

**IRSN**INSTITUT  
DE RADIOPROTECTION  
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

# Prise en compte de l'influence de la spéciation chimique de l'uranium dans l'analyse de ses effets écotoxiques en eau douce

Développement méthodologique et  
application au cas du Ritord

Rapport DEI/SECRE/2009-038

*K. Beaugelin-Seiller, J. Garnier-Laplace, R. Gilbin, L. Février*

DIRECTION DE L'ENVIRONNEMENT  
ET DE L'INTERVENTION

Service d'Études sur le Comportement des Radionucléides dans les  
Écosystèmes



Service d'Études sur le Comportement des Radionucléides  
dans les Écosystèmes

BP 3 Cadarache - 13115 Saint Paul Lez Durance -

Télécopie : 04.42.19.91.43 - Téléphone : 04.42.19.96.00

Demandeur	AREVA NC
Référence de la demande	Contrat AREVA N° 30033483 / commande IRSN 223149
Numéro de la fiche programme	06D/T01-004/01
Processus de rattachement	R.1.4.

### Prise en compte de l'influence de la spéciation de l'uranium dans l'analyse de ses effets écotoxiques en eau douce

K. Beaugelin-Seiller, J. Garnier-Laplace, R. Gilbin, L. Février

Laboratoire de Modélisation Environnementale

Laboratoire de Radioécologie et Écotoxicologie

DEI/SECRE/2009-038

	Réservé à l'unité		Visas pour diffusion		
	Auteur(s)	Vérificateur	Chef du SECRE	Directeur de la DEI	Directeur Général de l'IRSN *
Noms	K. Beaugelin-Seiller et coll.	MH. Tusseau	J. Garnier-Laplace	D. CHAMPION	J. REPUSSARD
Dates	15/10/09	26/10/09	06/11/09	12/11/09	
Signatures					

DIFFUSION : Libre  Interne  Limitée

\*si nécessaire



## HISTORIQUE DES MODIFICATIONS

Version	Date	Auteur	Pages ou paragraphes modifiés	Description ou commentaires
0	15/07/09	K. Beaugelin-Seiller <i>et al.</i>		Émission initiale
1	14/10/09	K. Beaugelin-Seiller <i>et al.</i>		Prise en compte remarques vérificateur

## LISTE DE DIFFUSION

Nom	Organisme
P. Devin	AREVA
C. Andres	AREVA
Coordinateurs du GT2 GEP mines pour diffusion dans le groupe	
C. Ringiard	IRSN/DRPH/SER/UETP
O. Catelinois	InVS
D. Champion	DEI/Dir
D. Boulaud	DEI/Dir
J.C. Gariel	DEI/Dir
D. Boust	DEI/SECRE/LRC
R. Gilbin	DEI/SECRE/LRE
D. Gay	DEI/SARG
J.M. Peres	DEI/SESURE
M.C. Robé	DEI/STEME
D. Ladsous	DEI/SIAR

---

---

## RESUME

Le Groupe d'Expertise Pluraliste sur les mines d'uranium du Limousin (GEP mines), sur la base des recommandations du sous groupe dédié aux études d'impacts environnementaux et sanitaires GT2, a confirmé l'intérêt d'une étude sur l'influence de la spéciation de l'uranium dans l'analyse de ses effets écotoxiques. Le GT2 a émis en ce sens un cahier des charges auquel le SECRE a répondu. Ce document présente les résultats obtenus au cours de cette étude, financée par AREVA NC. Le premier point concerne les aspects méthodologiques développés à cette occasion, le second leur mise en œuvre pour l'évaluation du risque chimique lié à l'exposition à l'uranium de l'écosystème aquatique du Ritord.

---

---

## ABSTRACT

The pluralistic expert group on uranium mine sites in Limousin ("GEP mines"), following the recommendation of its working group devoted to environmental and health impacts (WG2), has confirmed the interest of studying the influence of uranium speciation on the analysis of its ecotoxic effects. The WG2 produced specifications to which the SECRE applied successfully. This report presents the results of the corresponding study, funded by AREVA NC. The first point was to develop the required methodological aspects, the second their application in relation with the chemical risk assessment due to uranium exposure of the Ritord aquatic ecosystem.

---

---

## MOTS-CLES

uranium, spéciation, effets, exposition, risque

## SOMMAIRE

<b>1 INTRODUCTION</b> .....	<b>6</b>
<b>2 OUTIL DE SPÉCIATION</b> .....	<b>7</b>
2.1 CONTEXTE.....	7
2.2 LE CODE DE SPÉCIATION CHESS.....	7
2.2.1 Présentation.....	7
2.2.2 Paramétrisation.....	8
2.2.3 Données d'entrée.....	8
<b>3 ANALYSE DES EFFETS ÉCOTOXIQUES</b> .....	<b>8</b>
3.1 INVENTAIRE DES DONNÉES DISPONIBLES.....	8
3.2 ANALYSE CRITIQUE.....	10
3.3 SPÉCIATION DE L'URANIUM.....	10
3.4 PNEC SUPPOSÉE BIODISPONIBLE.....	14
3.4.1 Ajustement d'une loi log-normale aux données d'effet.....	14
3.4.2 Recherche du meilleur ajustement possible sur la base de la combinaison C4.....	16
3.4.3 Comparaison avec la NQEp actuelle.....	18
3.4.4 PNEC opérationnelle.....	18
<b>4 ANALYSE DES EXPOSITIONS</b> .....	<b>18</b>
4.1 INVENTAIRE DES DONNÉES DISPONIBLES.....	18
4.2 SPÉCIATION DE L'URANIUM.....	20
4.2.1 Utilisation des données de la campagne AREVA NC 2007.....	20
4.2.2 Rôle de la matière organique.....	22
4.3 PEC SUPPOSÉE BIODISPONIBLE.....	26
<b>5 CARACTÉRISATION DU RISQUE POUR LE RITORD</b> .....	<b>26</b>
5.1 CARACTÉRISATION DÉTERMINISTE DU RISQUE ÉCOTOXIQUE.....	27
5.1.1 Approche classique.....	27
5.1.2 Prise en considération de la spéciation.....	28
5.2 CARACTÉRISATION PROBABILISTE DU RISQUE ÉCOTOXIQUE.....	30
<b>6 CONCLUSIONS</b> .....	<b>31</b>
<b>7 RÉFÉRENCES</b> .....	<b>32</b>
<b>8 LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>34</b>
<b>9 LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>34</b>
<b>10 ANNEXE A: DONNÉES D'ÉCOTOXICITÉ DE BASE</b> .....	<b>37</b>
<b>11 ANNEXE B: SSD SUR FORMES CHIMIQUES BIODISPONIBLES</b> .....	<b>44</b>
<b>12 ANNEXE C: DONNÉES PHYSICO-CHIMIQUES RITORD (AREVA, 2007)</b> .....	<b>51</b>
<b>13 ANNEXE D: RÉSULTATS DES CALCULS DE SPÉCIATION IN SITU</b> .....	<b>52</b>

# 1 INTRODUCTION

Le Groupe d'Expertise Pluraliste (GEP) créé sur la demande des Ministres chargés de la santé, de l'écologie et de l'industrie et officiellement mis en place le 29 juin 2006, a pour mission d'analyser la problématique des anciennes exploitations uranifères d'AREVA NC en Haute Vienne au regard des impacts sur l'homme et l'environnement. Une analyse préliminaire du volet relatif à l'impact environnemental des sites miniers à l'échelle du bassin versant du Ritord a été réalisée par l'IRSN dans le cadre de l'expertise globale que l'Institut a menée sur le bilan décennal environnemental 1994-2003 produit par AREVA NC (AREVA NC, 2004). Cette analyse a conduit notamment à proposer d'appliquer la méthode d'évaluation du risque environnemental associé aux rejets de substances radioactives mise en place dans le cadre du projet européen ERICA<sup>1</sup> (ERICA, 2007). En parallèle, la méthode d'évaluation du risque recommandée par l'Europe (CE, 2003) pour les substances chimiques a été appliquée pour estimer le risque d'écotoxicité chimique de l'uranium. En effet, dans le cadre du GEP, l'existence d'un risque chimique potentiel pour les écosystèmes aquatiques en liaison avec l'uranium présent dans les rejets des sites miniers d'AREVA NC (Établissement de Bessines) a ainsi été révélée en première approche (étape dite de screening) et confirmée au deuxième stade de la méthode graduée d'évaluation du risque (Beaugelin-Seiller et Garnier-Laplace, 2007 ; Beaugelin-Seiller *et al.*, 2008). L'interprétation des résultats de cette seconde étape a conduit le GT2 à recommander en mai 2008 la mise en œuvre d'une troisième et dernière étape de raffinement de l'évaluation du risque. Le groupe a ainsi pointé la nécessité de sélectionner les données d'écotoxicité les plus pertinentes sur la base de la spéciation de l'uranium. En effet, la bioaccumulation de l'uranium par les organismes testés et les effets écotoxiques associés sont connus pour être fortement dépendants des formes physico-chimiques présentes (spéciation chimique) dans le milieu d'exposition. Certaines formes (espèces chimiques) sont *a priori* très biodisponibles et potentiellement écotoxiques, alors que d'autres peuvent être considérées comme inertes, en fonction des situations considérées. La recommandation du GT2 a conduit le GEP mines à souhaiter la réalisation dans le cadre de ses missions d'une étude sur l'influence de la spéciation de l'uranium dans l'analyse des effets écotoxiques. La proposition du Service d'Études sur le Comportement des Écosystèmes (SECRE) en réponse au cahier des charges émis à ce propos par le GT2 en décembre 2008 a été retenue. Ce document présente les résultats obtenus au cours de cette étude, financée par AREVA NC.

Après une mise à jour de l'inventaire bibliographique des données relatives à l'écotoxicité chronique de l'uranium en eau douce, plus d'une centaine de données d'écotoxicité chronique de base de type EC<sub>10</sub> (Concentration en uranium produisant 10% d'effet sur le groupe exposé par rapport au groupe témoin pour une espèce donnée) et/ou NOEC (No Observed Effect Concentration ou concentration en uranium sans effet observé) ont été réunies (Beaugelin-Seiller *et al.*, 2009) issues de près d'une vingtaine de références bibliographiques. Ces données de base, toutes conditionnelles au domaine physico-chimique étudié par les auteurs, et fixé lors de la réalisation du test d'écotoxicité en laboratoire, sont analysées en prenant en compte la spéciation de l'uranium dans le milieu d'exposition. Cette étude a donc pour objectifs :

- de rapporter sur la base de calculs de thermodynamique à l'équilibre cet ensemble de données à un unique domaine physico-chimique qui sera dit « standardisé » ;
- d'utiliser ces données standardisées pour les transposer également par calcul thermodynamique à l'équilibre aux conditions physico-chimiques représentatives des eaux du Ritord ;

<sup>1</sup> ERICA : Environmental Risk from Ionising Contaminants: Assessment and Management. 6th Framework Programme.

- d'illustrer l'influence de cette approche sur les résultats du screening (indicateur de risque déterministe) et sur les résultats d'une analyse de risque raffinée (approche probabiliste).

L'objectif ultime de cette étude est de recommander une valeur guide de concentration dans l'eau pour l'uranium sans effet pour l'écosystème aquatique spécifique au site étudié, le Ritord.

## **2 OUTIL DE SPÉCIATION**

### **2.1 CONTEXTE**

La biodisponibilité dans l'eau des éléments, particulièrement des métaux, est conditionnée par leur spéciation. Cette information n'est généralement pas spécifiée lors de leur mesure, que ce soit dans l'environnement ou lors d'expérimentations en laboratoire. Il est donc nécessaire de recourir à la modélisation pour accéder *a posteriori* à l'information désirée. Différents codes sont disponibles à cet effet. Le SECRE utilise CHESS (Van der Lee et de Windt, 2002), code développé par l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, avec lequel il collabore autour de cette application. Ainsi, la mise en œuvre régulière de cet outil par le SECRE a permis aux bases de données associées de bénéficier du retour d'expérience des travaux expérimentaux réalisés au Laboratoire de Radioécologie et Écotoxicologie<sup>2</sup> (LRE), et ce plus particulièrement concernant la spéciation de l'uranium.

### **2.2 LE CODE DE SPÉCIATION CHESS**

#### **2.2.1 PRÉSENTATION**

CHESS (acronyme de CHemical Equilibrium of Species and Surfaces) est le moteur de calcul de l'application JCHESS (interface en langage Java). Ce modèle dédié aux systèmes géochimiques permet la simulation à l'équilibre du comportement géochimique des systèmes aquatiques, en particulier pour la chimie d'une eau naturelle ou artificielle. Pour toute solution aqueuse de caractéristiques physico-chimiques connues et compatibles avec les bases de données disponibles avec l'application, CHESS est en mesure de simuler son état d'équilibre.

Ce code permet ainsi de déterminer la spéciation d'une solution sur la base des principales variables physico-chimiques caractérisant le système aquatique, à savoir :

- température ;
- pH ;
- Eh ;
- concentrations des différentes espèces présentes dans le système ;
- pressions partielles des gaz.

Ce calcul est possible en présence d'espèces aqueuses, de gaz, de colloïdes organiques et/ou inorganiques et de minéraux. Il prend également en compte le processus d'adsorption à la surface des colloïdes et minéraux.

L'interface graphique JCHESS a été développée pour une utilisation conviviale et intuitive de CHESS, notamment concernant la configuration des fichiers d'entrée et la restitution des résultats. Elle permet ainsi la visualisation des diagrammes de prédominance des espèces en fonction des variables considérées.

---

<sup>2</sup> unité du SECRE en charge des travaux expérimentaux en radioécologie et écotoxicologie pour les écosystèmes continentaux

## 2.2.2 PARAMÉTRISATION

Les calculs CHESS s'appuient sur les valeurs de constantes thermodynamiques caractéristiques des différentes espèces chimiques qu'un élément peut prendre. La principale base de données thermodynamiques de CHESS, issue de la base étendue du Lawrence Livermore National Laboratory, contient actuellement 1651 espèces aqueuses, 93 gaz, 1122 minéraux, 118 couples rédox et 8 espèces colloïdales. D'autres bases de données sont également disponibles sur le site dédié à l'application (<http://www.cig.ensmp.fr/~vanderlee/chess/fr/databases.html>). Trois familles de bases de données sont distinguées :

- les bases d'Helgeson/Wolery, très complètes, notamment en ce qui concerne les phases minérales, et bien adaptées aux températures élevées (les bases chess.tdb, eq36.tdb et tdbvit0.tdb font parties de cette famille) ;
- la famille MINTEQ/PHREEQC/WATEQ4F, visant plus la subsurface (i.e. basses températures et riche en molécules complexantes (in)organiques), beaucoup moins complètes que les précédentes ;
- les bases nucléaires, dédiées aux espèces radioactives (seule la base du NEA est actuellement disponible)

En l'absence de besoins spécifiques, il est conseillé d'utiliser chess.tdb, une base légèrement réduite par rapport à la base complète du LLNL, mais enrichie avec différentes phases colloïdales et organiques.

Toutefois, la chimie de l'uranium étant très particulière, le SECRE a défini pour ses besoins une base cohérente et complète pour les espèces de l'uranium (VI) en milieu aqueux, dénommée IRSN\_LRE\_TDBv6b.tdb. Les détails en sont décrits dans la thèse de F Denison (2004). Ce travail a notamment été utilisé pour réviser la base de données thermodynamiques de l'OCDE-AEN, dont les données pour l'uranium étaient issues des travaux de Grenthe *et al.* (1992). La révision a été conduite selon la procédure de l'AEN (pour plus de détails voir Denison et Garnier-Laplace, 2005).

## 2.2.3 DONNÉES D'ENTRÉE

CHESS requiert en entrée la composition physico-chimique exhaustive de l'eau (ions majeurs :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (ou dureté totale),  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  (ou alcalinité totale),  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^{-}$  et  $\text{Cl}^{-}$  ainsi que la concentration ou l'activité totale de l'élément d'intérêt dans la solution. Les molécules organiques peuvent également être considérées mais leur prise en compte dans la modélisation nécessite d'en connaître les constantes thermodynamiques.

# 3 ANALYSE DES EFFETS ÉCOTOXIQUES

## 3.1 INVENTAIRE DES DONNÉES DISPONIBLES

Dans l'optique de la protection de la biodiversité des espèces vivantes au niveau des populations (au sens des populations des espèces constituant la biocénose d'un écosystème), la collecte des données d'écotoxicité a été réalisée en prenant en considération les effets de type déterministe pour quatre catégories d'effet, à savoir la mortalité, la croissance, la reproduction, la morbidité. De manière consensuelle dans la littérature, ces catégories d'effet sont considérées comme étant de grande pertinence écologique en termes de dynamique des populations (*e.g.*, Forbes et Calow, 2002).

Les données ont été considérées comme acceptables dans la mesure où la publication d'origine contenait suffisamment d'informations sur les organismes testés et les conditions d'expérimentation (durée, milieu d'exposition, critère d'effet..), afin de juger de leur pertinence écologique. Cette approche implique par conséquent une part de jugement d'expert.

De nombreuses publications portent sur plusieurs organismes et/ou plusieurs conditions, voire plusieurs critères d'effets. Dans la mesure où les informations associées étaient suffisantes, chacune des données ainsi recueillies a été considérée séparément.

Le tableau A1 (cf. annexe) récapitule de façon exhaustive les données issues de la littérature relatives à l'exposition chronique, accompagnées des informations descriptives des conditions de réalisation du test ayant conduit à la valeur critique d'écotoxicité. Pour les conditions d'exposition chronique, les données d'effet recueillies sont de cinq types : BEC<sub>10</sub>, MDEC, LOEC, NOEC et EC<sub>10</sub>.

Le critère d'effet BEC<sub>10</sub> (10% Bounded Effect Concentration) est une alternative à la concentration sans effet observé (No Observed Effect Concentration, NOEC). Défini comme la plus haute concentration à laquelle les effets biologiques n'excéderont pas 10% des effets observés, il peut être estimé par régression selon l'approche décrite par Hoekstra et van Ewijk (1993).

Le critère d'effet MDEC (Minimum Detectable Effect Concentration) est une mesure alternative à la plus faible concentration permettant d'observer un effet (Lowest Observed Effect Concentration, LOEC). Défini comme la concentration à laquelle la réponse des organismes testés devient significativement différente du contrôle, il est calculé par un modèle de régression, notamment selon l'approche décrite par Ahsanullah et Williams (1991). Les avantages de l'utilisation de critères d'effet faible (e.g., MDEC) obtenus par un modèle de régression plutôt qu'une approche testant une hypothèse (e.g., LOEC) sont décrits par exemple par Bruce et Versteeg (1992) ou encore Moore et Caux (1997).

L'EC<sub>10</sub> (10% Effect Concentration) correspond à la concentration induisant 10 % d'effet, et elle est estimée par régression.

Les données recueillies couvrent trois groupes taxonomiques : producteurs primaires, invertébrés aquatiques et vertébrés aquatiques. Concernant les producteurs primaires, il n'y a qu'une donnée relative aux plantes supérieures, concernant l'espèce *Lemna aequinoctialis*. Sept classes taxonomiques sont représentées dans les données recueillies : les algues, les plantes supérieures, les crustacés, les cnidaires, les insectes, les amphibiens et les poissons.

Parmi les informations recueillies, de nombreuses données portent sur des espèces « exotiques », caractéristiques des écosystèmes australiens, et pour lesquelles les conditions de température choisies pour réaliser les tests sont plutôt élevées. Cependant, la gamme de température couverte par l'ensemble des tests présentés au tableau A1 s'étend entre 8 et 30°C, la plupart des valeurs reportées étant supérieures à 25°C, indépendamment de l'origine de l'organisme testé. Si cette gamme ne correspond pas à la situation annuelle moyenne de la plupart des cours d'eau français, de telles températures y sont fréquemment rencontrées au moins localement au cours de la période estivale. Par ailleurs, ces espèces exotiques ne semblent pas présenter une sensibilité significativement différente des espèces de zones tempérées de la même classe taxonomique, les gammes des concentrations d'effet en uranium étant relativement comparables au sein de ces classes. De ce fait, aucune donnée n'est écartée à ce stade, que ce soit sur la base de l'espèce ou de la température.

La mise en œuvre des méthodes recommandées par le TGD<sup>3</sup> pour la détermination d'une PNEC chronique repose sur l'utilisation de NOEC. Toutefois, la représentativité de ce critère d'effet est largement remise en question (Crane et Newman, 2000 ; Scholze *et al.*, 2001), notamment parce que sa valeur est intrinsèquement liée au

<sup>3</sup> Technical Guidance Document ; CE, 2003.

design expérimental. Il en est de même pour les LOEC. De ce fait, le recours à une  $EC_x$  apparaît plus fiable, l' $EC_{10}$  étant plus particulièrement adaptée aux situations chroniques (OCDE cité dans TGD, CE, 2003 ; Lepper, 2005). A défaut de disposer systématiquement d' $EC_{10}$ , des critères équivalents sont usuellement définis, permettant d'utiliser l'ensemble des données disponibles. Or, s'agissant d'exposition chronique, il est communément admis de travailler prioritairement sur des critères considérés «sans effet». Ainsi, la moyenne géométrique des NOEC et LOEC issues d'une même expérience, en mêmes conditions d'acquisition, et appelée MATC (Maximum Acceptable Toxicant Concentration) est considérée comme représentative de la concentration seuil en dessous de laquelle le toxique n'aurait plus d'effet (Crane et Newman, 2000). Elle est donc utilisée préférentiellement aux NOEC et LOEC dont elle est issue. De même, au regard de l'assimilation des  $BEC_{10}$  et MDEC aux NOEC et LOEC respectivement, la moyenne géométrique de ces deux critères relatifs à un même test est assimilée à une MATC, là encore à employer de préférence aux critères basiques. Parmi les critères les plus fréquemment reportés dans la littérature, un classement des données d'écotoxicité les plus appropriées pour l'estimation d'une valeur guide dans les situations d'exposition chronique peut alors être proposé. Dans le sens décroissant de pertinence, il est le suivant :  $EC_{10} > MATC > NOEC(=BEC_{10}) > LOEC(=MDEC)$ . Cette approche est cohérente avec celle appliquée par Environnement Canada (2009).

Outre les  $EC_{10}$  directement disponibles dans les publications consultées, des MATC ont ainsi été calculées sur la base d'une part des couples NOEC-LOEC et d'autre part des couples  $BEC_{10}$ -MDEC obtenus pour une même espèce, un même effet (temps d'exposition et critère d'effet ou endpoint - reproduction, croissance, mortalité) et une même condition expérimentale (pH, dureté, alcalinité, DOC).

Par conséquent, lorsque pour une espèce et un effet donnés, il existe outre une  $EC_{10}$  (ou équivalent) des critères d'effet isolés ( $BEC_{10}$ , MDEC, NOEC ou LOEC), ces dernières informations ne sont pas exploitées, la priorité est donnée à l' $EC_{10}$  ou son équivalent. En l'absence d' $EC_{10}$  ou d'équivalent, ce sont les autres critères qui sont utilisés, selon l'ordre de pertinence précité.

## 3.2 ANALYSE CRITIQUE

A l'issue de la phase précédente de sélection et d'agrégation de données, ce sont 67 critères de type  $EC_{10}$  ou MATC qui sont disponibles sur 5 classes taxonomiques (algues, crustacés, cnidaires, insectes, poissons), identifiées dans la colonne GM du Tableau A1. S'y ajoutent une LOEC sur plante supérieure, une LOEC sur amphibien et une NOEC sur une espèce de poisson non considérée par ailleurs.

Dans l'optique de la caractérisation de la spéciation de l'uranium lors des expérimentations à l'origine de ces données, les informations complémentaires relatives à la caractérisation physico-chimique des solutions d'exposition ont été recueillies et analysées. Lorsqu'elles sont mentionnées, elles sont extrêmement disparates. Un bilan quantitatif en a donc été dressé afin de disposer d'une image synthétique de la nature de l'information disponible (Tableau 1). Les variables physico-chimiques renseignées pour au moins 50% des données d'écotoxicité se limitent à 5, qui sont par ordre décroissant du pourcentage de disponibilité de l'information la température, le pH, la teneur en oxygène dissous, l'alcalinité et la dureté.

## 3.3 SPÉCIATION DE L'URANIUM

Au regard de la disponibilité des données de caractérisation physico-chimiques des milieux d'expérimentation, un certain nombre d'hypothèses concernant la composition élémentaire des eaux (ions majeurs, éléments associés et matière organique) est indispensable pour être en mesure d'effectuer un calcul de spéciation avec l'outil JCHESS.

Tous les calculs ont été réalisés pour une température de 25°C, considérant que :

- il s'agit de la température moyenne utilisée pour les tests écotoxicologiques ;
- c'est également la température à laquelle ont été déterminées les constants thermodynamiques requises pour les calculs de spéciation ;
- cette variable ne revêt qu'une importance mineure dans la spéciation de l'uranium.

Les hypothèses nécessaires à la réalisation des calculs CHESS portent en premier lieu sur les compléments à apporter aux jeux de données en termes de dureté et, en corrélation, de concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .

**Tableau 1 : bilan de l'information associée aux données d'écotoxicité recueillies**

Variables	unités	Pourcentage de données pour lesquelles l'information est disponible
Température	°C	100
pH	Unité pH	96
Oxygène dissous	mg O <sub>2</sub> /l	91
Pression partielle de CO <sub>2</sub>		49
Dureté	mg CaCO <sub>3</sub> /l	54
Alcalinité	mg CaCO <sub>3</sub> /l	64
Ions majeurs	mg/l	
Ca		43
Mg		43
Na		34
K		34
Cl		34
SO <sub>4</sub>		43
NO <sub>3</sub>		23
PO <sub>4</sub>		23
Autres éléments	mg/l	
Fe		21
Al		33
Si		3
Carbone organique total (TOC)	mg C/l	17*
Carbone organique dissous (DOC)	mg C/l	19*
Composé simulant la matière organique ou nature de l'eau utilisée	qualitatif	39
Force ionique	Eq/l	0
Conductivité	µS/cm	29

\* lorsque l'information est manquante, il n'est pas non plus précisé si les milieux d'essais sont tamponnés avec des molécules organiques.

### 3.3.1.1 Dureté et concentrations en ions calcium et magnésium

La dureté est obtenue en faisant la somme des concentrations molaires des ions calcium et magnésium.

Lorsque la dureté est une information figurant dans les publications, les concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  en sont déduites sous l'hypothèse de la constance du rapport  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Mg}^{2+}]$ , dont la valeur moyenne est de 1,26 dans les

articles les mentionnant (concentrations exprimées en mole/l), la spéciation de l'uranium n'étant par ailleurs pas spécialement sensible à ce critère.

masse molaire de Ca : 40 g/mole

masse molaire de Mg : 24,3 g/mole

masse molaire de CaCO<sub>3</sub> : 100 g/mole

détermination des concentrations en Ca et Mg à partir de la dureté

$$[\text{Ca}]/[\text{Mg}] = 1,26 \text{ d'où } ([\text{Ca}] = 1,26[\text{Mg}])$$

dureté = [Ca]+[Mg] (en mole/l)

dureté = 2,26[Mg] en mole/l

$$[\text{Mg}] = \text{dureté} / 2,26$$

$$[\text{Ca}] = (1,26 \times \text{dureté}) / 2,26$$

détermination de la dureté à partir des concentrations en Ca et Mg

dureté = [Ca]+[Mg] (en mole)

en multipliant par masse molaire de CaCO<sub>3</sub> (100 g/mole), dureté exprimée en mg/l de CaCO<sub>3</sub>

### 3.3.1.2 Équilibre calco-carbonique

Si la concentration en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> est mesurée lors de l'expérimentation, cette valeur est conservée, sous hypothèse d'un système fermé. En effet, la mise à l'équilibre de la pression partielle en CO<sub>2</sub> avec celle de l'atmosphère, qui correspond à un système dit ouvert, entraîne le calcul par CHESS de la concentration en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, qui diffère alors de celle mesurée. L'hypothèse du système fermé permet de conserver la concentration en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> à la valeur mesurée.

Si la concentration en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> n'est pas déterminée par l'expérimentateur, il est fait l'hypothèse d'un système ouvert, dans lequel la pression partielle en CO<sub>2</sub> est celle de l'atmosphère. Le calcul CHESS détermine alors la concentration correspondante en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La balance ionique est ensuite vérifiée, en calculant le ratio

$$\frac{\sum[\text{cations}] - \sum[\text{anions}]}{\max(\sum[\text{cations}], \sum[\text{anions}])} \text{ (concentrations exprimées en eq/l)}. \text{ Si ce rapport est supérieur à } 50\%<sup>4</sup>, \text{ il est}$$

considéré que la balance ionique n'est pas équilibrée. Elle est alors ajustée *via* la concentration en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

### 3.3.1.3 Précipités d'uranium

Certaines expérimentations sont réalisées avec des concentrations en uranium susceptibles de conduire à l'apparition de précipités lors des calculs de spéciation. Sous l'hypothèse qu'aux concentrations d'intérêt, les cinétiques de formation de ces précipités sont lentes, il a été décidé de ne pas prendre en compte leur formation en bloquant la fonctionnalité associée.

<sup>4</sup> La valeur limite de ce ratio a été arbitrairement fixée à 50 % sur la base des résultats obtenus. Cette contrainte, compatible avec une grande part des informations disponibles, limite le nombre de données à corriger, tout en restant réaliste au regard des incertitudes et hypothèses associées.

### **3.3.1.4 Présence de matière organique**

En l'absence d'information sur la quantité et/ou la nature de la matière organique présente dans les milieux expérimentaux, cette variable a été en première approche ignorée.

### **3.3.1.5 Autres données**

Pour les autres variables du calcul de spéciation, en l'absence d'information dans les publications consultées, leur valeur a été prise égale à 0.

### **3.3.1.6 Espèces biodisponibles considérées**

Si le modèle de l'ion libre est validé en expérimentation sur des cas simples, il n'en est plus de même lorsque le domaine d'application recherché s'étend à des situations plus complexes, proches de la réalité de terrain (plus d'espèces chimiques présentes, exposition chronique, etc.), ou lorsque certaines hypothèses du modèle ne sont pas vérifiées (ex. équilibre thermodynamique dans le milieu, étape limitante d'internalisation...). Le lien entre la concentration en ion libre ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) et la biodisponibilité ne suffit plus à décrire l'effet observé, par exemple pour la  $\text{CL}_{50}$  à 48h chez la daphnie (Figure 1). Trois hypothèses peuvent alors être envisagées, comme la compétition avec les protons  $\text{H}^+$  et autres cations, l'inhibition non-compétitive des transporteurs membranaires ou encore la contribution d'autres espèces que l'ion uranyle ( $\text{UO}_2\text{OH}^+$  ou/et complexes carbonatés). Cette dernière hypothèse, soutenue par différents auteurs (Markich *et al.*, 2000 ; Denison, 2004 ; Fortin *et al.*, 2007), conduit à envisager dans le cadre de cette étude de prendre successivement et/ou simultanément en considération tout ou partie des formes identifiées lors des calculs de spéciation, en fonction de leur pertinence en termes de biodisponibilité. Ainsi, les grosses molécules sont considérées comme physiquement non biodisponibles du fait de leur taille, les molécules chargées négativement sont elles écartées en raison de l'électronégativité des membranes biologiques. Au final, cinq hypothèses ont été considérées pour représenter la PNEC potentiellement biodisponible, consistant en la combinaison d'une ou plusieurs formes chimiques :

- ion libre seul (C1 :  $\text{UO}_2^{2+}$ );
- ion libre et complexes hydroxylés (C2 :  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  et  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ) ;
- ion libre et complexes carbonatés (C3 :  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ );
- ion libre et complexes hydroxylés et carbonatés (C4 :  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  et  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ );
- et si nécessaire (ajustement statistiquement non acceptable sur les variantes précédentes), ion libre et complexes hydroxylés, carbonatés et phosphatés (C5 :  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{2+}$  et  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$ ).

*A priori*, sur la base des connaissances actuelles sur les effets écotoxiques potentiels associés à l'uranium en lien avec sa biodisponibilité, la combinaison C4 serait la plus pertinente.

Chacune des combinaisons précédemment décrites réunit 67 données d'écotoxicité, sur les 70 initialement rassemblées (cf. §.3.2.). En effet, trois données issues d'une même référence (Pickett, 1993) n'ont pu être traitées en termes de spéciation, en l'absence de toute information sur la caractérisation physico-chimique des milieux expérimentaux. Elles ont donc été écartées de la suite de l'étude.

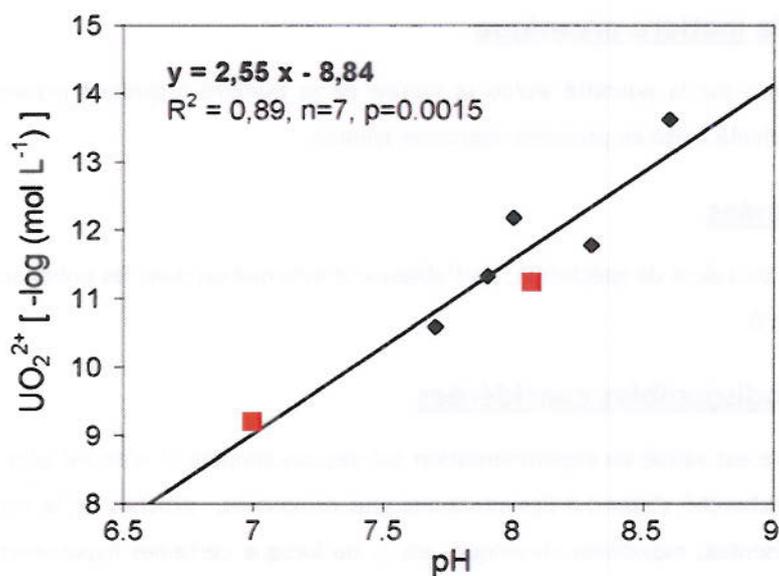


Figure 1 : variation en fonction du pH de la CL<sub>50</sub> à 48h chez la daphnie, exprimée vis à vis de l'ion uranyle (données : ♦ Barata *et al.* (1998) et Poston *et al.* (1984), ■ Zeman *et al.* (2008))

### 3.4 PNEC SUPPOSÉE BIODISPONIBLE

Les 67 données correspondant aux cinq combinaisons d'espèces considérées comme potentiellement biodisponibles ont été utilisées pour déterminer de façon statistique les concentrations dangereuses pour 5% des espèces (HC<sub>5</sub>) associées. Par cohérence avec les travaux précédents (distribution de sensibilité des espèces -SSD- établie pour l'U total sous l'hypothèse d'une distribution log-normale ; Beaugelin-Seiller et Garnier-Laplace, 2007), l'analyse statistique de la sensibilité des espèces (SSD) a donc été entreprise dans un premier temps sur chacun de ces jeux de données sous cette même hypothèse.

Pour mémoire, la PNEC est déduite de la HC<sub>5</sub> par application d'un facteur de sécurité allant de 1 à 5 en fonction de la qualité et de la quantité des données à partir desquelles cette HC<sub>5</sub> a été calculée (TGD ; CE, 2003).

#### 3.4.1 AJUSTEMENT D'UNE LOI LOG-NORMALE AUX DONNÉES D'EFFET

Dans l'optique d'une analyse de sensibilité, la représentativité des données expérimentales en termes d'espèces et de taxons vis à vis de la composition faunistique et floristique d'un écosystème naturel a été testée par l'emploi de différentes pondérations lors de la recherche d'un ajustement à la loi-log-normale. Une même espèce peut effectivement être surreprésentée dans le jeu de données expérimentales par rapport au milieu naturel. Dans l'approche employée, la pondération spécifique des données d'écotoxicité permet alors de donner le même poids à chacun des espèces utilisées en expérimentation et ainsi d'éviter qu'une espèce très ou très peu sensible n'influence la détermination de la valeur de la HC<sub>5</sub>. Parallèlement, les données d'écotoxicité obtenues sur une espèce sont également associées à un niveau taxonomique supérieur, appelé par simplification taxon<sup>5</sup>. Trois groupes sont distingués, les producteurs primaires, les vertébrés et les invertébrés. Or chaque écosystème est

<sup>5</sup> Au sens strict, un taxon est un groupe d'êtres vivants constituant une unité  systématique  d'un niveau hiérarchique donné (variété,  espèce ,  genre ,  famille , classe,  embranchement , etc.). Les taxons définis ici n'ont donc pas la même valeur systématique.

caractérisé par une proportion donnée de chacun de ces taxons. En l'absence de pondération, chacun de ces groupes a le même poids dans la détermination numérique de la HC<sub>5</sub>. Une représentation réaliste des milieux naturels demande donc à ce qu'une pondération prenant en compte l'importance de chaque taxon soit appliquée. Toutefois, la détermination de la valeur des poids à utiliser ne peut qu'être site-spécifique ou théorique, certains auteurs donnant une répartition considérée comme générique de ces trois taxons (Forbes et Calow, 2002). L'esprit de cet essai de pondération étant celui d'une analyse de sensibilité, des poids ont été arbitrairement définis et attribués à chacun des taxons selon trois combinaisons donnant chacune la préséance à l'un des groupes (Tableau 2). Aux fins d'analyse des résultats, le Tableau 2 ne comporte que les seuls critères d'ajustement de la loi log-normale à chacun des jeux de données considérées, en fonction des différentes options de pondération. Les graphes correspondants figurent en annexe B.

**Tableau 2 : critères d'ajustement des SSD (loi log-normale) réalisées sur les données d'écotoxicité exprimées en formes chimiques biodisponibles.**

	Pondération		Paramètres statistiques		HC <sub>5</sub> mol U/l
	Taxon	Espèce	KSp	R <sup>2</sup>	
C1	non	non	0,092	0,9447	
	non	oui	0,089	0,9558	
C2	non	non	0	0,8173	
	non	oui	0,002	0,8451	
C3	non	non	0,5	0,9512	6,30E-10
	non	oui	0,002	0,9435	
	Producteurs primaires : 1 Invertébrés : 10 Vertébrés : 1	non	0,015	0,97	
	Producteurs primaires : 1 Invertébrés : 1 Vertébrés : 10	non	0	0,778	
	Producteurs primaires : 10 Invertébrés : 1 Vertébrés : 1	non	0,028	0,9095	
C4	non	non	0,038	0,9179	
	non	oui	0,013	0,9144	
C5	non	non	0,023	0,9107	
	non	oui	0,001	0,8847	

Si les coefficients de détermination sont généralement satisfaisants ( $R^2 > 0,9$ ), seul l'ajustement sur la combinaison C3 sans aucune pondération présente une probabilité d'acceptation de la loi log-normale suffisante ( $K_{sp} \geq 0,5$ ) pour être statistiquement reconnu valide. Pour les autres combinaisons, les données ne suivent pas une loi log-normale. D'autres lois de distribution pourraient être testées. Toutefois, pour assurer la cohérence entre les différentes phases de l'étude (U total, prise en compte de la spéciation), et disposant d'un jeu de données respectant cette contrainte de l'ajustement d'une loi log-normale, les traitements statistiques n'ont pas été

poursuivis et seul l'ajustement C3 a alors été pris en compte pour la détermination de la PNEC biodisponible. Toutes les informations disponibles ont été employées, quelles que soient les conditions expérimentales associées : la contribution de l'ion libre à la concentration en uranium total varie ainsi selon les références de pratiquement 0 à 21 %, celle de la forme carbonatée  $UO_2CO_3$  également de 0 à 28 %. La qualité et la quantité des informations disponibles étant satisfaisantes, il est proposé d'appliquer un facteur de sécurité de 1. La PNEC biodisponible alors obtenue est de  $6,3E-10$  mol U/l (intervalle de confiance à 95% :  $2,5E-10$  -  $1,8E-09$ ), soit en assimilant tout l'uranium à de  $^{238}U$  une  $PNEC_{biodispo}$  de  $0,15$   $\mu g$  U biodisponible/l. Cette valeur est à comparer à une donnée d'exposition de même nature, c'est à dire concernant les formes  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2CO_3$ .

### 3.4.2 RECHERCHE DU MEILLEUR AJUSTEMENT POSSIBLE SUR LA BASE DE LA COMBINAISON C4

L'état de l'art étant favorable à l'adoption de la combinaison C4 pour définir le pool des espèces biodisponibles, il a été décidé à titre informatif de rechercher en outre sur ce jeu de données le meilleur ajustement statistique possible pour en dériver la PNEC biodisponible correspondante. Les traitements statistiques présentés ci-dessous ont été réalisés avec le logiciel R (R Development Core Team, 2009), en utilisant les fonctionnalités de la librairie drc (Ritz et Streibig, 2005). L'ajustement recherché a été trouvé avec une loi log-logistique à 5 paramètres (Équation 1), en fixant les bornes des valeurs ajustées (probabilité cumulée variant théoriquement de 0 à 1 d'où c -valeur minimale - égal à 0 et d - valeur maximale- égal à 1).

**Modèle log-logistique**

$$f(x) = c + \frac{(d - c)}{(1 + \exp(b(\log(x) - \log(e))))^f}$$

**Équation 1**

L'ajustement de la loi log-logistique est visuellement meilleur que celui de la loi log-normale (Figure 2). En l'absence d'un nombre suffisant de répliquats, les méthodes usuelles permettant de tester la qualité d'un tel ajustement (e.g., test lack of fit) ne sont pas applicables. L'adéquation de ce modèle log-logistique a donc été évaluée graphiquement en positionnant les résidus de l'ajustement par rapport aux valeurs ajustées. Aucun schéma spécifique n'a alors été mis en évidence, validant ainsi l'utilisation de ce modèle. C'est donc l'ajustement log-logistique qui a été conservé pour déterminer la valeur de la  $HC_5$  (Figure 3). A titre d'information, cette valeur est fournie également pour l'ajustement d'une loi log-normale et d'une loi log-empirique.

Sous l'hypothèse de la loi log-logistique, la PNEC biodisponible correspondant à la combinaison C4 est alors de  $9,4 \cdot 10^{-10}$  mol U biodisponible/l, soit  $0,22$   $\mu g$  U/l.

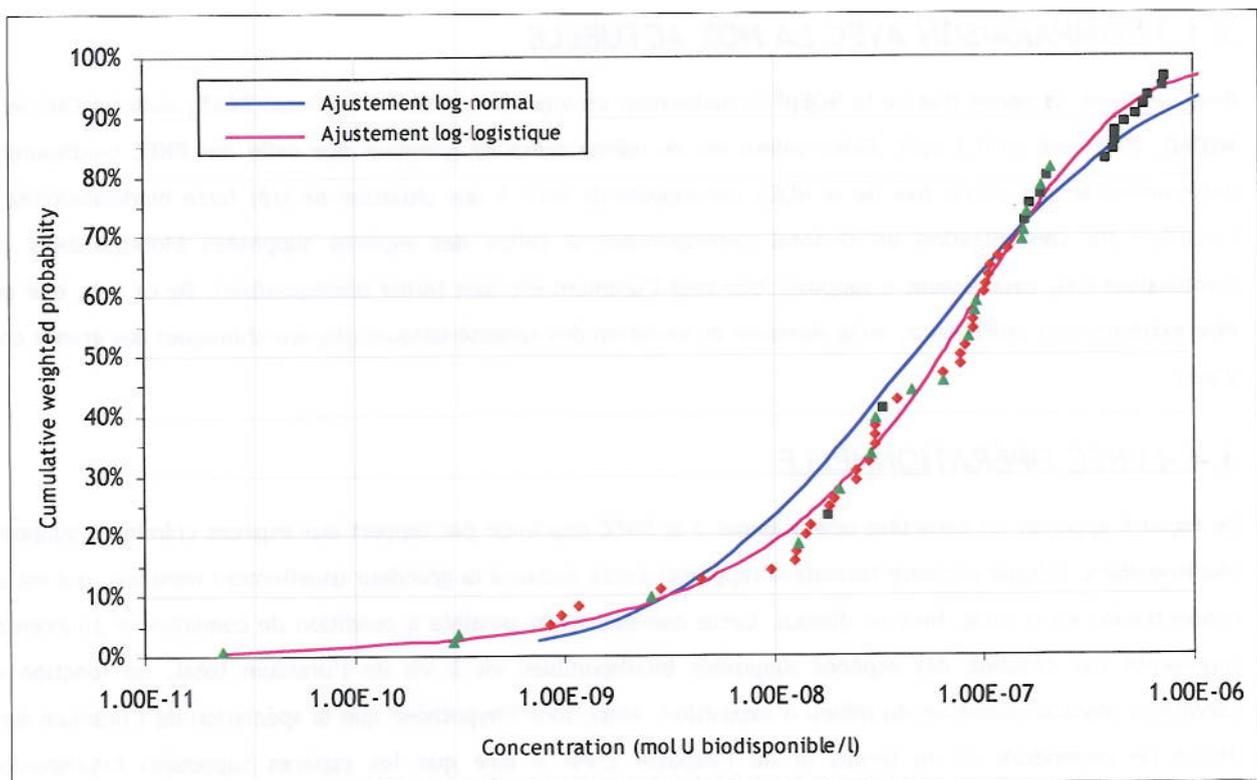


Figure 2 : ajustements des lois testées sur les données d'écotoxicité exprimées vis à vis de la combinaison C4 ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  et  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ )

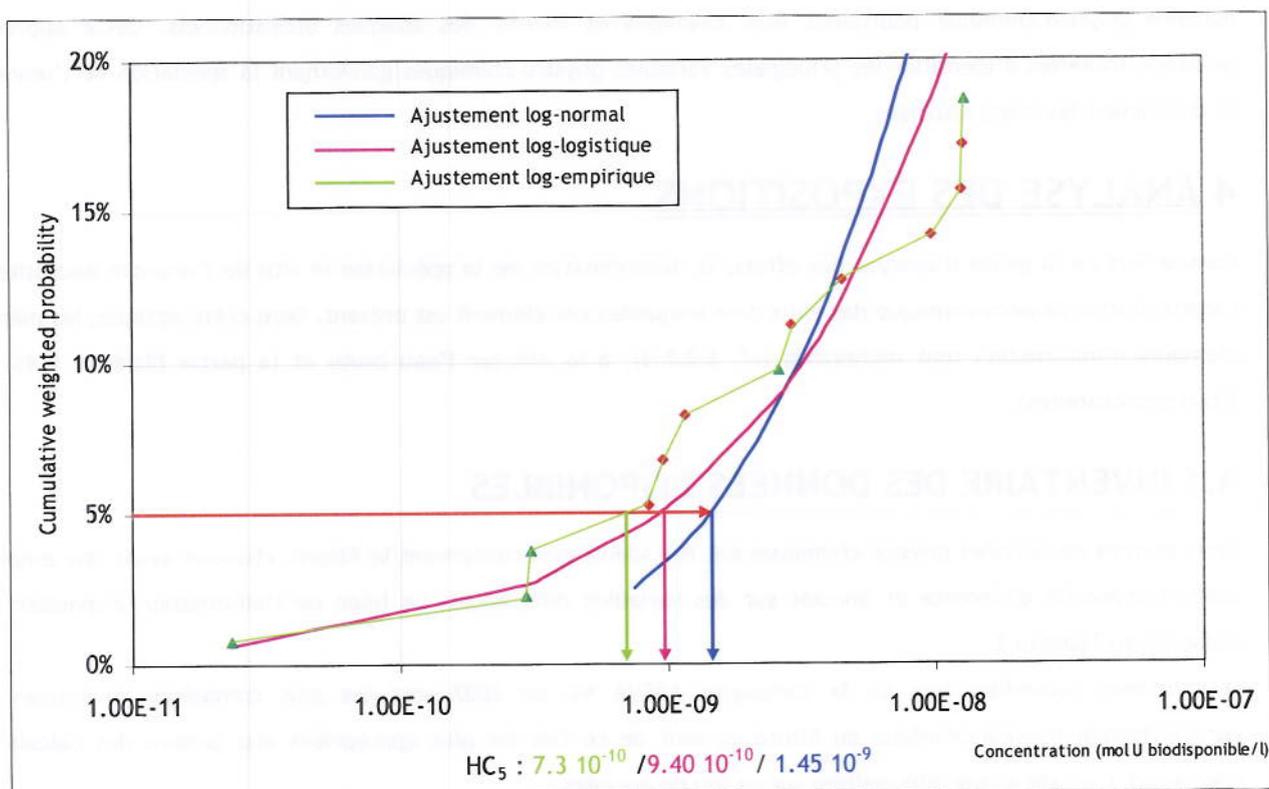


Figure 3 : variabilité de la  $\text{HC}_5$  en fonction de l'ajustement considéré sur les données d'écotoxicité exprimées vis à vis de la combinaison C4 ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  et  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ ).

### 3.4.3 COMPARAISON AVEC LA NQE ACTUELLE

Pour mémoire, la partie fixe de la NQEp<sup>6</sup> actuellement en vigueur (circulaire du 7 mai 2007 ; Bulletin Officiel du MEDAD, 2007) est de 0,3 µg/l. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle des PNEC biodisponibles déterminées ici. La partie fixe de la NQEp correspondrait donc à une situation de très forte biodisponibilité de l'uranium (la concentration en U total correspondant à celles des espèces supposées biodisponibles (*i.e.* combinaison C4), cela revient à supposer que tout l'uranium est sous forme biodisponible). De ce fait, elle peut être extrêmement protectrice, vu le domaine de variation des caractéristiques physico-chimiques des grands cours d'eau.

### 3.4.4 PNEC OPÉRATIONNELLE

De façon à apporter un caractère opérationnel à la PNEC exprimée par rapport aux espèces chimiques supposées biodisponibles, l'étape suivante consiste à rapporter cette valeur à la grandeur usuellement mesurée, qui est une concentration en U total, brut ou dissous. Cette conversion est possible à condition de connaître le pourcentage représenté par chacune des espèces supposées biodisponibles vis à vis de l'uranium total, en fonction des conditions physico-chimiques du milieu d'exposition. Ainsi, sous l'hypothèse que la spéciation de l'uranium sur le Ritord ne dépendrait ni du temps ni de l'espace, c'est à dire que les espèces supposées biodisponibles représentent toujours le même pourcentage d'uranium total, il serait possible de calculer une PNEC opérationnelle, exprimée en U total et spécifique de ce cours d'eau. A défaut d'une valeur unique, c'est à dire si la spéciation de l'uranium n'est pas constante, un ensemble de PNEC exprimées en U total et dépendantes du domaine physico-chimique pourraient être calculées et fournir des abaques opérationnels. Cette approche demande toutefois d'identifier les principales variables physico-chimiques gouvernant la spéciation de l'uranium et de calculer les PNEC associées.

## 4 ANALYSE DES EXPOSITIONS

Comme lors de la phase d'analyse des effets, la détermination de la spéciation *in situ* de l'uranium nécessite la caractérisation physico-chimique des eaux dans lesquelles cet élément est présent. Dans cette optique, les mêmes éléments d'information sont recherchés (cf. §.2.2.3), à la fois sur l'eau brute et la partie filtrée à 0,45 µm (fractions dissoutes).

### 4.1 INVENTAIRE DES DONNÉES DISPONIBLES

Trois sources de données physico-chimiques ont été identifiées concernant le Ritord, chacune ayant une emprise spatio-temporelle différente et portant sur des variables différentes. Le bilan de l'information disponible est présenté au Tableau 3.

Les données recueillies lors de la campagne AREVA NC de 2007 sont les plus complètes en termes de caractérisation physico-chimique du Ritord et sont de ce fait les plus appropriées aux besoins des calculs de spéciation. L'étude a donc été réalisée sur ce jeu de données.

---

<sup>6</sup> La NQEp proposée est de 0,3 µg/l + bruit de fond géochimique.

**Tableau 3 : bilan des données physico-chimiques disponibles sur le Ritord**

Source	CEMRAD/LSCE/CREGU		AREVA NC	
	2002		suivi radiologique	campagne 2007
Périodes	Août 99 - Juin 01	1990 - Octobre 2006	Novembre 2006 - Novembre 2007	
Fréquence	mensuelle discontinue	Annuelle, semestrielle ou annuelle (en fonction des stations et de l'année)		Mensuelle discontinue
Nombre de mesures	8	D'une dizaine à plus de 200		4
Stations*	SR11	SR1 à SR11		SR4, SR6, SR11
Variables				
pH	X	X		X
température	Février à juin 2001			X
O <sub>2</sub>	Février à juin 2001			
Na	X			X
K	X			X
Cl	X			X
Ca	X			X
Mg	X			X
SO <sub>4</sub>	X			X
As	X			
Ba	X			
U	X	Soluble, insoluble		X
Ra	X			
conductivité	Février à juin 2001			
Al				X
Si				X
Fe				X
Mn				X
Tl				X
P				X
F				X
NO <sub>3</sub>				X

\*Les stations ne sont pas identifiées de manière homogène dans les documents consultés. Par souci de cohérence, seule la notation précédemment utilisée pour l'impact environnemental est conservée (cf. Figure 4), après vérification de la concordance entre les différentes campagnes.

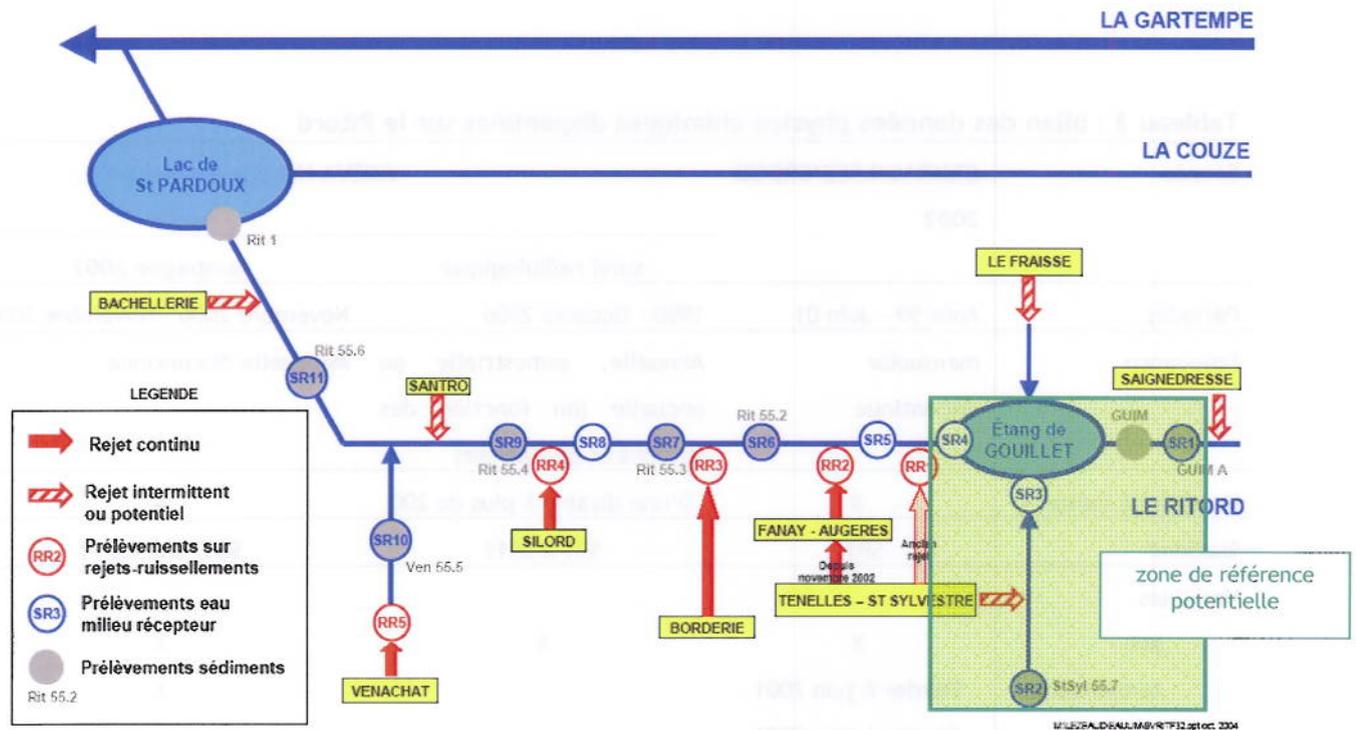


Figure 4 : localisation des stations d'échantillonnage dans la zone d'étude (bassin versant du Ritord, d'après AREVA NC, 2004)

## 4.2 SPÉCIATION DE L'URANIUM

### 4.2.1 UTILISATION DES DONNÉES DE LA CAMPAGNE AREVA NC 2007

L'approche retenue pour la caractérisation de la spéciation de l'uranium vis à vis des données d'effet est appliquée à nouveau ici, selon les mêmes hypothèses que précédemment (cf. §.3.3). Notamment, la présence éventuelle de matière organique a été ignorée, en l'absence d'information à ce propos. Les données physico-chimiques disponibles sont réunies en annexe C. Cet inventaire met en évidence des lacunes pour les ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sur les trois stations d'intérêt en novembre 2006, ainsi que pour les seuls ions  $\text{NO}_3^-$  à la station SR4 un an plus tard.

Pour ces données manquantes, les concentrations brutes ont été considérées, après avoir vérifié lorsque les concentrations brutes et filtrées sont disponibles qu'elles sont similaires. De même, la concentration en ions  $\text{NO}_3^-$  au point SR4 pour le prélèvement de novembre 2007 n'était pas disponible, en concentration dissoute comme brute. Elle a alors été assimilée à la valeur moyenne pour les autres dates de prélèvements sur ce point.

Considérant les résultats de l'étude de spéciation des données d'effet, seules les formes ion libre  $\text{UO}_2^{2+}$  et carbonatée  $\text{UO}_2\text{CO}_3$  (combinaison C3) sont prises en considération pour les données d'exposition.

La définition d'une PNEC opérationnelle (cf. §.3.4) nécessite la définition du spectre de spéciation de l'uranium dans le Ritord, qui donne les contributions de chacune des formes chimiques supposées biodisponibles considérées à la concentration en uranium total. Les calculs de spéciation tels que réalisés sur les données issues de la campagne réalisée par AREVA NC en 2007 montrent cependant une grande variabilité dans ces contributions (Figure 5).

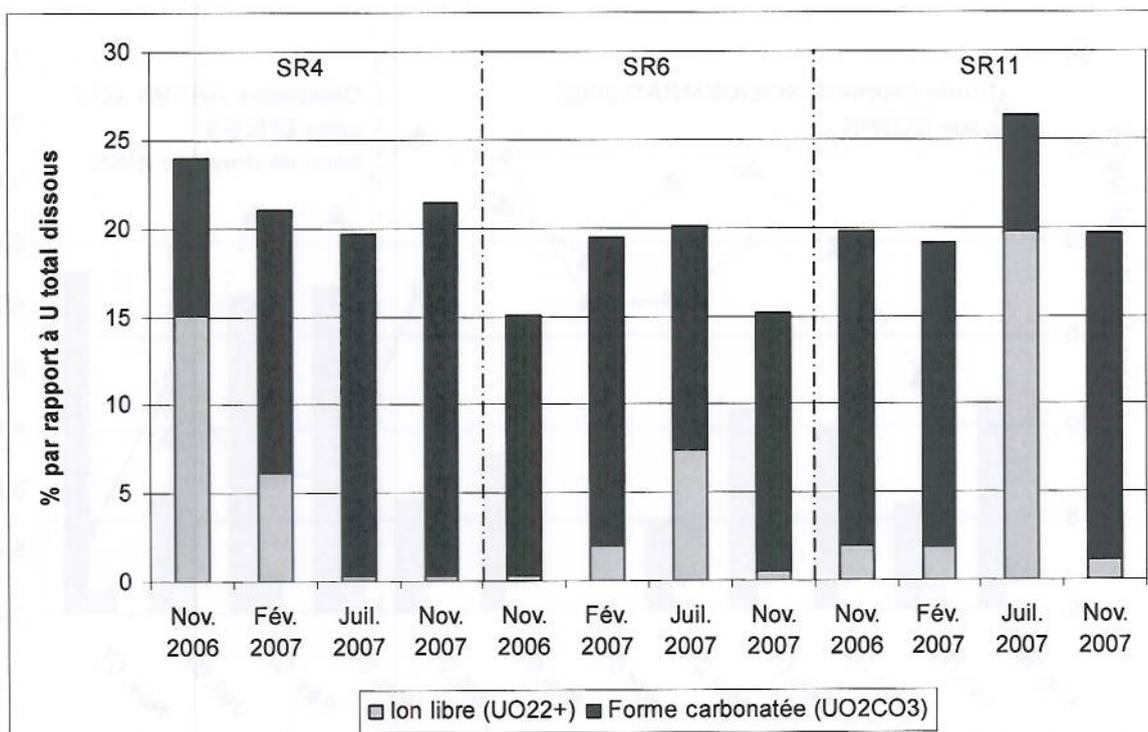
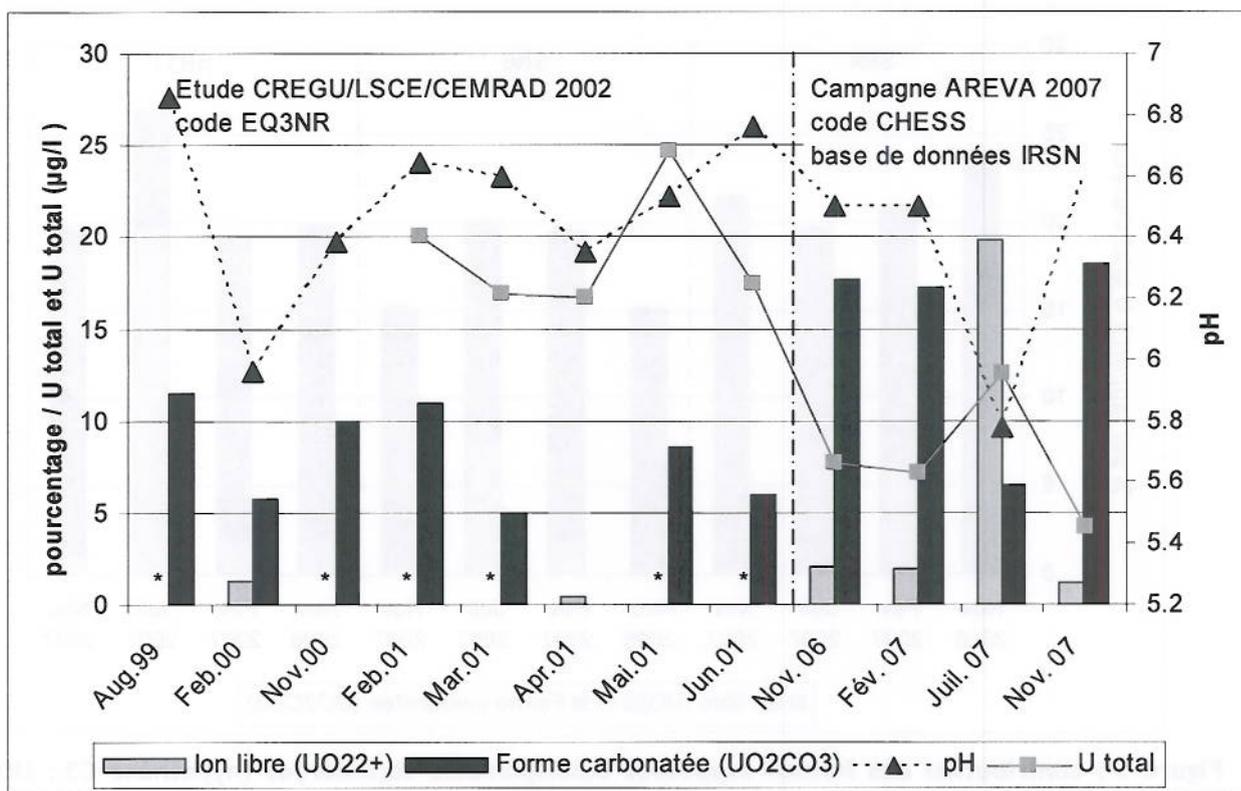


Figure 5 : contribution des formes supposées biodisponibles considérées (hypothèse C3 :  $UO_2^{2+}$ ,  $UO_2CO_3$ ) de l'uranium à la concentration en U total dans le Ritord en 2007

L'ion libre  $UO_2^{2+}$  représente de moins de 1 % à environ 20 % de l'uranium total, selon les stations et les dates. De même, la forme carbonatée  $UO_2CO_3$  contribue pour 7 à 20 % à la concentration en U total. Finalement, les formes supposées biodisponibles considérées représentent entre 15 et 30 % de l'uranium total. Cela correspond à une forte biodisponibilité de l'uranium, et donc à des conditions défavorables pour les organismes exposés. Par ailleurs, aucune tendance ne se dégage, ni dans le temps, ni dans l'espace, concernant le spectre de spéciation de l'uranium dans le Ritord. Il ne peut être envisagé de définir une PNEC potentiellement biodisponible opérationnelle, la spéciation de l'élément, sur la base des données disponibles, étant différente pour chaque cas. Au regard du nombre relativement faible de ces données, il est possible que leur insuffisance n'ait pas permis de capturer le(s) spectre(s) caractéristique(s) du cours d'eau. Des investigations complémentaires seraient nécessaires pour approfondir cette analyse, en diversifiant les mesures dans le temps et l'espace.

A titre d'illustration, les résultats des calculs de spéciation réalisés par le consortium CEMRAD/LSCE/CREGU (CEMRAD/LSCE/CREGU, 2002) ont été repris pour compléter les résultats de la présente étude, pour la combinaison C3 ( $UO_2^{2+}$ ,  $UO_2CO_3$ ). Ils ne concernent toutefois que la station SR11, et ont été obtenus avec le code de spéciation EQ3NR, avec une base de données thermodynamiques différente de celle utilisée par l'IRSN. Une partie de la variabilité observée entre ces résultats et ceux relatifs à la campagne de 2007 (Figure 6) peut provenir de ces différences. Ainsi, l'ion libre n'a quasiment jamais été quantifié entre 1999 et 2001. Par ailleurs, les concentrations en  $UO_2CO_3$  ne dépassaient alors guère 10% de l'uranium total. Cependant, au delà des valeurs numériques, la variabilité temporelle et l'absence d'une tendance évolutive claire sont confirmées par ces données. Cette variabilité trouve en partie sa source dans l'évolution des conditions du milieu, et notamment du pH et de la concentration en uranium total. Par exemple, la domination de la fraction ion libre sur les formes carbonatées en juillet 2007 s'explique ainsi par une diminution de pH d'environ une unité accompagnée d'une augmentation de la concentration en uranium total (Figure 6).



\* pas d'ion libre quantifié

Figure 6 : évolution temporelle de la contribution des formes supposées biodisponibles considérées (hypothèse C3 :  $UO_2^{2+}$ ,  $UO_2CO_3$ ) de l'uranium à la concentration en U total à la station SR11 (Ritord).

#### 4.2.2 RÔLE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

La spéciation de l'uranium tant pour les données d'effet que pour les données d'exposition a été réalisée en ignorant la présence possible de matière organique (MO). Or cette dernière est connue pour sa capacité à former des complexes avec les métaux (Le Goff et Bonnomet, 2004). Ainsi, ces auteurs rapportent que la capacité totale de fixation des ions métalliques par la MO présente dans l'eau varie entre 200 et 600 µmol/g de MO, sachant que les métaux entrent en compétition pour l'accès aux sites de complexation de la MO. Il est à noter que le pouvoir complexant de la MO dépend de sa nature, mais aussi des conditions physico-chimiques du milieu. Ainsi pour l'uranium, la complexation avec la matière organique diminue lorsque le pH et la concentration en carbonates augmentent. Ranville *et al.* (2007) ont évalué à moins de 2% la quantité d'uranium complexé par la matière organique naturelle dissoute dans un aquifère à pH 7,8. Cette quantité peut pourtant atteindre 10-30 % dans des milieux à pH < 6 (Crançon et Van der Lee, 2003; Jackson *et al.*, 2005). Elle varie également en fonction du taux d'acides humiques et fulviques contenus dans la MO (Ranville *et al.*, 2007). La prise en compte de cette MO dans la spéciation des métaux demande donc d'une part de la caractériser et de la quantifier, et d'autre part de déterminer les ligands intervenant dans la formation des complexes.

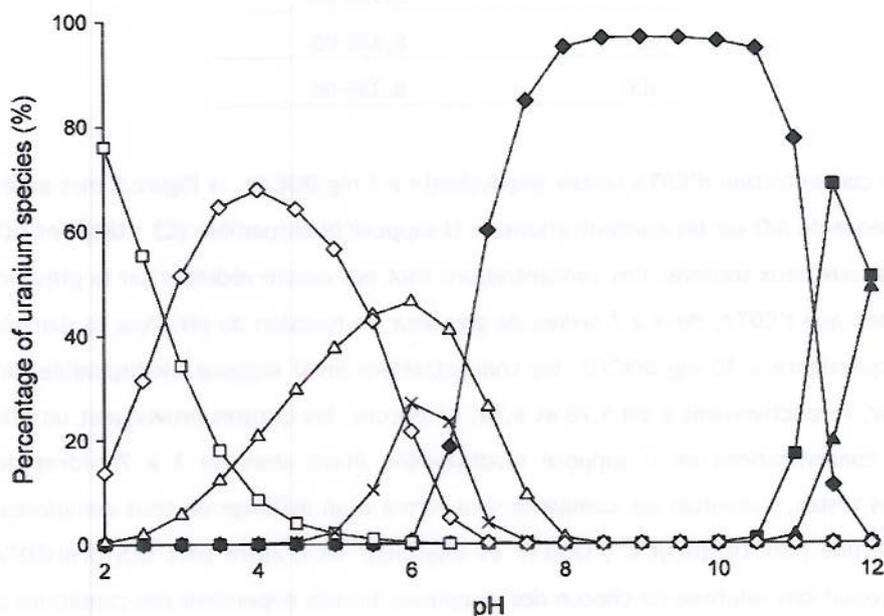
La quantité de MO, sous forme de concentration en carbone organique dissous (COD, mg C/l), est connue pour 17 % des données d'effet. La concentration en COD varie alors de moins de 0,2 à 8,1 mg C/l. Pour mémoire, cela correspond à des classes de qualité très bonne à passable dans le système du SEQ Eau (Tableau 4), sans précision quand à la nature ou la qualité de la MO.

**Tableau 4 : classes de qualité pour la variable COD relatif à l'altération « matières organiques et oxydables » (Agences de l'Eau, 2000)**

Variable	Classe	Très bonne	Bonne	Passable	Mauvaise	Très mauvaise
C organique	mg C/l	<5	5 à 7	7-10	10-12	>12

Concernant les données d'exposition, le COD n'a pas été mesuré par AREVA NC lors la campagne réalisé en 2007 sur le Ritord. L'interrogation du RNDE a cependant permis d'avoir une idée de la concentration en MO des eaux de surface dans la zone d'étude. Ainsi, la requête sur le COD faite sur le bassin versant de la Gartempe pour la même période (novembre 2006 - novembre 2007) fournit une gamme de variation de 2 à 27 mgC/l, recentrée entre 4,5 et 7,7 mgC/l sur la Couze. Il n'a pas été trouvé de données plus proches du Ritord, affluent de la Couze. Ce lien d'affluence laisse supposer que les concentrations mesurées sur la Couze sont représentatives de celles du Ritord, qui de ce fait se situerait en qualité bonne à très bonne pour cette variable. A nouveau, aucune information qualitative n'est disponible.

Peu de données existent à ce jour sur la prise en compte de la matière organique dans les calculs théoriques de spéciation de l'uranium, alors même que son rôle est avéré. Un article récent (Zhao *et al.*, 2009) confirme cependant la prédominance des complexes uranium-acides humiques (HA) entre pH 3 et 7 (Figure 7). Ce résultat a été obtenu pour une eau de lac synthétique et des acides humiques purifiés. Ce type d'étude conduit à la détermination de constantes de complexation dites conditionnelles ou apparentes, car les formes non complexées de l'uranium n'y sont pas caractérisées individuellement, mais considérées sous forme d'un pool unique. L'extrapolation de tels résultats à d'autres systèmes ne peut donc se faire facilement et ce d'autant moins que la complexation de l'uranium par la MO est très fortement dépendante des conditions spécifiques.



Légende : □  $UO_2^{2+}$ , ◇  $HA-UO_2^+$ , △  $HA-UO_2$ , ×  $UO_2CO_3aq.$ , ◆  $Ca_2UO_2(CO_3)_3 aq.$ , ■  $UO_2(OH)_3^-$ , ▲  $UO_2(OH)_4^{2-}$ .

**Figure 7 : spéciation théorique de l'uranium (% de l'uranium total) en présence d'acides humiques (HA) dans une eau de lac synthétique, en fonction du pH (calculée avec Visual MINTEQ version 2.51 et [U total] = 10 µg.l<sup>-1</sup> ; repris de Zhao *et al.*, 2009)**

Par ailleurs, le code CHESS n'intègre pas à ce jour la variable MO ou un quelconque dérivé. Par contre, différents complexants organiques y sont inclus, comme l'EDTA ou les citrates. A titre d'analyse de sensibilité et à défaut d'information précise sur les MO impliquées, la présence de molécules organiques simples, connues pour leur fort pouvoir complexant de l'uranium aux pH environnementaux a été considérée : l'EDTA et le citrate. Ce dernier présente un pouvoir complexant *a priori* nettement supérieur à celui de toute MO quelles que soient les conditions, quand celui de l'EDTA se positionne de façon variable en fonction de la concentration en ligand et des conditions physico-chimiques du milieu. Le choix des concentrations de chacune de ces espèces pour les calculs de spéciation s'est basé sur un équivalent C par rapport aux valeurs de COD dont nous disposons. Afin de prendre en compte l'influence du pH, les combinaisons station-date de la campagne AREVA NC de 2007 correspondant aux valeurs extrêmes de cette variable ont été recherchées. Le calcul de spéciation de l'uranium a donc été repris pour les stations SR4 et SR11 en juillet 2007 (respectivement pH 6,94 et 5,78), en introduisant la MO *via* trois concentrations plausibles de DOC, 1, 10 et 100 mg/l, exprimées par la suite en équivalents EDTA (Tableau 5). De même, afin de tester l'influence de la nature/qualité de la MO, les calculs de spéciation pour les deux stations ont également été réalisés avec du citrate, à la même concentration que l'EDTA. Les résultats reportés (Tableau 6) concernent l'uranium supposé biodisponible tel qu'il a été défini précédemment, à savoir l'ion libre  $UO_2^{2+}$  et la forme carbonatée  $UO_2CO_3$  (combinaison C3).

**Tableau 5 : concentrations en DOC et équivalents EDTA et citrate correspondants définis pour les calculs de spéciation**

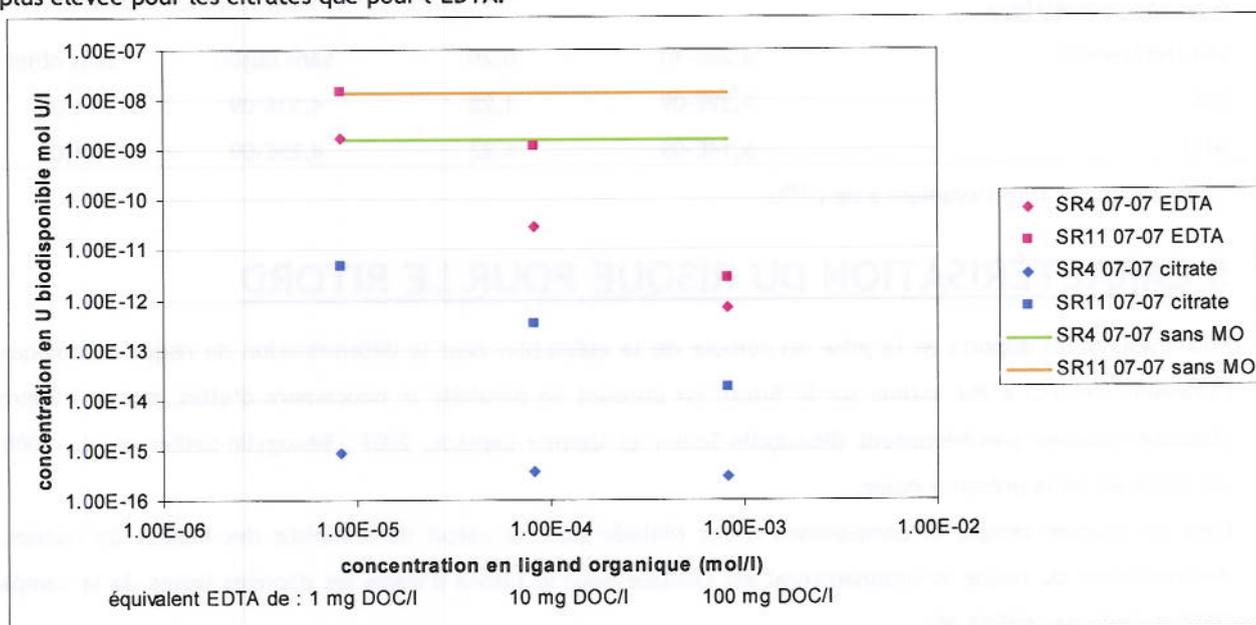
DOC (mgC/l)	Équivalent EDTA (mol/l)
1	8,33E-06
10	8,33E-05
100	8,33E-04

Pour la plus faible concentration d'EDTA testée (équivalente à 1 mg DOC/l), la Figure 8 met en évidence l'absence d'effet de la présence de MO sur les concentrations en U supposé biodisponible (C3 :  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2CO_3$ ), identiques avec ou sans EDTA, aux deux stations. Ces concentrations sont par contre réduites par la présence de citrates à la même concentration que l'EDTA, de 4 à 7 ordres de grandeur en fonction du pH. Pour la deuxième concentration d'EDTA testée (équivalente à 10 mg DOC/l), les concentrations en U supposé biodisponible diminuent de 1 à 5 ordres de grandeur, respectivement à pH 5,78 et 6,94. Là encore, les citrates provoquent un effet plus prononcé, la réduction des concentrations en U supposé biodisponible étant alors de 3 à 7 ordres de grandeur. Dans l'ensemble des cas testés, l'uranium est complexé sous forme d'un mélange de trois complexes pour chacun des ligands, à savoir d'une part  $UO_2(OH)Cit^{2-}$ ,  $UO_2Cit^-$  et  $UO_2(Cit_2)^{4-}$  et d'autre part  $UO_2(OH)HEDTA^{2-}$ ,  $UO_2EDTA^{2-}$  et  $UO_2HEDTA^-$ . Les proportions relatives de chacun des complexes formés dépendent des conditions physico-chimiques propres au cas, il est donc difficile de faire des comparaisons. A noter, à faible pH (station SR11), l'ajout de citrate génère une évolution de la décroissance moins forte que toutes les autres conditions testées, les concentrations en U supposé biodisponible étant alors toujours inférieures d'environ 7 ordres de grandeur par rapport à la spéciation sans MO.

**Tableau 6 : concentrations en U supposé biodisponible (hypothèse C3 :  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2CO_3$ ) en fonction des concentrations en ligands organiques**

Ligand	Concentration (mol/l)	U supposé biodisponible (mol U/l)	
		SR4 07-07	SR11 07-07
<i>pH</i>		6,94	5,78
EDTA	8,33E-06	1,73E-09	1,47E-08
	8,33E-05	2,84E-11	1,14E-09
	8,33E-04	6,66E-13	2,63E-12
citrate	8,33E-06	8,56E-16	4,85E-12
	8,33E-05	3,68E-16	3,41E-13
	8,33E-04	2,98E-16	1,74E-14

Plus la concentration en MO (ou équivalents) est élevée, plus la concentration en U supposée biodisponible est faible. A cet effet s'ajoute celui de la qualité de la matière organique, qui se traduit par des concentrations plus élevées avec l'EDTA qu'avec les citrates. Cette différence s'explique à la fois par la présence de cations compétiteurs et la force de complexation de chacun des ligands organiques testés. Ainsi, à faible concentration d'EDTA, la compétition entre l'uranium et les autres cations présents dans le milieu est maximale, l'uranium reste potentiellement totalement sous forme biodisponible, à une concentration similaire à celle obtenue en l'absence de MO. L'augmentation de la concentration en EDTA diminue cet effet de compétition, et permet ainsi à l'uranium de former des complexes organiques, diminuant sa biodisponibilité. Le même processus s'applique pour les citrates. La différence entre citrates et EDTA provient alors de leurs constantes de complexation avec l'uranium, plus élevée pour les citrates que pour l'EDTA.



**Figure 8 : évolution de la concentration en U supposé biodisponible (hypothèse C3 :  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2CO_3$ ) en fonction de la concentration en ligand organique, pour deux ligands différents et deux conditions de pH (SR4 : 6,94 ; SR11 : 5,78)**

L'augmentation du pH se traduit par une diminution de la biodisponibilité, les concentrations les plus élevées correspondant à la station SR11, au pH le plus bas. Cet effet, contraire à celui attendu, est identique avec et sans

MO. Il est donc plus vraisemblablement lié à la seule décroissance des formes complexables de l'uranium du fait de l'augmentation du pH, avant même sa complexation potentielle par la MO.

### 4.3 PEC SUPPOSÉE BIODISPONIBLE

La PEC supposée biodisponible est déterminée sur la base des résultats de la campagne Ritord 2007 réalisée par AREVA NC, pour chacune des stations SR6 et SR11 (annexe C), en considérant la seule combinaison des formes  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2CO_3$  (combinaison dite C3). Les résultats de calcul associés à la station SR4 servent de référence pour déterminer les concentrations d'uranium ajoutée du fait des rejets miniers, comme lors des évaluations précédentes (Beaugelin-Seiller et Garnier-Laplace, 2007 ; Beaugelin-Seiller *et al.*, 2008). Disposant en chaque station de 4 données, deux valeurs de concentration ont été retenues pour les PEC : la concentration annuelle maximale et la concentration annuelle moyenne<sup>7</sup>. Les différences entre valeurs relatives aux stations d'intérêt et à la station de référence conduisent alors aux concentrations ajoutées, à partir desquelles sont déterminées les PEC maximale et moyenne ajoutées (Tableau 7). Le détail des calculs est donné en annexe D.

Tableau 7 : valeurs des PEC supposées biodisponibles pour la campagne 2007 sur le Ritord

	Concentration en U supposée biodisponible ( $UO_2^{2+} + UO_2CO_3$ )			
	totale		ajoutée	
<i>Valeur maximale</i>	mol/l	µg/l*	mol/l	µg/l*
SR4 (référence)	1,55E-09	0,37	Sans objet	Sans objet
SR6	6,86E-09	1,63	5,97E-09	1,42
SR11	1,30E-08	3,10	1,15E-08	2,73
<i>Moyenne géométrique</i>				
SR4 (référence)	8,28E-10	0,20	Sans objet	Sans objet
SR6	5,39E-09	1,28	4,53E-09	1,08
SR11	5,14E-09	1,22	4,25E-09	1,01

\* : en assimilant tout l'uranium à de l' $^{238}U$

## 5 CARACTÉRISATION DU RISQUE POUR LE RITORD

Pour mesurer les apports de la prise en compte de la spéciation dans la détermination du risque écotoxique de l'uranium, celui-ci a été estimé sur le Ritord en utilisant en parallèle le benchmark d'effet issu de l'approche classique exposée précédemment (Beaugelin-Seiller et Garnier-Laplace, 2007 ; Beaugelin-Seiller *et al.*, 2008) et sur les bases de la présente étude.

Dans un premier temps, la comparaison a été réalisée pour le calcul déterministe des indices de risques. La détermination du risque environnemental est réalisée pour le Ritord d'après les données issues de la campagne 2007 réalisée par AREVA NC.

<sup>7</sup> sur la base de la moyenne géométrique

## 5.1 CARACTÉRISATION DÉTERMINISTE DU RISQUE ÉCOTOXIQUE

Pour mémoire, la caractérisation déterministe du risque est basée sur le calcul d'un indice de risque correspondant au ratio entre la PEC (Predicted Environmental Concentration) et la PNEC (Predicted No Effect Concentration).

### 5.1.1 APPROCHE CLASSIQUE

Dans les travaux précédemment réalisés dans le cadre du GT2 du GEP mines, la PNEC de l'uranium a été déterminée de façon usuelle en utilisant telles quelles les données d'écotoxicité inventoriées dans la littérature (Beaugelin-Seiller et Garnier-Laplace, 2007). Elle a alors été estimée à 3,2 µg U/l. Cette PNEC est à comparer à une concentration en uranium total. La même démarche que pour les PEC supposées biodisponibles (cf. §.4.3) est appliquée, conduisant à définir deux PEC ajoutées en chaque station (Tableau 8), l'une correspondant à la valeur maximale et l'autre à la moyenne annuelle (moyenne géométrique). Comme lors de l'étude sans spéciation chimique, les concentrations sont déterminées à la fois en U total et U dissous, ce qui correspond à une spéciation physique.

Tableau 8 : valeurs des PEC en U total et U dissous pour la campagne 2007 sur le Ritord

	Concentration brute en U (µg/l)		Concentration en U dissous (µg/l)	
	totale	ajoutée	totale	ajoutée
<i>Valeur maximale</i>				
SR4 (référence)	3,24	Sans objet	1,88	Sans objet
SR6	11,80	10,72	10,80	9,81
SR11	12,60	9,36	11,80	9,92
<i>Moyenne géométrique</i>				
SR4 (référence)	1,29	Sans objet	0,92	Sans objet
SR6	8,83	7,16	7,44	6,40
SR11	7,35	5,94	5,82	4,84

Les indices de risque déterministes ajoutés sont alors obtenus en faisant le ratio entre chacune des valeurs de PNEC du Tableau 8 et la PNEC de 3,2 µgU/l (Figure 9). Pour chacune des deux stations, les indices ainsi calculés sont supérieurs à 1, suggérant la possibilité d'occurrence d'un risque chimique pour l'écosystème.

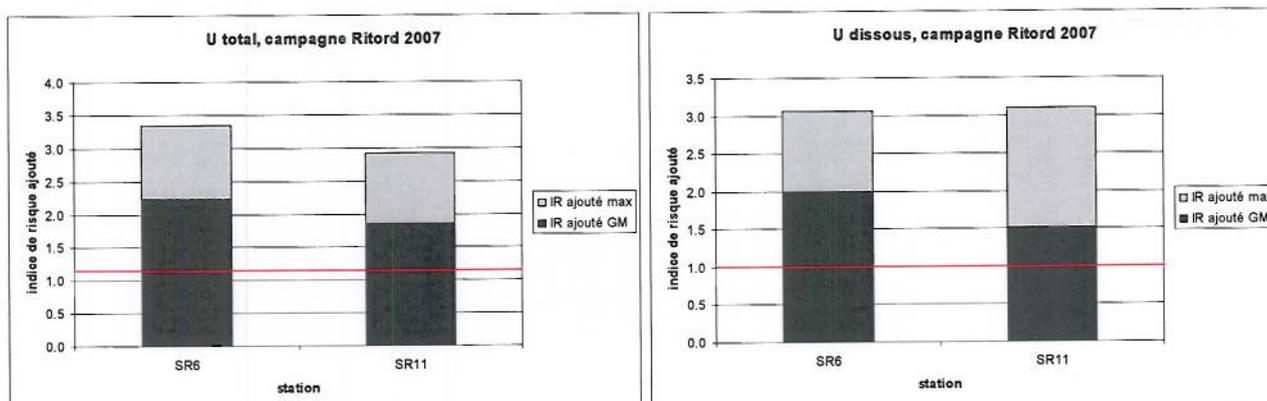


Figure 9 : indices de risque écotoxique déterministes déterminés aux stations SR6 et SR11 sur le Ritord pour la campagne 2007, en fonction de la concentration en U total et dissous.

## 5.1.2 PRISE EN CONSIDÉRATION DE LA SPÉCIATION

### 5.1.2.1 Absence de matière organique

PEC et PNEC ayant été exprimées en fonction des mêmes hypothèses d'espèces biodisponibles, cette cohérence autorise le calcul de leur rapport qui constitue alors l'estimation déterministe de l'indice de risque. Le calcul a été réalisé pour l'uranium supposé biodisponible sous l'hypothèse de la combinaison C3 ( $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ ), en l'absence de matière organique. Pour chacune des deux stations SR6 et SR11, les indices de risque calculés demeurent supérieurs à 1 (Figure 10).

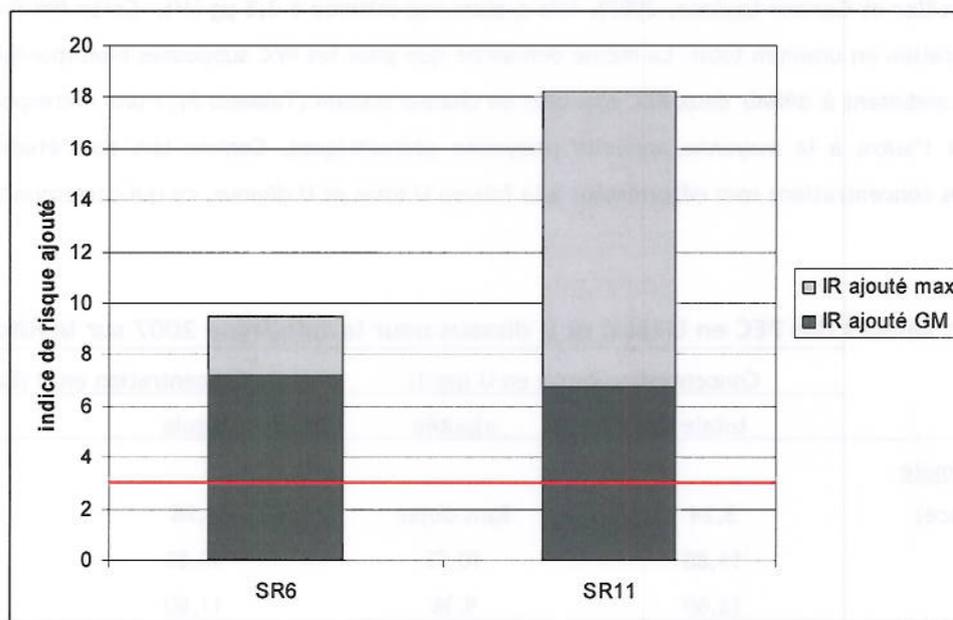


Figure 10 : indices de risque écotoxique déterministes déterminés aux stations SR6 et SR11 sur le Ritord pour la campagne 2007, en fonction de la concentration en U supposé biodisponible (hypothèse C3 :  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{UO}_2\text{CO}_3$  ; IRmax : indice de risque obtenu avec la concentration maximale sur la période, IR GM : indice de risque obtenue avec la moyenne géométrique des concentrations sur la période)

A titre d'illustration, le calcul a également été fait pour la combinaison C4 ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  et  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ ). Il donne des indices de risque encore supérieurs à ceux obtenus avec la combinaison C3, et toujours supérieurs à 15 (Figure 11).

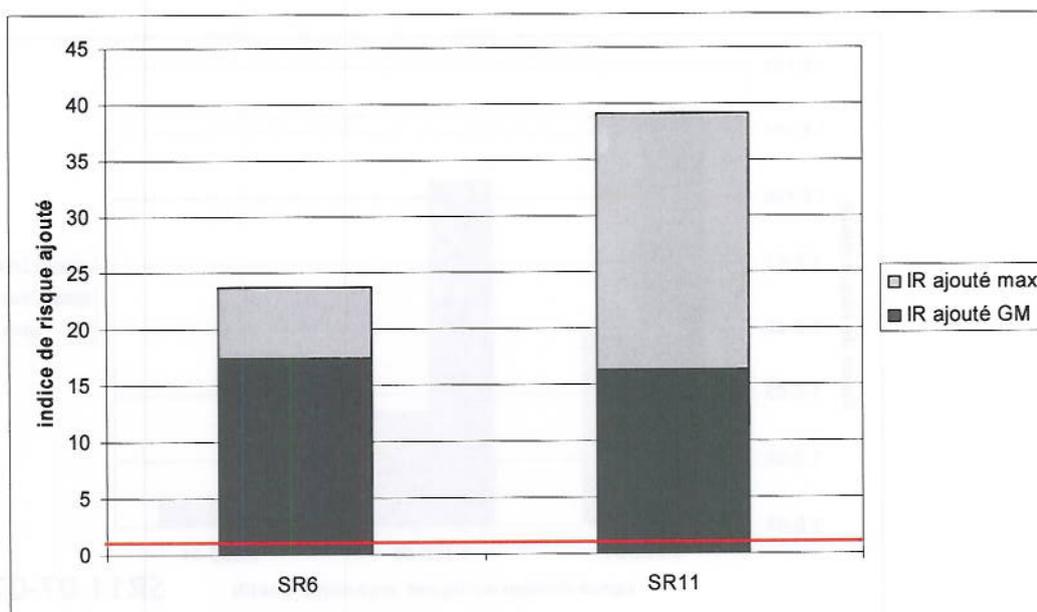


Figure 11 : indices de risque écotoxique déterministes déterminés aux stations SR6 et SR11 sur le Ritord pour la campagne 2007, en fonction de la concentration en U supposé biodisponible (hypothèse C4 :  $UO_2^{2+}$ ,  $UO_2(OH)^+$ ,  $UO_2(OH)_2$  et  $UO_2CO_3$  ; IRmax : indice de risque obtenu avec la concentration maximale sur la période, IR GM : indice de risque obtenue avec la moyenne géométrique des concentrations sur la période).

### 5.1.2.2 Sensibilité des indices de risque à la présence de matière organique : approche théorique

Au regard des résultats obtenus au paragraphe 4.2.2 concernant la réduction des concentrations en U supposé biodisponible du fait de l'ajout d'un équivalent à la MO, l'impact de cet effet sur la valeur des indices de risque a été testé sous l'hypothèse de la combinaison C3 (e.g.,  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2CO_3$ ). Le calcul a été réalisé à la station SR11 sur les mesures effectuées en juillet 2007. L'indice de risque ajouté a été calculé sur la base des concentrations ajoutées d'uranium supposé biodisponible (hypothèse C3), par différence entre les concentrations obtenues aux stations SR11 et SR4 (référence), en l'absence de MO et pour chacune des trois concentrations de ligands organiques définies précédemment (cf. §.4.2.2). La valeur de la PNEC est inchangée (cf. §.3.4), la prise en compte de la MO étant peu susceptible de la modifier, la plupart des expérimentations étant considérées sauf spécification contraire comme étant réalisées en l'absence de telles matières. La Figure 12 montre ainsi que l'ajout d'EDTA, sans effet sur les concentrations en U supposé biodisponible à la plus faible concentration de ligand testée, conduit à un indice de risque voisin de 1 pour une concentration d'EDTA équivalente à 10 mg DOC/l. Augmenter la concentration de ligand d'un ordre de grandeur réduit alors l'indice de risque de deux ordres de grandeur. L'effet qualité du ligand organique se répercute directement sur la valeur des indices de risque, l'ajout de citrates conduisant à une réduction systématique de l'indice de risque à des valeurs inférieures à 0,01, soit trois à quatre ordres de grandeur inférieures aux indices obtenus à concentration égale d'EDTA.

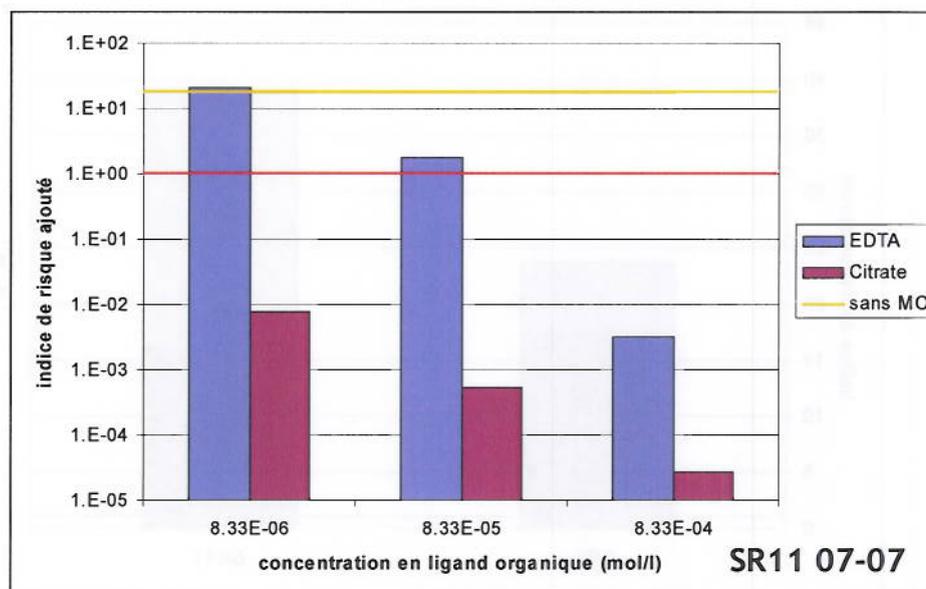


Figure 12 : indices de risque écotoxique déterministes déterminés à la station SR11 en fonction de la quantité et de la qualité du ligand organique pris comme équivalent de la MO (exemple de la combinaison C3 :  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2CO_3$ ) .

## 5.2 CARACTÉRISATION PROBABILISTE DU RISQUE ÉCOTOXIQUE

Les données disponibles sont trop peu nombreuses pour une analyse statistique pertinente, à moins de les considérer en un seul ensemble. Toutefois, dans cette optique, une simple comparaison de la PNEC et des concentrations d'uranium supposé biodisponible (hypothèse C3 :  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2CO_3$ ) ajouté au milieu (annexe C) montre que ces dernières lui sont systématiquement supérieures, quelles que soient la date et la station (Figure 13). L'incertitude sur les concentrations d'exposition n'est pas quantifiable, il n'y a pas lieu d'approfondir davantage cette approche.

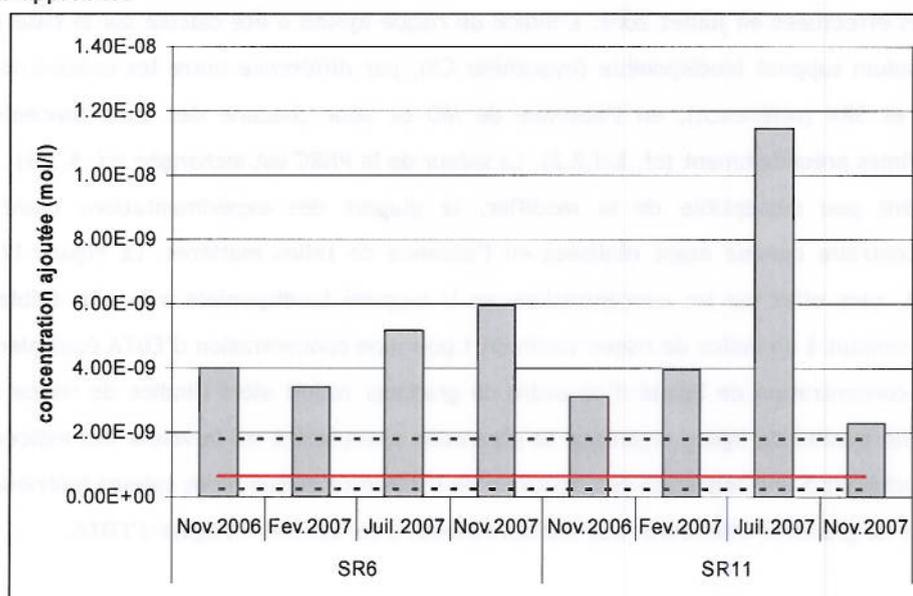


Figure 13 : concentrations en U supposé biodisponible (hypothèse C3 :  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2CO_3$ ) ajoutée aux stations SR6 et SR11 comparée à la PNEC supposée biodisponible (—), accompagnée de son intervalle de confiance (-----).

Cette simulation mathématique ne peut constituer qu'une première approche, dont les résultats doivent être validés par des mesures *in situ*. Le déploiement de dispositifs de type DGT (Diffusive Gradients in Thin films) permettrait par exemple d'accéder à la quantité d'uranium labile présent dans l'eau (Pelfrène *et al.*, 2009). Cette valeur pourrait alors être utilisée comme un indicateur de la quantité d'uranium biodisponible dans la colonne d'eau. Une évaluation des stocks d'uranium dans les sédiments, leur dynamique de remobilisation pour les organismes aquatiques, ainsi que leur biodisponibilité pour les organismes benthiques serait aussi nécessaire pour décrire de manière plus complète les différentes voies d'exposition des organismes.

Enfin, l'évaluation théorique basée sur l'approche calculatoire décrite dans ce document ne permet toujours pas d'écarter un risque chimique pour l'écosystème aquatique. Il est alors nécessaire d'apporter des preuves complémentaires, notamment basées sur l'évaluation de l'état écologique du milieu. Cet objectif intégrateur fait appel à différentes méthodes, dont l'utilisation de différents biomarqueurs d'exposition ou d'effet mesurables sur des espèces autochtones. Une autre approche possible est la bioindication. Cette dernière consiste à suivre *in situ* des populations naturelles dont la sensibilité aux toxiques d'intérêt est caractérisée par une évolution connue de certaines de leurs caractéristiques. Sachant que les producteurs primaires figurent parmi les organismes les plus sensibles à l'uranium, la mise en œuvre d'outils de bioindication basés par exemple sur la sensibilité ou la tolérance acquise de ces communautés (ex. méthode PICT 'Pollution-Induced Community Tolerance'), sur la modification de la diversité spécifique et du fonctionnement des communautés (ex. indice diatomée IBD) ou encore les niveaux de bioaccumulation dans le phytoplancton et le périphyton pourraient fournir les éléments de réponse attendus. Leur applicabilité au cas particulier de l'uranium reste à démontrer, dans un contexte où les rejets contiennent aussi d'autres éléments chimiques susceptibles d'influencer la biodisponibilité et la sensibilité des organismes exposés à l'uranium.

## **7 RÉFÉRENCES**

Agences de l'Eau (2000). Système d'évaluation de la qualité des cours d'eau - SEQ Eau (version 1), principes généraux. Les études des agences de l'eau n° 64, ISSN 1161-0425, 22 p.

AREVA NC (2004). Etablissement de Bessines : bilan décennal environnemental 1994-2003. COGEMA Bessines, CESAAM : 205 p.

Ahsanullah M et Williams AR (1991). Sublethal effects and bioaccumulation of cadmium, chromium, copper and zinc in the marine amphipod *Allorchestes compressa*. *Mar. Biol.* **108** :. 59-65.

Barata, C., Baird, D. J. and Markich, S. J. (1998). Influence of genetic and environmental factors on the tolerance of *Daphnia magna* Straus to essential and non-essential metals. *Aquat. Tox.* **42**: 115-137.

Beaugelin-Seiller K et Garnier-Laplace J (2007). Méthode d'évaluation du risque environnemental associé aux rejets de substances radioactives - Adaptation au cas des sites miniers de Haute Vienne. IRSN/DEI, rapport SECRE/07-35, 76 p.

Beaugelin-Seiller K, Garnier-Laplace J, Gilbin R, Della-Vedova C (2008). Contribution à l'évaluation du risque environnemental associé aux rejets d'uranium dans le bassin versant du Ritord. IRSN/DEI, rapport SECRE/08-040, 72 p.

Beaugelin-Seiller K, Garnier-Laplace J, Gilbin R (2009). Vers la proposition d'une norme de qualité environnementale pour l'uranium en eau douce. IRSN/DEI, rapport SECRE/09-015, 69 p.

Bruce RD et Versteeg DJ (1992). A statistical procedure for modelling continuous toxicity data. *Environ. Toxicol. Chem.* **11**:1485-1494.

Bulletin Officiel du MEDAD (2007). Circulaire du 7 mai 2007 définissant les « normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) » des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau. BO du MEDAD n° 2007-15 du 15 août 2007

## 6 CONCLUSIONS

La faisabilité théorique de la prise en compte de l'influence de la spéciation chimique de l'uranium dans l'analyse de ses effets écotoxiques en eau douce a été établie. Elle a montré son influence potentielle sur la valeur des indices de risques, sans toutefois diminuer les incertitudes sur le calcul. En effet, la mise en œuvre de l'approche proposée s'est heurtée à l'inadéquation des données généralement disponibles.

Concernant la phase d'analyse des effets, la caractérisation physico-chimique des milieux d'expérimentation est très généralement insuffisante pour être en mesure d'appliquer un modèle de spéciation. Des hypothèses fortes ont ainsi dû être formulées pour essayer de déterminer les espèces chimiques de l'uranium à l'origine des effets exposés dans la littérature. Ainsi, la matière organique, dont l'importance pour la spéciation de l'uranium est connue (Lenhart *et al.*, 2000), n'a pas été considérée faute d'information. D'autre part, l'effet compétiteur des cations (protons, calcium, magnésium), n'a pas été considéré.

Concernant la phase d'analyse des expositions, il s'est avéré que la caractérisation physico-chimique des eaux du Ritord n'était pas satisfaisante au regard des données requises pour mener à bien la spéciation de l'uranium dans ce cours d'eau. A nouveau, des hypothèses ont été faites pour essayer de déterminer les espèces chimiques de l'uranium auxquelles est exposé cet écosystème. Parallèlement, une première approche du rôle de la matière organique vis à vis des concentrations potentielles d'exposition a été esquissée, et a confirmé les résultats des études disponibles sur le sujet, toutes réalisées avec des MO modèles (Lenhart *et al.*, 2000 ; Saito *et al.*, 2004 ; Sachs *et al.*, 2007 ; Zhao *et al.*, 2009) : la prise en compte de ces matières est capitale pour une évaluation réaliste des concentrations d'uranium supposé biodisponible, à condition toutefois d'être en mesure d'en caractériser la nature et les propriétés complexantes. La recommandation logique qui s'ensuit est de compléter le panel de mesures actuellement effectuées *in situ* par celles des caractéristiques indispensables à la modélisation de la spéciation, à savoir *a minima* concentrations en  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , quantification et qualification de la matière organique (COD, COT)...

Cependant, même en disposant de toutes les informations requises, l'approche de la spéciation de l'uranium par modélisation reste entourée d'une forte incertitude. Ainsi, Denison (2004) a estimé les incertitudes relatives pour l'espèce uranyle en fonction du pH et de la concentration en uranium total (intervalle de confiance à 0,8 exprimé en % de la valeur moyenne, Figure 14). Ces incertitudes varient entre 30 et 140 % selon le domaine concerné.

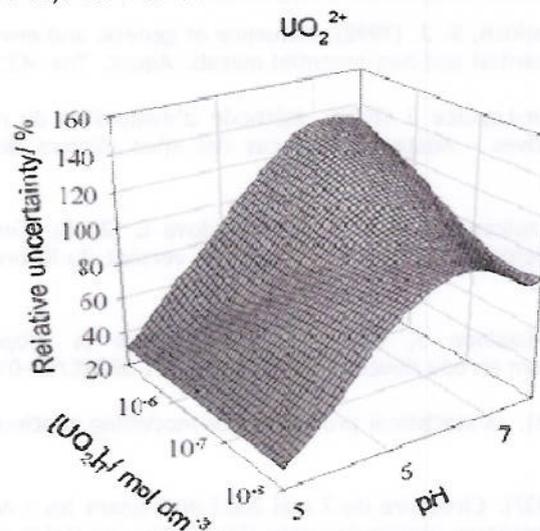


Figure 14 : incertitudes relatives pour l'espèce uranyle ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) en fonction du pH et de la concentration totale en uranium (d'après Denison et Garnier-Laplace, 2005).

CEMRAD/LSCE/CREGU (2002). Étude de la spéciation et des modes de transport de l'uranium en milieu naturel sur le secteur du Ritord. Rapport final, 108 p.+annexes.

CE (2003). *Technical guidance document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances, Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market*. Part II. Luxembourg, Office for Official Publication of the European Communities.

Crançon P, Van der Lee J (2003). Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils. *Radiochim. Acta* 91: 673-679.

Crane M et Newman MC (2000). What level effect is a no observed effect? *Environ. Toxicol. Chem.* 19 (2) 561-519.

Denison F (2004). *Uranium (VI) speciation: modelling, uncertainty and relevance to bioavailability models. Application to uranium uptake by the gills of a freshwater bivalve*. Thèse de doctorat de l'université d'Aix-Marseille I spécialité Biosciences de l'Environnement, Chimie et Santé, 347p.

Denison F et Garnier-Laplace J (2005). The effects of database parameter uncertainty on uranium(VI) equilibrium calculations. *Geochim Cosmochim Acta*, 69 (9) : 2183-2191

Environnement Canada (2009). Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - Uranium: Scientific Criteria Document (<http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/>).

ERICA (2007). *D-ERICA: An integrated approach to the assessment and management of environmental risk from ionising radiation*. Final Deliverable, European Commission, 6th Framework, Contract N°FI6R-CT-2003-508847. Beresford, N., Brown, J., Coplestone, D., Garnier-Laplace, J., Howard, B., Larsson, C.M., Oughton, D., Pröhl, G., Zinger, I. (Eds).

Forbes VE, Calow P (2002). Extrapolation in ecological risk assessment: Balancing pragmatism and precaution in chemical controls legislation. *BioScience*, 52(3):249-257.

Fortin C, Denison FH, Garnier-Laplace J (2007) Metal-phytoplankton interactions: modeling the effect of competing ions (H<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, and Mg<sup>2+</sup>) on uranium uptake. *Environ. Toxicol. Chem./ SETAC*, 26 (2):242-248.

Grenthe I, Fuger J, Konings RJM, Lemire RJ, Muller AB, Nguyen-Trung C et Wanner H (1992). *Chemical Thermodynamics of Uranium*. North-Holland, Amsterdam.

Hoekstra JA et van Ewijk PH (1993). The bounded effect concentration as an alternative to the NOEC. *Sci. Total Environ.*, 134 (1):705-711

Jackson BP, Ranville JF, Bertsch PM, Sowder AG (2005). Characterization of colloidal and humic-bound Ni and U in the "dissolved" fraction of contaminated sediment extracts. *Environ. Sci. Technol.* 39: 2478-2485.

Le Goff F et Bonnomet V (2004). Devenir et comportement des métaux dans l'eau : biodisponibilité et modèles BLM. INERIS, rapport technique, MEDD, convention DE n°CV03000081 - opération n°2, 85 p.

Lenhart JJ, Cabaniss SE, MacCarthy P, Honeyman BD (2000). Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochim. Acta* 88: 345-353.

Lepper P (2005). *Manual on the Methodological Framework to Derive Environmental Quality Standards for Priority Substances in accordance with Article 16 of the Water Framework Directive (2000/60/EC)*.

Markich SJ, Brown PL, Jeffree RA, Lim RP (2000). Valve movement responses of *Velesunio angasi* (Bivalvia: Hyriidae) to manganese and uranium: An exception to the free ion activity model. *Aquat. Toxicol.* 51(2) : 155-175.

Moore DR et Caux PY (1997). Estimating low toxic effects. *Environ. Toxicol. Chem.* 16:794-801.

Pelfrène A, Gilbin R, Coppin F, Février L (2009). Lability of mineral and organic complexes of uranium evaluated by DGT: consequences for the use of DGT as a predictor of their bioavailability. 19th SETAC Europe annual meeting, 31 May - 4 June 2009, Goteborg, Sweden.

Poston T M, Hanf R W, Simmons M A (1984). Toxicity of uranium to *Daphnia magna*. *Wat. Air. Soil. Pollu.* 22: 289-298.

R Development Core Team (2009) R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, <http://www.R-project.org>.

Ranville JF, Hendry MJ, Reszat TN, Xie Q, Honeyman BD (2007). Quantifying uranium complexation by groundwater dissolved organic carbon using asymmetrical flow field-flow fractionation. *J. Cont. Hydrol.* 91: 233-246.

Ritz C, Streibig JC (2005) Bioassay Analysis using R. *J. Statist. Software*, 12 (5).

Sachs S, Brendler V, Geipel G (2007). Uranium(VI) complexation by humic acid under neutral pH conditions studied by laser-induced fluorescence spectroscopy. *Radiochim. Acta* 95, 103-110.

Saito T, Nagasaki S, Tanaka S, Koopal LK (2004). Application of the NICA-Donnan model for proton, copper and uranyl binding to humic acid. *Radiochim. Acta* 92, 567-574.

Sholze M, Boedeker W, Faust M, Backhaus T, Altenburger R, Horst Grimme L (2001). A general best-fit method for concentration-response curves and the estimation of low-effect concentrations. *Environ. Toxicol. Chem* 20 (2) 448-457.

Van der Lee J, de Windt L (2002). CHESS Tutorial and Cookbook/Version 3.0, users manual LHM/RD/02/13, Ecole des mines de Paris, Fontainebleau.

Zeman F, Gilbin R, Alonzo F, Lecomte-Pradines C, Garnier-Laplace J, Aliaume C (2008). Effects of waterborne uranium on survival, growth, reproduction and physiological processes of the freshwater cladoceran *Daphnia magna*. *Aquat. Tox.* 86, 370-378.

Zhao J, Fafous II, Murimboh JD, Yapici T, Chakraborty P, Boca S, Chakrabarti CL (2009). Kinetic study of uranium speciation in model solutions and in natural waters using Competitive Ligand Exchange Method. *Talanta* 77:1015-1020

## **8 LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1 : bilan de l'information associée aux données d'écotoxicité recueillies.....	11
Tableau 2 : critères d'ajustement des SSD (loi log-normale) réalisées sur les données d'écotoxicité exprimées en formes chimiques biodisponibles. ....	15
Tableau 3 : bilan des données physico-chimiques disponibles sur le Ritord.....	19
Tableau 4 : classes de qualité pour la variable COD relatif à l'altération « matières organiques et oxydables » (Agences de l'Eau, 2000) .....	23
Tableau 5 : concentrations en DOC et équivalents EDTA et citrate correspondants définis pour les calculs de spéciation.....	24
Tableau 6 : concentrations en U supposé biodisponible (hypothèse C3 : $UO_2^{2+}$ et $UO_2CO_3$ ) en fonction des concentrations en ligands organiques.....	25
Tableau 7 : valeurs des PEC supposées biodisponibles pour la campagne 2007 sur le Ritord.....	26
Tableau 8 : valeurs des PEC en U total et U dissous pour la campagne 2007 sur le Ritord.....	27
Tableau 9 : données d'écotoxicité chronique de base issues d'une revue de littérature exhaustive relative à la chimiotoxicité de l'uranium.....	37
Tableau 10 : caractérisation physico-chimique des eaux du Ritord aux stations SR4, SR6 et SR7 durant la campagne 2007 d'AREVA .....	51
Tableau 11 : concentrations totale et ajoutée calculée pour chacune des formes chimiques de l'uranium considérées biodisponibles aux stations du Ritord suivies lors de la campagne 2007 d'AREVA .....	52

## **9 LISTE DES FIGURES**

Figure 1 : variation en fonction du pH de la $CL_{50}$ à 48h chez la daphnie, exprimée vis à vis de l'ion uranyle (données : ♦ Barata <i>et al.</i> (1998) et Poston <i>et al.</i> (1984), ■ Zeman <i>et al.</i> (2008)).....	14
---	----

Figure 2 : ajustements des lois testées sur les données d'écotoxicité exprimées vis à vis de la combinaison C4 ( $UO_2^{2+}$ , $UO_2(OH)^+$ , $UO_2(OH)_2$ et $UO_2CO_3$ ) .....	17
Figure 3 : variabilité de la $HC_5$ en fonction de l'ajustement considéré sur les données d'écotoxicité exprimées vis à vis de la combinaison C4 ( $UO_2^{2+}$ , $UO_2(OH)^+$ , $UO_2(OH)_2$ et $UO_2CO_3$ ). .....	17
Figure 4 : localisation des stations d'échantillonnage dans la zone d'étude (bassin versant du Ritord, d'après AREVA NC, 2004) .....	20
Figure 5 : contribution des formes supposées biodisponibles considérées (hypothèse C3 : $UO_2^{2+}$ , $UO_2CO_3$ ) de l'uranium à la concentration en U total dans le Ritord en 2007 .....	21
Figure 6 : évolution temporelle de la contribution des formes supposées biodisponibles considérées (hypothèse C3 : $UO_2^{2+}$ , $UO_2CO_3$ ) de l'uranium à la concentration en U total à la station SR11 (Ritord). .....	22
Figure 7 : spéciation théorique de l'uranium (% de l'uranium total) en présence d'acides humiques (HA) dans une eau de lac synthétique, en fonction du pH (calculée avec Visual MINTEQ version 2.51 et $[U \text{ total}] = 10 \mu\text{g.l}^{-1}$ ; repris de Zhao <i>et al.</i> , 2009).....	23
Figure 8 : évolution de la concentration en U supposé biodisponible (hypothèse C3 : $UO_2^{2+}$ et $UO_2CO_3$ ) en fonction de la concentration en ligand organique, pour deux ligands différents et deux conditions de pH (SR4 : 6,94 ; SR11 : 5,78).....	25
Figure 9 : indices de risque écotoxique déterministes déterminés aux stations SR6 et SR11 sur le Ritord pour la campagne 2007, en fonction de la concentration en U total et dissous. ....	27
Figure 10 : indices de risque écotoxique déterministes déterminés aux stations SR6 et SR11 sur le Ritord pour la campagne 2007, en fonction de la concentration en U supposé biodisponible (hypothèse C3 : $UO_2^{2+}$ et $UO_2CO_3$ ; IRmax : indice de risque obtenu avec la concentration maximale sur la période, IR GM : indice de risque obtenue avec la moyenne géométrique des concentrations sur la période) .....	28
Figure 11 : indices de risque écotoxique déterministes déterminés aux stations SR6 et SR11 sur le Ritord pour la campagne 2007, en fonction de la concentration en U supposé biodisponible (hypothèse C4 : $UO_2^{2+}$ , $UO_2(OH)^+$ , $UO_2(OH)_2$ et $UO_2CO_3$ ; IRmax : indice de risque obtenu avec la concentration maximale sur la période, IR GM : indice de risque obtenue avec la moyenne géométrique des concentrations sur la période). ....	29
Figure 12 : indices de risque écotoxique déterministes déterminés à la station SR11 en fonction de la quantité et de la qualité du ligand organique pris comme équivalent de la MO (exemple de la combinaison C3 : $UO_2^{2+}$ et $UO_2CO_3$ ) . ....	30
Figure 13 : concentrations en U supposé biodisponible (hypothèse C3 : $UO_2^{2+}$ et $UO_2CO_3$ ) ajoutée aux stations SR6 et SR11 comparée à la PNEC supposée biodisponible (————), accompagnée de son intervalle de confiance (-----) . ....	30
Figure 14 : incertitudes relatives pour l'espèce uranyle ( $UO_2^{2+}$ ) en fonction du pH et de la concentration totale en uranium (d'après Denison et Garnier-Laplace, 2005).....	31
Figure 15 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre (C1 : $UO_2^{2+}$ ), sans pondération .....	44
Figure 16 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre (C1 : $UO_2^{2+}$ ), avec pondération par les espèces.....	44
Figure 17 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes hydroxylés (C2 : $UO_2^{2+}$ , $UO_2(OH)^+$ et $UO_2(OH)_2$ ), sans pondération.....	45
Figure 18 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes hydroxylés (C2 : $UO_2^{2+}$ , $UO_2(OH)^+$ et $UO_2(OH)_2$ ), avec pondération par les espèces .....	45

Figure 19 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes carbonatés (C3 : $UO_2^{2+}$ et $UO_2CO_3$ ), sans pondération .....	46
Figure 20 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes carbonatés (C3 : $UO_2^{2+}$ et $UO_2CO_3$ ), avec pondération par les espèces .....	46
Figure 21 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes carbonatés (C3 : $UO_2^{2+}$ et $UO_2CO_3$ ), avec pondération par les taxons (vertébrés : 10, invertébrés :1, algues : 1) .....	47
Figure 22 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes carbonatés (C3 : $UO_2^{2+}$ et $UO_2CO_3$ ), avec pondération par les taxons (vertébrés : 1, invertébrés : 10, algues : 1).....	47
Figure 23 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes carbonatés (C3 : $UO_2^{2+}$ et $UO_2CO_3$ ), avec pondération par les taxons (vertébrés : 1, invertébrés : 1, algues : 10).....	48
Figure 24 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes hydroxylés et carbonatés (C4 : $UO_2^{2+}$ , $UO_2(OH)^+$ , $UO_2(OH)_2$ et $UO_2CO_3$ ), sans pondération .....	49
Figure 25 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes hydroxylés et carbonatés (C4 : $UO_2^{2+}$ , $UO_2(OH)^+$ , $UO_2(OH)_2$ et $UO_2CO_3$ ), avec pondération par les espèces.....	49
Figure 26 : SSS établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes hydroxylés, carbonatés et phosphorés (C5 : $UO_2^{2+}$ , $UO_2(OH)^+$ , $UO_2(OH)_2$ , $UO_2CO_3$ , $UO_2H_3PO_4^{2+}$ et $UO_2HPO_4$ ), sans pondération .....	50
Figure 27 : SSS établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes hydroxylés, carbonatés et phosphatés (C5 : $UO_2^{2+}$ , $UO_2(OH)^+$ , $UO_2(OH)_2$ , $UO_2CO_3$ , $UO_2H_3PO_4^{2+}$ et $UO_2HPO_4$ ), avec pondération par les espèces	50

# 10 ANNEXE A: DONNÉES D'ÉCOTOXICITÉ DE BASE

Tableau 9 : données d'écotoxicité chronique de base issues d'une revue de littérature exhaustive relative à la chimiotoxicité de l'uranium

Groupe et classe taxonomiques	Espèce	Effet	Forme initiale de U	Température (°C)	pH	Dureté (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	Alcalinité (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	DOC (mg C/l)	Critère d'effet	Concentration (mg U/L)	Réf.
PRODUCTEURS PRIMAIRES											
Algues	<i>Chlorella sp.</i>	Reproduction	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	27	5.7				BEC <sub>10</sub> (72h)	0.021	0.027 [7]
									MDEC (72h)	0.034	[7]
	<i>Chlorella sp.</i>	Reproduction	U(VI)	29	6.5	11	2.63	0 <sup>a</sup>	BEC <sub>10</sub> (72h)	0.011	0.012 [7]
									MDEC (72h)	0.013	[7]
	<i>Chlorella sp.</i>	Reproduction	U(VI)	29	6.5			0 <sup>a</sup>	NOEC (72h)	0.038	0.052 [9]
									LOEC (72h)	0.070	[9]
	<i>Chlorella sp.</i>	Reproduction	U(VI)	29	6.6			4.1	NOEC (72h)	0.150	0.164 [9]
									LOEC (72h)	0.179	[9]
	<i>Chlorella sp.</i>	Reproduction	U(VI)	29	6.3			3.4	NOEC (72h)	0.109	0.122 [9]
									LOEC (72h)	0.136	[9]
	<i>Chlorella sp.</i>	Reproduction	U(VI)	29	6.5	7		8.1	NOEC (72h)	0.157	0.171 [9]
									LOEC (72h)	0.187	[9]
	<i>Chlorella sp.</i>	Reproduction	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	27	6.4	<5		2.6	NOEC (72h)	0.072	0.093 [9]
									LOEC (72h)	0.120	[9]
	<i>Chlorella sp.</i>	Reproduction	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	27	7			0 <sup>a</sup>	BEC <sub>10</sub> (72h)	0.0007	0.001 [3]
									MDEC (72h)	0.0016	[3]
	<i>Chlorella sp.</i>	Reproduction	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	27	7			0 <sup>a</sup>	BEC <sub>10</sub> (72h)	0.0007	0.001 [3]
									MDEC (72h)	0.0017	[3]
	<i>Chlorella sp.</i>	Reproduction	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	27	100			0 <sup>a</sup>	BEC <sub>10</sub> (72h)	0.0023	0.003 [3]
									MDEC (72h)	0.0044	[3]
	<i>Chlorella sp.</i>	Reproduction	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	27	400			0 <sup>a</sup>	BEC <sub>10</sub> (72h)	0.0045	0.007 [3]
									MDEC (72h)	0.0120	[3]

Groupe et classe taxonomiques	Espèce	Effet	Forme initiale de U	Température (°C)	pH	Dureté (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	Alcalinité (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	DOC (mg C/l)	Critère d'effet	Concentration (mg U/L)	Réf.		
												Valeur brute	
											GM <sup>d</sup>		
Algues	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	Reproduction	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6(H <sub>2</sub> O)	24	5			0 <sup>a</sup>	EC <sub>10</sub> (72h)	0.028	[19]		
	<i>Selenastrum capricornutum</i>	Reproduction	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6(H <sub>2</sub> O)	24	7.3	5	7	0 <sup>a</sup>	NOEC (72h)	0.014	0.020	[22]	
									LOEC (72h)	0.029		[22]	
					8	8	15	7	0 <sup>a</sup>	NOEC (72h)	0.057	0.079	[22]
									LOEC (72h)	0.110		[22]	
					7.3	64	7	0 <sup>a</sup>	NOEC (72h)	0.056	0.078	[22]	
									LOEC (72h)	0.110		[22]	
					7.3	122	8	0 <sup>a</sup>	NOEC (72h)	0.220	0.308	[22]	
									LOEC (72h)	0.430		[22]	
	Plantes supérieures	<i>Lemna aequinoctialis</i>	Reproduction	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	27	6.5	38.26	31.18	0 <sup>a</sup>	MDEC (96h)	0.112	0.112	[4]
INVERTEBRES AQUATIQUES													
Cnidaires	<i>Hydra viridissima</i>	Reproduction	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	27	6	4			BEC10 (96h)	0.056	0.058	[15]	
									MDEC (96h)	0.0610		[15]	
		Reproduction	U(VI)	27	6	6.6	4		MDEC (96h)	0.0320		[20]	
									MDEC (96h)	0.0900		[20]	
									MDEC (96h)	0.0420		[20]	
									MDEC (96h)	0.0620		[20]	
Crustacés	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Reproduction		n. d.	n. d.				NOEC (96h)	0.0183		[10]	
		Reproduction	DU	25	8.49	190	148		NOEC (7j)	1.97	2.775	[12]	
									LOEC (7j)	3.91		[12]	
		Reproduction	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25					NOEC (7j)	0.0032	0.004	[18]	
								LOEC (7j)	0.0047		[18]		
			UO <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	25				NOEC (7j)	0.0020	0.003	[18]		
								LOEC (7j)	0.0060		[18]		
			UO <sub>2</sub>	25				NOEC (7j)	0.0026	0.004	[18]		

Groupe et classe taxonomiques	Espèce	Effet	Forme initiale de U	Température (°C)	pH	Dureté (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	Alcalinité (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	DOC (mg C/l)	Critère d'effet	Concentration (mg U/L)	Réf.	
												Valeur brute GM <sup>d</sup>
Crustacés	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Reproduction	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6(H <sub>2</sub> O)	25	6.7	5	5	0 <sup>a</sup>	LOEC (7j)	0.0050	[18]	
				25	6.8	17	5	0 <sup>a</sup>	NOEC (7j)	0.031	0.046	[22]
				24	7	124	8	0 <sup>a</sup>	LOEC (7j)	0.067		[22]
				24.5	6.9	252	8	0 <sup>a</sup>	NOEC (7j)	0.058	0.096	[22]
				24.5	6.9	252	8	0 <sup>a</sup>	LOEC (7j)	0.160		[22]
				25	6.7	5	5	0 <sup>a</sup>	NOEC (7j)	0.023	0.037	[22]
				25	6.8	17	5	0 <sup>a</sup>	LOEC (7j)	0.059		[22]
				25	6.8	17	5	0 <sup>a</sup>	NOEC (7j)	0.061	0.105	[22]
				24	7	124	8	0 <sup>a</sup>	LOEC (7j)	0.180		[22]
				24.5	6.9	252	8	0 <sup>a</sup>	NOEC (7j)	0.180	0.110	[22]
<i>Daphnia magna</i>	Reproduction	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6(H <sub>2</sub> O)	25	6.8	17	5	0 <sup>a</sup>	NOEC (7j)	0.058	0.096	[22]	
			24	7	124	8	0 <sup>a</sup>	LOEC (7j)	0.160		[22]	
			24.5	6.9	252	8	0 <sup>a</sup>	NOEC (7j)	0.170	0.273	[22]	
			24.5	6.9	252	8	0 <sup>a</sup>	LOEC (7j)	0.440		[22]	
			20	7	250	2.7	0 <sup>a</sup>	NOEC (7j)	0.061	0.105	[22]	
			20	7	250	2.7	0 <sup>a</sup>	LOEC (7j)	0.180		[22]	
			20	7	250	2.7	0 <sup>a</sup>	EC <sub>10</sub> (7j)	0.014	0.014	[23]	
			20	7	250	2.7	0 <sup>a</sup>	EC <sub>10</sub> (21j)	0.014	0.014	[23]	
			25	8.2				NOEC	0.0180		[6]	
			27	7.14				NOEC (5j)	0.022	0.026	[21]	
<i>Moinodaphnia macleayi</i>	Reproduction	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	27	7.14				LOEC (5j)	0.031		[21]	
			27	7.14				LOEC (5j)	0.02	0.013	[21]	
			27	7.14				NOEC (5j)	0.008		[21]	
			27	7.14				LOEC (5j)	0.036	0.030	[21]	
			27	7.14				NOEC (5j)	0.025		[21]	
			27	~6				NOEC (5-6j)	0.01		[11]	
			27	7.14				LOEC (5-6j)	0.036	0.030	[21]	
			27	7.14								
			27	7.14								
			27	7.14								

Groupe et classe taxonomiques	Espèce	Effet	Forme initiale de U	Température (°C)	pH	Dureté (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	Alcalinité (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	DOC (mg C/l)	Critère d'effet	Concentration (mg U/L)	Réf.		
												Valeur brute GM <sup>d</sup>	
Crustacés	<i>Moinodaphnia macleayi</i>	Mortalité	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 3 H <sub>2</sub> O	27	7.14				NOEC (5-6j)	0.025	[21]		
									LOEC (5-6j)	0.007	0.005	[21]	
									NOEC (5-6j)	0.004		[21]	
									LOEC (5-6j)	0.041	0.030	[21]	
									NOEC (5-6j)	0.022		[21]	
	<i>Hyaella azteca</i>	Mortalité	DU							EC <sub>10</sub> (14j) <sup>b</sup>	0.29	0.29	[12]
										Croissance	0.005	0.005	[1]
											0.009	0.009	[1]
											0.013	0.013	[1]
											0.027	0.027	[1]
Insectes	<i>Chironomus tentans</i>	Mortalité	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6(H <sub>2</sub> O)	22.3	6.7	17	8	0 <sup>a</sup>	NOEC (14j)	0.006	0.008	[22]	
									LOEC (14j)	0.011		[22]	
									NOEC (14j)	0.070	0.109	[22]	
									LOEC (14j)	0.170		[22]	
									NOEC (14j)	0.063	0.090	[22]	
	<i>Chironomus tentans</i>	Mortalité	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6(H <sub>2</sub> O)	22.3	6.8	123	9	0 <sup>a</sup>	NOEC (14j)	0.130		[22]	
									LOEC (14j)	0.190		[22]	
									NOEC (14j)	0.094	0.134	[22]	
									LOEC (14j)	0.190		[22]	
									NOEC (14j)	0.420	0.799	[2]	
Amphibiens	<i>Xenopus laevis</i>	Mortalité	DU	25	8.2	177	138		LOEC (10j)	1.519		[2]	
									Morbidité	13	13	[16]	
									Reproduction	> 9.08	9.08	[17]	
										> 9.08		[17]	
												[17]	
	<i>Melanotaenia splendida inornata</i>	Mortalité	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	30	6.3		1.8	1.5		NOEC (7j)	0.81	1.1	[8]
										LOEC (7j)	1.56		[8]

Groupe et classe taxonomiques	Espèce	Effet	Forme initiale de U	Température (°C)	pH	Dureté (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	Alcalinité (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	DOC (mg C/l)	Critère d'effet	Concentration (mg U/L)	Réf.	
												Valeur brute GM <sup>d</sup>
Poissons	<i>Mogurnda mogurnda</i>	Mortalité	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	27.1	6.43		2.99	5.07	NOEC (14j)	0.88	[8]	
										LOEC (14j)	1.79	[8]
				27.1	6.43		2.99	5.07	NOEC (14j+15j) <sup>c</sup>	0.44	0.62	[8]
									LOEC (14j+15j) <sup>c</sup>	0.88		[8]
				30	6.3	1.5	1.8		NOEC (7j)	2.26	3.1	[8]
									LOEC (7j)	4.32		[8]
									NOEC (7j+7j) <sup>c</sup>	1.09	1.6	[8]
									LOEC (7j+7j) <sup>c</sup>	2.26		[8]
									NOEC (7j+7j) <sup>c</sup>	0.4	0.4	[8]
									LOEC (7j+7j) <sup>c</sup>	<0.4		[8]
									NOEC (7j)	2.26	3.1	[8]
									LOEC (7j)	4.32		[8]
	<i>Catostomus commersoni</i>	Reproduction	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; 6(H <sub>2</sub> O)	14.3	7.9	72	68		NOEC (30j)	2.330	8.057	[13]
									LOEC (30j)	27.860		[13]
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalité	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; 6(H <sub>2</sub> O)	14	6.8	6	7	0 <sup>a</sup>	NOEC (30j)	<0.28	0.280	[22]
									LOEC (30j)	0.280		[22]
	<i>Pimephales promelas</i>	Mortalité	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; 6(H <sub>2</sub> O)	14	6.8	61	6	0 <sup>a</sup>	NOEC (30j)	0.310	0.435	[22]
									LOEC (30j)	0.610		[22]
				25	6.7	23	12	0 <sup>a</sup>	NOEC (7j)	0.840	1.045	[22]
									LOEC (7j)	1.300		[22]
				25	6.7	72	14	0 <sup>a</sup>	NOEC (7j)	1.200	1.510	[22]
									LOEC (7j)	1.900		[22]
				25	6.6	131	10	0 <sup>a</sup>	NOEC (7j)	0.810	0.986	[22]
									LOEC (7j)	1.200		[22]
				25	6.6	244	10	0 <sup>a</sup>	NOEC (7j)	1.200	1.549	[22]
									LOEC (7j)	2.000		[22]

Groupe et classe taxonomiques	Espèce	Effet	Forme initiale de U	Température (°C)	pH	Dureté (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	Alcalinité (mg CaCO <sub>3</sub> /l)	DOC (mg C/l)	Critère d'effet	Concentration (mg U/L)	Réf.
Poissons	<i>Salvelinus namaycush</i>	Mortalité	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6(H <sub>2</sub> O)	8.1	8	77	73		NOEC (141j) LOEC (141j)	6.050 29.800	[14] [14]

a : eau douce « synthétique » sans ajout de DOC spécifié dans la publication / b : valeur recalculée / c : la seconde durée est post exposition / d : moyenne géométrique (Geometric Mean) / caractères italiques : données écartées au profit d'une EC<sub>10</sub> ou MATC pour l'analyse par SSD (cf. sélection des données §.3.1)

### Références

- [1] Alves, L.C.; Borgmann, U.; Dixon, D.G. Water-sediment interactions for *Hyalella azteca* exposed to uranium-spiked sediment. *Aquat. Tox.* 2008, **87**, 187-199.
- [2] Burnett, C.; Liber, K. Can Chironomus tentans develop tolerance to uranium exposures over several generations? Montreal QC, Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) North America 27th annual meeting, cité dans Environment Canada (2008)
- [3] Charles, A.L.; Markich, S.J.; Stauber, J.L.; De Filippis, L.F. The effect of water hardness on the toxicity of uranium to a tropical freshwater alga (*Chlorella sp.*). *Aquat. Toxicol.*, 2002, **60**, 61-73.
- [4] Charles, A.L.; Markich, S.J.; Ralph, P. Toxicity of uranium and copper individually, and in combination, to a tropical freshwater macrophyte (*Lemna aequinoctialis*). *Chemosphere*, 2006, **62**, 1224-1233.
- [5] Environnement Canada. Canadian Water Quality Guidelines for Uranium: Scientific Supporting Document (draft). Original draft: march 10th, 2004. Updated November 17, 2008.
- [6] Environmental Research Institute of the Supervising Scientist (ERISS), unpublished data. Cited in Hogan et al., 2005.
- [7] Franklin, N.M.; Stauber, J.L.; Markich, S.J.; Lim, R.P. pH-dependent toxicity of copper and uranium to a tropical freshwater alga (*Chlorella sp.*). *Aquat. Toxicol.*, 2000, **48**, 275-289.
- [8] Holdway, D.A. Uranium toxicity to two species of Australian fish. *Sci. Total Environ.*, 1992, **125**, 137-158.
- [9] Hogan, A.C.; Van Dam, R.A.; Markich, S.J.; Camilleri, C. Chronic toxicity of uranium to a tropical green alga (*Chlorella sp.*) in natural waters and the influence of dissolved organic carbon. *Aquat. Toxicol.* 2005, **75**, 343-353
- [10] Hyne, R.V.; Rippon, G.D.; Ellender, G. pH-dependent uranium toxicity to freshwater hydra. *Sci. Total Environ.* 1992, **125**, 159-173. Cité in Hogan et al. 2005.
- [11] Hyne, R.V.; Padovan, A.; Parry, D.L.; Renaud, S.M. Increased fecundity of the cladoceran *Moinodaphnia macleayi* on a diet supplemented with a green alga, and its use in uranium toxicity tests. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.*, 1993, **44**, 389-399.

- [12] Kuhne, W.W.; Caldwell, C.A.; Gould, W.R.; Fresquez, P.R.; Finger, S. Effects of depleted uranium on the health and survival of *Ceriodaphnia dubia* and *Hyalella azteca*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2002, 21, 2198-2203
- [13] Liber, K.; Stoughton, A.; Rosaasen, A. Chronic Uranium Toxicity to White Sucker Fry (*Catostomus commersoni*) *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2004, 73, 1065-1071.
- [14] Liber, K.; Stoughton, S.; Janz, D. Uranium Toxicity Testing using Early Life Stage Lake Trout (*Salvelinus namaycush*). Cité dans Environment Canada, 2008.
- [15] Markich, S.J.; Camilleri, C. Investigation of metal toxicity to tropical biota: Recommendations for revision of the Australian water quality guidelines, Supervising Scientist Report 127, Supervising Scientist: Canberra, 1997
- [16] Mitchell, S.E.; Caldwell, C.A.; Gonzales, G.; Gould, W.R.; Arimoto, R. Effects of Depleted Uranium on Survival, Growth, and Metamorphosis in the African Clawed Frog (*Xenopus laevis*). *J. Toxicol. Environ. Health part A*, 2005, 68, 951-965
- [17] Parkhurst, B.R. An environmental hazard evaluation of uranium in a rocky mountain stream. *Environ. Toxicol. Chem.* 1984, 3, 113-124
- [18] Pickett, J.B.; Specht, W.L.; Keyes, J.L.. Acute and chronic toxicity of uranium compounds to *Ceriodaphnia dubia*. 1993, Westinghouse Savannah River Co, rapport WSRC-RP-92-995, préparé pour le Département de l'Énergie américain (US-DoE), contrat DE-AC09-89SR 18035.
- [19] Pradines, C.; Wiktor, V.; Camilleri, V.; Gilbin, R. Development of biochemical methods to estimate the subcellular impact of uranium exposure on *Chlamydomonas reinhardtii* *Radioprotection*, 2005, 40 (1), S163-S168
- [20] Riethmuller, N.; Markich, S.J.; Van Dam, R.A.; Parry, D. Effects of water hardness and alkalinity on the toxicity of uranium to a tropical freshwater hydra (*Hydra viridissima*). *Biomarkers*, 2001, 6, 45-51.
- [21] Semaan, M.; Holdway, D.A.; Van Dam, R.A. Comparative sensitivity of three populations of the Cladoceran *Moinodaphnia macleayi* to acute and chronic uranium exposure. *Environ. Toxicol.* 2001, 16, 365-376.
- [22] Vizon Sci Tec Inc. Final Report on the toxicity investigation of uranium to aquatic organisms. Projet n°2-11-0903 pour le compte de Canadian Nuclear Safety Commission, Environmental Protection and Audit Division, Ottawa, Canada.
- [23] Zeman, F.; Gilbin, R.; Alonzo, F.; Lecomte-Pradines, C.; Garnier-Laplace, J., Aliaume, C. Effects of waterborne uranium on survival, growth, reproduction and physiological processes of the freshwater cladoceran *Daphnia magna*. *Aquat. Tox.* 2008 86, 370-378.

# 11 ANNEXE B: SSD SUR FORMES CHIMIQUES BIODISPONIBLES

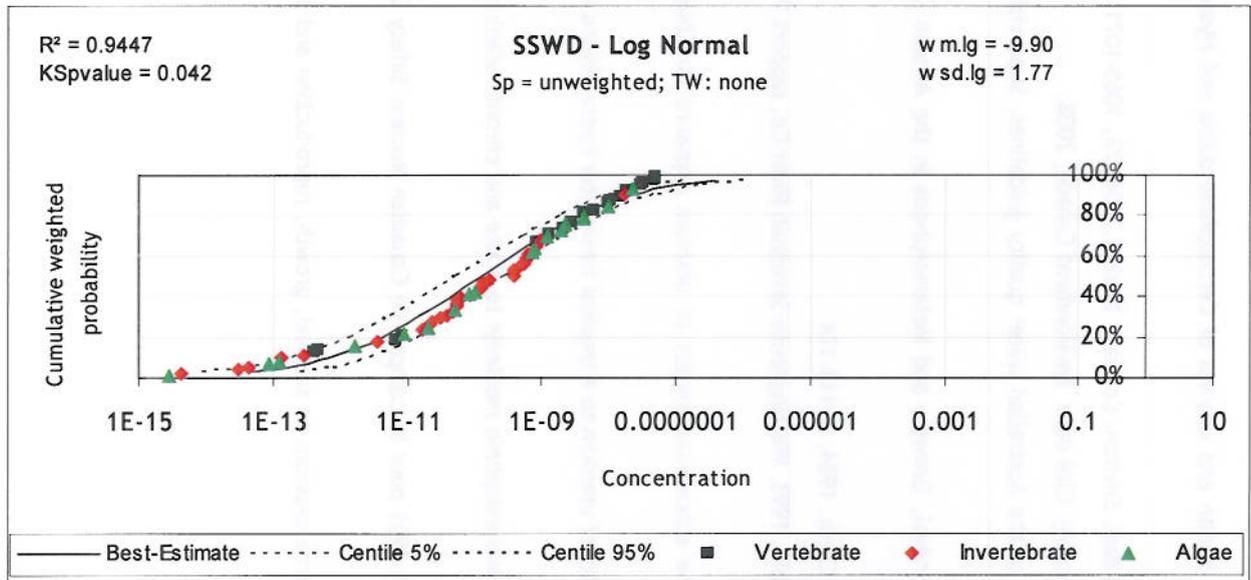


Figure 15 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre (C1 :  $UO_2^{2+}$ ), sans pondération

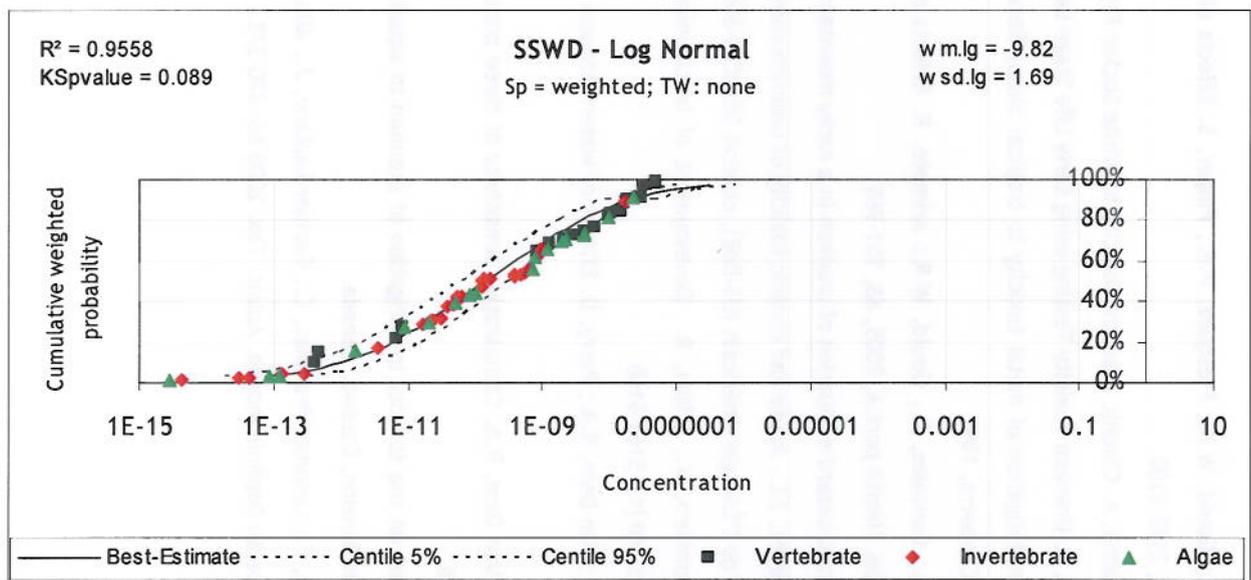


Figure 16 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre (C1 :  $UO_2^{2+}$ ), avec pondération par les espèces

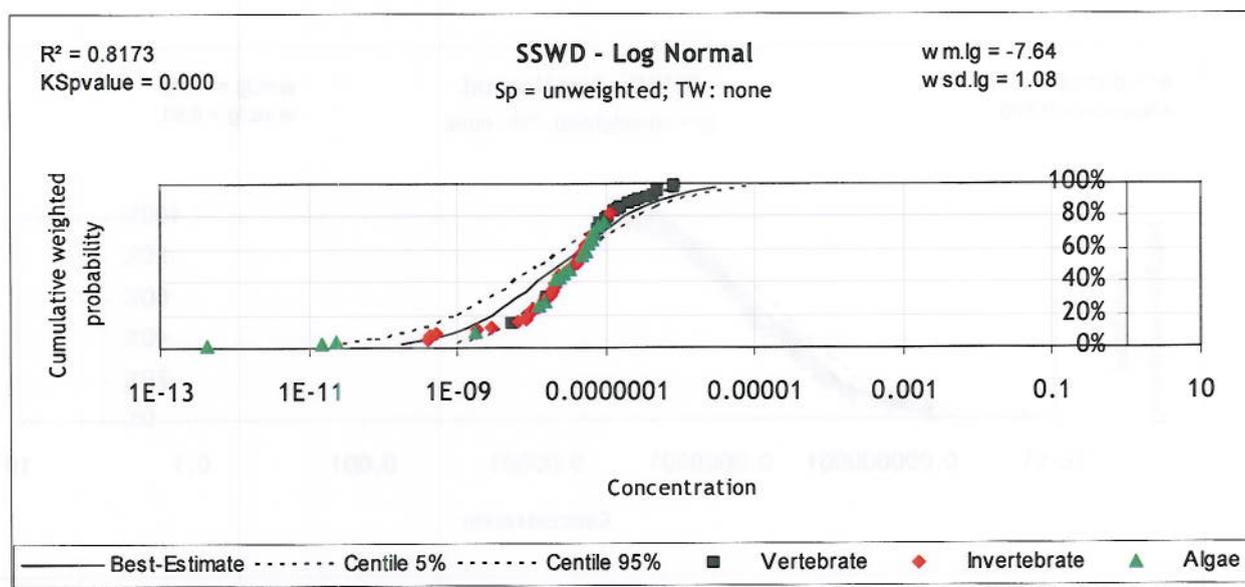


Figure 17 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes hydroxylés (C2 :  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  et  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ), sans pondération

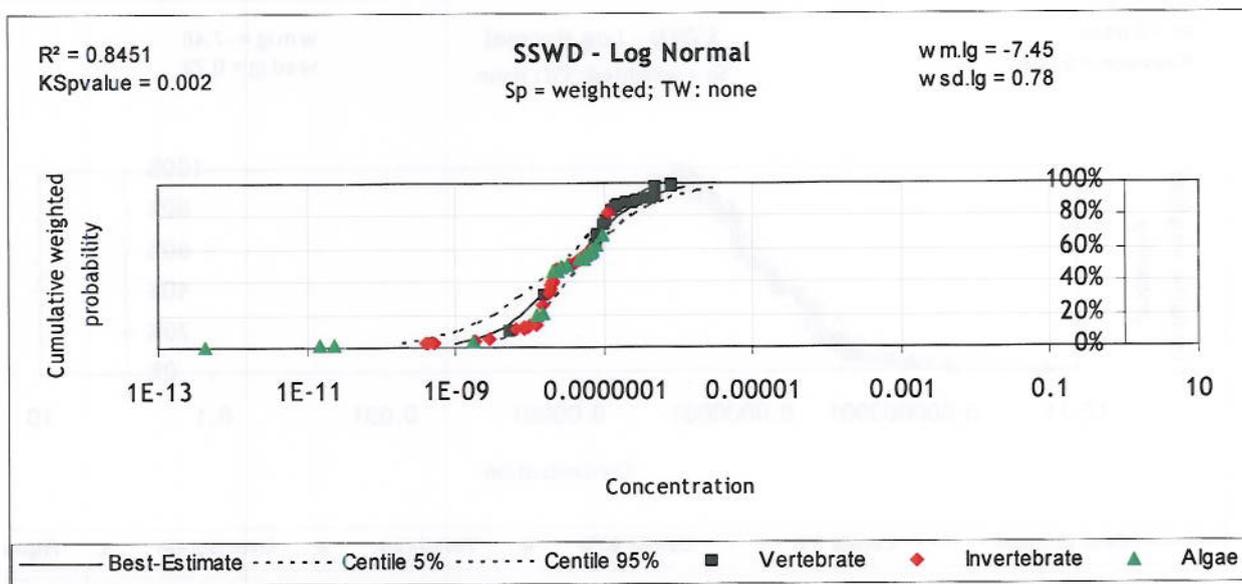


Figure 18 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes hydroxylés (C2 :  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$  et  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ), avec pondération par les espèces

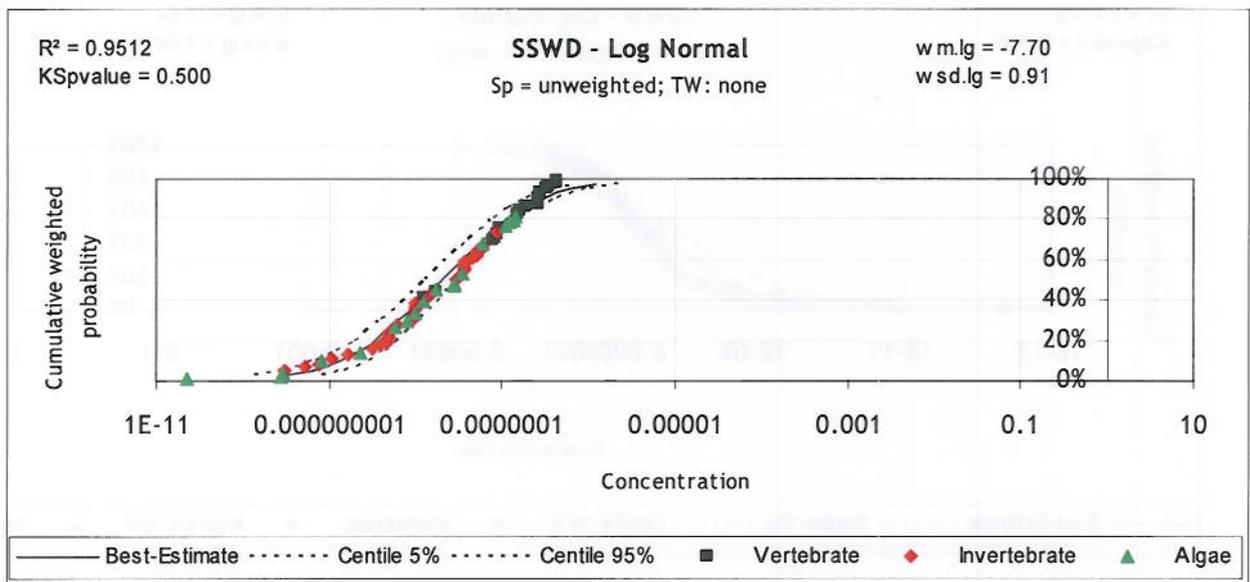


Figure 19 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes carbonatés (C3 :  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2CO_3$ ), sans pondération

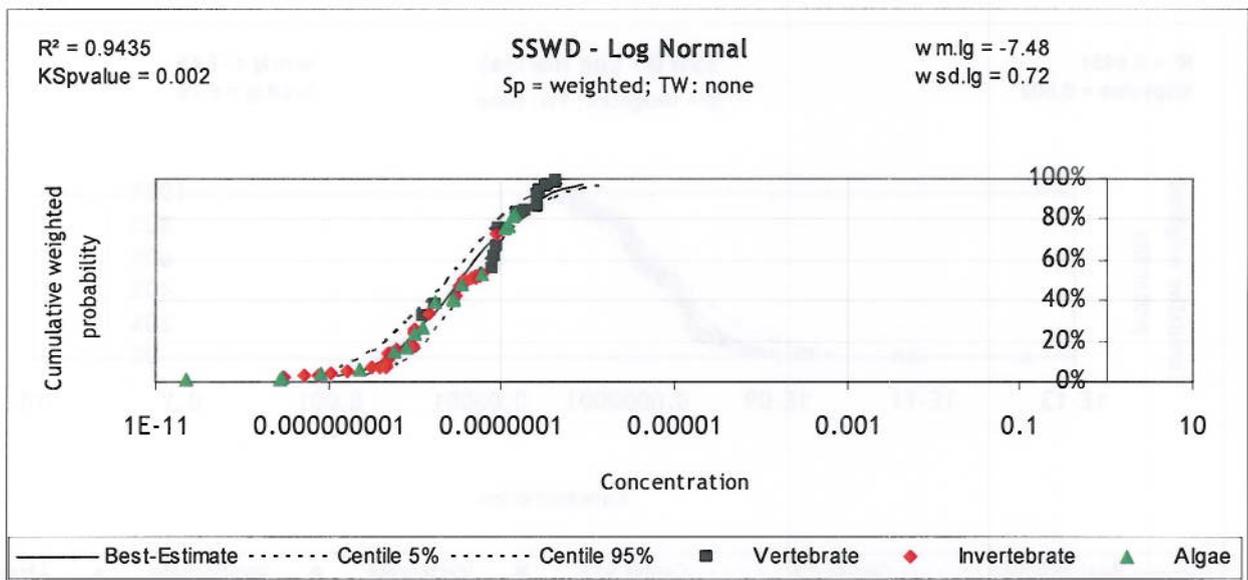


Figure 20 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes carbonatés (C3 :  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2CO_3$ ), avec pondération par les espèces

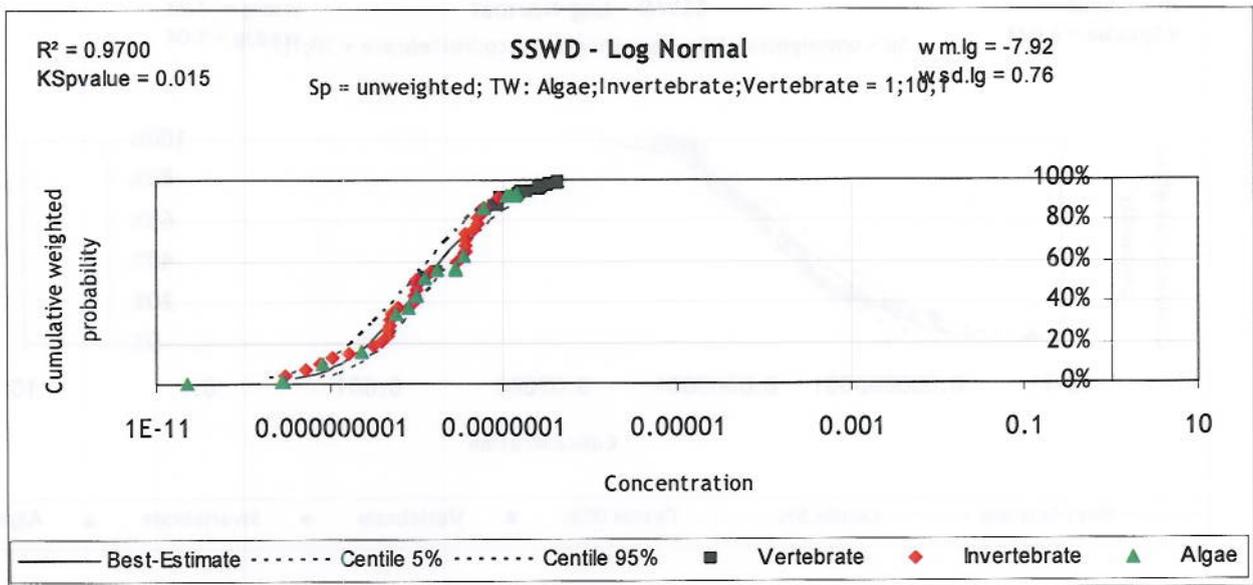


Figure 21 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes carbonatés (C3 :  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2CO_3$ ), avec pondération par les taxons (vertébrés : 10, invertébrés : 1, algues : 1)

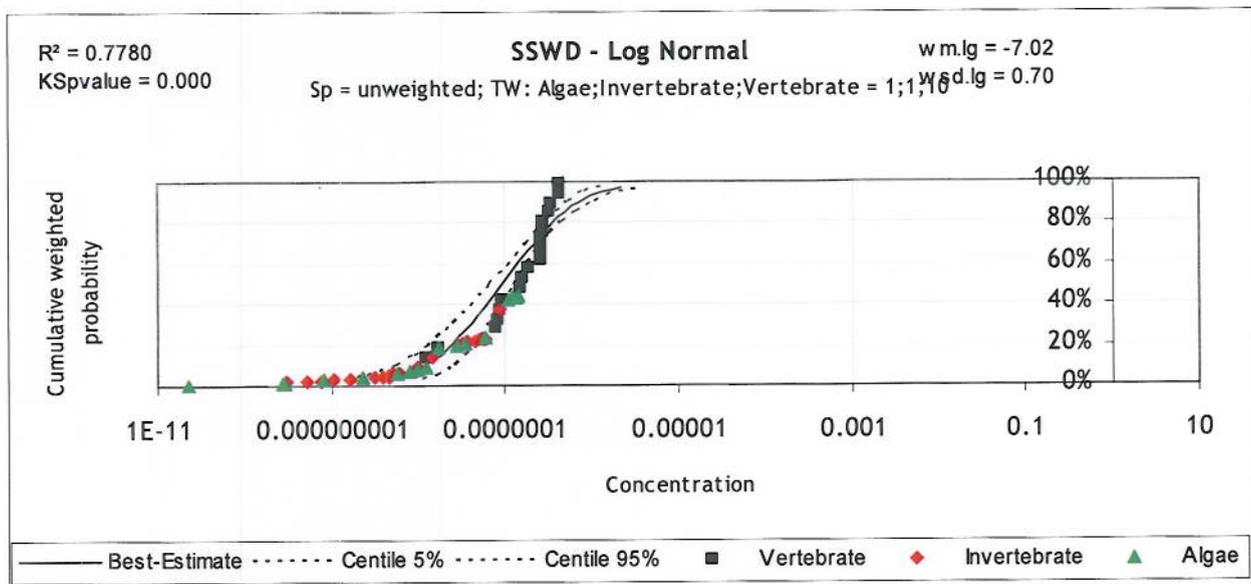


Figure 22 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes carbonatés (C3 :  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2CO_3$ ), avec pondération par les taxons (vertébrés : 1, invertébrés : 10, algues : 1)

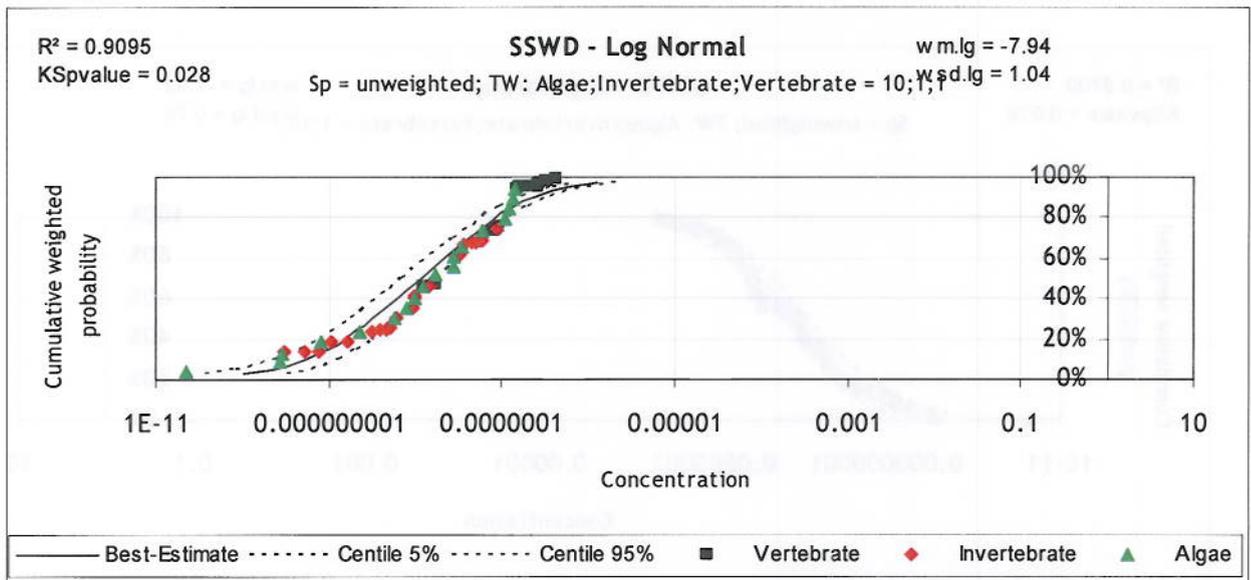


Figure 23 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes carbonatés (C3 :  $UO_2^{2+}$  et  $UO_2CO_3$ ), avec pondération par les taxons (vertébrés : 1, invertébrés : 1, algues : 10)

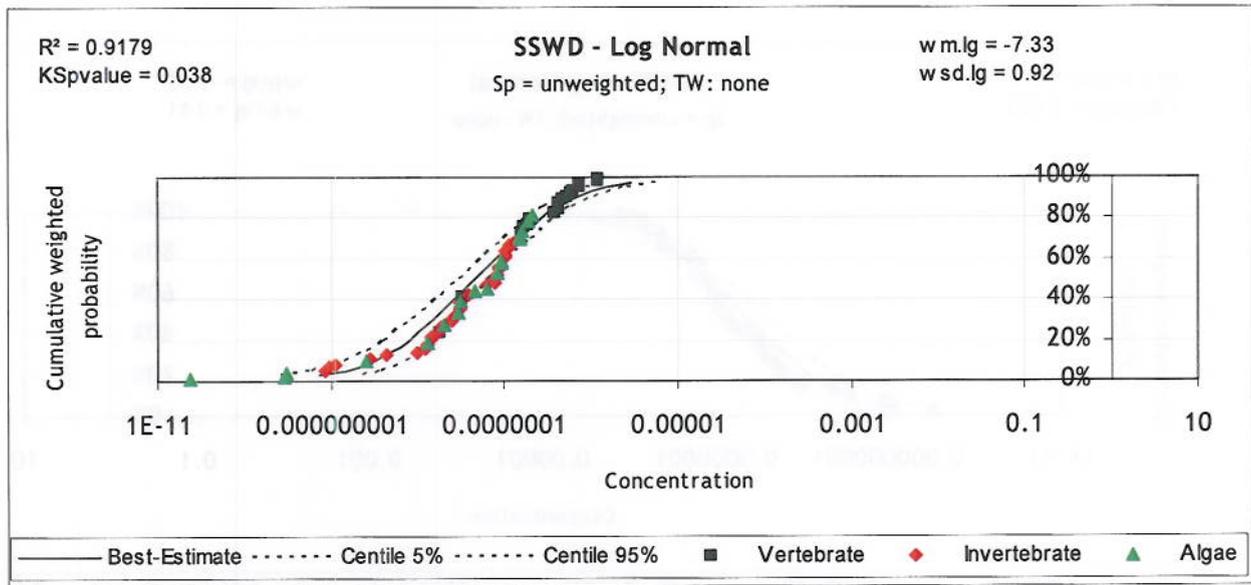


Figure 24 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes hydroxylés et carbonatés (C4 :  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  et  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ ), sans pondération

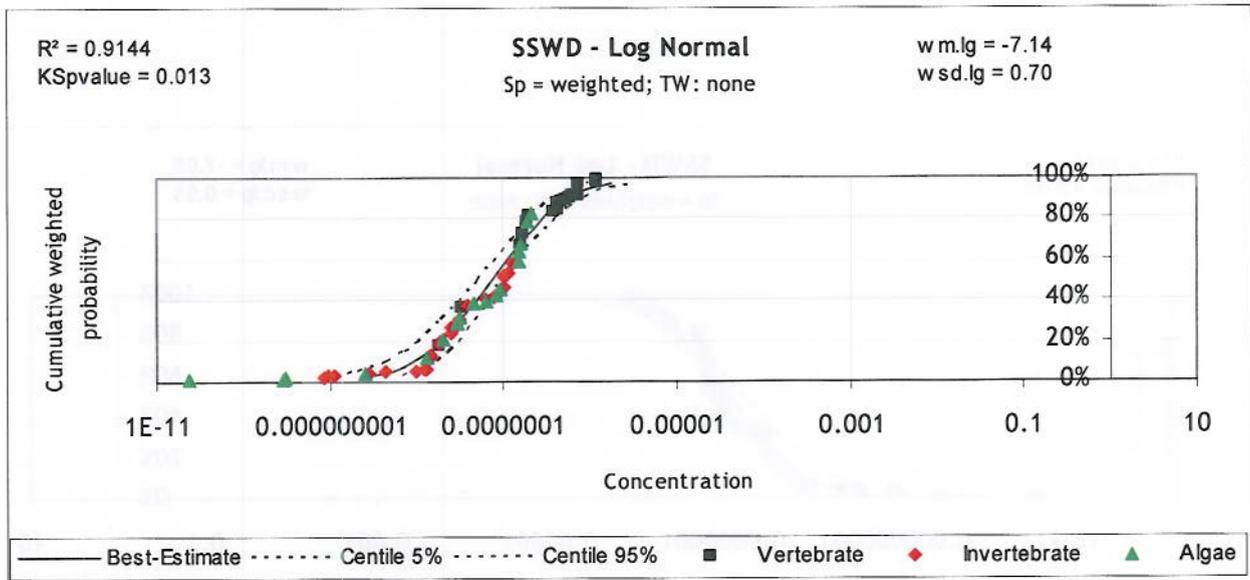


Figure 25 : SSD établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes hydroxylés et carbonatés (C4 :  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  et  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ ), avec pondération par les espèces

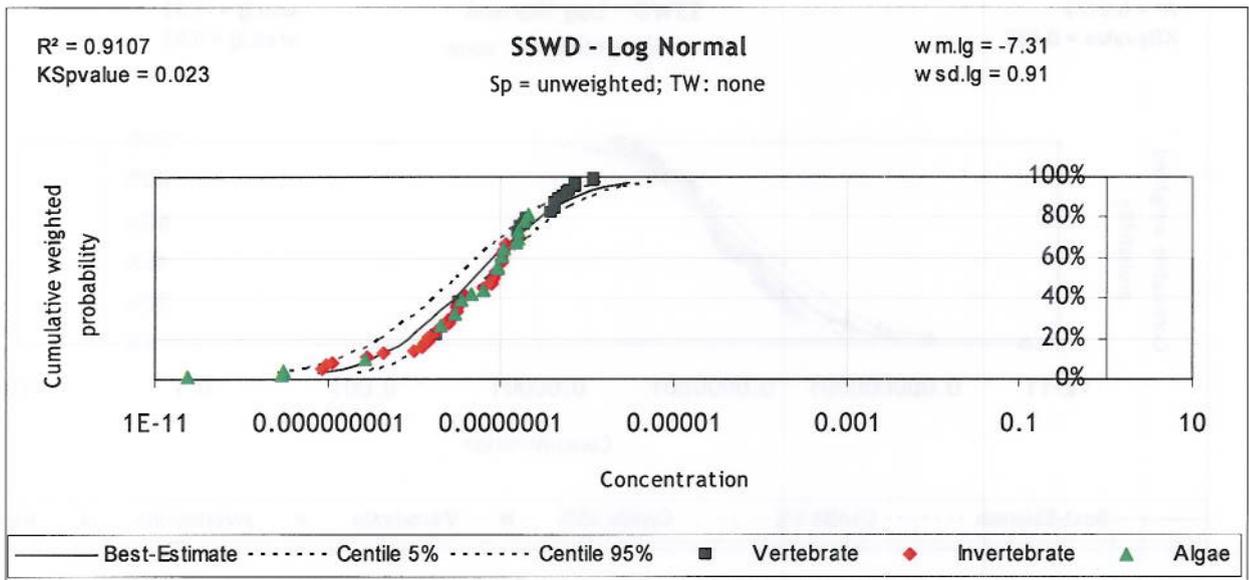


Figure 26 : SSS établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes hydroxylés, carbonatés et phosphorés (C5 :  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{2+}$  et  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$ ), sans pondération

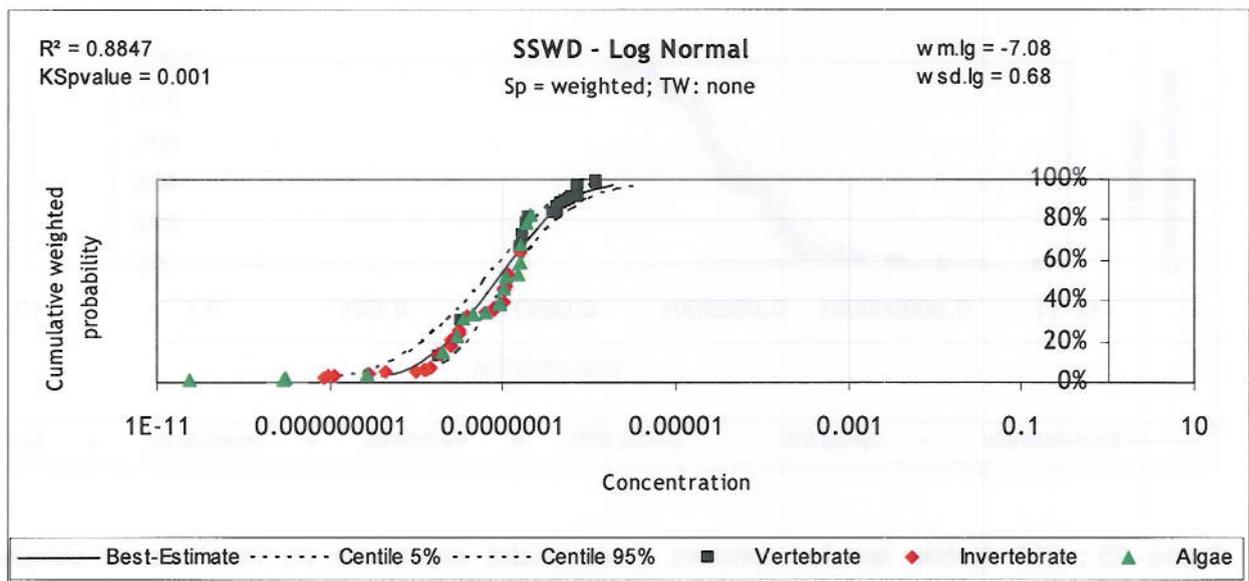


Figure 27 : SSS établie sur les données d'écotoxicité exprimées en ion libre et complexes hydroxylés, carbonatés et phosphatés (C5 :  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ,  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{2+}$  et  $\text{UO}_2\text{HPO}_4$ ), avec pondération par les espèces

## 12 ANNEXE C: DONNÉES PHYSICO-CHEMIQUES RITORD (AREVA, 2007)

Tableau 10 : caractérisation physico-chimique des eaux du Ritord aux stations SR4, SR6 et SR7 durant la campagne 2007 d'AREVA

campagne 2007 AREVA															
SR4															
	U	Al	Si	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Tl	P	F-	Cl-	NO3-	SO4-
<0,45 µm	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Nov-06	5.90	0.52	16.4	2.5	0.4	<LD	0.8	2.6	5.6	0.9	<LD	<LD			
Feb-07	6.20	0.73	69.5	2.57	0.08	<LD	0.57	1.51	3.74	0.68	<LD	<LD	0	5.2	2.4
Jul-07	6.94	1.88	116.6	2.5	0.4	<LD	0.6	1.5	5	0.8	<LD	<LD	0	5.1	2
Nov-07	6.91	0.99	37.92	2.62	0.7	<LD	0.61	2.02	3.92	0.72	<LD	<LD	5.3		1.6
SR6															
	U	Al	Si	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Tl	P	F-	Cl-	NO3-	SO4-
<0,45 µm	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Nov-06	6.90	7.18	21.4	7.4	<LD	<LD	4.9	25.6	9	3	<LD	<LD			
Feb-07	6.50	4.94	95.7	3.96	0.06	0.14	1.97	8.7	5.11	1.5	<LD	<LD	0.4	6.1	2
Jul-07	6.14	7.97	176.2	4.2	0.3	0	1.5	6.1	6	1.2	<LD	<LD	0.4	6.8	2.5
Nov-07	6.74	10.80	57.33	5.24	0.31	0.2	3.01	14.56	6.3	2.16	<LD	<LD	0.6	6.8	0.1
SR11															
	U	Al	Si	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Tl	P	F-	Cl-	NO3-	SO4-
<0,45 µm	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
pH (brut)															
Nov-06	6.50	4.40	33.8	5.9	0.1	<LD	2.7	12.1	9	2.1	<LD	<LD			
Feb-07	6.50	5.71	93.7	3.66	0.09	0.05	1.46	6.08	5.59	1.27	<LD	<LD	0.3	7.3	3.2
Jul-07	5.78	11.80	245.3	4.4	0.6	<LD	1.2	5.2	6.8	1.7	<LD	<LD	0.3	7.5	2.2
Nov-07	6.62	3.86	28.69	5.08	0.18	<LD	2.02	9.36	6.68	2	<LD	<LD	0.3	8.8	1.3

## 13 ANNEXE D: RÉSULTATS DES CALCULS DE SPÉCIATION IN SITU

Tableau 11 : concentrations totale et ajoutée calculée pour chacune des formes chimiques de l'uranium considérées biodisponibles aux stations du Ritord suivies lors de la campagne 2007 d'AREVA

Station	Date	U total mol/l	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> mol/l	UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> mol/l	U biodisponible* mol/l
<i>Concentration totale</i>					
SR4	Nov. 2006	2.18E-09	3.28E-10	1.95E-10	5.23E-10
	Fev. 2007	3.08E-09	1.90E-10	4.57E-10	6.47E-10
	Juil. 2007	7.90E-09	2.12E-11	1.53E-09	1.55E-09
	Nov. 2007	4.18E-09	1.40E-11	8.81E-10	8.95E-10
SR6	Nov. 2006	3.02E-08	8.52E-11	4.44E-09	4.53E-09
	Fev. 2007	2.08E-08	4.09E-10	3.63E-09	4.04E-09
	Juil. 2007	3.35E-08	2.47E-09	4.24E-09	6.72E-09
	Nov. 2007	4.54E-08	2.56E-10	6.61E-09	6.86E-09
SR11	Nov. 2006	1.85E-08	3.76E-10	3.27E-09	3.65E-09
	Fev. 2007	2.40E-08	4.56E-10	4.14E-09	4.60E-09
	Juil. 2007	4.96E-08	9.80E-09	3.23E-09	1.30E-08
	Nov. 2007	1.62E-08	1.95E-10	3.00E-09	3.19E-09
<i>Concentration ajoutée</i>					
SR6	Nov. 2006	2.80E-08	-2.43E-10	4.25E-09	4.01E-09
	Fev. 2007	1.77E-08	2.18E-10	3.18E-09	3.39E-09
	Juil. 2007	2.56E-08	2.45E-09	2.71E-09	5.16E-09
	Nov. 2007	4.12E-08	2.41E-10	5.73E-09	5.97E-09
SR11	Nov. 2006	1.63E-08	4.78E-11	3.08E-09	3.12E-09
	Fev. 2007	2.09E-08	2.66E-10	3.68E-09	3.95E-09
	Juil. 2007	4.17E-08	9.78E-09	1.70E-09	1.15E-08
	Nov. 2007	1.20E-08	1.81E-10	2.12E-09	2.30E-09

\* somme de l'ion libre et de la forme carbonatée (combinaison C3)