

Détermination des teneurs relatives en lanthanides dans des traces de concentrés miniers d'uranium

F. POINTURIER - A. DONARD - A.-C. POTTIN / CEA – DAM Île-de-France

C. PÉCHEYRAN / Laboratoire de chimie analytique, bio-inorganique et environnement (LCABIE), Unité mixte de recherche 5254 CNRS – Université de Pau et des Pays de l'Adour

Un dispositif d'ablation laser femtoseconde émettant dans l'UV a été couplé à un spectromètre de masse à source plasma (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICPMS) de très haute sensibilité pour établir la distribution relative des teneurs en lanthanides (ou terres rares) présents à l'état d'ultra-traces dans des grains de concentrés miniers d'uranium, afin d'identifier le gisement d'origine du minerai correspondant. Les limites de détection extrêmement faibles obtenues pour les lanthanides, comprises entre 80 et 700 attogrammes ($1 \text{ ag} = 10^{-18} \text{ g}$), permettent de déterminer leur distribution dans une très faible masse d'uranium, équivalente à une particule d'environ $10 \mu\text{m}$ de diamètre.

La mise en œuvre du programme de non-prolifération nucléaire nécessite le développement de méthodes d'analyse performantes pour vérifier ou déterminer l'usage potentiel et l'origine (aire géographique, procédé, etc.) des matériaux présents dans les installations ou faisant l'objet de trafics illicites. Dans le cas des concentrés miniers d'uranium (CMU), matières nucléaires d'entrée du cycle du combustible, l'un des indicateurs pertinents pour en identifier l'ori-

gine géographique est la distribution relative des teneurs élémentaires en lanthanides présents à l'état de traces dans ces matériaux. En effet, l'allure de cette distribution (**figure 1**) est une signature de la géologie du gisement d'origine [1]. Les méthodes d'analyse globales habituellement utilisées – basées sur la dissolution du CMU, l'extraction par des méthodes chimiques des lanthanides et leur mesure par spectrométrie de masse – nécessitent une quantité pondérable du

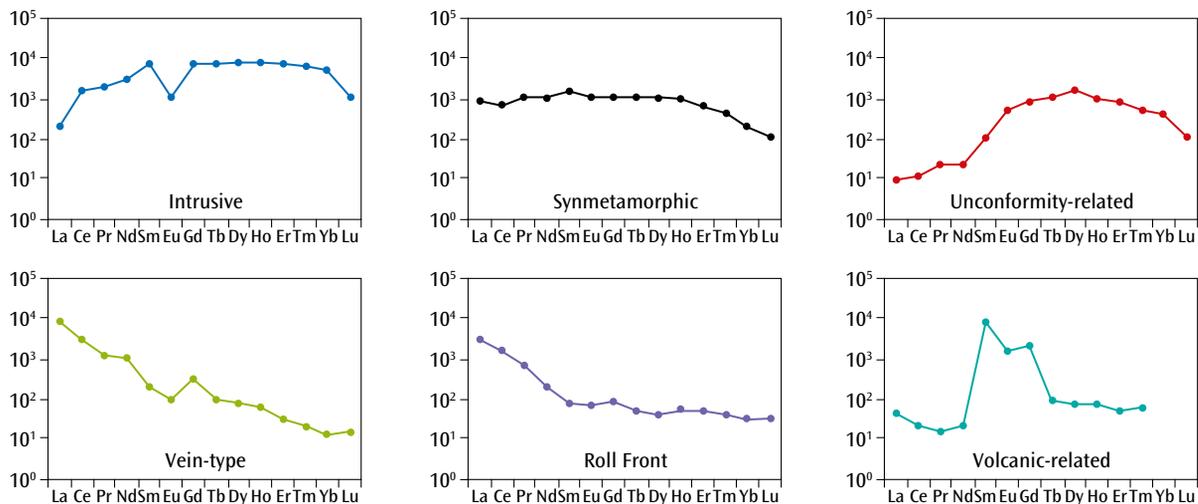


Figure 1. Distributions relatives des lanthanides (ou terres rares) caractéristiques de différents types de gisements d'uranium (Intrusive, Synmetamorphic, etc.) [1] et qui sont retrouvées dans les concentrés miniers d'uranium. Les concentrations sont normalisées aux chondrites, type de météorites essentiellement formées de silicates.

matériau, de l'ordre du gramme, car les teneurs en lanthanides sont extrêmement faibles, généralement entre le ng/g et le µg/g. Ces méthodes sont donc inopérantes si la masse disponible pour l'analyse est très faible, par exemple des particules micrométriques prélevées par frottis, ou bien si le composé résulte d'un mélange de plusieurs CMU. Une méthode qui permet d'effectuer l'analyse à partir d'un grain de matière a été développée tout récemment en collaboration avec l'université de Pau et des Pays de l'Adour.

Dans sa configuration classique, l'utilisation d'un ICPMS nécessite que les solides soient dissous et que les éléments d'intérêt soient extraits et purifiés. Cependant, il est possible d'analyser directement des échantillons solides en couplant l'ICPMS avec un dispositif d'ablation laser. Le faisceau laser pulvérise l'échantillon en fragments nanométriques qui sont entraînés par un flux gazeux vers le plasma de l'ICPMS, à l'intérieur duquel ils sont atomisés et ionisés. Cependant, le nombre important d'éléments (14 lanthanides) et les très petits nombres d'atomes présents à analyser simultanément nécessitent la mise en œuvre d'un ensemble analytique extrêmement performant; ce dernier résulte de l'association de deux instruments à l'état de l'art. Le premier est un dispositif d'ablation équipé d'un laser émettant de très brèves impulsions (environ 300 femtosecondes) dans l'UV. Cette spécificité permet de supprimer, d'une part, le phénomène de fractionnement élémentaire à l'origine de biais importants sur les mesures de concentration et, d'autre part, de réaliser l'étalonnage avec les meilleurs matériaux de référence certifiés en impuretés élémentaires, même si leur matrice (verre silicaté) diffère de celle des échantillons. De plus, l'ajout d'une source laser à très haute cadence de tir, jusqu'à 10 kHz, garantit l'ablation de la totalité du grain de CMU. Le deuxième dispositif est un ICPMS à double focalisation qui, grâce à plusieurs modifications instrumentales et une optimisation poussée de tous les paramètres analytiques, présente une très haute sensibilité de mesure. Ainsi, des limites de détection comprises entre 80 et 700 attogrammes pour les différents lanthanides ont été atteintes [2]. Par conséquent, la détermination des teneurs relatives en lanthanides peut être réalisée à partir de quelques nanogrammes de CMU, soit l'équivalent d'un grain d'environ 10 µm de diamètre si les concentrations élémentaires sont de l'ordre du µg/g. La méthode a été validée par l'analyse de matériaux uranifères dont les

teneurs en quelques lanthanides sont certifiées. De plus, des résultats cohérents avec ceux des méthodes traditionnelles ont été obtenus pour un CMU provenant d'une mine australienne (figure 2), en utilisant près d'un million de fois moins d'uranium.

Conclusion

Grâce à une nouvelle méthodologie d'analyse basée sur un couplage ablation laser-ICPMS ultra-performant, les teneurs relatives en lanthanides peuvent être mesurées dans une très faible quantité d'uranium, équivalente à un grain de quelques dizaines de micromètres de diamètre. Cette méthodologie sera prochainement appliquée à des concentrés miniers d'uranium de différente provenance, seuls ou mélangés entre eux.

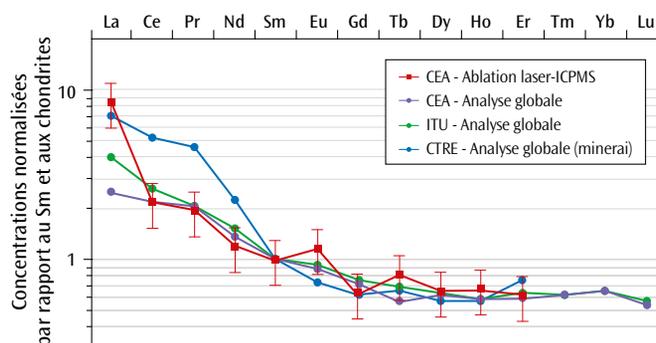


Figure 2. Comparaison entre les résultats obtenus par couplage ablation laser-ICPMS et ceux obtenus par les méthodes d'analyse globales classiques réalisées par différents organismes (CEA, ITU, CTRE), pour le concentré minier d'uranium «Olympic Dam» (Australie).

Références

- [1] J. MERCADIER *et al.*, "Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature", *Terra Nova*, **23**, p. 264-269 (2011).
- [2] A. DONARD, A.-C. POTTIN, F. POINTURIER, C. PÉCHEYRAN, "Determination of relative rare earth element distributions in very small quantities of uranium ore concentrates using femtosecond UV laser ablation – SF-ICPMS coupling", *J. Anal. At. Spectrom.*, **30**, p. 2420-2428 (2015).