Kyshtym: a double anniversary. *J Environ Radioact* **99**, 1–6 (2008).
197. International Atomic Energy Agency. *Environmental consequences of the Chernobyl accident and their remediation: twenty years of experience*. (2006).
198. Koo, Y.-H., Yang, Y.-S. & Song, K.-W. Radioactivity release from the Fukushima accident and its consequences: A review. *Progress in Nuclear Energy* **74**, 61–70 (2014).
199. Nikipelov, B. V. *et al. Report On a Radiological Accident in the Southern Urals on 29 September 1957*. (1989).
200. Van der Stricht, S. & Janssens, A. *Radioactive effluents from nuclear power stations and nuclear fuel reprocessing plants in European Union, 1995-1999*. 98 (2011).
201. Meeks, A. M., Giaquinto, J. M. & Keller, J. M. Application of ICP-MS radionuclide analysis to “Real World” samples of department of Energy radioactive waste. *J Radioanal Nucl Chem* **234**, 131–136 (1998).
202. Magre, A. *et al.* Improved radiocesium purification in low-level radioactive soil and sediment samples prior to  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio measurement by ICP-MS/MS. *J Radioanal Nucl Chem* **331**, 4067–4076 (2022).
203. Evrard, O. *et al.* Radionuclide contamination in flood sediment deposits in the coastal rivers draining the main radioactive pollution plume of Fukushima Prefecture, Japan (2011–2020). *Earth System Science Data* **13**, 2555–2560 (2021).
204. Mialle, S. *et al.* The use of total evaporation method using Channeltron electron multipliers by thermal ionization mass spectrometry for europium isotope ratio measurements on picogram sample amounts. *International Journal of Mass Spectrometry* **309**, 141–147 (2012).
205. Beaumais, A. *et al.* Determination of the  $^{144}\text{Ce}/^{238}\text{U}$  atomic ratio in spent nuclear fuel using double spike isotope dilution mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **37**, 1288–1297 (2022).
206. Hu, K. & Houk, R. S. Inductively coupled plasma mass spectrometry with an electrically floating sampling interface. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **4**, 733–741 (1993).
207. Duffa, C. Répartition du Plutonium et de l’Américium dans l’environnement terrestre de la basse vallée du Rhône. (Aix Marseille III, 2001).
208. Duffa, C., Renaud, P. & Calmet, D. Activités de  $^{238}\text{Pu}$  et de  $^{239+240}\text{Pu}$  dans les sols cultivés de la basse vallée du Rhône. *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* **332**, 275–281 (2001).
209. Ballestra, S. B., Holm, E., Walton, A. & Whitehead, N. E. Fallout deposition at Monaco following the chernobyl accident. *Journal of Environmental Radioactivity* **5**, 391–400 (1987).
210. Chawla, F., Steinmann, P., Pfeifer, H.-R. & Froidevaux, P. Atmospheric deposition and migration of artificial radionuclides in Alpine soils (Val Piora, Switzerland) compared to the distribution of selected major and trace elements. *Science of The Total Environment* **408**, 3292–3302 (2010).
211. Bundt, M., Albrecht, A., Froidevaux, P., Blaser, P. & Flühler, H. Impact of Preferential Flow on Radionuclide Distribution in Soil. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3895–3899 (2000).
212. UNSCEAR. *Ionizing radiation: sources and biological effects*. (1982).





**Titre :** Développement de l'analyse isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  adaptée aux sols et aux sédiments faiblement contaminés pour identifier l'origine du radiocésium rejeté dans l'environnement

**Mots clés :** Radiocésium, surveillance environnementale, ICP-MS/MS

**Résumé :** Plusieurs sources de radiocésium peuvent contribuer à la contamination radioactive de l'environnement. Pour les identifier, un rapport isotopique peu exploré jusqu'à présent est proposé :  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ . À ce jour, peu de données sur ce rapport sont disponibles dans l'environnement en raison de l'existence de plusieurs défis analytiques.

Cette thèse comporte deux objectifs majeurs. Le premier concerne le développement et la validation du protocole permettant la mesure du rapport  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  dans des échantillons de l'environnement. Le second objectif est de contribuer à la connaissance du fond radiologique en radiocésium en France par l'analyse d'échantillons d'intérêt.

Les performances du protocole radiochimique développé sont très satisfaisantes pour des prises d'essai de sols ou de sédiments allant jusqu'à une centaine de grammes. Les rendements de récupération en Cs sont supérieurs à 80 % et de hautes puretés des fractions de mesure sont obtenues en seulement cinq jours.

La mesure est ensuite réalisée par spectrométrie de masse (ICP-MS/MS). L'optimisation des conditions de gaz dans la cellule de réaction/collision a permis d'aboutir à une méthode sensible vis-à-vis du césium tout en éliminant les dernières traces d'interférents aux masses d'intérêt.

Une fois le protocole développé, sa justesse a été vérifiée en comparant les rapports isotopiques  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  mesurés dans des échantillons impactés par les retombées des accidents de Tchernobyl ou de Fukushima avec ceux publiés dans la littérature.

Enfin, le protocole validé a été appliqué, pour la première fois, à vingt-et-un échantillons de sols ou de sédiments prélevés en France dans des régions essentiellement impactées par les retombées des essais atmosphériques d'armes nucléaires et/ou de l'accident de Tchernobyl. Les résultats obtenus ont permis, d'une part, de confirmer et de préciser la signature isotopique  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  de chaque source de radiocésium et, d'autre part, d'estimer les contributions de chacune de ces sources dans des échantillons environnementaux.

**Title:** Development of  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  isotopic analysis adapted to low-level contaminated soils and sediments to identify the origin of radiocesium released into the environment

**Keywords:** Radiocesium, environmental monitoring, ICP-MS/MS

**Abstract:** Several sources of radiocesium can contribute to the radioactive contamination of the environment. To discriminate them, the use of an isotopic ratio little explored until now is proposed:  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ . To date, few data are available in the environment due to the existence of several analytical challenges.

The current thesis has two main objectives. The first one is devoted to the development and the validation of the protocol allowing the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratio measurement of environmental samples. The second objective is to contribute to the knowledge of the radiocesium radiological background in France by analyzing samples of interest.

The analytical performances of the developed protocol are very successful for soil or sediment samples of up to a hundred grams. The Cs recoveries exceed 80% and high purities of the measured fractions are obtained in only five days.

The measurement is performed by mass spectrometry (ICP-MS/MS). The optimization of gas conditions in the collision/reaction cell allowed to obtain a sensitive method for cesium while eliminating the last traces of interferences.

After the protocol development, its accuracy was verified by comparing the  $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  ratios measured in samples impacted by Chernobyl or Fukushima fallout with those reported in the literature.

Finally, the validated protocol was applied, for the first time, to twenty-one soil or sediment samples collected in regions of France mainly impacted by fallout from nuclear weapons testing and/or Chernobyl accident. The acquired data allowed, first, to confirm and refine the isotopic signature of each  $^{137}\text{Cs}$  source and then to estimate the contributions of each of them in environmental sample.