Redistribution des isotopes de l'uranium et du plutonium présents à l'état d'ultra-traces dans les sédiments des fleuves côtiers drainant le panache radioactif de Fukushima

Hugo Jaegler

▶ **To cite this version:**

Hugo Jaegler. Redistribution des isotopes de l'uranium et du plutonium présents à l'état d'ultra-traces dans les sédiments des fleuves côtiers drainant le panache radioactif de Fukushima. Géochimie. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. ⟨NNT : 2018SACLS288⟩. ⟨tel-02560842v3⟩

HAL Id: tel-02560842

https://theses.hal.science/tel-02560842v3

Submitted on 2 Oct 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

HAL Authorization

université PARIS-SACLAY

NNT : 2018SACLS288

Thèse de doctorat

UNIVERSITÉ PARIS SUD
Comprendre le monde, construire l'avenir

Redistribution des isotopes de l'uranium et du plutonium présents à l'état d'ultra-traces dans les sédiments des fleuves côtiers drainant le panache radioactif de Fukushima

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°579 Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)
Spécialité de doctorat: Structure et évolution de la Terre et des autres planètes

Thèse présentée et soutenue à Gif-Sur-Yvette, le 19 septembre 2018, par

Hugo JAEGLER

Composition du Jury :

Matthieu Roy-Barman Professeur, Université de Versailles Saint Quentin, France	Président
Katrin Meusburger Chercheur, *Swiss Federal Research Institute* –WSL, Suisse	Rapporteur
Dominic Larivière Professeur titulaire, Université Laval, Canada	Rapporteur
Seiji Hayashi Chercheur, *National Institute for Environmental Studies* – NIES, Japon	Examinateur
Yuichi Onda Professeur, Université de Tsukuba, Japon	Examinateur
Olivier Evrard Chercheur, CEA, France	Directeur de thèse
Fabien Pointurier Chercheur, CEA, France	Co-Directeur de thèse

« Tu as fait tellement d'hypothèses, que tu es devenu un vrai hypothèsard. »

F. Pointurier

Remerciements

Les remerciements sont écrits en derniers, mais ce sont les premières phrases qui apparaissent. Je voudrais donc mettre en avant toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de ce projet de thèse.

Je souhaite tout d'abord remercier mes encadrants de thèse, Olivier Evrard et Fabien Pointurier. Merci pour l'accueil et la confiance accordée à un géophysicien pour mener à bien un projet de chimie analytique. Merci pour votre encadrement, pour votre disponibilité et pour les (très) nombreuses relectures. Merci pour les voyages et merci pour les rencontres. Ce fut un plaisir d'être aussi bien encadré.

Merci à Katrin Meusburger et Dominic Larivière pour leurs rapports sur mon manuscrit et pour leur discussions lors de la soutenance. Merci à Matthieu Roy-Barman, Seiji Hayashi et Yuichi Onda d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Et merci à eux d'avoir fait de longs voyages pour assister à ma soutenance.

Merci à toutes les personnes rencontrées lors de mes voyages et lors de collaborations. Merci à Yoshifumi Wakiyama, Toshihiro Wada et Hideki Tsuji pour les échantillons et les discussions sur le terrain. Merci à Hélène Isnard, Silvia Diez Fernández et Alkiviadis Gourgiotis pour les mesures d'^{236}U, votre aide à été précieuse et même si les résultats escomptés n'ont pas tous été atteints, l'important c'est le voyage, pas l'arrivée. Merci à Nina Griffiths, Agnes Moureau et Jaime Angulo-Mora pour le développement de la méthode de criblage. Votre motivation pour ce projet ambitieux et bien éloigné de vos travaux habituels m'a particulièrement touché.

Merci à l'équipe GEochimie Des Impacts du LSCE, Sophie Ayrault, Irène Lefèvre, Louise Bordier, Jean-Christophe Bodineau et Patrick Laceby. Merci pour les discussions, les remarques et les relectures des articles. Merci de m'avoir initié à la construction de châteaux en briques de plomb. Merci aux thésards des combles du troisième étage, Cindy, Marion, Claire, Laurine, Rana, Lise, Marion, Alison, Clément, Kristan, Naoufel, Laurie, Virginie et Fabio. Merci pour les discussions, la bonne humeur et l'accueil les rares fois où j'étais dans mon bureau.

Merci à l'équipe du laboratoire d'EXpertise ANalytique, Bruno Bernard-Michel, Elen Letourneur, Laurène Banacloche, Eveline Roche, Gilles Le Coq, Aurélie Ritt, Nicolas Baglan. Un remerciement spécial à Florence Avare-Barbeau pour m'avoir fait de la place dans son bureau. Merci également à Maxime Bridoux, Françoise Zielinski, Françoise Leprince pour l'accueil dans leur laboratoire. Merci à Christophe Moulin, Dominique Vailhen, Annie Conan-Labé, Jean-Claude Broudieu, Émilie Dumontet pour l'accueil et l'écoute et l'expertise et Myriam Morvan pour les demandes d'entrées tous les mois. Un grand merci à Anne-Claire Humbert, Anne-Laure Fauré, Olivier Marie et Amélie Hubert pour leur gentillesse, leur patience, leurs conseils,

leur expertise et la confiance qu'ils m'ont accordé lorsque j'ai utilisé leurs instruments. Enfin, un grand merci pour les étudiants du labo, Jean-Charles Alexandre, Gaëlle Rivière, Anne-Laure Ronzani et Martine Defrance, pour tous les services rendus, les plaques éteintes, les béchers lavés, les dilutions d'acides, les réponses aux protocoles obscures, les conseils sur les couleurs des graphiques et tout simplement pour les discussions et les soirées passées ensembles. Trois ans passent vite lorsqu'on est bien accompagné.

Enfin, plus personnellement, merci à toutes les rencontres faites par le sport, lors de week-ends sous la pluie ou au bord du Lac Majeur, au bord d'un terrain de volley ou d'une piscine ou perdu au fond d'une forêt à chercher des balises ; mais toujours dans une bonne ambiance et ça finit toujours autour d'un pot. Merci également à la famille, toujours trop éloignée, pour le soutien sans faille, malgré mes visites peu nombreuses. Enfin, merci Aubéry d'être toujours là et de me montrer la voie.

Table des matières

Remerciements **i**

Introduction **3**
Contexte . . . 3
Objectifs . . . 4
Démarche . . . 5
Plan du manuscrit . . . 5
Références Bibliographiques . . . 7

I Contexte des travaux **9**
I.1 L'accident de Fukushima . . . 11
I.1.1 Les séismes . . . 11
I.1.2 Le tsunami . . . 12
I.1.3 L'accident de la centrale de Fukushima Dai-ichi . . . 12
I.2 Rejets de radionucléides dans l'environnement de la centrale . . . 13
I.2.1 Rejets océaniques . . . 14
I.2.2 Rejets atmosphériques . . . 15
I.2.3 Rejet de plutonium lors de l'accident . . . 18
I.2.3.1 Présentation de l'élément plutonium . . . 18
I.2.3.2 Signatures isotopiques du plutonium dans l'environnement . . . 19
I.2.3.3 Estimation du rejet de plutonium par la centrale de Fukushima . . . 20
I.2.3.4 Mesures des concentrations et des rapports isotopiques du plutonium dans l'Océan Pacifique . . . 21
I.2.3.5 Analyse du plutonium dans l'environnement terrestre de la centrale 22
I.2.4 Rejets d'uranium pendant l'accident . . . 25
I.2.4.1 Présentation de l'élément uranium . . . 25
I.2.4.2 Signature isotopique de l'uranium dans l'environnement . . . 25
I.2.4.3 Mesures des isotopes d'uranium 238 et 235 après l'accident de Fukushima . . . 28
I.2.4.4 Mesures de l'isotope d'uranium 236 après l'accident . . . 28
I.2.5 Nature physique et chimique du marquage en radionucléides après l'accident d'une centrale nucléaire . . . 28
I.3 Utilisation des radionucléides pour l'étude des transferts sédimentaires . . . 30
I.3.1 Pourquoi étudier les transferts sédimentaires ? . . . 30
I.3.2 Principe du traçage par les retombées de radionucléides . . . 31
I.3.3 Étude des transferts sédimentaires dans la région de Fukushima . . . 31
I.3.4 Devenir du plutonium dans l'environnement . . . 32
I.3.5 Utilisation du plutonium comme nouveau marqueur des transferts sédimentaires 33
I.3.6 Utilisation de l'isotope ^{236}U comme traceur environnemental . . . 34
I.3.6.1 Intérêt de l'utilisation des isotopes mineurs . . . 34
I.3.6.2 Un traceur des phénomènes d'érosion, de la roche aux océans . . . 35

I.3.6.3 Les limites de la technique . . . 35
I.4 Conclusion du chapitre . . . 35
Références Bibliographiques . . . 37

II Etat de l'art des techniques d'analyses **51**
II.1 Techniques d'analyses globales . . . 53
II.1.1 Méthodes de radiochimie pour la dissolution et la purification du plutonium et de l'uranium . . . 53
II.1.1.1 Calcination . . . 54
II.1.1.2 Dissolution . . . 54
II.1.1.3 Méthodes de séparation et purification . . . 57
II.1.2 Méthode de mesure du plutonium : l'ICP-MS multi-collection . . . 60
II.1.2.1 Les différentes parties d'un ICP-MS (multi-collecteur) . . . 61
II.1.2.2 Avantages et limitations . . . 62
II.1.3 Méthode de mesure de l'uranium-236 : l'ICP-MS-QQQ . . . 64
II.2 Technique d'analyse de particules . . . 65
II.2.1 Méthodes de criblage : les détecteurs solides de traces nucléaires . . . 66
II.2.1.1 Présentation de la technique . . . 66
II.2.1.2 Utilisation . . . 66
II.2.1.3 Différents types de détecteurs . . . 67
II.2.1.4 Mode opératoire . . . 67
II.2.1.5 Avantages de la technique . . . 68
II.2.1.6 Inconvénients de la technique . . . 68
II.2.1.7 Applications des SSNTD aux études environnementales . . . 68
II.2.2 Méthodes de caractérisations morphologiques et chimiques des particules . . . 71
II.2.2.1 Les microscopes à balayage et à transmission . . . 72
II.2.2.2 Autres techniques basées sur les radiations synchrotron . . . 72
II.2.3 Méthodes de mesures isotopiques à l'échelle particulaire . . . 72
II.3 Conclusions du chapitre . . . 73
Références Bibliographiques . . . 74

III Site d'étude, échantillonnages et techniques d'analyse utilisées **85**
III.1 Caractérisation de la zone d'étude et de l'échantillonnage . . . 87
III.1.1 Contamination des bassins versants côtiers . . . 89
III.1.2 Prélèvement des échantillons sur le terrain . . . 91
III.1.2.1 Démarche de l'étude . . . 91
III.1.2.2 Carotte dans le réservoir du barrage de la Mano . . . 91
III.1.2.3 Echantillons de sols . . . 92
III.1.2.4 Echantillons de laisses de crue . . . 95
III.1.2.5 Echantillons de sédiments d'étangs . . . 95
III.1.2.6 Prélèvements de poussières de route . . . 98
III.2 Généralités sur les techniques d'analyse . . . 98
III.2.1 Radiochimie de l'uranium et du plutonium . . . 98
III.2.1.1 Prétraitement des échantillons . . . 98
III.2.1.2 Présentation du mode opératoire . . . 98
III.2.1.3 Optimisation et adaptations . . . 104
III.2.2 Mesure du plutonium par MC-ICP-MS et traitement des résultats . . . 107
III.2.2.1 Détermination des facteurs de correction par l'analyse d'étalons . . . 107
III.2.2.2 Mesures des échantillons . . . 111
III.2.2.3 Calculs des rapports isotopiques . . . 111
III.2.2.4 Expression de l'incertitude associée au rapport . . . 113
III.2.2.5 Quantification des contributions relatives des sources de plutonium 116

III.2.3 Mesure de l'uranium par ICP-MS triple quadripôle (ou ICP-MS/MS) et traitement des résultats . . . 118
III.2.3.1 Protocoles de mesures des deux laboratoires . . . 118
III.2.3.2 Traitement des résultats et équations des calculs des rapports . . . 119
III.2.3.3 Calculs d'incertitudes . . . 120
III.3 Techniques d'analyses de particules . . . 120
III.3.1 Autoradiographie alpha . . . 120
III.3.1.1 Mis en œuvre de l'expérience . . . 120
III.3.1.2 Révélation des détecteurs . . . 122
III.3.2 Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage . . . 123
III.3.3 Analyse par *Secondary Ion Mass Spectrometer* (SIMS) . . . 124
III.3.3.1 Sélection des particules d'intérêt . . . 124
III.3.3.2 Préparation des échantillons . . . 124
III.3.3.3 Procédures de mesure . . . 124
III.4 Conclusions du chapitre . . . 125
Références Bibliographiques . . . 126

IV Détermination des signatures isotopiques en uranium et plutonium antérieures à l'accident dans la région de Fukushima 129
IV.1 Reconstruction of uranium and plutonium isotopic signatures in sediment accumulated in the Mano Dam reservoir, Japan, before and after the Fukushima accident . . . 134
IV.1.1 Abstract . . . 135
IV.1.2 Introduction . . . 135
IV.1.3 Materials and methods . . . 136
IV.1.3.1 Soil and sediment sampling . . . 136
IV.1.3.2 Chemical preparation and separation of plutonium and uranium . . . 139
IV.1.3.3 Plutonium measurements by mass-spectrometry . . . 139
IV.1.3.4 Uranium measurements by mass spectrometry . . . 140
IV.1.3.5 Pu and U source term signatures . . . 141
IV.1.3.6 Quantifying source contributions . . . 142
IV.1.4 Results and discussion . . . 143
IV.1.4.1 Refining the Pu global fallout signature in soils and sediment of the Fukushima Prefecture . . . 143
IV.1.4.2 Initial surface deposition of plutonium in the Mano catchment . . . 144
IV.1.4.3 Temporal variations of radiocesium in the sediment core . . . 147
IV.1.4.4 Change of plutonium isotopic composition with depth . . . 148
IV.1.4.5 Sources of plutonium in the sediment core . . . 149
IV.1.4.6 Evolution of the ^{236}U isotopic signature in the sediment core . . . 149
IV.1.4.7 Detectability of uranium releases from the FDNPP . . . 150
IV.1.5 Acknowledgements . . . 151
Références Bibliographiques . . . 153

V Signatures isotopiques du plutonium dans les sols et leurs variations dans les sédiments de la rivière Niida 159
V.1 Plutonium isotopic signatures in soils and their variation (2011-2014) in sediment transiting a coastal river in the Fukushima Prefecture, Japan . . . 163
V.1.1 Abstract . . . 163
V.1.2 Introduction . . . 164
V.1.3 Methodology . . . 169
V.1.3.1 Study area and sampling . . . 169
V.1.3.2 Sample preparation . . . 170

V.1.3.3 Mass spectrometry for plutonium atom ratio and concentration measurements . . . 171
V.1.3.4 Protocol validation for plutonium extraction from sediment samples 172
V.1.3.5 FDNPP and global fallout plutonium contributions . . . 173
V.1.3.6 Radiocesium measurements and calculation of $^{239+240}Pu/^{137}Cs$ . . 175
V.1.3.7 Particulate matter properties and particles size parameters measurements . . . 175
V.1.4 Results and discussion . . . 175
V.1.4.1 Plutonium isotopic measurements . . . 175
V.1.4.2 Spatial pattern of initial plutonium soil contamination . . . 180
V.1.4.3 Temporal variations of plutonium in sediment . . . 180
V.1.4.4 Comparison of radiocesium and plutonium activities . . . 182
V.1.5 Conclusions and perspectives . . . 184
V.1.6 Acknowledgements . . . 185
Références Bibliographiques . . . 186

VI Premier essais de mise en évidence de rejets d'uranium anthropique dans des sédiments d'étangs proches de la centrale de Fukushima Dai-ichi 193
VI.1 Isotopic uranium measurements in sediment accumulated in contaminated ponds after the Fukushima Dai-ichi accident . . . 196
VI.1.1 Abstract . . . 197
VI.1.2 Introduction . . . 197
VI.1.3 Methodology . . . 198
VI.1.3.1 Study area and sampling . . . 198
VI.1.3.2 Sample preparation . . . 199
VI.1.3.3 Uranium measurements . . . 200
VI.1.3.4 Plutonium measurement . . . 200
VI.1.3.5 Estimation of FDNPP-derived ^{236}U concentration . . . 201
VI.1.4 Result and discussion . . . 201
VI.1.4.1 Validation of uranium measurements on IRMM186 certified solution 201
VI.1.4.2 Uranium measurements . . . 201
VI.1.4.3 Plutonium measurements . . . 202
VI.1.4.4 Origin of plutonium . . . 202
VI.1.5 Conclusions and perspectives . . . 203
Références Bibliographiques . . . 205

VII Caractérisation morphologique et isotopique de microparticules d'actinides dans la région de Fukushima 207
VII.1 Characterisation of actinide micro-particles in the Fukushima Prefecture, Japan . . . 211
VII.1.1 Abstract . . . 211
VII.1.2 Introduction . . . 212
VII.1.3 Methodology . . . 213
VII.1.3.1 Sampling . . . 213
VII.1.3.2 Preliminary studies . . . 213
VII.1.3.3 Nuclear track radiography . . . 214
VII.1.3.4 Scanning Electron Microscopy analyses . . . 215
VII.1.3.5 Secondary Ions Mass Spectrometer measurements . . . 216
VII.1.4 Results and discussion . . . 216
VII.1.4.1 Preliminary studies . . . 216
VII.1.4.2 α-track radiography experiments . . . 217
VII.1.4.3 SEM observation of particles . . . 218
VII.1.4.4 Composition and origin of uranium particles . . . 219

VII.1.5 Conclusions 223
Références Bibliographiques 224

Conclusions générales, discussion et perspectives **229**
Références Bibliographiques 238

Annexe A Chapitre II **239**
Références Bibliographiques 249

Annexe B Chapitre VII **255**

Résumé – Abstract **263**

Introduction générale

Introduction générale

Contexte

Le 11 mars 2011, la péninsule du Japon subit plusieurs catastrophes dont les conséquences seront extrêmement importantes en termes de pertes humaines, de destructions matérielles et de dégâts environnementaux. En premier lieu, un séisme de magnitude 9,0 se déclenche au large de l'île principale du Japon. Ce séisme entraine la formation d'un raz-de-marée qui déferle sur les côtes japonaises, pénétrant jusqu'à plusieurs kilomètres à l'intérieur des terres. Les inondations provoquent l'arrêt des systèmes de refroidissement des réacteurs de la centrale de Fukushima, entraînant la hausse incontrôlée de la température du combustible nucléaire et de la pression à l'intérieur de plusieurs réacteurs. La surpression à l'intérieur des réacteurs conduit à l'ouverture de soupapes de décompression et à la fuite d'hydrogène et d'éléments radioactifs volatils dans la structure des bâtiments. L'hydrogène réagit violemment avec l'oxygène de l'air, produisant des explosions dans les bâtiments. Des produits de fission et d'activation, ainsi que des substances radioactives provenant du combustible sont alors libérés dans l'environnement (Zheng et al., 2013).

La plupart des produits de fission ou d'activation rejetés en quantités importantes est caractérisée par des périodes radioactives inférieures à 2 ans. Seul le ^{137}Cs, dont la demi-vie est de 30 ans, constituera dans le futur la principale source de radioactivité dans les régions contaminées. Le combustible de la centrale est composé majoritairement d'uranium, mais il contient également du plutonium formé par capture neutronique de l'uranium. A noter également que le combustible du réacteur 3 était composé d'un mélange de dioxyde d'uranium et de plutonium ou « MOx », contenant 6 % de plutonium. Le plutonium et l'uranium ont des durées de vie beaucoup plus longues (d'une décennie à quelques milliards d'années) que la plupart des produits de fission et d'activation rejetés. Bien que les concentrations des isotopes de l'uranium et du plutonium libérés dans l'environnement soient extrêmement faibles, leur persistance à long terme en fait de très bons traceurs des phénomènes de transport de matières contaminées.

Après l'accident de la centrale de Fukushima, 80 % des radionucléides ont été rejetés vers l'Océan Pacifique, mais une part non négligeable (20 %) a été libérée dans l'atmosphère en direction des bassins versants côtiers du nord-est du Japon et a été entrainée vers les sols en fonction des précipitations et de la topographie des lieux. Ces bassins versants montagneux sont exposés à de fréquents évènements hydrologiques intenses, principalement sous la forme de typhons estivaux et de crues printanières, qui sont capables d'éroder les sols et de transporter les sédiments contaminés dans les rivières. Dans ce contexte, il est très important d'étudier

le devenir de ces radionucléides à vie longue dans les bassins versants. Peu d'études ont porté sur le marquage en plutonium des particules de sol et des sédiments dans la région de Fukushima (Evrard et al., 2014). À ce jour, personne n'a étudié la redistribution, c'est-à-dire l'évolution spatio-temporelle, des actinides dans les bassins versants contaminés par les rejets de Fukushima, afin de mieux comprendre et de caractériser le devenir de cette contamination.

Plusieurs difficultés se posent néanmoins lors de la mesure d'actinides dans des échantillons environnementaux. La première, due aux rejets très limités d'actinides par la centrale, est liée aux très faibles concentrations des éléments à mesurer. Leur analyse nécessite de mettre en place des processus de radiochimie afin de séparer et de concentrer les actinides présents dans les échantillons. Les instruments de mesures doivent également être très performants, d'une grande sensibilité et atteindre de très faibles limites de détections. Cela nécessite, par ailleurs, des traitements complexes des résultats afin de corriger des multiples biais et interférences qui interviennent lors de l'analyse. Avec de tels moyens, des concentrations isotopiques à l'état d'ultra-traces dans des échantillons environnementaux de sols et sédiments peuvent être mesurées.

La seconde difficulté majeure est la présence d'uranium et de plutonium dans l'environnement, antérieure à l'accident. Ainsi, certains isotopes primordiaux de l'uranium (^{235}U et ^{238}U) sont encore présents naturellement dans certaines roches. De plus, les essais nucléaires atmosphériques ont introduit d'importantes quantités d'actinides dans l'environnement de manière relativement homogène à travers l'ensemble de la surface du globe (Thakur et al., 2017). Pour mettre en évidence le marquage en actinides provenant de la centrale de Fukushima dans les sols et les sédiments de rivières, il faut pouvoir discriminer les différentes sources de plutonium dans l'environnement. Comme les taux de production des différents isotopes varient selon la source des radionucléides, les rapports isotopiques dépendent donc de l'origine des actinides. Ils peuvent alors être utilisés afin de mettre en évidence un rejet d'actinides dans l'environnement lors de l'accident de la centrale de Fukushima Dai-ichi.

Objectifs

La dispersion des radionucléides dans les bassins versants du Japon drainant le principal panache radioactif a été étudiée rapidement après l'accident par le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), dans le cadre du projet TOFU (Traçage des conséquences environnementales du tsunami provoqué par le séisme de TOhoku et de l'accident de Fukushima), de 2011 à 2013. A partir de 2014, le LSCE intègre le projet AMORAD (Amélioration des MOdèles de prévision de la dispersion et d'évaluation de l'impact des RADionucléides au sein de l'environnement), coordonné par l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) et financé dans le cadre des Investissements d'Avenir en RadioProtection et Sûreté Nucléaire (RPSN). L'un des axes de ce projet, porté par le LSCE, a pour objectif d'améliorer les modèles d'érosion et de lessivage des radionucléides dans les bassins versants à partir du retour d'expérience et des mesures réalisées au Japon après l'accident de Fukushima.

L'objectif de la présente étude est de mettre en évidence la redistribution des isotopes de l'uranium et du plutonium dans les sols et les sédiments des fleuves côtiers drainant les territoires contaminés par l'accident de Fukushima, afin d'en déduire l'évolution du marquage et son devenir dans les bassins versants côtiers du nord-est du Japon.

L'étude se concentre sur deux des bassins versants les plus fortement contaminés situés au nord de la centrale : le bassin de la rivière Niida (270 km^2) et celui de la rivière Mano (175 km^2). Ces bassins versants drainent un plateau montagneux à l'ouest connecté à une plaine côtière à l'est, avant leur exutoire. Environ 75 % de leur surface est occupée par des forêts (Laceby et al., 2016). Les terres agricoles sont concentrées aux abords des rivières et correspondent presque exclusivement à des rizières.

Démarche

Pour étudier la redistribution des actinides dans les sédiments des fleuves de la région de Fukushima, plusieurs prérequis sont nécessaires. Il faut tout d'abord déterminer les valeurs des rapports isotopiques prévalant avant l'accident, c'est-à-dire les signatures isotopiques naturelles ou celles des retombées globales des essais atmosphériques, unique source anthropique connue d'actinides dans la région de Fukushima avant l'accident. Pour cela, une carotte sédimentaire prélevée dans le lac Hayama a été analysée, afin de caractériser l'évolution des signatures en uranium et en plutonium dans les sédiments accumulés dans le lac, notamment dans les couches les plus profondes, déposées avant l'accident.

Il faut ensuite étudier les modes de dépôt du plutonium rejeté par la centrale. Dans ce but, des échantillons de sols prélevés peu après l'accident (novembre 2011, avril et novembre 2012) ont été analysés.

Enfin, l'évolution spatio-temporelle des signatures du plutonium dans des sédiments des fleuves peut être étudiée. À cette fin, des sédiments de rivières déposés juste après des crues ont été échantillonnés en quatre sites différents le long de la rivière Niida et après trois épisodes de typhons particulièrement intenses (novembre 2011, novembre 2013 et novembre 2014). Ces résultats permettent d'en déduire les proportions d'actinides provenant des différentes sources et d'en déterminer l'évolution du marquage en plutonium par les rejets issus de l'accident de la centrale de Fukushima Dai-ichi. De plus, des échantillons prélevés dans deux étangs proches de la centrale ont été également analysés afin de mettre spécifiquement en évidence un marquage en uranium provenant de la centrale.

Par ailleurs, des méthodes de détection et de caractérisation des particules individuelles contenant de l'uranium et/ou du plutonium provenant de la centrale ont été développées. Pour cela, une technique de criblage des particules a été mise en place, permettant de détecter et localiser des particules contenant des actinides, puis des méthodes d'observations morphologiques et de caractérisations élémentaires et isotopiques ont été appliquées sur ces particules.

Plan du manuscrit

Ce manuscrit est organisé en sept chapitres :

Le **chapitre I** décrira le déroulement des évènements qui ont conduit à l'accident de la centrale de Fukushima Dai-ichi et les rejets de radionucléides dans l'environnement qu'il a générés, en portant un intérêt particulier aux émissions d'uranium et de plutonium. Enfin,

il se terminera par une présentation de l'utilisation des radionucléides pour les études des transferts sédimentaires en exposant en particulier l'intérêt des actinides pour mener ce type de recherches.

Le **chapitre II** de l'« état de l'art » s'attachera à présenter les méthodes d'analyses disponibles afin d'étudier les variations de concentrations et de rapports isotopiques de l'uranium et du plutonium à l'état d'ultra-traces dans des échantillons environnementaux. Les protocoles de préparation radiochimique et les instruments de mesures existants seront décrits. Par ailleurs, les méthodes d'analyses de particules individuelles seront présentées à la fin du chapitre. Ces méthodes comprennent les techniques de criblage et les instruments permettant de caractériser ces particules.

Dans le **chapitre III**, les sites d'étude et les techniques d'échantillonnages seront tout d'abord présentés. Ensuite, les modes opératoires des analyses de plutonium et d'uranium seront détaillés. Ceux-ci comprennent les procédures de radiochimie et de mesures, ainsi que le traitement des résultats pour la détermination des rapports isotopiques. Enfin, la fin du chapitre sera consacrée à la description du mode opératoire de la méthode de criblage des particules contenant des actinides qui a été mise en place ainsi que la présentation des instruments utilisés pour ces caractérisations.

Ce **chapitre IV** sera consacré à la détermination des signatures isotopiques de l'uranium et du plutonium dans une carotte sédimentaire. Les dépôts à la base de la carotte se sont accumulés avant l'accident, et ces sédiments n'ont donc pas été impactés par les retombées de radionucléides de la centrale. Les rapports isotopiques mesurés dans ces échantillons permettent donc de préciser la valeur locale prévalant avant l'accident, c'est-à-dire provenant uniquement des retombées globales des essais atmosphériques. De plus, cette valeur de bruit de fond des rapports isotopiques a également été confirmée par des mesures effectuées dans des échantillons de sols prélevés avant l'accident. Cette étude a fait l'objet d'un projet de publication soumis à la revue « Environmental Science & Technology ».

Le **chapitre V** sera dédié à l'étude des signatures isotopiques du plutonium dans les sols et de leurs variations dans les sédiments de la rivière Niida. Ces résultats permettront de comprendre les phénomènes de transport des sédiments contaminés et le devenir du marquage en plutonium dans l'environnement. Cette étude a été publiée dans la revue « Environmental Pollution ».

Dans le **chapitre VI**, le marquage en uranium et en plutonium dans des sédiments prélevés dans des étangs situés à proximité de la centrale accidentée sera analysé.

Enfin, le **chapitre VII** présente les résultats des analyses réalisées sur des particules individuelles contenant des actinides. Le protocole original qui a été mis en œuvre et les compositions élémentaires et isotopiques des particules identifiées et analysées y seront décrites.

Finalement, ce manuscrit se clôturera par une discussion générale des résultats obtenus, sur le devenir dans l'environnement des actinides libérés lors de l'accident de la centrale de Fukushima Dai-ichi et sur les techniques de mesures d'actinides à l'état d'ultra-traces dans des échantillons environnementaux. La dernière partie sera consacrée aux conclusions de cette étude et aux perspectives ouvertes par ces travaux de recherche portant sur les mesures d'actinides dans le contexte post-accidentel de Fukushima.

Références Bibliographiques

Evrard, O., F. Pointurier, Y. Onda, C. Chartin, A. Hubert, H. Lepage, A. C. Pottin, I. Lefevre, P. Bonte, J. P. Laceby, and S. Ayrault (2014), "Novel insights into Fukushima nuclear accident from isotopic evidence of plutonium spread along coastal rivers", in: *Environmental Science & Technology* 48.*16*, pp. 9334–40, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es501890n, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25014620.

Laceby, J. P., S. Huon, Y. Onda, V. Vaury, and O. Evrard (2016), "Do forests represent a long-term source of contaminated particulate matter in the Fukushima Prefecture?", in: *Journal of Environmental Management* 183.*Pt 3*, pp. 742–753, ISSN: 1095-8630 (Electronic) 0301-4797 (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.09.020, URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27647133.

Thakur, P., H. Khaing, and S. Salminen-Paatero (2017), "Plutonium in the atmosphere: A global perspective", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 175–176, pp. 39–51, ISSN: 0265-931X, DOI: http://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.04.008, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X17301200.

Zheng, J., K. Tagami, and S. Uchida (2013), "Release of plutonium isotopes into the environment from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident: what is known and what needs to be known", in: *Environmental Science & Technology* 47.*17*, pp. 9584–95, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es402212v, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23899337.

Chapitre I

Contexte des travaux

Chapitre I

Contexte des travaux

Ce chapitre est subdivisé en 3 parties dans lesquelles seront présentés le déroulement de la triple catastrophe du 11 mars 2011, puis les rejets de radionucléides dans l'environnement consécutifs à l'accident (en portant un intérêt tout particulier aux émissions de plutonium et d'uranium) et, enfin, l'intérêt de ces radionucléides pour l'étude des transferts sédimentaires.

I.1 L'accident de Fukushima

L'accident de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-ichi est la conséquence de plusieurs événements catastrophiques résultant les uns des autres. Cet accident nucléaire a été classé au niveau 7, le niveau est le plus important, sur l'échelle INES (International Nuclear and Radiological Event Scale) par l'AIEA (Agence Internationale de l'Energie Atomique). Seules les catastrophes de Tchernobyl et de Fukushima ont été classées à ce niveau qui correspond aux « accidents majeurs ».

I.1.1 Les séismes

L'archipel du Japon est situé à la jonction de quatre plaques tectoniques majeures (Plaques Pacifique, des Philippines, Eurasienne et Nord-Américaine), formant une structure géodynamique complexe. La plaque des Philippines est en subduction sous la plaque Eurasienne, tandis que la plaque Pacifique plonge sous les plaques Nord-Américaine et celle des Philippines. Dans ce contexte très instable, le Japon subit régulièrement de très nombreux séismes de forte intensité (IRSN, 2012).

Une succession de séismes a frappé le Japon dès le 9 mars 2011 à 11h45 (heure locale) avec un séisme de magnitude 7,3. Le séisme principal, « Tohoku-Oki », a eu lieu le 11 mars 2011 à 14h46. Ce « mégaséisme » (Simons et al., 2011) de magnitude 9,0 est survenu au large de la côte nord-est du Japon et a été suivi de deux répliques majeures de magnitude 7,4 et 7,0 à 15h08 et 15h15 survenues le même jour. L'épicentre se trouvait à 80 km à l'est de l'île de Honshu, l'île principale du Japon, et était situé à une profondeur de 32 km. Ces séismes sont provoqués par des glissements de la faille principale de la zone de subduction entre la plaque Pacifique et la plaque d'Okhotsk (une microplaque appartenant à la plaque nord-américaine) (Zhao, 2015). La zone de faille s'étend sur plus de 500 km et le glissement local de la faille a dépassé 25-30 m. L'analyse de mesures GPS sur le nord de l'île a permis de mettre en évidence un déplacement horizontal moyen de 2,4 m et, localement, de plus du 4 m (IRSN, 2012).

I.1.2 Le tsunami

Quelques minutes après le séisme, à 15h27, une série de tsunamis déferle sur les côtes japonaises. La vague parcourt jusqu'à 10 km à l'intérieur des terres, avec plus de 15 m de hauteur et une hauteur maximum observée de 39 m à Miyako (Mori et al., 2011). L'inondation a affecté une surface d'environ 561 km^2 sur le littoral japonais. Le bilan de ces deux catastrophes est extrêmement lourd : plus de 15 000 morts, 6 000 blessés, 2 500 disparus sur les 20 préfectures[1] affectées et plus de 228 000 personnes ont été déplacées. La principale cause de ce bilan est le tsunami qui a détruit des villes entières, des infrastructures et possiblement dévasté des terres agricoles pour plusieurs années suite à l'intrusion d'eaux salées, si aucune action n'est entrepris pour y remédier.

I.1.3 L'accident de la centrale de Fukushima Dai-ichi

Plusieurs centrales nucléaires situées sur la côte ont également été touchées par le tsunami, notamment la centrale nucléaire de Fukushima Dai-ichi. Cette centrale comprend 6 réacteurs à eau bouillante (BWR, Boiling Water Reactor), voir figure I.1. Lors du séisme, les réacteurs 1, 2 et 3 étaient en fonctionnement, tandis que les réacteurs 4, 5 et 6 étaient à l'arrêt pour maintenance périodique. La coupure automatique des réacteurs en fonctionnement s'est déclenchée lors du séisme, ce qui provoque l'arrêt de la production d'électricité et la mise en fonctionnement de 13 générateurs diesel pour l'appoint en électricité afin d'assurer les fonctions de refroidissement. À 15h41 environ, le tsunami arrive au niveau de la centrale avec des vagues de 13–15 m de hauteur, dépassant largement les murs de protection anti-tsunami de 5,7 m. L'eau de mer envahit les parties basses des bâtiments des réacteurs et coupe les générateurs diesel d'urgence. Avec l'arrêt de l'apport en énergie électrique, les systèmes de refroidissement des réacteurs ne sont plus opérationnels et les cœurs des réacteurs se réchauffent et commencent à fondre. Dans un premier temps, l'eau se vaporise et le combustible n'est plus complètement immergé dans l'eau, ce qui accélère fortement l'augmentation de sa température. Lorsqu'il atteint une température de 1 200°, la protection autour du combustible s'oxyde et se fissure, libérant alors des éléments radioactifs volatils. De plus, le zirconium de la gaine de protection réagit avec la vapeur d'eau, libérant de l'oxygène et de l'hydrogène. À 2 800°, le combustible fond, il s'écoule au fond de la cuve et se mélange aux matériaux constituant la structure, formant ainsi le corium. La pression augmente dans la cuve, entraînant l'ouverture des soupapes de dépressurisation en libérant le gaz dans le réservoir circulaire des réacteurs. La surpression dans le réservoir circulaire oblige l'opérateur à ventiler les gaz dans l'environnement, mais des chemins de fuite non-maîtrisés permettent à l'hydrogène de s'échapper dans le bâtiment même du réacteur. Celui-ci va alors réagir avec l'oxygène de l'air et provoquer une explosion. Ainsi, le 12 mars, une explosion détruit la partie haute du bâtiment du réacteur 1. Deux jours plus tard, une explosion similaire a lieu dans le réacteur 3, soufflant le toit du bâtiment et blessant onze personnes. Enfin, le 15 mars, le réacteur 2 est également endommagé par une explosion dans le réservoir circulaire. Dans ce réacteur, de l'eau radioactive s'écoule hors du réservoir circulaire, et constitue la source de rejets marins très polluants. Ce même jour, le réacteur 4 est également endommagé par un incendie. Les piscines où le combustible usé est entreposé ont également suscité des inquiétudes : en l'absence de refroidissement, la dégradation du

1. Chiffres de la National Police Agency (consulté le 15/07/2018) [https://www.npa.go.jp/news/other/earthquake2011/pdf/higaijokyo.pdf]

combustible peut provoquer d'importants rejets radioactifs dans l'environnement. L'injection d'eau de mer par largage en hélicoptère ou par lance à incendie a permis d'éviter une pollution encore plus importante de l'environnement (IRSN, 2011).

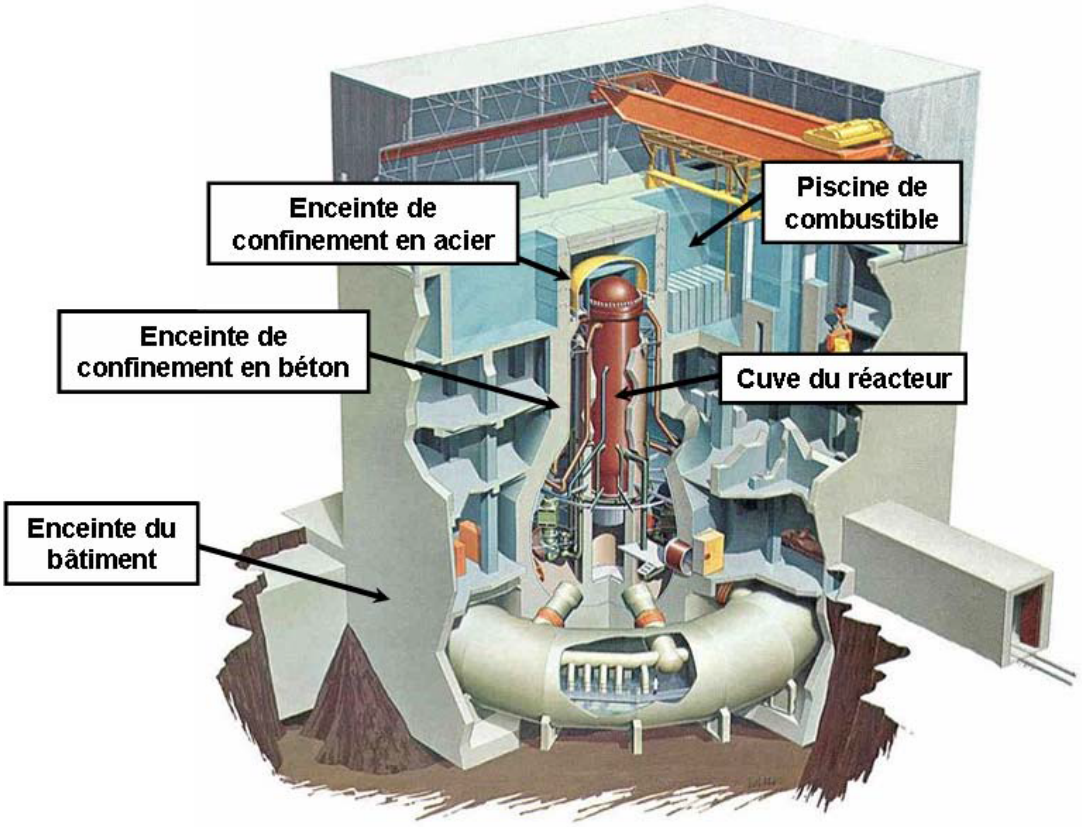


Figure I.1 – Schéma d'un réacteur à eau bouillante, d'après l'IRSN (2012).

I.2 Rejets de radionucléides dans l'environnement de la centrale

L'accident de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-ichi a libéré une quantité importante de matières radioactives dans l'environnement : des produits de fission ou d'activation ont été rejetés du cœur du réacteur, généralement sous forme gazeuse. Ces processus sont à l'origine de la libération de plus d'une vingtaine d'éléments (Steinhauser, 2014). Les radionucléides qui ont produit les plus fortes émissions radioactives, exposant la population et les travailleurs sont les isotopes de l'iode, du césium, ceux du tellure et du xénon (Steinhauser, 2014; UNSCEAR, 2013). La zone hautement contaminée par le dépôt d'éléments radioactifs libérés par la centrale s'étend sur une soixantaine de kilomètres au nord-ouest de la centrale, où les dépôts ont été contrôlés par des facteurs topographiques et météorologiques (Hirose, 2016). L'estimation des rejets lors de l'accident de Fukushima Dai-ichi est basée sur deux méthodes. La première repose sur l'analyse de l'accident, de son déroulement et des causes de la pollution et est calculée par des codes de simulation de fonctionnement des réacteurs (Kawamura et al., 2011; Miyazawa et al., 2012; Qiao et al., 2011). La deuxième méthode repose sur des mesures concentrations des substances radioactives dans l'environnement puis sur l'utilisation de codes de modélisation inverse pour déterminer les quantités rejetées par la centrale lors de l'accident (Kirchner et al., 2012; Schwantes et al., 2012; UNSCEAR, 2013). Ainsi, Kirchner et al. (2012)

sont parvenus à estimer l'inventaire de la centrale lors de l'accident grâce à l'activité en éléments radioactifs dans l'air mesurée en Europe. Ils ont estimé à partir de ces observations un taux de combustion moyen du combustible puis les concentrations en 29 radioéléments lors de l'accident. Approximativement 80 % des rejets ont eu lieu dans l'océan Pacifique (Kawamura et al., 2011), sous forme d'émissions liquides en mer, mais également sous forme de retombées à la surface de l'océan d'une partie des aérosols radioactifs (Estournel et al., 2012; IRSN, 2012).

I.2.1 Rejets océaniques

Des substances radioactives ont été rejetées par la centrale dans l'environnement marin par trois voies : (1) par des fuites d'eau fortement contaminée du réacteur 2, ainsi que du rejet volontaire d'eau faiblement contaminée des réservoirs de stockage. De plus, l'eau souterraine, contaminée par des sources de pollution sur le site de la centrale (fuite de réservoirs, dispersion de liquide de refroidissement), représente également une source continue de rejets dans l'océan ; (2) par le dépôt des rejets atmosphériques à la surface de l'océan (Aoyama et al., 2013; Honda et al., 2012) ; (3) Enfin, le transport par les rivières de substances radioactives déposés sur les sols jusqu'à l'océan apportera une part importante de la contamination océanique et continuera d'impacter la radioactivité marine pendant une longue période (UNSCEAR, 2013). Le tableau I.1 présente les activités des rejets radioactifs dans l'océan pour ^{131}I et ^{137}Cs. Le taux de ^{137}Cs rejeté directement dans l'océan lors de l'accident de la centrale a été estimé par Tsumune et al. (2012), Estournel et al. (2012) et Bailly du Bois et al. (2012) grâce à des méthodes de modélisation numérique. La source de ^{137}Cs a été déterminée grâce à une méthode inverse, puis les résultats ont été confrontés aux mesures des concentrations en mer. Dans l'Océan Pacifique Nord, juste après l'accident, Aoyama et al. (2013) ont mesuré l'activité en ^{134}Cs et ^{137}Cs de prélèvements d'eau de mer. L'isotope 137 a été détecté dans tous les échantillons, tandis que l'isotope 134 a été détecté dans la plupart des échantillons. Les activités en ^{137}Cs variaient entre 1 et 1 000 Bq.m^{-3}. Buesseler et al. (2012) ont aussi détecté du ^{134}Cs et ^{137}Cs dans l'eau de mer prélevée à la surface et en profondeur entre 30 et 600 km des côtes japonaises en juin 2011. Ils ont également mesuré les concentrations de ces isotopes dans le zooplancton et les poissons. Des profils verticaux ont été effectués afin de calculer un inventaire global en ^{137}Cs d'environ 2 PBq. Les mesures en radionucléides dans le zooplancton ont permis de mettre en évidence la présence de ^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{110m}Ag et ^{40}K. La concentration en ^{137}Cs dans le poisson est plus faible que dans le zooplancton et reste en-deçà de la limite légale alors en vigueur au Japon de 500 Bq.kg^{-1}. Cette limite légale dans les poissons a été abaissée à 100 Bq.kg^{-1} depuis le 1er avril 2012. Kusakabe et al. (2013) ont effectué des prélèvements d'échantillons de sédiments marins et ont mesuré leurs concentrations en césium-137. Celles-ci variaient entre 1,7 et 580 Bq.kg^{-1} sur toute la période échantillonnage (de mai 2011 à février 2012). La concentration diminue avec la profondeur d'échantillonnage. Ils ont estimé l'inventaire du césium-137 présent dans les 3 premiers centimètres à $3{,}78 \times 10^{13}$ Bq, soit 0,1 à 2 % du flux total en césium-137 rejeté par la centrale dans l'océan. Enfin, Estournel et al. (2012) ont observé que la présence de rivières rejetant de l'eau douce dans l'océan proche de la centrale a favorisé l'export vers le large des radionucléides grâce au découplage entre la couche d'eau douce et légère au-dessus d'une couche salée plus dense. Ces phénomènes sont toutefois difficiles à simuler numériquement, en l'absence de données précises sur le débit des rivières.

I.2.2 Rejets atmosphériques

Les rejets atmosphériques totaux ont été estimés à 520 PBq. La majorité des études est fondée sur la mesure des activités en certains radionucléides comme l'^{131}I (8 jours), le ^{134}Cs (2 ans), ^{135}Cs ($2{,}3\times10^{6}$ ans), ^{137}Cs (30 ans) et le ^{132}Te (3 jours). Directement après l'accident, plus de 99 % de la radioactivité étaient dus à ces éléments volatils, leurs activités étaient très élevées, ce qui a permis de les identifier et de les quantifier aisément (Steinhauser, 2014). Entre le 12 et le 25 mars, une quinzaine d'épisodes de rejets a été recensée (IRSN, 2012), dont le plus important est survenu le 17 mars, lors des dépressurisations des enceintes de confinement des 3 réacteurs. Les rejets atmosphériques se sont poursuivis pendant plusieurs mois (UNSCEAR, 2013), mais ont fortement diminué après la première semaine. D'après Chino et al. (2011), les rejets dans l'atmosphère se sont réduits après le 24 mars : 10^{16} Bq.h^{-1} d'^{131}I ont été mesurés le 15 mars. Ce taux de rejet a diminué à environ 10^{14} Bq.h^{-1} entre le 16 et le 24 mars, puis de l'ordre de 10^{11} - 10^{12} Bq.h^{-1} après le 24 mars. Achim et al. (2012) sont également parvenus aux mêmes conclusions. Début avril, le taux de rejet dans l'atmosphère atteignait moins d'un centième du taux enregistré lors de la première semaine. Le tableau I.2 présente les rejets totaux dans l'atmosphère et ce qu'ils représentent par rapport à l'inventaire des réacteurs lors de son arrêt.

Achim et al. (2012) ont également étudié la dispersion à longue distance des radionucléides émis par l'accident de Fukushima grâce aux stations de mesures du « *Comprehensive Nuclear Test Ban Treaty Organization* ». Ils ont estimé les rejets en ^{133}Xe, élément très volatil, à 6×10^{18} Bq, soit 80 % de l'inventaire du réacteur lors de son arrêt (évalué à 8×10^{18} Bq), ce qui suggère la fonte du combustible dans les réacteurs. Cet important rejet de radio-xénon dans l'atmosphère, causé principalement par les explosions des réacteurs 1, 2 et 3, a provoqué une concentration d'activité dans les alentours de la centrale de plus d'un Bq.m-3 pendant plusieurs semaines. En comparaison, les activités en radio-xénon en l'absence de rejet et dans les zones éloignées des installations nucléaires sont normalement nulles. Dans les régions proches des installations nucléaires, l'activité en radio-xénon peut atteindre quelques mBq/m^3 . Les auteurs ont également estimé les rejets en ^{137}Cs et ^{131}I à 10^{16} et 10^{17} Bq, respectivement.

Grâces aux mesures de ^{137}Cs, ^{131}I et ^{133}Xe, les auteurs ont modélisé le transport atmosphérique des rejets de la centrale lors de l'accident à l'échelle globale. Leur étude montre que le nuage de contamination s'est dispersé à travers l'ensemble de l'hémisphère nord. En raison de la courte demi-vie de ces éléments, les niveaux de concentrations sont revenus à une situation quasiment normale pendant le mois de juin 2011. Les auteurs ont également déterminé les causes principales des rejets : les émissions les plus importantes ont eu lieu le 14 mars, lors de l'explosion du réacteur 2. Après le 23 mars, ils n'ont plus mesuré de rejets importants. Cependant, Steinhauser et al. (2015) ont détecté quelques rejets sporadiques de radionucléides dans l'atmosphère bien après la stabilisation de la centrale : ils ont mesuré une concentration de 26,3 mBq.m^{-3} de ^{137}Cs le 19 août 2013 dans des filtres à aérosols installés au nord-ouest de la centrale. D'après les auteurs, des travaux avaient été entrepris dans la centrale pour enlever des débris quelques jours plus tôt.

Zheng et al. (2014) ont utilisé l'isotope ^{135}Cs comme traceur de la source des rejets des produits de fission. Ils ont déterminé l'origine de la pollution en utilisant le rapport isotopique ^{135}Cs/^{137}Cs, caractéristique des opérations dans les réacteurs et de leurs conditions d'arrêt. En effet, d'après les données de la JAEA sur l'inventaire des réacteurs et des piscines de sto-

Tableau I.1 – Comparaison des estimations des rejets directs dans l'océan et des dépôts à la surface de l'océan suite aux rejets atmosphériques, selon l'UNSCEAR (2013)

	Rejet direct dans l'océan (PBq)		Dépôt à la surface de l'océan suite aux rejets atmosphériques (PBq)	
	^{131}I	^{137}Cs	^{131}I	^{137}Cs
TEPCO (2012)	11	3,6		
Kawamura et al. (2011)	11	4	57	5
Tsumune et al. (2012)		3,7 $\pm$ 0,7		
Bailly du Bois et al. (2012)		27 $\pm$ 15		
Estournel et al. (2012)				
du 1 au 06/04/11		0,81		5,7 – 5,9 [a]
du 12/03/11 au 30/06/11		4,1 – 4,5		
Total		5,5		
Charette et al. (2013)		11 – 16		
Kobayashi et al. (2013)	11	3,5	99	7,66

[a] : (Océan Pacifique Nord)

Tableau I.2 – Estimation des rejets totaux dans l'atmosphère selon l'UNSCEAR (2013)

Radionucléides	Rejet total dans l'atmosphère (Bq)	Pourcentage correspondant de l'inventaire du réacteur lors de son arrêt
^{132}Te	$2{,}86\times10^{16}$	0,33
^{131}I	$1{,}24\times10^{17}$	2,1
^{132}I	$2{,}85\times10^{16}$	0,32
^{133}I	$9{,}56\times10^{15}$	0,07
^{133}Xe	$7{,}32\times10^{18}$	61
^{134}Cs	$9{,}01\times10^{15}$	1,3
^{136}Cs	$1{,}77\times10^{15}$	0,81
^{137}Cs	$8{,}83\times10^{15}$	1,3

ckage du combustible nucléaire lors de l'accident (Nishihara et al., 2012), des ratios différents caractérisent les divers réacteurs et la piscine de stockage. Selon les auteurs, les produits de fission ont pour origine principale le réacteur 2.

Shozugawa et al. (2012) ont collecté des échantillons de sols, de végétaux et d'eau en avril 2011 aux abords de la centrale ainsi que dans le village d'Iitate, situé à 35 km au nord-ouest de la centrale. Ils ont mesuré les activités de nombreux radionucléides par spectrométrie gamma, qu'il s'agisse de produits de fission ou d'activation rejetés par la centrale dans l'environnement. Les radionucléides mesurés ainsi que leurs périodes radioactives sont présentés dans le tableau I.3. Les produits de fission sont des éléments résultant de la fragmentation d'un noyau fissible, processus qui se déroule lors du fonctionnement d'un réacteur nucléaire et qui, par le dégagement d'énergie généré, permet la production d'électricité. Les produits d'activation sont des éléments modifiés par capture neutronique, transformant ainsi un élément stable en élément radioactif. Dans cette étude, plus de 14 radionucléides ont été identifiés dans les échantillons collectés un mois après l'accident dans l'environnement autour de la centrale. Le Petit et al. (2012) ont également étudié les produits de fission ^{134}Cs, ^{136}Cs, ^{86}Rb, ^{127m}Te, ^{129}Te, ^{139m}Te et ^{132}Te qui présentent un comportement similaire à celui du ^{137}Cs : ce sont des éléments volatils. Au contraire, le ^{125}Sb et ^{110m}Ag semblent se comporter comme des éléments semi-volatils, tout comme le ^{99}Mo. Enfin, les éléments ^{95}Nb, ^{103}Ru et ^{113}Sn ont été détectés sous forme de traces, et ceux-ci indiquent l'occurrence d'une température supérieure à 1 200 °C, c'est-à-dire une température suffisante pour générer la fonte du cœur du réacteur.

Tableau I.3 – Principaux radionucléides produits par fission ou activation mesurés dans l'environnement de la centrale de Fukushima (Shozugawa et al., 2012).

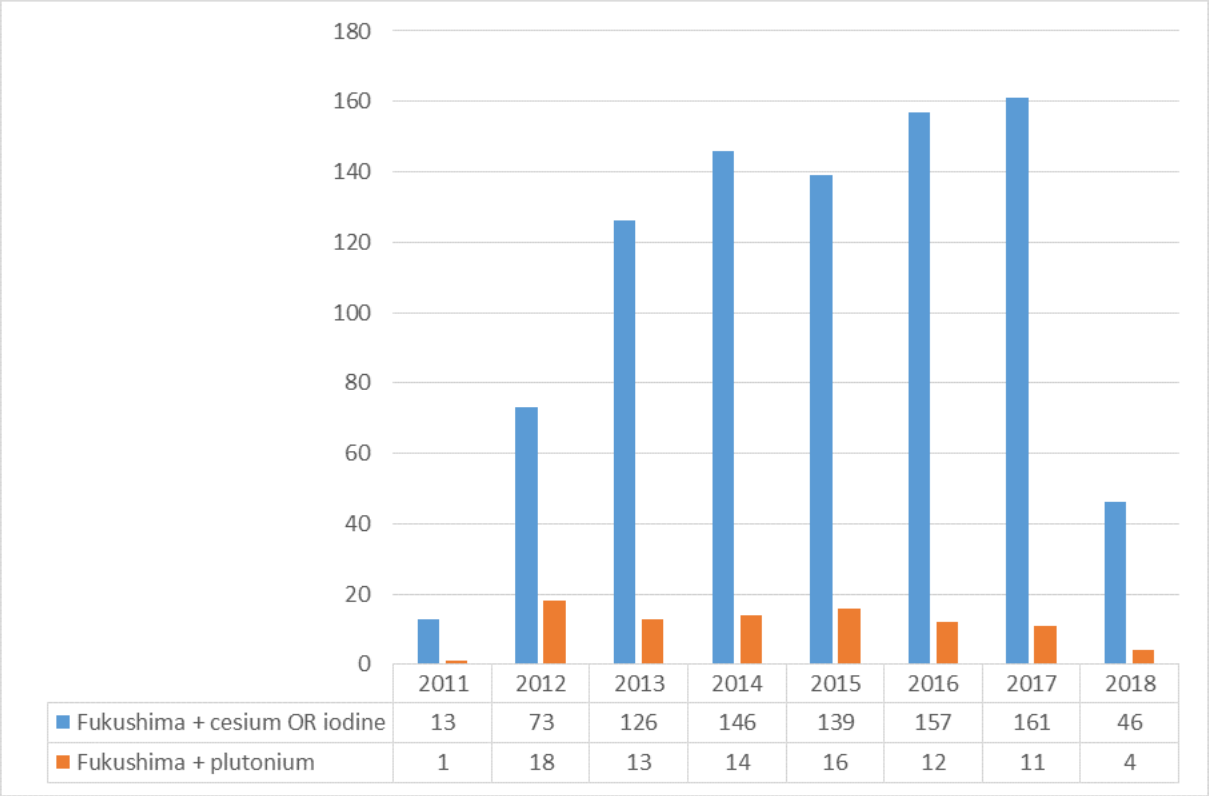
	Radionucléides	Période radioactive
Produit de fission	^{131}I	8,04 jours
	^{134}Cs	2,06 années
	^{137}Cs	30,2 années
	^{110m}Ag	252 jours
	^{132}Te	78,2 heures
	^{132}I	2,28 heures
	^{140}Ba	12,8 jours
	^{140}La	40,3 heures
	^{91}Sr	9,48 heures
	^{91}Y	58,5 jours
	^{95}Zr	64,0 jours
	^{95}Nb	35,0 jours
Produit d'activation	^{239}Np	2,35 jours
	^{59}Fe	44,6 jours

Les concentrations en radiocésium et radioiode ont également été étudiées par Kato et al. (2012) dans des carottes de sols. Les concentrations maximales sont mesurées en surface et approximativement 80 % des radionucléides sont concentrés dans les deux premiers centimètres superficiels du sol. Les auteurs en ont déduit que ces éléments sont rapidement et fortement adsorbés par les particules de sol lorsqu'ils sont déposés à la surface de celui-ci. Ils mettent

également en évidence une relation entre le taux d'argile du sol et la profondeur de pénétration du radiocésium : des taux élevés d'argile dans le sol augmentent la stabilité des agrégats à la surface du sol et ce qui facilite l'infiltration de l'eau dans le sol, donc le transport du césium en profondeur.

I.2.3 Rejet de plutonium lors de l'accident

De nombreuses études concernent la caractérisation des rejets en radiocésium et iode (plus de 280 références contiennent les mots « Fukushima » et « cesium » ou « iodine » entre les années 2011 et 2015 dans la base de données Web Of Sciences, contre seulement 24 références contenant les mots « Fukushima » et « plutonium »), voir la figure I.2.



	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Fukushima + cesium OR iodine	13	73	126	146	139	157	161	46
Fukushima + plutonium	1	18	13	14	16	12	11	4

Figure I.2 – Nombre de publications contenant les mots « Fukushima » et « cesium » ou « iodine », d'une part, et « Fukushima » et « plutonium », d'autre part, dans la base de données Web of Sciences en avril 2018.

I.2.3.1 Présentation de l'élément plutonium

Le plutonium est l'élément radioactif de numéro atomique 94, il appartient à la série des actinides. Il existe 15 isotopes, tous sont radioactifs, mais il n'existe pratiquement plus de plutonium provenant de la nucléosynthèse primordiale : seul le ^{244}Pu est encore présent sous forme d'élément trace dans la nature. Le ^{239}Pu provenant de la désintégration de l'uranium peut également se trouver sous forme de traces dans l'environnement. Le tableau I.4 présente les principaux isotopes du plutonium.

Tableau I.4 – Présentation des principaux isotopes du plutonium.

	^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu	^{244}Pu
période radioactive (ans)	87,76	24 130	6567,5	14,410	$3{,}75\times10^{5}$	$80{,}8\times10^{6}$
mode de désintégration	α	α	α	β	α	α
produit de désintégration	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{241}Am	^{238}U	^{240}U

Les isotopes produits dans un réacteur nucléaire sont les isotopes 238, 239, 240, 241 et 242. Dans un réacteur nucléaire, le ^{238}Pu est produit par la transformation du ^{235}U en ^{236}U puis en ^{237}U lors de deux captures neutroniques successives. Ce dernier se transforme en ^{237}Np par désintégration β. Enfin le ^{237}Np peut se transformer en ^{238}Pu par une troisième capture neutronique. Parallèlement à ce processus, l'irradiation du ^{238}U dans un réacteur nucléaire génère l'apparition de ^{239}U par capture neutronique. Celui-ci, fortement instable, se transforme en ^{239}Np puis en ^{239}Pu lors de deux désintégrations β. Le ^{239}Pu est fissile, mais il peut également capturer des neutrons sans fissionner, ce qui génère les isotopes du plutonium 240, 241, 242 puis 243. Ce dernier est instable et se désintègre en ^{243}Am. Il est à noter que, compte tenu de la période relativement faible du ^{241}Pu, celui-ci se désintègre assez rapidement en ^{241}Am. Ainsi, la quantité d'un isotope présent dans un réacteur à un moment donné dépend de la disponibilité de son précurseur et donc de la durée d'irradiation du réacteur : le ^{239}Pu et le ^{238}Pu se forment linéairement avec le temps dans un combustible neuf contenant ^{235}U et ^{238}U, puis l'abondance en ^{240}Pu évolue selon le carré de la durée d'irradiation. Enfin, l'abondance en ^{241}Pu croît en fonction du cube de la durée d'irradiation, et ainsi de suite. De cette manière, connaissant la composition initiale du combustible et la durée d'irradiation, la composition isotopique du plutonium dans les différents réacteurs et des piscines de stockage de combustibles usés de la centrale au moment de l'accident a pu être calculée (Nishihara et al., 2012).

I.2.3.2 Signatures isotopiques du plutonium dans l'environnement

Du plutonium a été rejeté dans l'environnement lors de l'accident de la centrale de Fukushima. Cet élément peut donc être utilisé pour mettre en évidence une contamination provenant de la centrale dans l'environnement. Néanmoins, d'autres sources de contamination ont également rejeté du plutonium dans l'environnement.

La quasi-totalité du plutonium qui peut se retrouver dans l'environnement est d'origine anthropique et provient principalement des essais nucléaires atmosphériques (543 essais entre 1945 et 1980) (Thakur et al., 2017) ou souterrains. Il peut également provenir de rejets d'installations nucléaires ou d'usines de production d'armes nucléaires ou de retraitement de combustibles nucléaires, de la destruction d'un satellite (en 1964 au-dessus de l'océan Pacifique) et des accidents d'avions transportant des matières nucléaires (en Espagne en 1966 et au Groenland en 1968). Les essais nucléaires atmosphériques ont disséminé environ 13 PBq de $^{239+240}$Pu, 170 PBq de ^{241}Pu et 0,3 PBq de ^{238}Pu, ce qui correspond à environ 4583 kg de ^{239}Pu, 278 kg de ^{240}Pu, 44 kg de ^{241}Pu et 2070 kg de ^{242}Pu libérés dans l'environnement, entre 1945 et 1975, dont 80% dans l'hémisphère nord (IRSN, 2004). D'autre part, l'accident de Tchernobyl a rejeté du plutonium à proximité du réacteur : environ 35 TBq (~56 kg) de ^{238}Pu, 30 TBq (~13 kg) de ^{239}Pu, 42 TBq (~5 kg) de ^{240}Pu et 6 PBq (~0,015 kg) de ^{241}Pu.

Kelley et al. (1999) ont étudié l'inventaire des isotopes du plutonium dans 54 échantillons provenant de différents sites à travers le monde. Ils fournissent les valeurs moyennes des rapports isotopiques du plutonium provenant des essais nucléaires atmosphériques (voir le tableau I.5). Hormis certaines localisations qui ont subi l'influence de rejets locaux (Nevada Test Sites, Semi-Palatinsk ou Muruora/Fangataufa) dont les compositions isotopiques sont significativement différentes, les signatures isotopiques des retombées globales sont relativement homogènes.

Muramatsu et al. (2003) ont analysé au début des années 2000 des échantillons de sols de forêts, de rizières et de champs de blé (n=20) prélevé dans l'ensemble du Japon. Les auteurs ont uniquement mesuré le rapport $^{240}Pu/^{239}Pu$ par ICP-MS. Ils obtiennent des résultats compris entre 0,155 et 0,194 (moyenne 0,180 $\pm$ 0,022, 2σ). Les auteurs expliquent cette variabilité dans les résultats des rapports isotopiques par les nombreux sources de plutonium différentes et notamment les différents types de bombes qui ont été testées (thermonucléaires ou à plutonium). Ohtsuka et al. (2004) parviennent aux mêmes valeurs pour le rapport $^{240}Pu/^{239}Pu$ (0,18 $\pm$ 0,08, 2σ) en mesurant des échantillons de sols (n=15) dans la région de Rokkasho, dans le nord du Japon.

En 2009, Zhang et al. (2010) publient les résultats de mesures de plutonium dans des échantillons de dépôts atmosphériques collectés par l'agence japonaise de météorologie entre les années 1963 - 1974. Ils ont mesuré les rapports $^{240}Pu/^{239}Pu$ et $^{241}Pu/^{239}Pu$ par ICP-MS et obtiennent 0,1922 $\pm$ 0,0044 et 0,00287 $\pm$ 0,0005 respectivement. Les auteurs observent que ces valeurs sont légèrement supérieures à celles publiées par Kelley et al. (1999) et expliquent ces résultats par le dépôt de radionucléides provenant des essais nucléaires chinois dans les années 1970.

Après l'accident de Fukushima, Zheng et al. (2012b) ont analysés des échantillons de sols (n=15) entre 20 et 230 km de la centrale, prélevé en 2011. Seuls trois analyses démontrent un marquage par le plutonium rejeté par la centrale, les autres échantillons sont représentatifs des valeurs prévalant avant l'accident. Les auteurs déduisent un rapport isotopique $^{240}Pu/^{239}Pu$ de 0,183 $\pm$ 0,037 (2σ). Le rapport $^{241}Pu/^{239}Pu$ n'a pas été déterminé dans ces échantillons. Afin d'obtenir les activités et les rapports isotopiques avant l'accident de Fukushima, Yang et al. (2015) ont mesuré par ICP-MS les concentrations en plutonium dans des échantillons de sols du nord-est du Japon, prélevés entre 1969 et 1977. Pour la région de Fukushima, sur 22 échantillons analysés, ils obtiennent un rapport $^{241}Pu/^{239}Pu$ de 0,183 $\pm$ 0,011, ce résultat est en accord avec la valeur obtenue pour l'ensemble de l'hémisphère nord Kelley et al. (1999) (voir le tableau I.5).

I.2.3.3 Estimation du rejet de plutonium par la centrale de Fukushima

Après l'accident de Fukushima, dès le 28 mars 2011, la société TEPCO annonce dans un communiqué avoir mesuré du plutonium dans des échantillons de sol collectés dans l'enceinte de la centrale . De plus, le MEXT (2011) a publié en septembre 2011 les mesures de ^{238}Pu et $^{239+240}Pu$ et le rapport isotopique associé dans des échantillons de sols prélevés entre juin et juillet 2011. Ces premières mesures ont démontré la présence d'une signature en plutonium de l'accident de Fukushima au sein de six échantillons. Les rejets en $^{239+240}Pu$ ont été estimés à $(1{,}0 - 2{,}4) \times 10^9$ Bq (Zheng et al., 2012b). Des rapports isotopiques pour les rejets de la centrale de 0,395 (Kirchner et al., 2012) et 0,447 (Schwantes et al., 2012) pour le rapport

Tableau I.5 – Rapports isotopiques moyens régionaux dans les sols, d'après Kelley et al. (1999). *a* : décroissance corrigée au 1er janvier 2000.

Région	Latitude	Rapport isotopique, erreur à $\pm$ 2σ		
		$^{240}Pu/^{239}Pu$	$^{241}Pu/^{239}Pu^{a}$	$^{242}Pu/^{239}Pu$
Hémisphère Nord	71-30 N	0,180 $\pm$ 0,014	0,00194 $\pm$ 0,00028	0,00387 $\pm$ 0,00071
Nord Équatorial	30 N - O	0,178 $\pm$ 0,019	0,00188 $\pm$ 0,00079	0,00385 $\pm$ 0,00076
Sud Équatorial	O - 30 S	0,173 $\pm$ 0,027	0,00173 $\pm$ 0,00060	0,0042 $\pm$ 0,0013
Hémisphère Sud	30 - 53 S	0,185 $\pm$ 0,047	0,00197 $\pm$ 0,00093	0,0048 $\pm$ 0,0021

$^{240}Pu/^{239}Pu$ et 0,174 (Kirchner et al., 2012) et 0,196 (Schwantes et al., 2012) pour le rapport $^{241}Pu/^{239}Pu$ ont été déterminés. Enfin, des auteurs ont estimé indépendamment par méthode inverse les rapports isotopiques de chacun des réacteurs 1 à 3 : 0,344, 0,320 et 0,356 pour le rapport $^{240}Pu/^{239}Pu$; 0,192, 0,192 et 0,183 pour le rapport $^{241}Pu/^{239}Pu$ et 0,066, 0,063 et 0,062 pour le rapport $^{242}Pu/^{239}Pu$ (Nishihara et al., 2012).

I.2.3.4 Mesures des concentrations et des rapports isotopiques du plutonium dans l'Océan Pacifique

Les concentrations en plutonium dans l'Océan Pacifique ont été mesurées par plusieurs équipes japonaises rapidement après l'accident et les rapports isotopiques correspondants ont été comparés avec les valeurs mesurées avant les rejets de plutonium par la centrale, qui correspondent aux valeurs des retombées globales dans l'hémisphère nord. Des mesures des concentrations de l'uranium (^{236}U et ^{238}U), du plutonium (^{239}Pu) et du radiocésium (^{134}Cs et ^{137}Cs) ont été effectuées dans des échantillons d'eau de l'Océan Pacifique, de rivières et de rizières proches de la centrale entre juin et août 2011 (Sakaguchi et al., 2012). Les auteurs ont détecté du plutonium dans l'un des échantillons d'eau de rivière et dans les prélèvements de l'Océan Pacifique, mais avec des incertitudes importantes sur les mesures (32 % d'incertitude relative à 1 σ en moyenne). De plus, les rapports isotopiques sont très proches des valeurs mesurées avant l'accident ($^{240}Pu/^{239}Pu$ = 0,181 - 0,308 dans cette étude ; les valeurs avant l'accident étant comprises entre 0,199 et 0,224) (Yamada et al., 2006, 2007). Des mesures des concentrations en plutonium ($^{239+240}Pu$ et ^{241}Pu) dans les sédiments de l'Océan Pacifique prélevés dans l'océan entre 30 et 200 km de la centrale ont également été effectuées (Zheng et al., 2012a). Du plutonium a été détecté dans tous les échantillons, mais les rapports isotopiques sont à nouveau comparables avec les valeurs qui prévalaient avant l'accident. Les activités du plutonium dans des carottes de sédiments marins et dans des prélèvements d'eau de mer ont par la suite été mesurées dans plusieurs études (Bu et al., 2014a, 2015, 2013, 2014b; Oikawa et al., 2014; Oikawa et al., 2015; Wendel et al., 2017). Cependant, les résultats observés pour les activités en ^{239}Pu et ^{240}Pu et ^{241}Pu et les rapports isotopiques déduits de ces mesures sont là encore comparables aux valeurs qui prévalaient avant l'accident. Les auteurs en ont déduit que l'accident de Fukushima n'avait pas engendré de pollution détectable en plutonium dans le Pacifique nord-ouest.

I.2.3.5 Analyse du plutonium dans l'environnement terrestre de la centrale

Des analyses de plutonium ont également été effectuées dans l'environnement terrestre de la centrale. La localisation des échantillons de sols dans lesquels du plutonium de la centrale de Fukushima a été détecté est présentée à la figure I.3. Dans l'environnement terrestre de la centrale, des échantillons de sols et de litière de forêt ont été prélevés entre 20 et 30 km au nord-ouest de la centrale, dans la zone évacuée, entre avril et mai 2011 (Zheng et al., 2012b). Des échantillons de sol ont également été prélevés dans un village à 20 km au sud de la centrale.Dans tous ces échantillons, les auteurs mettent en évidence une contribution très forte de la centrale dans les concentrations de plutonium ($^{239+240}$Pu et ^{241}Pu) mesurées par ICP-MS.

Les concentrations de plutonium $^{239+240}$Pu ont été déterminées dans des échantillons de sols collectés entre 2 et 40 km de la centrale par spectrométrie α (Yamamoto et al., 2012). Les échantillonnages ont été effectués entre mars et mai 2011. Néanmoins, l'étude des rapports isotopiques a montré que seuls quelques échantillons du village d'Iitate, en dehors de la zone réglementée à 20 km de la centrale, et du village d'Okuma, proche de la centrale (2 km), contenaient du plutonium provenant de la centrale. Pour les autres prélèvements, seule la présence de plutonium issu des retombées globales a été mise en évidence. Fin mars 2011, de nouvelles mesures ont été effectuées dans trois échantillons de sols prélevés dans le village d'Iitate (Imanaka et al., 2012). Les rapports isotopiques mesurés indiquent que les contributions du plutonium de la centrale y étaient comprises entre 2,7 et 43,6 %.

D'autres analyses ont été effectuées sur des échantillons de sols et de plantes collectés aux abords et jusqu'à 30 km de la centrale aux mois d'octobre-décembre 2011 (Schneider et al., 2013). Les isotopes 239, 240 et 242 du plutonium ont été mesurés par spectrométrie-α et AMS (*Accelerator Mass Spectrometer*). Sur 20 échantillons analysés, seuls trois échantillons présentaient des concentrations en plutonium supérieures aux limites de détection. Les auteurs ont observé une contribution en plutonium de la centrale uniquement sur deux échantillons de végétaux tandis que le troisième échantillon présentait une signature semblable à la valeur des retombées globales. Le premier des deux échantillons contaminés par le plutonium de la centrale a été prélevé devant l'entrée de la centrale, tandis que le second a été échantillonné dans le village d'Odaka, situé à 16 km au nord de la centrale et n'est pas localisé dans le panache principal de la contamination. Les auteurs concluent en l'absence de corrélation entre la contamination en plutonium avec la distance à la centrale que les rejets de plutonium par la centrale sont restés modérés et que la pollution présentait une forme particulaire.

En 2011-2012, des échantillons de « substances noires » ("*black substances*" dans la publication) ont été prélevés à l'intérieur de la zone d'exclusion à moins de 20 km de la centrale (Yamamoto et al., 2014). Constitués de particules d'aérosols radioactives provenant de la centrale de Fukushima, de poussières d'asphalte, de résidus de sols et de lichens, ces échantillons émettent des débits de doses particulièrement importants (entre 20 et plus de 100 μSv.h^{-1}). Ces poussières noires se sont accumulées sous l'effet du vent et de la pluie sur le bord des routes et des rues des villages et sont particulièrement intéressantes car elles concentrent les radionucléides rejetés par la centrale. Les auteurs ont mesuré dans ces poussières les isotopes du plutonium (^{239}Pu,^{240}Pu), de l'américium (^{241}Am) et du curium (^{242}Cm et ^{243}Cm,^{244}Cm) afin d'étudier les signatures isotopiques des actinides rejetés par la centrale. Les rapports isotopiques mesurés sont en accord avec ceux estimés pour l'inventaire des cœurs des réacteurs (Nishihara et al., 2012). Pour les auteurs, la contamination s'est dispersée sous forme par-

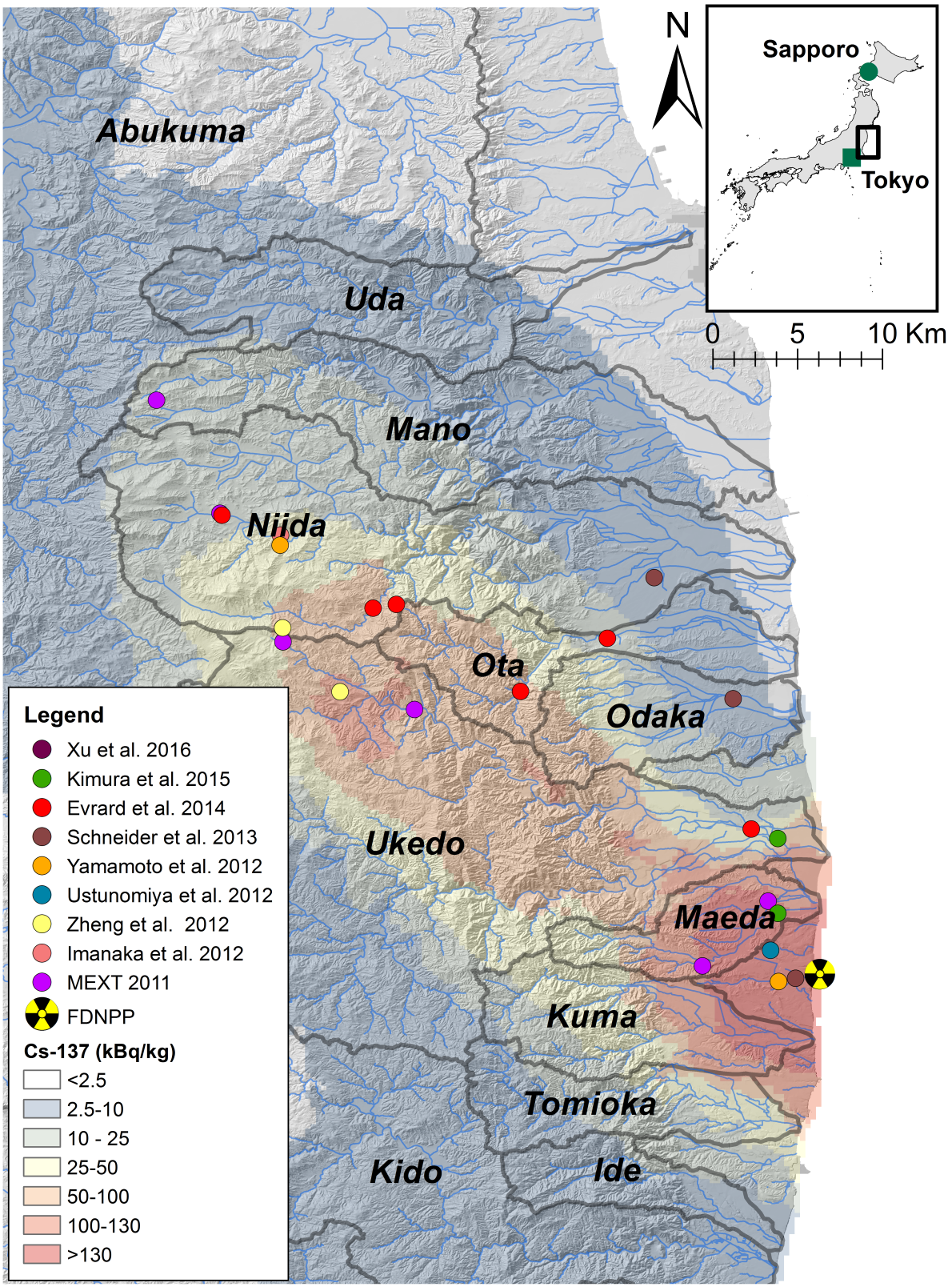


Figure I.3 – Principales localisations des sites d'échantillonnage de sols dans le voisinage de la centrale dans lesquels du plutonium provenant de la centrale de Fukushima a été détecté.

ticulaire, sans fractionnement isotopique. Sakaguchi et al. (2014) ont également étudié ces poussières noires, dans lesquelles ils ont mesuré les concentrations en ^{134}Cs et ^{137}Cs par spectrométrie α, ^{238}Pu et $^{239+240}$Pu par spectrométrie γ, ^{238}U par ICP-MS et ^{236}U par AMS. Les rapports isotopiques ^{238}Pu/$^{239+240}$Pu compris entre 1,64 et 2,64 sont en accord avec ceux mesurés précédemment (^{238}Pu/$^{239+240}$Pu=0,07 - 3,19 ; mesurés par spectrométrie α et ICP-MS, (Yamamoto et al., 2014)). Ils ont également observé une bonne corrélation entre les quantités d'uranium et celles de plutonium rejetées, indiquant leur libération simultanée lors de l'accident, sans fractionnement isotopique.

Zheng et al. (2013) ont publié une synthèse des analyses du plutonium dans l'environnement de Fukushima et ont utilisé l'ensemble des résultats afin d'évaluer l'étendue de la dispersion de la contamination en plutonium et l'identification précise du terme source en plutonium émis par la centrale grâce aux rapports isotopiques du plutonium. D'après les auteurs, du plutonium provenant des réacteurs accidentés (et pas des piscines de stockage du combustible usé) a été observé jusqu'à une trentaine de kilomètre.

Du plutonium de Fukushima a également été mesuré dans des sédiments de rivières dans les bassins versants drainant le panache principal de contamination radioactive par Evrard et al. (2014). Dans cette étude, les rapports isotopiques ^{240}Pu/^{239}Pu, ^{241}Pu/^{239}Pu et ^{242}Pu/^{239}Pu ont été déterminés grâce à des mesures effectuées par ICP-MS. La signature du plutonium de Fukushima est observée dans tous les échantillons, avec une contribution de la centrale variant entre 1 et 60 %, selon les échantillons. Les auteurs montrent une forte contamination en plutonium à une distance relativement importante de la centrale (45 km), démontrant que le plutonium a dû être déposé à plusieurs dizaines de kilomètres du point d'émission.

Kimura et al. (2015) ont publié des mesures de radiocésium et de plutonium dans deux échantillons de sols prélevés à 4 et 24 km de la centrale puis analysés par spectrométrie-α. Les analyses de 6 aliquotes du sol prélevé à 4 km de la centrale ont montré une concentration en ^{238}Pu 3,5 fois plus élevée par rapport aux autres aliquotes. De plus, le rapport isotopique ^{238}Pu/$^{239+240}$Pu plus élevé dans cet aliquote suggèrent un marquage hétérogène en plutonium dans l'environnement, sous forme de particules. Cependant les auteurs n'expliquent pas le fractionnement isotopique en plutonium dans les échantillons analysés. D'après les auteurs, les concentrations en plutonium peuvent donc varier dans une importante gamme (ici 3,5 fois) de valeurs pour un même prélèvement. Au contraire, le césium s'est déposé de manière plus homogène dans l'environnement.

Dans un article récent, Cao et al. (2017) ont mesuré les activités en radiocésium et en plutonium dans des carottes sédimentaires effectuées dans un lac situé à 200 km au sud de la centrale. Les activités en $^{239+240}$Pu, mesurées par ICP-MS dans les échantillons, sont comparables avec les valeurs existant avant l'accident. Les auteurs en déduisent donc que la contamination des sédiments de ce lac en plutonium lors de l'accident de la centrale est négligeable. De plus, les rapports isotopiques ^{240}Pu/^{239}Pu déduits sont compatibles avec la signature du plutonium des retombées globales. Cependant, les auteurs ont montré grâce à l'étude du rapport ^{134}Cs/^{135}Cs que les sédiments ont bien été contaminés par les rejets de radiocésium de la centrale.

Enfin, dans deux articles, Xu et al.; Xu et al. (2015; 2016) ont étudié les facteurs environnementaux qui affectent la distribution et la migration du plutonium. Pour y parvenir, les auteurs ont collecté des échantillons de sols à différentes profondeurs et dans différents environnements

(zone urbaine, rizière, forêt de feuillus, forêt de conifères), entre 50 et 65 km au nord-ouest de la centrale en mars 2012 et ont mesuré leurs activités en $^{239+240}$Pu par spectrométrie-α et le rapport $^{239}Pu/^{240}Pu$ par ICP-MS. Une contribution significative du plutonium de Fukushima est détectée dans un seul échantillon prélevé dans la couche de litière, à la surface du sol, d'une forêt de feuillus située à 60 km de la centrale. De plus, l'activité en plutonium décroit avec la profondeur dans les échantillons provenant des forêts. Les résultats confirment que le transport vertical du plutonium est faible, ce qui est en accord avec les résultats publiés précédemment (Zheng et al., 2012b).

I.2.4 Rejets d'uranium pendant l'accident

I.2.4.1 Présentation de l'élément uranium

L'uranium est l'élément chimique de numéro atomique 92, il appartient également à la série des actinides. Cet élément possède plus de 20 isotopes radioactifs. Seuls deux de ces isotopes sont primordiaux (l'^{238}U et l'^{235}U) et sont présents à l'état naturel dans l'environnement. Le descendant radioactif du ^{238}U, le ^{234}U peut également se trouver dans l'environnement. Les abondances, les périodes radioactives et les origines des principaux isotopes de l'uranium sont répertoriées dans le tableau I.6.

Tableau I.6 – Concentrations naturelles en uranium et demi-vies des principaux isotopes de l'uranium.

Isotope	Abondance (%)	Période de demi-vie	Origine
^{238}U	99,2745	$4{,}4688 \times 10^9$ années	primordial
^{234}U	0,0055	245 500 années	chaîne de désintégration du ^{238}U
^{235}U	0,720	$7{,}038 \times 10^8$ années	primordial
^{236}U	10^{-10}–10^{-8}	$23{,}42 \times 10^6$ années	capture neutronique du ^{235}U
^{233}U	10^{-13}–10^{-9}	159 200 années	capture neutronique du ^{232}Th

I.2.4.2 Signature isotopique de l'uranium dans l'environnement

Le combustible des différents réacteurs accidentés de la centrale de Fukushima était principalement composé d'uranium. Cet élément a donc vraisemblablement également été rejeté dans l'environnement lors de l'accident de la centrale. Néanmoins, il est déjà naturellement présent dans l'environnement.

Dans celui-ci, il ne se trouve pas à l'état métallique mais est généralement présent dans des minéraux comme la carnotite, l'uraninite ou la pechblende (Santos et al., 2010). En outre, il est souvent sous forme hexavalente, associé à l'oxygène pour former l'ion uranyl UO_2^{2+}. Dans la croûte terrestre, l'uranium présente une concentration moyenne entre 4 $\mu g.g^{-1}$ (Santos et al., 2010) et 2,7 $\mu g.g^{-1}$ (Marsden et al., 2001), tandis que, dans l'eau de mer, sa concentration moyenne est de 3 $\mu g.L^{-1}$ et sa distribution est uniforme dans tous les océans. Dans les eaux de surface, sa concentration varie fortement en fonction du site de mesure et des éventuelles contaminations locales. Elle fluctue ainsi entre 0,5 et 500 $\mu g.L^{-1}$ (Santos et al., 2010).

De plus, l'uranium est relativement mobile dans des conditions oxydantes, mais peut migrer en profondeur ou se concentrer par des processus naturel dans des environnements réducteurs. C'est pourquoi une forte concentration d'uranium dans la nature n'est pas forcément due à une contamination anthropique. Il est donc très important d'étudier les signatures isotopiques de l'uranium (Tortorello et al., 2013).

Ainsi, en ce qui concerne l'uranium naturel, les différents isotopes — excepté l'isotope ^{234}U, ainsi que les isotopes ^{236}U et ^{233}U dont les abondances naturelles sont négligeables — sont toujours présents dans les mêmes proportions, les rapports isotopiques restent donc constants, et ceux-ci sont présentés dans le tableau I.7. Cependant, le rapport $^{234}U/^{238}U$ peut varier significativement dans l'uranium naturel, à cause d'un lessivage préférentiel du ^{234}U par rapport au ^{238}U. En effet, le "recul-α" engendré lors de la décroissance du ^{238}U en ^{234}U endommage le réseau cristallin. Lors des interactions entre l'eau et des minerais contenant de l'uranium, l'isotope ^{234}U est alors préférentiellement lessivé par rapport au ^{238}U qui réside dans un réseau cristallin non-endommagé (Fleischer, 2008; Tortorello et al., 2013). Dans une roche à l'équilibre séculaire, ce rapport vaut $5{,}5\times10^{-5}$ (Richter et al., 1999). Le rapport $^{235}U/^{238}U$ varie également très légèrement (~0,15 %) (Condon et al., 2010), du fait de processus géochimiques qui peuvent engendrer un très léger fractionnement.

Tableau I.7 – Rapport isotopique dans l'uranium naturel, d'après Buchholz et al. (2007).

Rapport isotopique	Gamme de valeurs
$^{233}U/^{238}U$	$\sim10^{-11}$ – $\sim10^{-15}$
$^{235}U/^{238}U$	$7{,}253\times10^{-3}$
$^{236}U/^{238}U$	$\sim10^{-10}$

Dans un réacteur, le combustible est composé de dioxyde d'uranium, composé des deux isotopes les plus abondants : ^{238}U et ^{235}U. La composition isotopique n'est pas naturelle, puisque le combustible a été traité chimiquement afin de l'enrichir en isotope ^{235}U. Lors du fonctionnement d'un réacteur nucléaire, des isotopes artificiels sont produits. Le ^{233}U se forme par irradiation neutronique à partir du ^{232}Th, bien que celui-ci soit très peu présent dans le combustible irradié. Par ailleurs, ce bombardement neutronique produit inévitablement une petite quantité de ^{232}U. Le ^{236}U est, quant à lui, produit par capture neutronique du ^{235}U dans un réacteur avec une probabilité de ~15 % (~85 % des interactions du flux de neutrons thermiques avec un ^{235}U provoquent sa fission). L'isotope ^{236}U est donc un très bon marqueur d'un uranium irradié. Néanmoins, l'^{236}U, d'origine naturelle ou anthropique, se trouve en petite quantité dans l'environnement.

i. Estimation de l'inventaire global du ^{236}U naturel dans l'environnement

La quantité totale de minerai d'uranium dans le monde est difficilement quantifiable (Steier et al., 2008). Cependant, la quantité de minerai recouvrable, c'est-à-dire découvert et exploitable, est estimée à $2{,}9\times10^{10}$ kg. Le rapport $^{236}U/U_{total}$ dans les minéraux d'uranium est compris entre 10^{-11} à 10^{-9} d'après Steier et al. (2008) et entre 10^{-12} et 10^{-10} d'après Sakaguchi et al. (2009). En faisant l'hypothèse d'un rapport de 5×10^{-11}, la quantité de ^{236}U naturel dans les minerais d'uranium est ainsi estimée à 1,5 kg. A cet inventaire s'ajoutent également toutes les roches qui contiennent de l'uranium à l'état de traces, de l'ordre de quelques mg.kg^{-1}. De plus, le rapport $^{236}U/U$ dans ces roches est plus faible que dans les minerais d'uranium, il est

d'environ 3×10^{-14} d'après Steier et al. (2008) et d'environ 7×10^{-13} d'après Sakaguchi et al. (2009). Néanmoins, à l'échelle globale, cela représente environ 22 kg de ^{236}U présent dans les sols superficiels (jusqu'à 1000 m de profondeur). Enfin, l'effet des rayonnements cosmogéniques augmente le flux de neutrons thermiques à la surface du sol (jusqu'à 30 m), augmentant ainsi la production de ^{236}U, ce qui correspond à un ajout d'environ 10 kg de ^{236}U dans les premiers mètres de sol. Par conséquent, l'inventaire global de ^{236}U naturel présent dans l'environnement peut être ainsi estimé à une trentaine de kilogrammes (Steier et al., 2008).

ii. Estimation de l'inventaire global du ^{236}U anthropique dans l'environnement

La quantité totale de ^{236}U produit dans les centrales nucléaires peut être estimée à partir de la quantité totale d'uranium exploitée, c'est-à-dire $2{,}2\times10^{9}$ kg en 2003. En supposant que 50 % du ^{235}U ont été utilisés dans ces centrales, l'inventaire du ^{236}U anthropique est de l'ordre de 10^{6} kg (Steier et al., 2008). Le ^{236}U, de façon similaire aux isotopes du plutonium, a pu être rejeté dans l'environnement par les centrales, lors d'opérations de routine ou d'accidents. Dans ce cas, le rapport $^{236}U/^{238}U$ dans l'environnement est plus élevé : 10^{-7} - 10^{-3}.

Une deuxième source de ^{236}U anthropique provient de la décroissance du ^{240}Pu des retombées globales des essais atmosphériques. Quarante ans après le dépôt de ces retombées, le rapport $^{236}U/^{238}U$ provenant de la décroissance du ^{240}Pu peut être estimé à environ $2{,}6\times10^{-12}$ - $5{,}3\times10^{-11}$ (Steier et al., 2008). Néanmoins, cette source est négligeable en terme de production d'isotope ^{236}U en raison de la longue période radioactive du ^{240}Pu (6 564 ans) (Lee et al., 2008). Enfin, le ^{236}U a également été directement libéré dans l'environnement par les essais atmosphériques. Le dépôt total de ^{236}U anthropique à l'échelle mondiale par les retombées globales est estimé à respectivement 900 kg (Sakaguchi et al., 2009), 1 060 kg (Winkler et al., 2012) et 2 100 kg (Christl et al., 2012). Dans toutes ces estimations, la quantité de ^{236}U anthropique excède largement l'estimation de l'apport naturel.

iii. Signature isotopique du rejet d'uranium par la centrale de Fukushima

De la même manière que le plutonium, en connaissant la composition initiale du combustible et les durées de fonctionnement des réacteurs, il est possible de calculer la composition isotopique de l'uranium rejeté par les réacteurs accidentés. Seuls Nishihara et al. (2012) ont estimé ces compositions isotopiques (tableau I.8). Il est important de remarquer que le rapport $^{236}U/^{238}U$ est bien plus élevé que dans l'uranium naturel.

Tableau I.8 – Estimation des rapports isotopiques d'uranium rejeté par la centrale, d'après Nishihara et al. (2012).

	$^{234}U/^{238}U$	$^{235}U/^{238}U$	$^{236}U/^{238}U$
Réacteur 1	3.19×10^{-6}	1.70×10^{-2}	3.71×10^{-3}
Réacteur 2	1.96×10^{-6}	1.91×10^{-2}	3.36×10^{-3}
Réacteur 3	1.09×10^{-5}	1.90×10^{-2}	3.20×10^{-3}
Moyenne	5.34×10^{-6}	1.83×10^{-2}	3.42×10^{-3}
Incertitude (2σ)	9.65×10^{-6}	2.34×10^{-3}	5.19×10^{-4}

I.2.4.3 Mesures des isotopes d'uranium 238 et 235 après l'accident de Fukushima

Au moment de l'accident, le 11 mars 2011, les réacteurs de la centrale de Fukushima Dai-ichi étaient alimentés en combustible UO_2, contenant 3,5 % de ^{235}U et de combustible MOx ($(U,Pu)O_2$), contenant 1,2 % de ^{235}U (Shibahara et al., 2014). Dans le cadre de quelques études, les isotopes de l'uranium dans l'environnement ont été mesurés après l'accident de Fukushima Dai-ichi. Shibahara et al. (2014) ont mesuré les rapports $^{235}U/^{238}U$ par TIMS dans des échantillons de végétaux prélevés aux alentours de la centrale. Les résultats sont du même ordre de grandeur que les abondances naturelles ($(7{,}19 - 7{,}35)\times10^{-3}$). Les auteurs ont conclu que la contamination en uranium n'était pas significative. En effet, la concentration relativement importante d'uranium naturel présente dans les sols japonais (granitoïdes à environ 1-3 ng/kg) empêche l'utilisation du rapport isotopique $^{235}U/^{238}U$ comme traceur de l'uranium rejeté par la centrale, car ces isotopes anthropiques sont trop minoritaires par rapport aux isotopes de l'uranium naturel (Shibahara et al., 2014; Yang et al., 2016).

I.2.4.4 Mesures de l'isotope d'uranium 236 après l'accident

En raison de la difficulté à mesurer le rapport isotopique $^{236}U/^{238}U$ à cause de la très faible abondance de l'isotope ^{236}U, peu de mesures ont été effectuées sur des échantillons environnementaux après l'accident de Fukushima (voir tableau I.9). Eigl et al. (2017) ont mesuré la distribution verticale de l'activité en ^{236}U et des rapports $^{236}U/^{238}U$ dans l'océan Pacifique Nord après l'accident. Néanmoins, les auteurs concluent, d'après les valeurs des rapports isotopiques et la distance entre les points d'échantillonnage et la centrale de Fukushima (1620 et 1887 km pour les points les plus proches), qu'il n'y a pas d'influence des émissions potentielles de l'accident de Fukushima dans les valeurs mesurées dans les échantillons.

Les résultats des mesures effectuées sur les échantillons d'eaux de mer, les échantillons d'eaux terrestres, ainsi que sur les poussières prélevées au bord des routes montrent une très faible contamination en ^{236}U (Eigl et al., 2017; Sakaguchi et al., 2012, 2014) liée à l'accident de Fukushima.

Les concentrations en ^{236}U ont également été mesurées dans des échantillons de sols contaminés par l'accident de Fukushima (Yang et al., 2017, 2016). Les rapports isotopiques déduits sont comparables aux valeurs des retombées globales pour le Japon (Sakaguchi et al., 2009). Le rejet de ^{236}U lors de l'accident de Fukushima semble donc avoir eu lieu à des niveaux de traces.

I.2.5 Nature physique et chimique du marquage en radionucléides après l'accident d'une centrale nucléaire

Des radionucléides ont été rejetés dans l'environnement lors de l'accident de Fukushima. Il est dès lors important d'étudier sous quelles formes (distribution en taille des particules, composition chimique, degré redox, phases cristallographiques, microstructure, éléments chimiques associés, etc.) ces radionucléides se trouvent dans la nature. Ces formes vont déterminer les conséquences et le devenir de la contamination. Après un accident nucléaire, les radionucléides émis peuvent être sous plusieurs formes : sous forme libres (atomes, ions) ou intégrés à des molécules de faibles masses qui peuvent être mobiles et potentiellement bio-assimilables, jus-

Tableau I.9 – Mesures des rapports $^{236}U/^{238}U$ dans l'environnement de la centrale de Fukushima après l'accident.

Auteurs	Type d'échantillons	Distance à la centrale	Instrument de mesure	$^{236}U/^{238}U$
Sakaguchi et al. (2012)	eaux de rizières	entre 25 et 50 km	AMS	$(1,83 - 8,20)\times10^{-9}$
Sakaguchi et al. (2012)	eaux de mer au large de la centrale	entre 50 et 800 km	AMS	$5,7\times10^{-10}$
Shinonaga et al. (2014)	filtres atmosphériques prélevés au sud de la centrale	120 km	AMS	$\sim1,0\times10^{-6}$
Shinonaga et al. (2014)	"black substances" prélevées après l'accident de FDNPP	entre 3 et 28 km	AMS	$2,5\times10^{-8}$ - $2,6\times10^{-7}$
Yang et al. (2016)	matériaux de référence de sols japonais contaminés par l'accident de Fukushima	-	ICP-MS	$2,09\times10^{-8}$
Yang et al. (2016)	sols contaminés par l'accident de Fukushima	entre 30 et 70 km	ICP-MS	$1,50\times10^{-8}$ - $1,35\times10^{-7}$
Eigl et al. (2013)	eaux de l'Océan Pacifique	plus de 1620 km	AMS	9×10^{-13} - $1,41\times10^{-9}$

qu'à des particules de dimensions nanométriques à micrométriques (colloïdes ou particules) ou de fragments qui peuvent être retenus avec les sols et sédiments (Salbu et al., 2018). Le radionucléide peut également être adsorbé ou piégé à la surface ou à l'intérieur de certains éléments naturels constituant le sol ou les sédiments (par exemple les argiles ou les substances humiques, etc.), ce qui entraîne également la formation de particules portant la contamination. L'environnement est un système dynamique, la dispersion des particules va ainsi modifier la distribution et la localisation des dépôts de radionucléides.

Une particule radioactive est définie comme l'agrégat d'atomes radioactifs augmentant la distribution inhomogène de radionucléides significativement différents de la matrice (IAEA, 2011), c'est-à-dire un morceau de matière concentrant particulièrement des éléments radioactifs. Dans l'atmosphère, les particules sont classées selon leurs diamètres aérodynamiques. Dans les sols, les particules sont classées en quatre catégories : les fragments ($>$2 mm), le sable (62 – 2000 μm), le limon (4-62 μm) et les argiles (0,2 – 4 μm). Enfin, dans l'eau, les particules sont des entités de plus de 0,45 μm qui se déposent dans l'eau sous l'effet de la gravité. Les espèces de radionucléides entre 1 nm et 0,45 μm sont nommées colloïdes ou nanoparticules. Les espèces de moins de 1 nm sont qualifiées d'espèces de faibles masses moléculaires (Salbu et al., 2018).

L'activité des particules ou leurs compositions isotopiques reflètent la source du rejet. Les conditions de rejets (niveaux de pression et de température), la présence d'oxygène lors de l'accident vont influencer la présence d'éléments volatils (^{137}Cs ou ^{90}Sr), la distribution des tailles de particules, leur structure cristallographique et l'état d'oxydation (Salbu, 2011).

Après leur dépôt dans l'environnement, les sols et les sédiments vont retenir les particules, tandis que les colloïdes et les nanoparticules, ainsi que les espèces moléculaires, plus mobiles, peuvent être transportées sur de plus grandes distances dans l'eau. Avec le temps, le sol et les sédiments peuvent néanmoins également constituer une source de diffusion de la contamination, selon des processus de remobilisation ou d'érosion des particules. Les phénomènes d'érosion dépendent de la composition de la particule et des conditions locales prévalant après le dépôt (pH, conditions redox) (Salbu, 2011).

Après l'accident de Tchernobyl, de nombreuses études ont mis en évidence la formation de microparticules constituées d'actinides (Boulyga et al., 2001, 1997, 2008; Kashkarov et al., 2003; Konegger-Kappel et al., 2016; Salbu, 2011; Zhuk et al., 1995). Après l'accident de Fukushima, des microparticules contenant du ^{137}Cs ont été mis en évidence par autoradiographie γ, et des traces d'uranium ont été observées au sein de celles-ci. Les auteurs en ont conclu que l'uranium observé provenait de la centrale bien qu'aucune mesure de composition isotopique de l'uranium n'ait été effectuée sur ces particules (Abe et al., 2014; Adachi et al., 2013; Furuki et al., 2017).

I.3 Utilisation des radionucléides pour l'étude des transferts sédimentaires

I.3.1 Pourquoi étudier les transferts sédimentaires ?

Les sols arables figurent parmi les ressources les plus précieuses pour l'humanité afin d'assurer la production mondiale de nourriture. Pourtant, ils se trouvent, pour la plupart, dans des conditions très dégradées, surtout dans le contexte actuel de changement climatique et de changement d'occupation du sol (Alewell et al., 2017; FAO, 2015). La dégradation des sols affecte actuellement 1,9 milliard d'hectares d'espaces agricoles dans le monde et la surface des sols dégradés augmente de plus de 5 millions d'hectares par an (FAO et al., 2014). L'érosion des sols constitue le mécanisme principal de dégradation des sols dans 84 % des espaces affectés par la dégradation des sols. Plus des trois quarts des surfaces affectées se situent dans les pays en voie de développement (FAO et al., 2014).

Les débats sur les impacts de l'érosion des sols sur la productivité agricole et sur l'environnement ont généré un besoin urgent d'obtenir des données quantitatives sur les taux d'érosion et les surfaces affectées. La quête de nouvelles approches afin d'étudier l'érosion des sols a mené au développement de nouvelles méthodologies basées sur l'utilisation des radionucléides des retombées globales pour l'étude des transferts sédimentaires (Ritchie et al., 1990).

I.3.2 Principe du traçage par les retombées de radionucléides

Les transferts de particules dans les bassins versants jusqu'à leur exutoire peuvent être suivis dans l'espace et le temps grâce au marquage des radionucléides qui se sont déposés et fixés à la surface du sol. Pour cela, les radionucléides provenant des retombées globales associées aux essais nucléaires ou aux accidents affectant des centrales nucléaires, mais également d'autres radionucléides naturels (comme les cosmogéniques), peuvent faire office de marqueurs de la redistribution des sols par l'érosion (FAO et al., 2014). Le principe est le suivant : les radionucléides atteignent le sol avec les retombées atmosphériques (il est considéré que cette dispersion est spatialement uniforme, au moins localement), ils sont alors rapidement et fortement adsorbés par les particules fines du sol (principalement les argiles) (Mabit et al., 2008). L'étude de la redistribution de ces radionucléides permet donc d'obtenir des informations sur la mobilisation des particules du sol par le biais de processus physiques tels que l'érosion, la sédimentation, ... (Fifield, 2008; IAEA, 2011).

Les radionucléides utilisés pour étudier les transferts particulaires dans l'environnement doivent présenter des durées de vie suffisamment élevées pour subsister durant l'ensemble du processus étudié. Une durée de vie trop courte empêcherait l'étude complète du phénomène puisque le traceur ne serait plus détecté au bout d'un certain temps. Au contraire, avec des mesures par des techniques de radiométrie, c'est-à-dire par la mesure de l'activité, une période trop longue compliquerait la mesure des rayonnements émis, qui seraient alors trop faibles pour être détectés. C'est pourquoi seuls quelques radioisotopes sont classiquement utilisés pour le traçage environnemental : leurs demi-vies doivent être supérieures à quelques semaines pour étudier les phénomènes les plus rapides, mais inférieures à la centaine d'années pour que leurs activités soient détectables. Ainsi, les radionucléides les plus utilisés comme traceurs sont le ^{210}Pb, le ^{7}Be et le ^{137}Cs (Alewell et al., 2014; Caitcheon et al., 2012; Matisoff et al., 2002; Schuller et al., 2013; Schuller et al., 2007; Smith et al., 2014). Les deux premiers sont des radionucléides naturels : le ^{210}Pb (de demi-vie de 22 années) provient de la chaîne de désintégration de l'uranium-238 et le ^{7}Be (de demi-vie de 53 jours) est un élément cosmogénique ; le ^{137}Cs (de demi-vie de 30 ans) est un produit de fission principalement issu des essais nucléaires réalisés dans les années 1950 - 1960.

I.3.3 Étude des transferts sédimentaires dans la région de Fukushima

Dans le cadre de l'accident d'une centrale nucléaire comme celle de Fukushima Dai-ichi, de nombreux éléments radioactifs ont été rejetés dans l'environnement, en particulier du radiocésium dont les isotopes ^{134}Cs et ^{134}Cs, ont été étudiés par de nombreux auteurs. Selon Evrard et al. (2015) et Kato et al. (2017), la majorité des dépôts terrestres en césium ont eu lieu sur des forêts, qui couvrent 66 % de la région soumise aux dépôts de contamination les plus importants. Le transfert par la litière forestière constitue donc potentiellement une trajectoire dominante de la contamination. La contamination s'est également déposée sur les terrains agricoles, principalement des rizières dans cette partie du Japon. Lorsque la pollution s'est déposée au sol, le césium a tendance à rester dans les premiers centimètres du sol (hormis dans le cas d'un sol en culture qui serait labouré) (Xu et al., 2016). Il se fixe sur les particules les plus fines, principalement les argiles (Motha et al., 2002), qui sont entraînées lors de leur mobilisation par les eaux (phénomènes d'érosion et de transport). Ainsi, l'érosion du

sol est le processus principal du transfert des particules auxquelles le radiocésium est lié, des versants jusqu'aux rivières, puis à l'océan (Yoshida et al., 2012). Ces phénomènes de transport sont particulièrement intenses au Japon, puisque les régions côtières subissent d'importantes crues, notamment lors la fonte des neiges au printemps et lors d'importants épisodes de typhons en été. En l'absence de mesures de concentrations en matière en suspension dans les rivières proches de la centrale, des combinaisons de techniques indirectes (cartographie, traçages isotopiques, évaluation des connectivités) sont nécessaires afin de mieux caractériser la redistribution de la contamination dans les bassins-versants côtiers (Chartin et al., 2013).

Nagao et al.; Nagao et al. (2014; 2013) ont étudié les concentrations en isotopes ^{134}Cs et ^{137}Cs dans les eaux de la rivière Niida, située au nord de la centrale. Cette rivière draine un bassin versant de 585 km^2 dont une grande partie au nord de la centrale a été contaminée par les retombées de radiocésium. L'activité en ^{137}Cs mesurée y était comprise entre 0,025 et 4,18 Bq.L^{-1} de mai 2011 à novembre 2012. Le niveau le plus élevé a été enregistré en mai 2011, puis l'activité en radiocésium a diminué au fil du temps. Des pics de concentration ont néanmoins été détectés après des événements pluvieux. Les auteurs en ont conclu que cette détection de césium était associée au déplacement des particules en suspension dans les rivières et que ce déplacement est provoqué par les événements pluvieux et les crues qui s'en suivent.

I.3.4 Devenir du plutonium dans l'environnement

Après avoir été libéré dans l'environnement, le plutonium va interagir avec les éléments sur lequel il s'est déposé. Selon Kersting (2003), le devenir du plutonium dans l'environnement dépend non seulement de sa forme chimique, mais également de la géochimie et de la géohydrologie du site de dépôt. Le plutonium se fixe sur la partie immobile de la matière organique naturelle et la matière inorganique du sol (Lin et al., 2017). La rétention du plutonium par les particules solides du sol est forte, suite à des phénomènes de complexation par les ligands organiques insolubles et les carbonates, de la sorption sur les minéraux argileux et par agglomération de colloïdes. De ce fait, les mesures de migration dans les profils de sol mettent en évidence une accumulation de 80 à 95 % du plutonium dans les 10 premiers centimètres du sol. La vitesse de migration apparente du plutonium dépend bien sûr du type de sol et de la forme du plutonium (Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI)). La forme Pu(IV)O_2 est la plus fréquente dans le milieu naturel, mais aussi la moins mobile. Néanmoins, la rétention du plutonium est un phénomène quasi-irréversible, le plutonium peut donc être transporté avec les particules auxquelles il est fixé, si celles-ci sont remobilisées (IRSN, 2004).

Plus généralement, plusieurs auteurs ont montré que le plutonium a peut migrer avec des particules sub-micrométriques, telles que les colloïdes (Kaplan et al., 2007; Loyland Asbury et al., 2001; Santschi et al., 2002; Xie et al., 2013). Ainsi, le plutonium peut se déplacer sous forme d'espèce aqueuse dissoute ou adsorbée sur des colloïdes. Il peut également rester immobilisé lorsqu'il est adsorbé par le sol. La capacité du plutonium à adhérer fortement aux minéraux inorganiques et aux matériaux organiques peut à la fois augmenter sa mobilité (lorsqu'il est adsorbé sur des colloïdes mobiles) ou la diminuer (lorsqu'il est adsorbé sur des phases immobiles). Ce transport de plutonium est d'autant plus important lors de phénomènes de précipitations importantes (tempêtes, orages, crues) ou lors de lâchers de barrage (Kurikami et al., 2014), où de grandes quantités de matières organiques peuvent être remises en suspen-

sion dans les rivières et potentiellement remobiliser le plutonium fixé sur du sol contaminé. La matière organique naturelle peut donc constituer un puits de plutonium, mais également une source si elle est remise en mouvement dans les eaux. Les paramètres qui contrôlent la migration du plutonium dans l'environnement sont donc très nombreux et complexes.

Par ailleurs, des migrations de plutonium à plus d'un kilomètre du point d'émission ont été mises en évidence au « *Nevada Test Site* » et au « *Rocky Flats Environmental Technology Site* » par le transport colloïdal dans les eaux de surfaces et souterraines (Kersting, 2003; Kersting et al., 1999). En Russie, du plutonium adsorbé sur des colloïdes d'oxyde de fer a été détecté à 4 km de sa source (Novikov et al., 2006). Ainsi, plusieurs auteurs ont mis en évidence une corrélation entre les activités du plutonium et la teneur en carbone organique et en azote dans les sols (Xu et al., 2015a, 2016). Le plutonium pourrait donc être complexé et immobilisé avec la matière organique azotée du sol (Xu et al., 2014, 2008) ou les acides fulviques et humiques (Santschi et al., 2002).

I.3.5 Utilisation du plutonium comme nouveau marqueur des transferts sédimentaires

En dehors d'influences de rejets locaux et récents, le ^{137}Cs provenant des retombées globales est de plus en plus difficile à mesurer, ce qui entraînent la recherche de nouveaux traceurs dont les demi-vies sont plus longues et qui peuvent être utilisés dans l'étude des phénomènes d'érosion et de transfert sédimentaire. Les isotopes du plutonium constituent dès lors de bons candidats pour fournir des traceurs de l'érosion des sols (Meusburger et al., 2016). En effet, le plutonium est très réactif avec les particules du sol et s'adsorbe encore plus fortement que le césium aux particules. De plus, la demi-vie relativement longue de ses isotopes est nettement plus élevée que la durée des phénomènes étudiés. L'utilisation du plutonium comme traceur des phénomènes de transport sédimentaire et d'érosion de sols présente plusieurs avantages par rapport au césium : il possède plusieurs isotopes, dont les périodes radioactives sont suffisamment longues (au moins quelques années). De plus les différentes sources de plutonium présentent des compositions isotopiques différentes. Il est donc possible d'identifier contributions de chacune des sources de plutonium dans les échantillons.

Néanmoins, à cause de ces longues demi-vies, ainsi que des faibles concentrations en plutonium dans les sols, des méthodes d'analyses performantes et d'une grande sensibilité sont nécessaires. Les techniques de spectrométrie de masse de pointes sont plus performantes que les techniques de radiométrie pour la mesure des radionucléides à vie longue. Cependant, contrairement aux mesures du césium par spectrométrie γ, une étape de préparation chimique préalable est nécessaire à toutes les mesures par spectrométrie de masse, afin de séparer et concentrer le plutonium contenu dans l'échantillon (Fifield, 2008).

D'après Xu et al. (2015), afin de pouvoir être utilisé comme traceur de l'érosion du sol, le plutonium doit répondre à trois exigences : (i) la composition isotopique du plutonium doit être homogène, ce qui est le cas du plutonium des retombées globales et elle doit être aisément distinguable des autres sources de plutonium ; (ii) son dépôt doit être uniforme spatialement ; enfin (iii) il doit se fixer rapidement aux particules du sol de sorte que sa redistribution soit liée aux mouvements de ces particules lors des événements d'érosion et de sédimentation.

D'après un article récent d'Alewell et al. (2017), des modèles géochimiques sont maintenant capables de convertir les mesures de concentrations en $^{239+240}$Pu en taux de redistribution du sol. Le plutonium offre donc la possibilité de suivre sur le long terme la redistribution des particules de sol. Néanmoins, les auteurs notent également que le Pu(IV) peut subir des processus d'oxydation en interaction avec des minéraux, des agents complexants, des substances humiques ou des bactéries. Ces phénomènes peuvent alors modifier le comportement du plutonium lors de son transport ou de sa mobilisation.

Dans une étude sur les interactions entre particules du sol et plutonium, Xu et al. (2016b) ont observé que le plutonium présente certaines similitudes avec le radiocésium : les concentrations en $^{239+240}$Pu et en ^{137}Cs augmentent lorsque la taille des particules diminue. Le plutonium peut donc, comme le césium, être utilisé comme traceur des phénomènes d'érosion du sol. Néanmoins, les auteurs ont également remarqué des rapports $^{239+240}$Pu/^{137}Cs variables. D'après eux, ces différences sont dues à la réactivité du plutonium avec non seulement les particules argileuses, comme le césium, mais également avec les particules d'oxydes et les matières organiques. Les isotopes du plutonium seront donc moins sensibles aux phénomènes de transports préférentiels, contrairement au ^{137}Cs.

On peut noter que le plutonium a été utilisé comme traceur des évènements d'érosion et de sédimentation dans le cadre d'études menées en Australie (Everett et al., 2007; Hoo et al., 2011; Lal et al., 2015; Tims et al., 2010), en Suisse (Alewell et al., 2014; Arata et al., 2016; Meusburger et al., 2016), en Corée du Sud (Meusburger et al., 2016), en Chine (Xu et al., 2013; Xu et al., 2015b), en Allemagne (Schimmack et al., 2001, 2002) mais également après l'accident de Fukushima ((Xu et al., 2016), voir paragraphe lié, au chapitre I.3.4).

I.3.6 Utilisation de l'isotope ^{236}U comme traceur environnemental

L'utilisation des isotopes les plus abondants de l'uranium (^{238}U et ^{235}U) comme marqueurs de processus environnementaux n'est pas aisée, car ces isotopes sont également très abondants à l'état naturel. C'est pourquoi les isotopes mineurs, faiblement abondants dans l'environnement, constituent des outils davantage pertinents pour le traçage des processus géochimiques.

I.3.6.1 Intérêt de l'utilisation des isotopes mineurs

La concentration en ^{236}U dans l'environnement permet d'évaluer le marquage en uranium anthropique, mais il permet également d'étudier les processus géochimiques et environnementaux (Lee et al., 2008; Marsden et al., 2001; Sakaguchi et al., 2009; Yang et al., 2016). La mesure du rapport isotopique ^{236}U/^{238}U, avec d'autres observables, permet également de différencier les sources d'uranium : les activités de génération ou retraitement du combustible, la production de radioisotopes médicaux, les retombées globales d'essais nucléaires atmosphériques (Tortorello et al., 2013) ou les accidents de centrales nucléaires (le ^{236}U a été utilisé comme traceur de l'uranium irradié émis dans l'environnement lors de l'accident de la centrale de Tchernobyl) (Mironov et al., 2002). Pour la lutte contre la non-prolifération nucléaire, il peut, en combinaison avec d'autres informations, également être utilisé pour vérifier les activités déclarées par les exploitants ou mettre en évidence des activités nucléaires non-déclarées (Lee et al., 2008).

I.3.6.2 Un traceur des phénomènes d'érosion, de la roche aux océans

Lors de l'érosion d'une roche, de l'uranium naturel peut être relâché puis transporté par les rivières avant de rejoindre l'océan. Contrairement au plutonium, l'uranium ne se fixe pas aux particules de sol et il est transporté sous forme dissoute. Le flux total d'uranium transporté par les rivières ou les eaux souterraines a été estimé à $8{,}8 \times 10^6$ kg.an^{-1} (Borole et al., 1982). Le ^{236}U ne fractionnant pas lors de ces phénomènes d'érosion, le rapport isotopique sera identique dans la source de sédiment et lorsqu'il est mesuré dans l'eau de mer. L'inventaire du 236U naturel dans l'océan peut alors être estimé comme étant inférieur à 0,5 kg (Steier et al., 2008). Ainsi, le rapport isotopique $^{236}U/^{238}U$ constitue un indicateur pertinent pour comprendre les mouvements de masses d'eaux contaminées par une source en uranium (Lee et al., 2008) et identifier son origine naturelle ou anthropique. Le ^{236}U est également un puissant traceur océanographique à cause de sa longue période radioactive et son long temps de résidence dans les océans $(3{,}2 - 5{,}6) \times 10^5$ ans (Casacuberta et al., 2014; Eigl et al., 2017).

I.3.6.3 Les limites de la technique

Cependant, Sakaguchi et al. (2016) ont mis en évidence des contradictions entre les mesures en ^{236}U effectuées dans les coraux de la mer du Japon, qui démontrent une très forte influence du *North Pacific Proving Ground* (site d'essais nucléaires des États-Unis entre 1946 et 1958 dans l'Océan Pacifique dans les îles Marshall) (Eigl et al., 2017) et les résultats des mesures de plutonium publié par Zheng et al. (2005), qui ont montré que la contribution de ce site américain était seulement de l'ordre de 20 %. Par ailleurs, (Buesseler, 1997; Sakaguchi et al., 2016) ont montré que la solubilité des radionucléides dépend également de leur forme physique et chimique lors des retombées locales, régionales ou globales sous forme d'aérosols, ce qui signifie que son devenir dans l'océan dépend de la source de la contamination. Il faut donc être prudent lors de l'utilisation de radionucléides anthropiques comme traceurs des dynamiques environnementales, notamment à cause de leur capacité réactive qui peut modifier leurs propriétés physico-chimiques et donc leur comportement dans l'environnement. Enfin, d'après Hotchkis et al.; Steier et al. (2000; 2010), d'autres études seront nécessaires pour mieux connaître les concentrations en ^{236}U et les rapports $^{236}U/^{238}U$ dans les différents compartiments de l'environnement, afin d'utiliser cet isotope comme traceur des rejets anthropiques passés et futurs.

I.4 Conclusion du chapitre

L'accident de la centrale de Fukushima Dai-ichi est la conséquence de plusieurs événements catastrophiques consécutifs. Le 11 mars 2011, un puissant séisme déclenche un raz-de-marée qui inonde la côte nord-est du Japon. La centrale de Fukushima est privée de système de refroidissement, ce qui cause une surpression dans les réacteurs. Les opérations de dépressurisation et les explosions des bâtiments entraînent la libération de radionucléides dans l'atmosphère, puis leur dépôt dans l'environnement marin et terrestre du Japon. Les éléments rejetés par la centrale sont majoritairement des produits de fission ou d'activation. Cependant, certains auteurs ont mis en évidence une libération de petites quantités de matériaux provenant du combustible de la centrale, composé de dioxyde d'uranium et de plutonium. Ces actinides présentent de très longues durées de vie et ils sont déjà présents dans l'environnement na-

turellement ou suite aux retombées des essais nucléaires atmosphériques dans les années 60. De plus, leur composition isotopique dépend de leur source d'émission. Après leur rejet dans l'environnement, les isotopes de l'uranium et du plutonium sont entraînés par les précipitations et se déposent sur les sols des bassins versants du nord-est du Japon. Le plutonium se fixe sur les éléments constitutifs du sol, tandis que l'uranium aura tendance à être transporté sous forme dissoute. Les actinides constituent de très bons marqueurs des phénomènes de transport sédimentaire. Néanmoins, les très faibles concentrations dans les échantillons environnementaux nécessitent de mettre en place des procédures de séparations et de purifications radiochimiques des actinides, puis d'utiliser des instruments de mesures dotés d'une grande sensibilité et permettant de mesurer les abondances isotopiques de l'uranium et du plutonium avec une grande précision. Enfin, la caractérisation morphologique et chimique des particules formées par l'interaction entre les actinides et les matériaux constitutifs du sol nécessitent des méthodes de détection et de localisation, puis des instruments d'observations microscopiques et d'analyses isotopiques à l'échelle particulaire.

Références Bibliographiques

Abe, Y., Y. Iizawa, Y. Terada, K. Adachi, Y. Igarashi, and I. Nakai (2014), "Detection of uranium and chemical state analysis of individual radioactive microparticles emitted from the Fukushima nuclear accident using multiple synchrotron radiation X-ray analyses", in: *Analytical Chemistry* 86.*17*, pp. 8521–5, ISSN: 1520-6882 (Electronic) 0003-2700 (Linking), DOI: 10.1021/ac501998d, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25084242.

Achim, Pascal, Marguerite Monfort, Gilbert Le Petit, Philippe Gross, Guilhem Douysset, Thomas Taffary, Xavier Blanchard, and Christophe Moulin (2012), "Analysis of Radionuclide Releases from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident Part II", in: *Pure and Applied Geophysics* 171.*3-5*, pp. 645–667, ISSN: 0033-4553 1420-9136, DOI: 10.1007/s00024-012-0578-1.

Adachi, K., M. Kajino, Y. Zaizen, and Y. Igarashi (2013), "Emission of spherical cesium-bearing particles from an early stage of the Fukushima nuclear accident", in: *Scientific Reports* 3, p. 2554, ISSN: 2045-2322 (Electronic) 2045-2322 (Linking), DOI: 10.1038/srep02554, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23989894.

Alewell, C., K. Meusburger, G. Juretzko, L. Mabit, and M. E. Ketterer (2014), "Suitability of $^{239+240}$Pu and ^{137}Cs as tracers for soil erosion assessment in mountain grasslands", in: *Chemosphere* 103, pp. 274–80, ISSN: 1879-1298 (Electronic) 0045-6535 (Linking), DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.12.016, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24374184.

Alewell, C., A. Pitois, K. Meusburger, M. Ketterer, and L. Mabit (2017), "$^{239+240}$Pu from "contaminant" to soil erosion tracer: Where do we stand?", in: *Earth-Science Reviews* 172, pp. 107–123, ISSN: 0012-8252, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.07.009, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012825217302313.

Aoyama, Michio, Daisuke Tsumune, and Yasunori Hamajima (2013), "Distribution of ^{137}Cs and ^{134}Cs in the North Pacific Ocean: impacts of the TEPCO Fukushima-Daiichi NPP accident", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 296.*1*, pp. 535–539, ISSN: 0236-5731, DOI: 10.1007/s10967-012-2033-2, URL: http://dx.doi.org/10.1007/s10967-012-2033-2.

Arata, L., C. Alewell, E. Frenkel, A. A'Campo-Neuen, A. R. Iurian, M. E. Ketterer, L. Mabit, and K. Meusburger (2016), "Modelling Deposition and Erosion rates with RadioNuclides (MODERN) - Part 2: A comparison of different models to convert $^{239+240}$Pu inventories into soil redistribution rates at unploughed sites", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 162-163, pp. 97–106, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2016.05.009, URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27227561.

Bailly du Bois, P., P. Laguionie, D. Boust, I. Korsakissok, D. Didier, and B. Fievet (2012), "Estimation of marine source-term following Fukushima Dai-ichi accident", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 114, pp. 2–9, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2011.11.015, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22172688.

Borole, D. V., S. Krishnaswami, and B. L. K. Somayajulu (1982), "Uranium isotopes in rivers, estuaries and adjacent coastal sediments of western India: their weathering, transport and oceanic budget", in: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46.*2*, pp. 125–137, ISSN: 0016-7037, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(82)90240-X, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001670378290240X.

Boulyga, Sergei F. and J. S. Becker (2001), "Determination of uranium isotopic composition and ^{236}U content of soil samples and hot particles using inductively coupled plasma mass spectrometry", in: *Analytical Chemistry* 370, pp. 612–617.

Boulyga, Sergei F., N. Erdmann, H. Funk, M.K. Kievets, Lomonosova, Mansel, Trautmann, Yaroshevich, and Zhuk (1997), "Determination of isotopic composition of plutonium in hot particules of Chernobyl area", in: *Radiation Measurements* 28.*1-6*, pp. 349–352.

Boulyga, Sergei F. and Thomas Prohaska (2008), "Determining the isotopic compositions of uranium and fission products in radioactive environmental microsamples using laser ablation ICP–MS with multiple ion counters", in: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 390.*2*, pp. 531–539, ISSN: 1618-2650, DOI: 10.1007/s00216-007-1575-6, URL: https://doi.org/10.1007/s00216-007-1575-6.

Bu, W., M. Fukuda, J. Zheng, T. Aono, T. Ishimaru, J. Kanda, G. Yang, K. Tagami, S. Uchida, Q. Guo, and M. Yamada (2014a), "Release of Pu isotopes from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident to the marine environment was negligible", in: *Environmental Science & Technology* 48.*16*, pp. 9070–8, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es502480y, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25050458.

Bu, W., Y. Ni, Q. Guo, J. Zheng, and S. Uchida (2015), "Pu isotopes in soils collected downwind from Lop Nor: regional fallout vs. global fallout", in: *Scientific Reports* 5, p. 12262, ISSN: 2045-2322 (Electronic) 2045-2322 (Linking), DOI: 10.1038/srep12262, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26184740.

Bu, W., J. Zheng, T. Aono, K. Tagami, S. Uchida, J. Zhang, M. C. Honda, Q. J. Guo, and M. Yamada (2013), "Vertical distributions of plutonium isotopes in marine sediment cores off the Fukushima coast after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident", in: *Biogeosciences* 10.*4*, pp. 2497–2511, ISSN: 1726-4189, DOI: 10.5194/bg-10-2497-2013, URL: http://www.biogeosciences.net/10/2497/2013/.

Bu, W., J. Zheng, Q. Guo, T. Aono, K. Tagami, S. Uchida, H. Tazoe, and M. Yamada (2014b), "Ultra-trace plutonium determination in small volume seawater by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry with application to Fukushima seawater samples", in: *Journal of Chromatography A* 1337, pp. 171–8, ISSN: 1873-3778 (Electronic) 0021-9673 (Linking), DOI: 10.1016/j.chroma.2014.02.066, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24636561.

Buchholz, B. A., T. A. Brown, T. F. Hamilton, I. D. Hutcheon, A. A. Marchetti, R. E. Martinelli, E. C. Ramon, S. J. Tumey, and R. W. Williams (2007), "Investigating uranium isotopic distributions in environmental samples using AMS and MC-ICP-MS", in: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 259.*1*, pp. 733–738, ISSN: 0168583X, DOI: 10.1016/j.nimb.2007.01.248.

Buesseler, K. (1997), "The isotopic signature of fallout plutonium in the north Pacific", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 36.*1*, pp. 69–83.

Buesseler, Ken O. et al. (2012), "Fukushima-derived radionuclides in the ocean and biota off Japan", in: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109.*16*, pp. 5984–5988, DOI: 10.1073/pnas.1120794109, URL: http://www.pnas.org/content/109/16/5984.abstract.

Caitcheon, Gary G., Jon M. Olley, Francis Pantus, Gary Hancock, and Christopher Leslie (2012), "The dominant erosion processes supplying fine sediment to three major rivers in tropical Australia, the Daly (NT), Mitchell (Qld) and Flinders (Qld) Rivers", in: *Geomorphology* 151-152, pp. 188–195, ISSN: 0169555X, DOI: 10.1016/j.geomorph.2012.02.001.

Cao, Liguo, Nobuyoshi Ishii, Jian Zheng, Maiko Kagami, Shaoming Pan, Keiko Tagami, and Shigeo Uchida (2017), "Vertical distributions of Pu and radiocesium isotopes in sediments from Lake Inba after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident: Source identification and accumulation", in: *Applied Geochemistry* 78, pp. 287–294, ISSN: 08832927, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.01.012, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292716303651.

Casacuberta, N., M. Christl, J. Lachner, M. Rutgers van der Loeff, P. Masque, and H. A. Synal (2014), "A first transect of ^{236}U in the North Atlantic Ocean", in: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 133, pp. 34–46, ISSN: 00167037, DOI: 10.1016/j.gca.2014.02.012.

Charette, Matthew A, Crystaline F Breier, Paul B Henderson, Steven M Pike, Irina I Rypina, Steven R Jayne, and Ken O Buesseler (2013), "Radium-based estimates of cesium isotope transport and total direct ocean discharges from the Fukushima Nuclear Power Plant accident", in: *Biogeosciences* 10.*3*, pp. 2159–2167, ISSN: 1726-4170.

Chartin, Caroline, Olivier Evrard, Yuichi Onda, Jeremy Patin, Irène Lefèvre, Catherine Ottlé, Sophie Ayrault, Hugo Lepage, and Philippe Bonté (2013), "Tracking the early dispersion of contaminated sediment along rivers draining the Fukushima radioactive pollution plume", in: *Anthropocene* 1, pp. 23–34, ISSN: 22133054, DOI: 10.1016/j.ancene.2013.07.001.

Chino, M., H. Nakayama, H. Nagai, H. Terada, G. Katata, and H. Yamazawa (2011), "Preliminary Estimation of Release Amounts of I-131 and Cs-137 Accidentally Discharged from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant into the Atmosphere", in: *Journal of Nuclear Science and Technology* 48.*7*, pp. 1129–1134, ISSN: 0022-3131.

Christl, Marcus, Johannes Lachner, Christof Vockenhuber, Oliver Lechtenfeld, Ingrid Stimac, M. Rutgers van der Loeff, and Hans-Arno Synal (2012), "A depth profile of uranium-236 in the Atlantic Ocean", in: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 77, pp. 98–107, ISSN: 00167037, DOI: 10.1016/j.gca.2011.11.009.

Condon, Daniel J, Noah McLean, Stephen R Noble, and Samuel A Bowring (2010), "Isotopic composition (^{238}U/235U) of some commonly used uranium reference materials", in: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74.*24*, pp. 7127–7143, ISSN: 0016-7037.

Eigl, R., M. Srncik, P. Steier, and G. Wallner (2013), "^{236}U/^{238}U and ^{240}Pu/^{239}Pu isotopic ratios in small (2L) sea and river water samples", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 116, pp. 54–58, ISSN: 0265-931X, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.09.013, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X1200238X.

Eigl, R., P. Steier, K. Sakata, and A. Sakaguchi (2017), "Vertical distribution of ^{236}U in the North Pacific Ocean", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 169–170, pp. 70–78, ISSN: 0265-931X, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.12.010, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X16304489.

Estournel, C., E. Bosc, M. Bocquet, C. Ulses, P. Marsaleix, V. Winiarek, I. Osvath, C. Nguyen, T. Duhaut, F. Lyard, H. Michaud, and F. Auclair (2012), "Assessment of the amount of cesium-137 released into the Pacific Ocean after the Fukushima accident and analysis of its dispersion in Japanese coastal waters", in: *Journal of Geophysical Research: Oceans* 117.*C11014*, ISSN: 2156-2202, DOI: 10.1029/2012JC007933, URL: http://dx.doi.org/10.1029/2012JC007933.

Everett, S. E., S. G. Tims, G. J. Hancock, R. Bartley, and L. K. Fifield (2007), "Comparison of Pu and ^{137}Cs as tracers of soil and sediment transport in a terrestrial environment", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 99.*2*, pp. 383–393, ISSN: 0265-931X, DOI:

http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.10.019, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X07002676.

Evrard, O., J. P. Laceby, H. Lepage, Y. Onda, O. Cerdan, and S. Ayrault (2015), "Radiocesium transfer from hillslopes to the Pacific Ocean after the Fukushima Nuclear Power Plant accident: A review", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 148, pp. 92–110, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2015.06.018, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26142817.

Evrard, O., F. Pointurier, Y. Onda, C. Chartin, A. Hubert, H. Lepage, A. C. Pottin, I. Lefevre, P. Bonte, J. P. Laceby, and S. Ayrault (2014), "Novel insights into Fukushima nuclear accident from isotopic evidence of plutonium spread along coastal rivers", in: *Environmental Science & Technology* 48.*16*, pp. 9334–40, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es501890n, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25014620.

FAO, IAEA Division of Nuclear Techniques in Food, Soil Agriculture, Management Water, and Vienna Crop Nutrition Section (2014), Guidelines for Using Fallout Radionuclides to Assess Erosion and Effectiveness of Soil Conservation Strategies, Report 1011-4289 978-92-0-105414-2, URL: http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:46017605.

FAO, ITPS (2015), "Status of the world's soil resources (SWSR) - main report.", in: *Food and Agriculture Organization of the United Nations - Intergovernmental Technical Panel on Soils*, pp. 1–650.

Fifield, L. K. (2008), "Accelerator mass spectrometry of the actinides", in: *Quaternary Geochronology* 3, pp. 276–290, DOI: 10.1016/j.quageo.2007.10.003.

Fleischer, Robert L. (2008), "Difficulties in using $^{234}U/^{238}U$ ratios to detect enriched or depleted uranium", in: *Health Physics Society*, pp. 292–293.

Furuki, Genki, Junpei Imoto, Asumi Ochiai, Shinya Yamasaki, Kenji Nanba, Toshihiko Ohnuki, Bernd Grambow, Rodney C. Ewing, and Satoshi Utsunomiya (2017), "Caesium-rich microparticles: A window into the meltdown events at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant", in: *Scientific Reports* 7, p. 42731, ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/srep42731, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5309886/.

Hirose, K. (2016), "Fukushima Daiichi Nuclear Plant accident: Atmospheric and oceanic impacts over the five years", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 157, pp. 113–30, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2016.01.011, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27032342.

Honda, Makio C., Tatsuo Aono, Michio Aoyama, Yasunori Hamajima, Hajime Kawakami, Minoru Kitamura, Yukio Masumoto, Yasumasa Miyazawa, Masayuki Takigawa, and Toshiro Saino (2012), "Dispersion of artificial caesium-134 and -137 in the western North Pacific one month after the Fukushima accident", in: *Geochemical Journal* 46.*1*, e1–e9, DOI: 10.2343/geochemj.1.0152.

Hoo, W. T., L. K. Fifield, S. G. Tims, T. Fujioka, and N. Mueller (2011), "Using fallout plutonium as a probe for erosion assessment", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 102.*10*, pp. 937–942, ISSN: 0265-931X, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.06.010, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X10001517.

Hotchkis, M.A.C, D. Child, D. Fink, G.E. Jacobsen, P.J. Lee, N. Mino, A.M. Smith, and C Tuniz (2000), "Measurement of ^{236}U in environmental media", in: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 172, pp. 659–665.

IAEA (2011), *Radioactive Particles in the Environment: Sources, Particle Characterization and Analytical Techniques*, IAEA TECDOC Series, Vienna: International Atomic Energy Agency, URL: http://www-pub.iaea.org/books/IAEABooks/8668/Radioactive-Particles-in-the-Environment-Sources-Particle-Characterization-and-Analytical-Techniques.

Imanaka, T., S. Endo, M. Sugai, S. Ozawa, K. Shizuma, and M. Yamamoto (2012), "Early radiation survey of Iitate village, which was heavily contaminated by the Fukushima Daiichi accident, conducted on 28 and 29 March 2011", in: *Health Physics Society* 102.*6*, pp. 680–6, ISSN: 1538-5159 (Electronic) 0017-9078 (Linking), DOI: 10.1097/HP.0b013e31824cfe18, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22549322.

IRSN (2004), Fiche radionucléide - Plutonium et environnement.

— (2011), L'accident de la centrale nucléaire de Fukushima Daïchi (Rapport préliminaire du 9 juin 2011).

— (2012), Fukushima, un an après - Premières analyses de l'accident et de ses conséquences - Rapport IRSN/DG/2012-001 du 12 mars 2012.

Kaplan, Daniel I., Brian A. Powell, Martine C. Duff, Deniz I. Demirkanli, Miles Denham, Robert A. Fjeld, and Fred J. Molz (2007), "Influence of Sources on Plutonium Mobility and Oxidation State Transformations in Vadose Zone Sediments", in: *Environmental Science & Technology* 41.*21*, pp. 7417–7423, ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/es0706302, URL: http://dx.doi.org/10.1021/es0706302.

Kashkarov, Kalinina, and Perelygin (2003), "Alpha-particle track investigation of the Chernobyl Nuclear Power Plant accident region soil samples", in: *Radiation Measurements* 36, pp. 529–532.

Kato, Hiroaki, Yuichi Onda, Keigo Hisadome, Nicolas Loffredo, and Ayumi Kawamori (2017), "Temporal changes in radiocesium deposition in various forest stands following the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 166, pp. 449–457, ISSN: 0265-931X, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.04.016, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X15001423.

Kato, Hiroaki, Yuichi Onda, and Mengistu Teramage (2012), "Depth distribution of ^{137}Cs, ^{134}Cs, and ^{131}I in soil profile after Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 111, pp. 59–64, ISSN: 0265931X, DOI: 10.1016/j.jenvrad.2011.10.003.

Kawamura, H., T. Kobayashi, A. Furuno, T. In, Y. Ishikawa, T. Nakayama, S. Shima, and T. Awaji (2011), "Preliminary Numerical Experiments on Oceanic Dispersion of I-131 and Cs-137 Discharged into the Ocean because of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Disaster", in: *Journal of Nuclear Science and Technology* 48.*11*, pp. 1349–1356, ISSN: 0022-3131, URL: %3CGo%20to%20ISI%3E://WOS:000298516500001.

Kelley, J. M., L. A. Bond, and T. M. Beasley (1999), "Global distribution of Pu isotopes and ^{237}Np", in: *Science of The Total Environment* 237–238, pp. 483–500, ISSN: 0048-9697, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00160-6, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969799001606.

Kersting, AB (2003), The Role of Colloids in the Transport of Plutonium and Americium: Implications for, Report, Lawrence Livermore National Lab., Livermore, CA (US), URL: https://www.osti.gov/servlets/purl/15009720.

Kersting, AB, DW Efurd, DL Finnegan, DJ Rokop, DK Smith, and JL Thompson (1999), "Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site", in: *Nature* 397.*6714*, p. 56, ISSN: 1476-4687.

Kimura, H., M. Uesugi, A. Muneda, R. Watanabe, A. Yokoyama, and T. Nakanishi (2015), "The situation of Ag and Pu radioisotopes in soil released from Fukushima Daiichi nuclear power plants", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 303.*2*, pp. 1469–1471, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1007/s10967-014-3587-y, URL: http://dx.doi.org/10.1007/s10967-014-3587-y.

Kirchner, G., P. Bossew, and M. De Cort (2012), "Radioactivity from Fukushima Dai-ichi in air over Europe; part 2: what can it tell us about the accident?", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 114, pp. 35–40, ISSN: 0265-931X, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.12.016, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X11003110.

Kobayashi, Takuya, Haruyasu Nagai, Masamichi Chino, and Hideyuki Kawamura (2013), "Source term estimation of atmospheric release due to the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident by atmospheric and oceanic dispersion simulations", in: *Journal of Nuclear Science and Technology* 50.*3*, pp. 255–264, ISSN: 0022-3131 1881-1248, DOI: 10.1080/00223131.2013.772449.

Konegger-Kappel, Stefanie and Thomas Prohaska (2016), "Spatially resolved analysis of plutonium isotopic signatures in environmental particle samples by laser ablation-MC-ICP-MS", in: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 408.*2*, pp. 431–440, ISSN: 1618-2650, DOI: 10.1007/s00216-015-8876-y, URL: https://doi.org/10.1007/s00216-015-8876-y.

Kurikami, Hiroshi, Akihiro Kitamura, Satoru Thomas Yokuda, and Yasuo Onishi (2014), "Sediment and ^{137}Cs behaviors in the Ogaki Dam Reservoir during a heavy rainfall event", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 137, pp. 10–17, ISSN: 0265-931X, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.06.013, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X14001775.

Kusakabe, M., S. Oikawa, H. Takata, and J. Misonoo (2013), "Spatiotemporal distributions of Fukushima-derived radionuclides in nearby marine surface sediments", in: *Biogeosciences* 10.*7*, pp. 5019–5030, ISSN: 1726-4189, DOI: 10.5194/bg-10-5019-2013, URL: http://www.biogeosciences.net/10/5019/2013/.

Lal, R., L. K. Fifield, S.G. Tims, R.J. Wasson, and D. Howe (2015), "Using ^{239}Pu as a tracer for fine sediment sources in the Daly River, Northern Australia", in: *EPJ Web of Conferences* 91, p. 00006, URL: https://doi.org/10.1051/epjconf/20159100006.

Le Petit, G., G. Douysset, G. Ducros, P. Gross, P. Achim, M. Monfort, P. Raymond, Y. Pontillon, C. Jutier, X. Blanchard, T. Taffary, and C. Moulin (2012), "Analysis of Radionuclide Releases from the Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant Accident Part I", in: *Pure and Applied Geophysics* 171.*3-5*, pp. 629–644, ISSN: 0033-4553 1420-9136, DOI: 10.1007/s00024-012-0581-6.

Lee, S. H., P. P. Povinec, E. Wyse, and M. A. C. Hotchkis (2008), "Ultra-low-level determination of ^{236}U in IAEA marine reference materials by ICPMS and AMS", in: *Applied Radiation and Isotopes* 66.*6-7*, pp. 823–828, DOI: 10.1016/j.apradiso.2008.02.020, URL: https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-43049090399&doi=10.1016/j.apradiso.2008.02.020&partnerID=40&md5=76ae3dbf99ddca8fdddb7ebea5ff29da.

Lin, Peng, Chen Xu, Saijin Zhang, Nobuhide Fujitake, Daniel I. Kaplan, Chris M. Yeager, Yuko Sugiyama, Kathleen A. Schwehr, and Peter H. Santschi (2017), "Plutonium Partitioning Behavior to Humic Acids from Widely Varying Soils Is Related to Carboxyl-Containing Organic Compounds", in: *Environmental Science & Technology* 51.*20*, pp. 11742–11751,

ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/acs.est.7b03409, URL: https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03409.

Loyland Asbury, S. M., S. P. Lamont, and S. B. Clark (2001), "Plutonium Partitioning to Colloidal and Particulate Matter in an Acidic, Sandy Sediment: Implications for Remediation Alternatives and Plutonium Migration", in: *Environmental Science & Technology* 35.*11*, pp. 2295–2300, ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/es001697r, URL: http://dx.doi.org/10.1021/es001697r.

Mabit, L., M. Benmansour, and D. E. Walling (2008), "Comparative advantages and limitations of the fallout radionuclides ^{137}Cs, ^{210}Pbex and ^{7}Be for assessing soil erosion and sedimentation", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 99.*12*, pp. 1799–807, ISSN: 0265-931X (Print) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2008.08.009, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18947911.

Marsden, Olivia J., Francis R. Livens, J. Philip Day, L. Keith Fifield, and Phillip S. Goodall (2001), "Determination of U-236 in sediment samples by accelerator mass spectrometry", in: *Analyst* 126.*5*, pp. 633–636, ISSN: 0003-2654, DOI: 10.1039/B009764K, URL: http://dx.doi.org/10.1039/B009764K.

Matisoff, Gerald, Everett C. Bonniwell, and Peter J. Whiting (2002), "Soil Erosion and Sediment Sources in an Ohio Watershed using Beryllium-7, Cesium-137, and Lead-210", in: *Journal of Environmental Quality* 31.*1*, pp. 54–61, DOI: 10.2134/jeq2002.5400, URL: http://dx.doi.org/10.2134/jeq2002.5400.

Meusburger, Katrin, Lionel Mabit, Michael Ketterer, Ji-Hyung Park, Tarjan Sandor, Paolo Porto, and Christine Alewell (2016), "A multi-radionuclide approach to evaluate the suitability of $^{239+240}$Pu as soil erosion tracer", in: *Science of The Total Environment* 566–567, pp. 1489–1499, ISSN: 0048-9697, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.035, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716312062.

MEXT (2011), *Results of the Nuclide Analysis of Plutonium and Strontium by MEXT*.

Mironov, V., J. Matusevich, V. Kudrjashov, Sergei F. Boulyga, and J. S. Becker (2002), "Determination of irradiated reactor uranium in soil samples in Belarus using ^{236}U as irradiated uranium tracer", in: *Journal of Environmental Monitoring* 4, pp. 997–1002, DOI: 10.1039/b207573c.

Miyazawa, Yasumasa, Yukio Masumoto, Sergey M. Varlamov, and Toru Miyama (2012), "Transport simulation of the radionuclide from the shelf to open ocean around Fukushima", in: *Continental Shelf Research* 50–51, pp. 16–29, ISSN: 0278-4343, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2012.09.002, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278434312002518.

Mori, Nobuhito, Tomoyuki Takahashi, Tomohiro Yasuda, and Hideaki Yanagisawa (2011), "Survey of 2011 Tohoku earthquake tsunami inundation and run-up", in: *Geophysical Research Letters* 38.*7*, DOI: doi:10.1029/2011GL049210, URL: https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2011GL049210.

Motha, J. A., P. J. Wallbrink, P. B. Hairsine, and R. B. Grayson (2002), "Tracer properties of eroded sediment and source material", in: *Hydrological Processes* 16.*10*, pp. 1983–2000, ISSN: 1099-1085, DOI: 10.1002/hyp.397, URL: http://dx.doi.org/10.1002/hyp.397.

Muramatsu, Y., S. Yoshida, and A. Tanaka (2003), "Determination of Pu concentration and its isotope ratio in Japanese soils by HR-ICP-MS", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 255.*3*, pp. 477–480, ISSN: 0236-5731, DOI: 10.1023/A:1022515912265, URL: http://dx.doi.org/10.1023/A:1022515912265.

Nagao, S., M. Kanamori, S. Ochiai, M. Inoue, and M. Yamamoto (2014), "Migration behavior of ^{134}Cs and ^{137}Cs in the Niida River water in Fukushima Prefecture, Japan during 2011–2012", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 303.*2*, pp. 1617–1621, ISSN: 0236-5731 1588-2780, DOI: 10.1007/s10967-014-3686-9.

Nagao, S., M. Kanamori, S. Ochiai, S. Tomihara, K. Fukushi, and M. Yamamoto (2013), "Export of ^{134}Cs and ^{137}Cs in the Fukushima river systems at heavy rains by Typhoon Roke in September 2011", in: *Biogeosciences* 10.*10*, pp. 6215–6223, ISSN: 1726-4189, DOI: 10.5194/bg-10-6215-2013.

Nishihara, K., H. Iwamoto, and K. Suyama (2012), *Estimation of fuel compositions in Fukushima-Daiichi nuclear power plant (Date of access: 30/08/2018)*, URL: http://jolissrch-inter.tokai-sc.jaea.go.jp/pdfdata/JAEA-Data-Code-2012-018.pdf.

Novikov, Alexander P, Stepan N Kalmykov, Satoshi Utsunomiya, Rodney C Ewing, François Horreard, Alex Merkulov, Sue B Clark, Vladimir V Tkachev, and Boris F Myasoedov (2006), "Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia", in: *Science* 314.*5799*, pp. 638–641, ISSN: 0036-8075.

Ohtsuka, Y., Iyogi T., H. Kakiuchi, Takaku Y., S. Hisamatsu, and Inaba J. (2004), "Evalutation of $^{239+240}$Pu, ^{137}Cs and natural ^{210}Pb fallout in agricultural upland fields in Rokkasho, Japan", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 261, pp. 625–630.

Oikawa, S., T. Watabe, H. Takata, J. Misonoo, and M. Kusakabe (2014), "Plutonium isotopes and ^{241}Am in surface sediments off the coast of the Japanese islands before and soon after the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 303.*2*, pp. 1513–1518, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1007/s10967-014-3530-2, URL: http://dx.doi.org/10.1007/s10967-014-3530-2.

Oikawa, Shinji, Teruhisa Watabe, and Hyoe Takata (2015), "Distributions of Pu isotopes in seawater and bottom sediments in the coast of the Japanese archipelago before and soon after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station accident", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 142, pp. 113–123, ISSN: 0265-931X, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.01.003, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X15000053.

Qiao, FangLi, GuanSuo Wang, Wei Zhao, JieChen Zhao, DeJun Dai, YaJuan Song, and ZhenYa Song (2011), "Predicting the spread of nuclear radiation from the damaged Fukushima Nuclear Power Plant", in: *Chinese Science Bulletin* 56.*18*, pp. 1890–1896, ISSN: 1861-9541, DOI: 10.1007/s11434-011-4513-0, URL: http://dx.doi.org/10.1007/s11434-011-4513-0.

Richter, S., A. Alonso, W. De Bolle, R. Wellum, and P. D. P. Taylor (1999), "Isotopic "fingerprints" for natural uranium ore samples", in: *International Journal of Mass Spectrometry* 193.*1*, pp. 9–14, ISSN: 1387-3806, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S1387-3806(99)00102-5, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387380699001025.

Ritchie, Jerry C. and J. Roger McHenry (1990), "Application of Radioactive Fallout Cesium-137 for Measuring Soil Erosion and Sediment Accumulation Rates and Patterns: A Review", in: *Journal of Environmental Quality* 19.*2*, pp. 215–233.

Sakaguchi, A., K. Kawai, P. Steier, F. Quinto, K. Mino, J. Tomita, M. Hoshi, N. Whitehead, and M. Yamamoto (2009), "First results on ^{236}U levels in global fallout", in: *Science of The Total Environment* 407.*14*, pp. 4238–42, ISSN: 1879-1026 (Electronic) 0048-9697 (Linking), DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.01.058, URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19406452.

Sakaguchi, Aya, Akinobu Kadokura, Peter Steier, Kazuya Tanaka, Yoshio Takahashi, Haruka Chiga, Akihito Matsushima, Satoru Nakashima, and Yuichi Onda (2012), "Isotopic determination of U, Pu and Cs in environmental waters following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident", in: *Geochemical Journal* 46.*4*, pp. 355–360, DOI: 10.2343/geochemj.2.0216.

Sakaguchi, Aya, Tomoya Nomura, Peter Steier, Robin Golser, Keiichi Sasaki, Tsuyoshi Watanabe, Tomoeki Nakakuki, Yoshio Takahashi, and Hiroya Yamano (2016), "Temporal and vertical distributions of anthropogenic 236U in the Japan Sea using a coral core and seawater samples", in: *Journal of Geophysical Research: Oceans* 121.*1*, pp. 4–13, DOI: doi:10.1002/2015JC011109, URL: https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/2015JC011109.

Sakaguchi, Aya, Peter Steier, Yoshio Takahashi, and Masayoshi Yamamoto (2014), "Isotopic Compositions of ^{236}U and Pu Isotopes in "Black Substances" Collected from Roadsides in Fukushima Prefecture: Fallout from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident", in: *Environmental Science & Technology* 48.*7*, pp. 3691–3697, ISSN: 0013-936X 1520-5851, DOI: 10.1021/es405294s.

Salbu, Brit (2011), "Radionuclides released to the environment following nuclear events", in: *Integrated Environmental Assessment and Management* 7.*3*, pp. 362–364, ISSN: 1551-3793, DOI: 10.1002/ieam.232, URL: http://dx.doi.org/10.1002/ieam.232.

Salbu, Brit, Valery Kashparov, Ole Christian Lind, Rafael Garcia-Tenorio, Mathew P. Johansen, David P. Child, Per Roos, and Carlos Sancho (2018), "Challenges associated with the behaviour of radioactive particles in the environment", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 186, pp. 101–115, ISSN: 0265-931X, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.09.001, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X17303557.

Santos, J. S., L. S. G. Teixeira, W. N. L. dos Santos, V. A. Lemos, J. M. Godoy, and S. L. C. Ferreira (2010), "Uranium determination using atomic spectrometric techniques: An overview", in: *Analytica Chimica Acta* 674.*2*, pp. 143–156, DOI: 10.1016/j.aca.2010.06.010, URL: https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-77955275747&doi=10.1016/j.aca.2010.06.010&partnerID=40&md5=1b5489099556e80422cb14205fc29c42.

Santschi, P. H., K. A. Roberts, and L. Guo (2002), "Organic nature of colloidal Actinides transported in surface water environments", in: *Environmental Science & Technology* 36, pp. 3711–3719.

Schimmack, W., K. Auerswald, and K. Bunzl (2001), "Can $^{239+240}$Pu replace ^{137}Cs as an erosion tracer in agricultural landscapes contaminated with Chernobyl fallout?", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 53.*1*, pp. 41–57, ISSN: 0265-931X, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0265-931X(00)00117-X, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X0000117X.

— (2002), "Estimation of soil erosion and deposition rates at an agricultural site in Bavaria, Germany, as derived from fallout radiocesium and plutonium as tracers", in: *Naturwissenschaften* 89.*1*, pp. 43–46, ISSN: 0028-1042, DOI: 10.1007/s00114-001-0281-z, URL: http://dx.doi.org/10.1007/s00114-001-0281-z.

Schneider, Stephanie, Clemens Walther, Stefan Bister, Viktoria Schauer, Marcus Christl, Hans-Arno Synal, Katsumi Shozugawa, and Georg Steinhauser (2013), "Plutonium release from Fukushima Daiichi fosters the need for more detailed investigations", in: *Scientific Reports* 3, p. 2988, DOI: 10.1038/srep02988, URL: http://dx.doi.org/10.1038/srep02988.

Schuller, P., D. E. Walling, A. Iroume, C. Quilodran, A. Castillo, and A. Navas (2013), "Using ^{137}Cs and 210Pbex and other sediment source fingerprints to document suspended sediment sources in small forested catchments in south-central Chile", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 124, pp. 147–59, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2013.05.002, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23774637.

Schuller, Paulina, Desmond E. Walling, Alejandra Sepúlveda, Alejandra Castillo, and Inés Pino (2007), "Changes in soil erosion associated with the shift from conventional tillage to a no-tillage system, documented using ^{137}Cs measurements", in: *Soil and Tillage Research* 94.*1*, pp. 183–192, ISSN: 01671987, DOI: 10.1016/j.still.2006.07.014.

Schwantes, Jon M., Christopher R. Orton, and Richard A. Clark (2012), "Analysis of a Nuclear Accident: Fission and Activation Product Releases from the Fukushima Daiichi Nuclear Facility as Remote Indicators of Source Identification, Extent of Release, and State of Damaged Spent Nuclear Fuel", in: *Environmental Science & Technology* 46.*16*, pp. 8621–8627, ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/es300556m, URL: http://dx.doi.org/10.1021/es300556m.

Shibahara, Y., T. Kubota, T. Fujii, S. Fukutani, T. Ohta, K. Takamiya, R. Okumura, S. Mizuno, and H. Yamana (2014), "235U/^{238}U Isotopic ratio in plant samples from Fukushima Prefecture", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 303.*2*, pp. 1421–1424, ISSN: 0236-5731 1588-2780, DOI: 10.1007/s10967-014-3542-y.

Shinonaga, Taeko, Peter Steier, Markus Lagos, and Takehisa Ohkura (2014), "Airborne Plutonium and Non-Natural Uranium from the Fukushima DNPP Found at 120 km Distance a Few Days after Reactor Hydrogen Explosions", in: *Environmental Science & Technology* 48.*7*, pp. 3808–3814, ISSN: 0013-936X 1520-5851, DOI: 10.1021/es404961w.

Shozugawa, Katsumi, Norio Nogawa, and Motoyuki Matsuo (2012), "Deposition of fission and activation products after the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident", in: *Environmental Pollution* 163, pp. 243–247, ISSN: 02697491, DOI: 10.1016/j.envpol.2012.01.001.

Simons, M. et al. (2011), "The 2011 magnitude 9.0 Tohoku-Oki earthquake: mosaicking the megathrust from seconds to centuries", in: *Science* 332.*6036*, pp. 1421–5, ISSN: 1095-9203 (Electronic) 0036-8075 (Linking), DOI: 10.1126/science.1206731, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21596953.

Smith, Hugh G., William H. Blake, and Alex Taylor (2014), "Modelling particle residence times in agricultural river basins using a sediment budget model and fallout radionuclide tracers", in: *Earth Surface Processes and Landforms* 39.*14*, pp. 1944–1959, ISSN: 01979337, DOI: 10.1002/esp.3589.

Steier, P. et al. (2008), "Natural and anthropogenic ^{236}U in environmental samples", in: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 266.*10*, pp. 2246–2250, DOI: 10.1016/j.nimb.2008.03.002, URL: https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-44649147009&doi=10.1016/j.nimb.2008.03.002&partnerID=40&md5=10dd564d9fb6b1084bbe8e02c13b9c57.

Steier, P. et al. (2010), "Analysis and application of heavy isotopes in environment", in: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268, pp. 1045–1049.

Steinhauser, G. (2014), "Fukushima's forgotten radionuclides: a review of the understudied radioactive emissions", in: *Environmental Science & Technology* 48.*9*, pp. 4649–63, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es405654c, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24754713.

Steinhauser, Georg, Tamon Niisoe, Kouji H. Harada, Katsumi Shozugawa, Stephanie Schneider, Hans-Arno Synal, Clemens Walther, Marcus Christl, Kenji Nanba, Hirohiko Ishikawa, and Akio Koizumi (2015), "Post-Accident Sporadic Releases of Airborne Radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Site", in: *Environmental Science & Technology* 49.*24*, pp. 14028–14035, ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/acs.est.5b03155, URL: http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b03155.

TEPCO (2012), Result of estimation of the released amount of radioactive materials into the ocean (in the vicinity of a port) as a result of the accident in the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (Estimation made as of May 2012).Tokyo Electric Power Company. available from internet (Date of access: 25/07/2018), URL: http://www.tepco.co.jp/en/press/corp-com/release/betu12_e/images/120524e0202.pdf.

Thakur, P., H. Khaing, and S. Salminen-Paatero (2017), "Plutonium in the atmosphere: A global perspective", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 175–176, pp. 39–51, ISSN: 0265-931X, DOI: http://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.04.008, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X17301200.

Tims, S. G., S. E. Everett, L. K. Fifield, G. J. Hancock, and R. Bartley (2010), "Plutonium as a tracer of soil and sediment movement in the Herbert River, Australia", in: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268.*7*, pp. 1150–1154, ISSN: 0168-583X, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2009.10.121, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X09011707.

Tortorello, R., E. Widom, and W. H. Renwick (2013), "Use of uranium isotopes as a temporal and spatial tracer of nuclear contamination in the environment", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 124, pp. 287–300, ISSN: 0265-931X, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.06.007, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X13001458.

Tsumune, Daisuke, Takaki Tsubono, Michio Aoyama, and Katsumi Hirose (2012), "Distribution of oceanic ^{137}Cs from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant simulated numerically by a regional ocean model", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 111, pp. 100–108, ISSN: 0265-931X, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.10.007, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X11002463.

UNSCEAR (2013), Report to the general assembly - Scientific Annex A: Levels and effects of radiation exposure due to the nuclear accident after the 2011 great east-Japan earthquake and tsunami.

Wendel, C. C. S., O. C. Lind, L. K. Fifield, S. G. Tims, B. Salbu, and D. H. Oughton (2017), "No Fukushima Dai-ichi derived plutonium signal in marine sediments collected 1.5–57km from the reactors", in: *Applied Radiation and Isotopes* 129, pp. 180–184, ISSN: 0969-8043, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.08.015, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804317302786.

Winkler, S. R., P. Steier, and J. Carilli (2012), "Bomb fallout ^{236}U as a global oceanic tracer using an annually resolved coral core", in: *Earth and Planetary Science Letters* 359-360.*1*, pp. 124–130, ISSN: 0012-821X (Print) 0012-821X (Linking), DOI: 10.1016/j.epsl.2012.10.004, URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23564966.

Xie, Jinchuan, Jiachun Lu, Jianfeng Lin, Xiaohua Zhou, Mei Li, Guoqing Zhou, and Jihong Zhang (2013), "The dynamic role of natural colloids in enhancing plutonium transport through porous media", in: *Chemical Geology* 360.*Supplement C*, pp. 134–141, ISSN: 0009-2541, DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.016, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000925411300363X.

Xu, C., M. Athon, Y. F. Ho, H. S. Chang, S. Zhang, D. I. Kaplan, K. Schwehr, N. DiDonato, P. G. Hatcher, and P. H. Santschi (2014), "Plutonium immobilization and remobilization by soil mineral and organic matter in the far-field of the Savannah River Site, U.S.", in: *Environmental Science & Technology* 48, pp. 3189–3195.

Xu, C., P. H. Santschi, J. Y. Zhong, P. G. Hatcher, A. J. Francis, C. J. Dodge, K. A. Roberts, C. C. Hung, and B. D. Honeyman (2008), "Colloidal cutin-like substances cross-linked to siderophore decomposition products mobilizing plutonium from contaminated soils", in: *Environmental Science & Technology* 42, pp. 8211–8217.

Xu, C., S. Zhang, D. I. Kaplan, Y. F. Ho, K. A. Schwehr, K. A. Roberts, H. Chen, N. DiDonato, M. Athon, P. G. Hatcher, and P. H. Santschi (2015a), "Evidence for Hydroxamate Siderophores and Other N-Containing Organic Compounds Controlling ^{239,240}Pu Immobilization and Remobilization in a Wetland Sediment", in: *Environmental Science & Technology* 49.*19*, pp. 11458–67, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/acs.est.5b02310, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26313339.

Xu, C., S. Zhang, Y. Sugiyama, N. Ohte, Y. F. Ho, N. Fujitake, D. I. Kaplan, C. M. Yeager, K. Schwehr, and P. H. Santschi (2016), "Role of natural organic matter on iodine and Pu distribution and mobility in environmental samples from the northwestern Fukushima Prefecture, Japan", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 153, pp. 156–166, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2015.12.022, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26773510.

Xu, Y., J. Qiao, X. Hou, and S. Pan (2013), "Plutonium in soils from northeast China and its potential application for evaluation of soil erosion", in: *Scientific Reports* 3, p. 3506, ISSN: 2045-2322 (Electronic) 2045-2322 (Linking), DOI: 10.1038/srep03506, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24336360.

Xu, Yihong, Jixin Qiao, Shaoming Pan, Xiaolin Hou, Per Roos, and Liguo Cao (2015b), "Plutonium as a tracer for soil erosion assessment in northeast China", in: *Science of The Total Environment* 511, pp. 176–185, ISSN: 0048-9697, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.006, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714017082.

Yamada, M., J. Zheng, and Zhong-Liang Wang (2006), "^{137}Cs, $^{239+240}$Pu and ^{240}Pu/^{239}Pu atom ratios in the surface waters of the North Pacific Ocean, eastern Indian Ocean and their adjacent seas", in: *Science of The Total Environment* 366, pp. 242–252, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.08.014.

Yamada, M., J. Zheng, and Zhong-Liang wang (2007), "^{240}Pu/^{239}Pu atom ratios in seawater from Sagami Bay, western Northwest Pacific Ocean: sources and scavenging", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 98, pp. 274–284, DOI: 10.1016/j.jenvrad.2007.05.005.

Yamamoto, M., A. Sakaguchi, S. Ochiai, T. Takada, K. Hamataka, T. Murakami, and S. Nagao (2014), "Isotopic Pu, Am and Cm signatures in environmental samples contaminated by the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 132, pp. 31–46, ISSN: 0265931X, DOI: 10.1016/j.jenvrad.2014.01.013.

Yamamoto, M. et al. (2012), "An early survey of the radioactive contamination of soil due to the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident, with emphasis on plutonium analysis", in: *Geochemical Journal* 46.*4*, pp. 341–353, DOI: 10.2343/geochemj.2.0215.

Yang, Guosheng, Hirofumi Tazoe, Kazuhiko Hayano, Kumiko Okayama, and Masatoshi Yamada (2017), "Isotopic compositions of ^{236}U, ^{239}Pu, and ^{240}Pu in soil contaminated by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident", in: *Scientific Reports* 7.*1*, p. 13619, ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/s41598-017-13998-6, URL: https://doi.org/10.1038/s41598-017-13998-6.

Yang, Guosheng, Hirofumi Tazoe, and Masatoshi Yamada (2016), "Determination of ^{236}U in environmental samples by single extraction chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry", in: *Analytica Chimica Acta*, ISSN: 00032670, DOI: 10.1016/j.aca.2016.09.033.

Yang, Guosheng, Jian Zheng, Keiko Tagami, and Shigeo Uchida (2015), "Plutonium concentration and isotopic ratio in soil samples from central-eastern Japan collected around the 1970s", in: *Scientific Reports* 5, p. 9636, DOI: 10.1038/srep09636http://www.nature.com/articles/srep09636#supplementary-information, URL: http://dx.doi.org/10.1038/srep09636.

Yoshida, N. and J. Kanda (2012), "Tracking the Fukushima Radionuclides", in: *Science* 336.*6085*, pp. 1115–1116, ISSN: 0036-8075 1095-9203, DOI: 10.1126/science.1219493.

Zhang, Yongsan, Jian Zheng, Masatoshi Yamada, Fengchang Wu, Yasuhito Igarashi, and Katsumi Hirose (2010), "Characterization of Pu concentration and its isotopic composition in a reference fallout material", in: *Science of The Total Environment* 408.*5*, pp. 1139–1144, ISSN: 0048-9697, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.058, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969709011735.

Zhao, Dapeng (2015), "The 2011 Tohoku earthquake (Mw 9.0) sequence and subduction dynamics in Western Pacific and East Asia", in: *Journal of Asian Earth Sciences* 98, pp. 26–49, ISSN: 13679120, DOI: 10.1016/j.jseaes.2014.10.022.

Zheng, J., K. Tagami, W. Bu, S. Uchida, Y. Watanabe, Y. Kubota, S. Fuma, and S. Ihara (2014), "^{135}Cs/^{137}Cs isotopic ratio as a new tracer of radiocesium released from the Fukushima nuclear accident", in: *Environmental Science & Technology* 48.*10*, pp. 5433–8, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es500403h, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24779957.

Zheng, J., K. Tagami, and S. Uchida (2013), "Release of plutonium isotopes into the environment from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident: what is known and what needs to be known", in: *Environmental Science & Technology* 47.*17*, pp. 9584–95, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es402212v, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23899337.

Zheng, J., K. Tagami, Y. Watanabe, S. Uchida, T. Aono, N. Ishii, S. Yoshida, Y. Kubota, S. Fuma, and S. Ihara (2012b), "Isotopic evidence of plutonium release into the environment from the Fukushima DNPP accident", in: *Scientific Reports* 2, p. 304, ISSN: 2045-2322 (Electronic) 2045-2322 (Linking), DOI: 10.1038/srep00304, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22403743.

Zheng, J. and M. Yamada (2005), "Vertical distributions of $^{239+240}$Pu activities and ^{240}Pu/^{239}Pu atom ratios in sediment cores: implications for the sources of Pu in the Japan Sea", in: *Science of The Total Environment* 340.*1-3*, pp. 199–211, ISSN: 0048-9697 (Print) 0048-9697 (Linking), DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.09.015, URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15752502.

Zheng, Jian, Tatsuo Aono, Shigeo Uchida, Jing Zhang, and Makio C. Honda (2012a), "Distribution of Pu isotopes in marine sediments in the Pacific 30 km off Fukushima after the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident", in: *Geochemical Journal* 46.*4*, pp. 361–369, DOI: 10.2343/geochemj.2.0209.

Zhuk, Lomonosova, Yaroshevich, Kievetz, Sergei F. Boulyga, Tzekhanovich, and Bondar (1995), "Investigation of vertical migration of alpha-emitting nuclides in soils for southern regions of the Republic of Belarus", in: *Radiation Measurements* 25.*1-4*, pp. 385–387.

Chapitre II

Etat de l'art des techniques d'analyses

Chapitre II

Etat de l'art des techniques d'analyses

Le chapitre I a montré que les actinides d'intérêt (plutonium et uranium) sont présents à l'état d'ultra-traces dans les échantillons environnementaux. Avant leur analyse, il est donc nécessaire d'effectuer une préparation chimique spécifique afin de séparer et concentrer les analytes. Ce deuxième chapitre présente les processus de radiochimie qui peuvent être mis en place. Les techniques de mesure doivent également être optimisées pour permettre des mesures à bas niveau des actinides. Les instruments de mesure du plutonium et ceux de l'uranium seront donc présentés. Enfin, afin de mettre en évidence les particules qui portent le marquage en uranium et potentiellement en plutonium de la centrale, et pour réduire la quantité de matières analysées et localiser individuellement les particules qui contiennent des actinides, des techniques de criblage puis des techniques d'analyse à l'échelle particulaire doivent être mises en place. Ces différentes techniques seront présentées à la fin de ce chapitre.

II.1 Techniques d'analyses globales

II.1.1 Méthodes de radiochimie pour la dissolution et la purification du plutonium et de l'uranium

Dès lors que l'analyte se trouve à l'état de traces dans une matrice environnementale, il est nécessaire de préparer l'échantillon par le biais de différentes étapes de mise en solution, de séparation et de purification des éléments d'intérêt afin de l'extraire sélectivement et de le concentrer au maximum avant la mesure pour abaisser les limites de détection, ce qui est indispensable lorsque l'analyte est à l'état d'ultra-traces (Becker, 2005). Ces étapes de radiochimie permettent d'éliminer tous résidus insolubles qui interféreraient avec la suite du processus chimique et toutes matières organiques qui pourraient former des complexes avec l'analyte (Vajda et al., 2011). Cette préparation chimique se compose en plusieurs étapes majeures : la calcination (et éventuellement le traçage), la dissolution et la purification-concentration. Cette dernière étape permet de séparer les radionucléides de leur matrice et de concentrer les éléments d'intérêt afin d'améliorer les limites de détection lors des mesures par spectrométrie de masse. Elle permet aussi de diminuer les interférences isobariques : par exemple $^{235}UH^{+}$ et $^{236}U^{+}$ ou les isotopes $^{239}Pu^{+}$ et $^{240}Pu^{+}$ avec les espèces polyatomiques PbO_2^{+}, $ArHg^{+}$ et $IrO3^{+}$ (Pointurier et al., 2011). Les paragraphes suivants présentent les principes des opérations de radiochimie nécessaires à la séparation et à la concentration du plutonium et de l'uranium dans des échantillons. Les différents modes opératoires de ces étapes sont exposés en annexe (voir ANNEXE A).

II.1.1.1 Calcination

La première étape de la préparation chimique est la calcination. Il s'agit d'une phase de pyrolyse dans des fours, avec des températures maximales de 400 °C à 900 °C, qui permet de décomposer et d'éliminer la matière organique, source de nombreuses interférences polyatomiques et de perturbations possibles des étapes ultérieures de purification chimique. Les températures et les durées de la calcination indiquées dans la littérature sont très variables.

La température de calcination est un paramètre clé. En effet, plusieurs études (Sill et al., 1995; Vajda et al., 2011; Wang et al., 2015; Wong et al., 1994) montrent qu'une partie du plutonium présent dans un sol ne peut plus être solubilisée lorsque la température de calcination dépasse 450 °C. Sill et Sill indiquent que ce phénomène serait dû au chauffage excessif qui entraîne la création de composés réfractaires. D'après Wang et al., ce phénomène s'explique par la création de minéraux de plagioclases réfractaires à haute température qui mobilisent une partie du plutonium. Pour l'analyse de l'uranium, Bu et al. (2017) préconisent les mêmes gammes de température de calcination : 400 – 450 °C. Ainsi pour les deux radioéléments, une température de calcination de 450 °C est conseillée.

II.1.1.2 Dissolution

On peut distinguer deux types de méthodes de dissolution des échantillons environnementaux : i) par l'utilisation d'acides minéraux forts, en milieux ouverts ou fermés ; ii) par fusion alcaline, en milieu fortement basique. La dissolution des échantillons peut être totale ou seulement partielle. Elle doit avant tout permettre de mettre en solution tous les éléments d'intérêt. Ainsi, si ceux-ci sont faciles à mettre en solution, une simple lixiviation avec un milieu adéquat peut être suffisante.

i. Dissolution par attaque acide

(a) Attaque en milieu ouvert

La méthode la plus couramment employée pour la préparation des échantillons inorganiques est la dissolution acide en milieu ouvert. Il s'agit d'une succession d'attaques à chaud avec différents acides (HNO_3, HCl et éventuellement HF et H_2SO_4) et d'évaporation à sec, afin de mettre en solution l'échantillon (Agarande et al., 2004; Muramatsu et al., 2003). Les échantillons et les acides sont introduits dans des béchers qui sont généralement positionnés sur des plaques chauffantes. Le principal avantage de la dissolution par attaque acide en milieu ouvert est sa simplicité de mise en œuvre. Les inconvénients principaux sont le risque de contamination lors des phases d'évaporation, lorsque les béchers sont ouverts sur les plaques chauffantes et la consommation importante d'acides concentrés relativement onéreux.

Plusieurs méthodes de dissolution par attaque acide pour l'analyse des actinides dans les sols et sédiments sont mentionnées dans la littérature. Certaines méthodes, les plus simples, ne nécessitent l'utilisation que d'un seul acide : l'acide nitrique (HNO_3) (Ketterer et al., 2004; Liao et al., 2008; Marsden et al., 2001; Miura et al., 2001; Momoshima et al., 1997; Muramatsu et al., 2003; Nygren et al., 2003; Sakaguchi et al., 2009; Sakaguchi et al., 2014; Srncik et al., 2014; Yamamoto et al., 2012; Zheng et al., 2004). L'acide nitrique est un oxydant fort s'il est sous forme concentrée. Il peut être concentré par exemple à 68 % (16 M) dans l'eau ou

pratiquement pur (acide nitrique « fumant »). Sa température d'ébullition est de 122 °C. Le chauffage permet d'accélérer la formation des sels insolubles. Il est généralement effectué à reflux pendant plusieurs heures, afin de limiter l'évaporation et pour prolonger l'attaque acide. Il convient de noter que l'eau s'évapore préférentiellement à l'acide nitrique ; l'évaporation augmente donc la concentration en acide nitrique. Quelques auteurs ont également utilisé seulement de l'acide chlorhydrique pour la dissolution des échantillons de sédiments (Oktay et al., 2000).

Lorsqu'un seul acide est utilisé, il est vraisemblable que la mise en solution n'est pas totale, surtout si l'échantillon de sol ou de sédiment contient des composés réfractaires à la dissolution par l'acide nitrique (zircons, silice, etc.). Cependant, cette étape peut être suffisante si le ou les éléments d'intérêt ne sont pas présents dans les composés réfractaires. L'éventuelle phase insoluble ne présente dans ce cas aucun intérêt pour l'analyse. Au contraire, elle peut apporter des interférences supplémentaires lors de la mesure par spectrométrie de masse. Elle doit donc être éliminée par filtration.

Ainsi, plusieurs acides sont le plus souvent utilisés. Par exemple, plusieurs auteurs ont utilisé de l'eau régale, c'est-à-dire un mélange 1/3 d'acide nitrique – 2/3 d'acide chlorhydrique (Murphy et al., 2015; Srncik et al., 2011; Sturup et al., 1998), ce qui permet une mise en solution plus efficace que l'utilisation de l'acide nitrique seul. Quelques auteurs ont également utilisé un mélange HNO_3 + HF afin de mettre en solution les carbonates et les silicates.

Dans le cadre de l'analyse du plutonium dans des échantillons de sols, l'efficacité de la mise en solution a été étudiée par un très grand nombre d'auteurs. Si pour certains, sans information a priori sur la spéciation du plutonium, la mise en solution totale de l'échantillon doit systématiquement être envisagé (Burnett et al., 1997; Croudace et al., 1998; Nygren et al., 2003; Sill et al., 1995; Yamamoto et al., 1999), pour d'autres auteurs une dissolution complète n'est pas nécessaire pour mettre en solution l'ensemble du plutonium contenu dans l'échantillon (Lee et al., 2005; Liao et al., 2008). Pour ces derniers, la mise en solution partielle simplifie considérablement la préparation chimique, car la dissolution totale utilisant des mélanges HF-HCl-HNO_3 nécessite une procédure spéciale, comme l'utilisation d'acide borique (Sill et al., 1995; Vajda et al., 2011) ou d'acide perchlorique (Zheng et al., 2006a), pour éliminer les ions fluorures. En effet, une partie des cations résiduels dans la solution va réagir avec les fluorures et former des sels qui peuvent perturber la séparation chromatographique.

Pour la mesure spécifique du ^{236}U, Sakaguchi et al. (2009) ont comparé trois méthodes de mise en solution. La première avec un lessivage avec de l'acide HNO_3 0,1 M, la seconde est un lessivage avec de l'acide HNO_3 8M et la dernière méthode est une décomposition avec HF + HNO_3 + $HClO_4$. Les auteurs cherchent à déterminer quelle méthode est optimale pour l'analyse du ^{236}U anthropique, c'est-à-dire une récupération la plus efficace et complète de ce radionucléide. Ils concluent qu'un lessivage avec HNO_3 8M est suffisant pour mettre en solution tout le ^{236}U anthropique et ainsi qu'une dissolution totale de l'échantillon n'est pas nécessaire.

Dans le cas de la recherche d'actinides anthropiques, il apparaît qu'une dissolution partielle avec un seul acide (HNO_3) est insuffisante. Par contre, une dissolution plus poussée comprenant plusieurs étapes de dissolution avec différents acides concentrés devrait permettre de dissoudre d'éventuelles espèces « réfractaires » contenant du plutonium et de l'uranium. Comme les radionucléides anthropiques ont été déposés récemment sur les sols et les sédiments (au plus

quelques décennies), ils ne sont pas intégrés aux composés réfractaires des sols, comme les zircons. En conclusion, si ces composés eux-mêmes ne forment pas une phase réfractaire, alors il n'est pas nécessaire d'effectuer une dissolution totale. Celle-ci peut même être potentiellement désavantageuse puisqu'elle peut entraîner des pollutions des échantillons, notamment en raison de l'emploi de l'acide fluorhydrique concentré, dont les teneurs en impuretés élémentaires sont nettement plus élevées que celles des acides chlorhydrique et nitrique concentrés.

(b) Attaque acide en milieu fermé

La dissolution des échantillons peut être accélérée en plaçant le mélange réactionnel en milieu fermé, avec, par exemple, l'utilisation d'enceintes fermées pouvant supporter des pressions relativement élevées appelées « bombes ». Les dispositifs commerciaux de dissolution en milieu fermé permettent de contrôler la pression et la température de la réaction. Ils permettent ainsi d'améliorer la cinétique de l'attaque acide. L'inconvénient majeur de ces appareils est l'effet mémoire des bombes et la limitation de la quantité d'échantillon traitée : la masse doit généralement être inférieure à 1 g (Lindahl et al., 2010).

Lors de cette étape de préparation chimique des échantillons, l'utilisation de microondes est également possible afin d'accélérer la dissolution des échantillons (quelques heures au lieu de quelques jours) (Boulyga et al., 2006; Evans et al., 2003; Schaumloffel et al., 2005). Pour ces dispositifs, la quantité d'échantillon est également limitée : seulement 2 g d'échantillons calcinés de sols (Boulyga et al., 2006) ou 0,5 g d'échantillons secs de denrées alimentaires (Evans et al., 2003). Dans cette dernière étude, la dissolution des échantillons est réalisée en seulement environ 1 h, avec des récipients en quartz et en téflon. Dans cet article, les auteurs proposent également l'utilisation de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 combiné à l'acide nitrique. L'effet de cette oxydation est de stabiliser le plutonium à la valence (IV), qui est un degré d'oxydation favorable pour la purification du plutonium avec certaines résines de chromatographie ionique.

ii. Dissolution par fusion alcaline

La fusion alcaline est une méthode de dissolution de l'échantillon en milieu basique par l'ajout de sels alcalins et un chauffage à une température très élevée, supérieure à la température d'ébullition des réactifs lors d'une attaque acide. L'échantillon se dissout et forme un sel fondu qui peut ensuite être repris en milieu acide. La fusion est une méthode rapide et très efficace pour obtenir une dissolution totale de l'échantillon (Vajda et al., 2011). Les sels alcalins les plus utilisés sont le métaborate de lithium ($LiBO_2$), le tétraborate de lithium (LiB_4O_7) (ou de sodium NaB_4O_7) (Nygren et al., 2003; Stricklin et al., 2002) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH) (Burnett et al., 1997; Maxwell et al., 2006).

De nombreux auteurs ont étudié l'efficacité de la mise en solution par fusion alcaline (Croudace et al., 1998; Nygren et al., 2003; Smith et al., 1995). Ils ont montré que la fusion alcaline est une méthode de dissolution totale appropriée pour les échantillons de sols et de sédiments. Cependant, cette méthode présente tout de même quelques inconvénients : i) une efficacité largement variable d'une matrice à l'autre (30 à 70 %) ; ii) un risque de dégradation des creusets ; iii) des fortes concentrations en sels alcalins dans les solutions obtenues, peu compatibles avec les conditions de séparation des actinides en milieu acide par chromatographie ionique. Il

faut alors ajouter une étape d'élimination des sels alcalins ; iv) une masse d'échantillon limité à 2 – 3 g par la taille des creusets et pour une bonne efficacité de la méthode.

II.1.1.3 Méthodes de séparation et purification

Les mesures isotopiques par spectrométrie de masse et par spectrométrie α nécessitent d'obtenir des solutions finales très pures, pour lesquelles la quasi-totalité de la matrice minérale a été éliminée et dans lesquelles les éléments susceptibles d'interférer avec les isotopes d'intérêt ont été éliminés. Le but de cette étape de séparation et de purification-concentration est l'élimination des constituants de la matrice. Cependant il est nécessaire de limiter d'apports d'éléments contaminants, notamment ceux qui produisent des interférences lors des mesures. De plus la méthode choisie doit également permettre un rendement de récupération de l'analyte très élevé, pour ne pas perdre d'informations lors de ces étapes de radiochimie. Enfin, cette méthode doit être rapide et générer peu d'effluents.

Les méthodes de séparation et de concentration des actinides les plus utilisées dans les laboratoires d'analyses sont la co-précipitation, la chromatographie sur résine (d'échange d'ions ou d'extraction) (Bu et al., 2014) et l'extraction liquide-liquide.

i. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une méthode de séparation des éléments par transfert entre une phase organique et une phase aqueuse non miscible. Cette méthode assez ancienne présente toutefois de nombreux inconvénients : durée de traitement importante, génération d'une quantité importante de déchets organiques et faible efficacité de séparation de certains éléments abondants dans la matrice de beaucoup d'échantillons environnementaux, comme le fer (Horwitz et al., 1992). Néanmoins, dans un article récent, certains auteurs ont proposé l'utilisation de liquides ioniques hydrophobiques comme agent extractant de l'uranium (Srncik et al., 2009) et obtiennent des bons rendements de séparation (98 %).

ii. Extraction liquide-liquide

La co-précipitation est une méthode de séparation par entrainement d'un microcomposant par un macrocomposant. Il existe deux types de méthodes de co-précipitation : i) par syncristallisation lorsque les microcomposants et macrocomposants sont intégrés au même réseau cristallin, ce qui permet aux deux éléments de précipiter simultanément ; ii) par adsorption lorsque des liaisons ioniques se forment entre les microcomposants et les macrocomposants, qui peuvent donc être extraits ensemble de la solution. Cette méthode est souvent utilisée pour réduire le volume de grands échantillons liquides, et, dans le cas des échantillons solides comme les sols, est fréquemment mise en œuvre comme première étape de purification après dissolution des échantillons. Elle est souvent complétée par des purifications par chromatographie sur colonne (Bu et al., 2017b). De nombreuses molécules peuvent être utilisées pour co-précipiter le plutonium ou l'uranium. La plus fréquemment utilisée est l'hydroxyde de fer (Lee et al., 2005; Qiao et al., 2017), mais il est également possible d'utiliser CaF_2 (Bu et al., 2013; Varga et al., 2007) ou $Ca_3(PO_4)_2$ (Murphy et al., 2015; Srncik et al., 2010). Récemment, des auteurs ont utilisé une méthode efficace de co-précipitation de l'uranium avec de l'oxyde de titane (Špendlíková et al., 2017).

iii. Séparation par chromatographie d'échange ionique

Il s'agit d'une méthode de séparation et de purification en colonne par échanges d'ions entre une phase stationnaire (résine solide) et une phase mobile (échantillon liquide). La résine est le plus souvent constituée de polymères organiques greffées sur des chaînes de polystyrène, reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène. Plus le taux de pontage est important plus l'interaction avec le ou les analytes (et par conséquent leur rétention) est forte, mais l'élution des ions est également plus difficile. Des groupements ionisés fixes sont greffés sur les chaînes de polystyrène, liés à des contre-ions mobiles assurant l'électroneutralité. Ces ions retenus au voisinage des charges fixes sont échangeables avec les ions présents dans la solution. Lors de l'introduction de la solution en tête de colonne, la réaction générale d'échange est : $RA+B^{(+/-)} \rightarrow RB+A^{(+/-)}$, où R est la fonction d'échange ionique fixée à la résine, A le contre-ion de charge opposée et B l'ion d'intérêt. La séparation ne peut s'appliquer qu'à des solutés ionisables puisqu'elle est fondée sur l'échange d'ions entre les deux phases.

En pratique, pour mettre en place une méthode de chromatographie, il faut étudier les capacités de rétention d'une résine vis-à-vis du ou des analytes et des principaux éléments de la matrice dans un milieu donné, généralement un acide. Cette capacité est contrôlée par le coefficient de rétention (K_d) de l'analyte, qui varie en fonction du type de résine et de la molarité de l'acide de la phase mobile. Ces données sont disponibles dans la littérature (Trémillon, 1965). Le principe de la séparation repose sur la fixation de l'analyte sur la phase stationnaire, c'est-à-dire un K_d le plus élevé possible, tandis que les autres éléments, ayant un K_d plus faible, ne s'adsorbent pas sur la phase stationnaire et s'écoulent librement dans la phase liquide. En changeant la molarité de l'acide de la phase mobile, la valence de l'analyte et son K_d sont modifiés et il n'est plus fixé par la phase stationnaire et s'écoule avec la phase mobile. La méthode de chromatographie choisie doit utiliser des réactifs d'usage courant, peu onéreux et existant en qualité ultra-pure afin de minimiser l'apport de contamination. Il s'agit donc d'identifier, à l'aide des données bibliographies, les meilleures combinaisons de résines, réactifs et paramètres opératoires (volumes, concentrations, etc.) qui offrent les meilleures performances pour l'extraction-purification de l'analyte d'intérêt.

Il existe de très nombreux exemples de méthodes de séparation et purification du plutonium dans des échantillons environnementaux de type sol et sédiment dans la littérature. Les résines les plus utilisées sont la AG1-X8, la AG1-X4 et la AG MP-1M. La séparation repose sur la capacité du plutonium à former des complexes $Pu(NO_3)_6^{2-}$ en milieu HNO_3 8M, tandis que l'uranium et les éléments de la matrice (plomb et fer notamment), qui ne peuvent former des complexes ioniques dans ces conditions, ne sont pas retenus par la résine (Bu et al., 2017b; Cao et al., 2016). Le thorium est ensuite extrait avec une solution de HCl 9 – 10M, puis le plutonium est élué avec une solution telle que NH_4I 0,1M - HCl 10M, qui réduit le Pu(IV) en Pu(III) non retenu par la résine (Muramatsu et al., 2003; Nygren et al., 2003; Vajda et al., 2011). L'élution du plutonium est également possible avec une solution de HBr concentré, Matteson et al., 2015 ou par complexation avec HEDPA, avec des plus faibles rendements de récupération du plutonium. D'autres modes opératoires ont été proposés en modifiant le milieu de la phase mobile (milieu HCl 10M au lieu du HNO_3 8M) (Lee et al., 2005) ou l'ajout d'une deuxième étape d'élution du plutonium par HBr (Bu et al., 2017a).

La séparation de l'uranium utilise les mêmes types de résine (AG-1X4, AG-1X8 et Dowex-1X8) (Armstrong et al., 2014; Lee et al., 2008; Quinto et al., 2009; Sakaguchi et al., 2004). Une première méthode consiste simplement à recueillir la fraction uranium qui ne s'adsorbe

pas à la résine en milieu HNO_3 (Armstrong et al., 2014) ; cependant, cette fraction recueillie contient également d'autres éléments de la matrice. Il est également possible d'utiliser une solution d'HCl comme phase mobile dans laquelle l'uranium se fixe à la résine. Comme le plutonium, l'uranium est alors rincé puis élué en abaissant la molarité ou changeant l'espèce de la phase mobile (Lee et al., 2008).

Lorsque deux éléments ne sont pas séparés avec une procédure de purification, par exemple si ni l'uranium, ni le fer ne sont retenus par la résine en milieu HNO_3 8M, alors une deuxième méthode de séparation est nécessaire. Ainsi, le fer peut être éliminé de la fraction uranium par extraction liquide-liquide avant que la solution uranium restante soit à nouveau purifiée par un second passage dans une colonne de chromatographie anionique (Quinto et al., 2009). De manière générale, une deuxième étape de purification est conseillée pour obtenir une meilleure élimination des éléments contaminants (Bu et al., 2014; Muramatsu et al., 2003).

D'autres résines ioniques sont moins fréquemment utilisées : par exemple, la résine AB-17 (Joint Stock Company Azot, Russia) utilisée par Boulyga et al. (2006) pour laquelle l'agent éluant du plutonium est du diéthyle éther et la résine TNOA utilisée par Boulyga et al. (2003) dont l'agent diluant est l'acide oxalique.

iv. Séparation par chromatographie d'extraction

La chromatographie d'extraction résulte d'une combinaison de l'extraction liquide-liquide, c'est-à-dire d'une réaction de partage entre deux phases, et de la chromatographie d'échanges ioniques. Cette association permet d'obtenir un grand nombre d'équilibres successifs (nombre élevé de plateaux théoriques) entre le composé d'intérêt et un extractant imprégné sur le support et qui correspond à la phase stationnaire (résine dans une colonne). L'extractant doit avoir une forte sélectivité vis-à-vis du composé d'intérêt, qui se fixe sur la phase stationnaire. L'élution du composé recherché est permise par le changement d'acidité de la phase mobile et donc de l'état redox de ce composé qui est ainsi libéré de la résine. Des complexants peuvent être ajoutés pour obtenir une meilleure élution (HF ou acide oxalique). Selon Vajda et al. (2011), la chromatographie d'extraction présente quelques avantages par rapport à la chromatographie d'échange d'ions : le processus d'extraction a lieu sur de grandes surfaces de contacts entre les réactifs, les réactions sont donc plus rapides et la séparation est plus efficace, tout en utilisant moins de réactifs et en générant donc moins de déchets.

Dans ce type de méthode séparative, il existe également de nombreux protocoles utilisant les différentes résines existantes ou les différents types d'éluants. Les résines les plus utilisées pour la séparation du plutonium sont la TEVA, l'UTEVA ou la TRU. Comme dans le cas de la chromatographie échangeuses d'ions, il est possible de monter deux colonnes en série : les effluents de la première vont directement en tête de colonne de la seconde. Cependant, il faut que le milieu et le volume d'élution de la première colonne soient identiques au volume et au milieu d'introduction dans la seconde colonne, ce qui demande une optimisation poussée des conditions opératoires. Cette technique utilisant deux colonnes en série a été effectuée par plusieurs auteurs (Nygren et al., 2003; Varga et al., 2007) pour la séparation du plutonium. Les taux de récupération du plutonium et les facteurs d'élimination des éléments de la matrice dépendent également du type d'éluant. Certains agissent par complexation de l'actinide, comme HEDPA, d'autres opèrent par réduction du Pu(IV) en Pu(III), comme l'oxalate d'ammonium, ou encore HCl combiné à NH4I ou à de l'hydroquinone (Nygren et al., 2003). Les taux de

récupération du plutonium en éluant avec HEDPA ou HCl/NH4I sont quasiment les mêmes (95 %), mais le taux de décontamination de l'uranium dans la fraction plutonium est plus faible avec HCl/NH_4I qu'avec HEDPA.

Un article récent compare les deux types de chromatographies (échangeuses d'ions avec la résine AG1X4 et d'extraction avec la résine TEVA) pour la séparation du plutonium (Xing et al., 2018). Ils observent une meilleure décontamination de l'uranium (d'un facteur 2) dans les échantillons analysés et une meilleure détermination de l'activité en plutonium par rapport à la valeur certifiée avec la résine TEVA (maximum 4,17 % avec la résine TEVA, contre au maximum 16,7 % avec la résine AG1X4). Les auteurs expliquent ce résultat par le fait que l'uranium non éliminé dans la fraction plutonium produit des interférences lors de la mesure qui faussent les résultats. La résine TEVA semble donc être une méthode plus efficace pour l'analyse d'échantillon contenant de très faibles quantités de plutonium.

La résine la plus utilisée pour la purification de l'uranium par chromatographie d'extraction est l'UTEVA (Christl et al., 2013; Ketterer et al., 2002; Lloyd et al., 2009; Murphy et al., 2015; Qiao et al., 2017). Tagami et al. (2004) ont également étudié les comportements de l'uranium et de nombreux autres éléments lors de l'utilisation de la résine TEVA. Ils obtiennent des taux de récupération de l'uranium supérieurs à 90 %. Enfin, récemment, Yang et al. (2016) ont mis en œuvre une méthode de séparation de l'uranium par chromatographie d'extraction avec la résine DGA.

Certains auteurs mettent en avant l'association entre les deux types de chromatographie (Cao et al., 2016; Lindahl et al., 2010) dans le but d'obtenir des taux d'élimination des éléments de la matrice. Ainsi, dans l'article de Lindahl et al., les échantillons, après digestion et co-précipitation, sont transférés dans une résine échangeuse d'ions AG1-X8 puis dans deux colonnes de chromatographie d'extraction en série UTEVA + TRU. Les auteurs ont calculé une récupération du plutonium de 86 % lors de la première chromatographie (échange d'ions) et d'environ 100 % pour la chromatographie d'extraction (UTEVA+TRU). Il semble donc intéressant d'ajouter une étape additionnelle de chromatographie d'extraction lors de la séparation chimique du plutonium.

Une combinaison des deux types de chromatographie pour la séparation et la purification de l'uranium a également été développée par quelques auteurs (Chamizo et al., 2016; Eigl et al., 2013, 2017; Zheng et al., 2006b). Cette méthode est particulièrement adaptée lorsque plusieurs éléments, par exemple le plutonium et l'uranium, sont séparés et conservés. Dans ce cas, la fraction uranium est d'abord séparée des autres éléments par une première étape de chromatographie anionique, puis purifiée par une seconde étape de chromatographie d'extraction, tandis que la fraction plutonium peut également être purifiée grâce à une seconde colonne chromatographique.

II.1.2 Méthode de mesure du plutonium : l'ICP-MS multi-collection

Deux types de techniques sont possibles pour la mesure des isotopes du plutonium : les techniques radiométriques, basées sur la mesure des rayonnements émis lors de la désintégration des atomes de plutonium et les techniques de spectrométrie de masse, qui reposent sur la détection directe des ions (Alewell et al., 2017). Parmi les techniques radiométriques,

la spectrométrie α est souvent utilisée pour la mesure du ^{238}Pu et du $^{239+240}$Pu. Cependant, pour les isotopes présentant des périodes longues comme le ^{239}Pu, le ^{238}Pu, le ^{242}Pu (et plus encore pour les isotopes de l'uranium), il se produit très peu de désintégrations par unité de temps pour un nombre d'atomes données, d'où la nécessité de recourir à de très longues durées de comptage (jusqu'à 3 jours). Pour la mesure d'actinides à vie très longue, cette technique est donc moins performante en termes de limites de détection que les techniques de spectrométrie de masse. De plus la spectrométrie α ne permet pas de mesurer le ^{241}Pu (car c'est un émetteur β) ou de distinguer le ^{239}Pu du ^{240}Pu (les énergies des émissions α du ^{239}Pu et du ^{240}Pu sont trop proches).

Grâce à des rendements de mesure très élevés (dans la gamme 10^{-3} à 10^{-2} avec des instruments modernes) et à des durée de mesures très courtes (quelques minutes à quelques dizaines de minutes par échantillon), l'utilisation d'un spectromètre de masse à source plasma (*Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer*, ICP-MS) est par contre parfaitement adaptée à l'analyse des radionucléides à vie longue de l'uranium et du plutonium, qui peuvent tous être mesurés (y compris le ^{241}Pu), hormis le ^{238}Pu à cause de l'interférence par l'isobare ^{238}U. Il est également à noter que les isotopes du plutonium peuvent également être déterminés par TIMS (*Thermal Ionization Mass Spectrometry*), par RIMS (*Resonance ionization Mass Spectrometry*) et par AMS (*Accelerator Mass Spectrometry*). Néanmoins, la préparation des échantillons préalable aux mesures par ces instruments est encore plus complexe que dans le cas de l'ICP-MS et il existe très peu de RIMS et d'AMS dans le monde (Alewell et al., 2017; Ketterer et al., 2008).

II.1.2.1 Les différentes parties d'un ICP-MS (multi-collecteur)

L'échantillon doit se présenter sous la forme d'une solution relativement pure (moins de 0,2 % de solides dissouts) légèrement acidifié par de l'acide nitrique. Cette solution est nébulisée, c'est-à-dire transformée en gouttelettes très fines d'aérosols grâce à un nébuliseur. Sous cette forme, l'échantillon est ensuite transporté jusque dans la torche plasma où il est volatilisé et ionisé. Enfin, les ions sont introduits puis accélérés dans le spectromètre de masse, à l'intérieur duquel ils sont séparés selon leur rapport masse/charge et dirigés vers les détecteurs (Vigier, 2000). Un schéma d'un ICP-MS est présenté à la figure II.1.

i. Le plasma

Le plasma est généré par le chauffage d'un flux d'argon à très haute température (~7000 K) grâce à champ électromagnétique produit par un générateur haute-fréquence et une bobine à induction. Ce plasma est placé à pression atmosphérique et constitue la source d'ionisation de l'échantillon. Dans le plasma, plus de 90 % des actinides contenus dans l'échantillon sont ainsi ionisés et atomisés. Après le plasma, une interface délimitée par le cône d'échantillonnage et par le cône d'écrêtage (*sampler cone* et *skimmer cone*), et relié à un système de pompage, permet de faire passer les ions de la pression atmosphérique du plasma au vide poussé (10-9 mbar) du spectromètre de masse (Vigier, 2000).

ii. La double séparation

L'ICP-MS utilisé lors de ce travail est doté d'une double focalisation permettant de séparer les ions selon leur charge et leur masse grâce à un secteur électrostatique suivi d'un secteur magnétique. Ce dernier permet une séparation des ions selon leur masse. Cette double focalisation du signal permet d'optimiser la trajectoire des ions jusqu'au détecteur (Vigier, 2000).

iii. Les collecteurs

Un ICP-MS peut être simple ou multi-collecteur. Dans le cas d'un simple collecteur, les faisceaux d'ions sont envoyés séquentiellement sur le détecteur. Au contraire, avec un multi-collecteur, les faisceaux d'ions correspondant aux différents nucléides à analyser peuvent être mesurés simultanément avec plusieurs détecteurs. L'utilisation d'un ICP-MS multi-collecteur (MC-ICP-MS pour Multi-Collector ICP-MS), permet d'améliorer la précision des mesures de rapports isotopiques d'un ordre de grandeur par rapport à un simple collecteur (Becker, 2005).

Le système de collection des faisceaux d'ions d'un ICP-MS multi-collecteur « Neptune Plus » (Thermo-Fisher, Brême, Allemagne) comprend neuf cages de Faraday et cinq compteurs d'ions. Ces derniers sont de types multiplicateurs d'électrons (*Secondary Electron Multiplier*, SEM), ou de type dynodes discrètes (*Compact Discrete Dynode*, CDD). Les CDD présentent une meilleure stabilité et linéarité du signal que les SEM.

iv. Le désolvateur

Le système d'introduction de l'ICP-MS peut être équipé d'un module de désolvatation (voir figure II.1) qui est constitué d'une chambre de chauffage et d'une membrane de désolvatation. Ce dispositif permet d'augmenter les rendements d'ionisation en diminuant les taux de formation d'hydrures et d'oxydes (Hubert, 2005; Lim et al., 2016). Un désolvateur, associé aux cônes spéciaux "Jet" et au système de pompage amélioré de l'ICP-MS, permet d'améliorer la sensibilité (à environ 1 V/ppb) d'un facteur ~10 par rapport à une configuration classique. Cette membrane est cependant susceptible de retenir quelques éléments qui peuvent ensuite être libérés aléatoirement lors des mesures suivantes, provoquant un effet mémoire. Cet effet peut être limité par un nettoyage régulier et précautionneux.

II.1.2.2 Avantages et limitations

Les principaux avantages (Deschamps et al., 2003; Santos et al., 2010) de l'ICP-MS sont :

- une durée de mesure courte (quelques minutes à quelques dizaines de minutes) pour un rendement de mesure très élevé ;
- une ionisation très efficace de l'échantillon. De plus, l'efficacité de cette ionisation n'est pas dépendante du volume de l'échantillon ;
- une « tolérance » plus importante des mesures par ICP-MS vis-à-vis d'une élimination incomplète de la matrice par rapport à la spectrométrie α et la spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS) ;

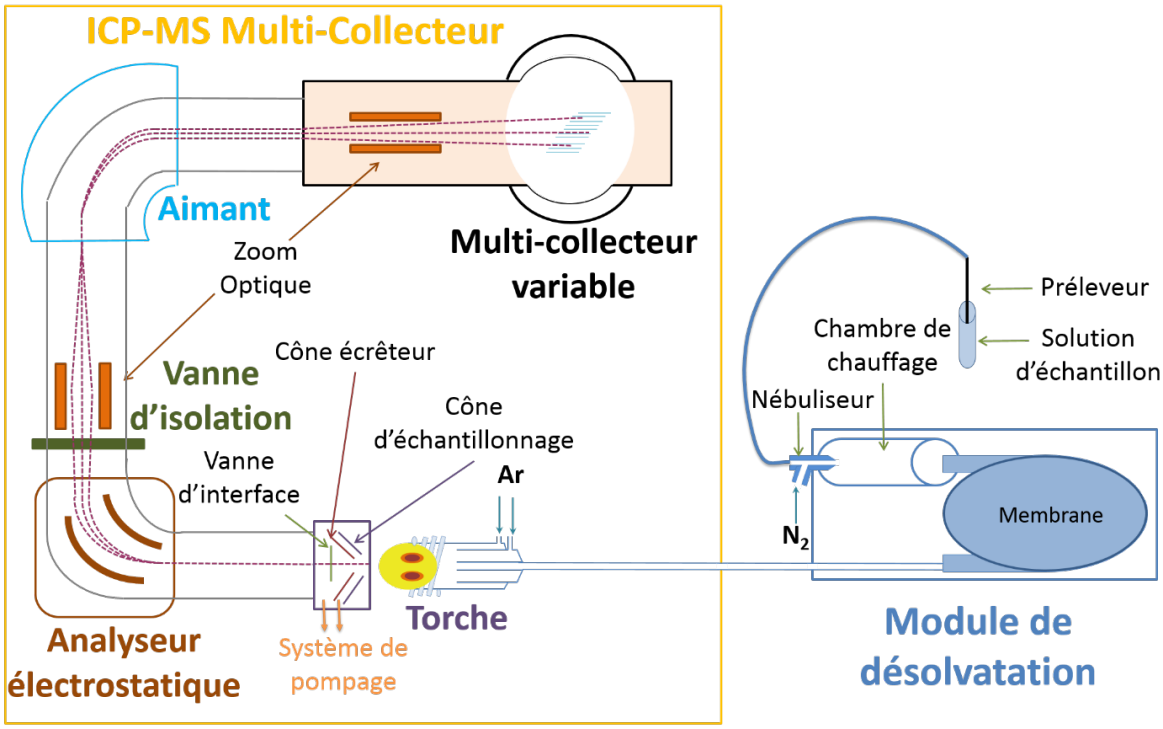


Figure II.1 – Schéma de fonctionnement de l'ICP-MS couplé à un désolvateur.

- de très faibles limites de détection, notamment pour les isotopes du plutonium. Par exemple, Zheng et al. (2006) ont obtenu des limites de détection de 0,07 fg pour le ^{239}Puet le ^{240}Pu.

Cependant, il est nécessaire de corriger les résultats des mesures obtenus d'un certain nombre de biais et d'interférences.

- Le biais de masse est dû à une transmission différentielle des ions en fonction de leur masse à travers l'instrument, ce qui induit fractionnement des isotopes en favorisant le passage des isotopes les plus lourds par rapport aux plus légers. Il peut être suivi et corrigé grâce à la mesure d'étalons pendant les mesures (Becker, 2005; Hubert, 2005) ;
- La sensibilité en abondance, qui exprime la contribution des pics voisins à la masse de l'isotope mesuré (Becker, 2005; Yang, 2009). Par exemple, la mesure du ^{239}Pu en présence d'une concentration élevée d'uranium doit tenir compte de la traîne de pic du ^{238}U à l'intensité m/z=239. La traîne du pic du ^{238}U est également un biais majeur lors de la mesure de très faibles rapports ^{236}U/^{238}U ($<10^{-6}$). La sensibilité en abondance peut être améliorée par des mesures en moyenne résolution, mais l'intensité du signal est alors diminuée (Becker, 2005) ;
- Les interférences spectroscopiques dues à la présence d'ions atomiques ou moléculaires de même masse que l'isotope mesuré. Par exemple, la mesure du ^{238}Pu est possible seulement si la concentration en plutonium est élevée et/ou si l'uranium a été complétement séparé (Becker, 2005) ;
- Les interférences non spectroscopiques affectent les conditions de nébulisation et d'ionisation de l'échantillon et sont dues à la viscosité, la tension de surface, la densité ou

la concentration en éléments de matrice dans les échantillons. Ces interférences peuvent être corrigées par la mesure d'étalons isotopiques, matériaux dont la composition isotopique en uranium est certifiée (Santos et al., 2010) ;

- Les autres facteurs influençant les mesures par ICP-MS comme la présence de composés organiques, de sels et de solides dissouts, d'acides, l'effet mémoire de l'appareil (Santos et al., 2010), le bruit de fond de l'appareil, les contaminations du système d'introduction ou des cônes ou des lentilles et l'instabilité du plasma (Becker, 2005).

II.1.3 Méthode de mesure de l'uranium-236 : l'ICP-MS-QQQ

De même que pour le plutonium, plusieurs techniques sont possibles pour la mesure de l'uranium. Dans le contexte de cette étude, seul le rapport $^{236}U/^{238}U$ met en évidence l'apport d'uranium anthropique dans l'environnement. Cependant, la mesure du ^{236}U dans des échantillons environnementaux est un réel challenge analytique, à cause de son activité extrêmement faible (typiquement 10^{10} atomes.g^{-1} ou 0,01 mBq.g^{-1} dans des échantillons de sols de surface) et la présence prédominante des isotopes ^{235}U et ^{238}U et des interférences qu'ils engendrent lors des mesures (présences d'hydrures du ^{235}U et la sensibilité en abondance du ^{235}U et du ^{238}U) (Bu et al., 2017b).

Les techniques de mesure de l'uranium et en particulier de l'isotope ^{236}U les plus fréquentes sont l'AMS, l'ICP-MS ou le TIMS. Cependant, très peu d'AMS dans le monde sont conçus pour mesurer les isotopes lourds (masses atomiques supérieures à 150 amu) (Steier et al., 2010) et la mesure par TIMS nécessite une étape supplémentaire de dépôt de l'échantillon sur un filament et des durées de mesures plus importantes. De plus, les interférences et les biais lors de la mesure (sensibilité en abondance et formation d'hydrure de ^{235}U) limitent la détection de rapport $^{236}U/^{238}U$ inférieur à 10^{-6} - 10^{-8} (Bu et al., 2017b).

Le principe de mesure de l'uranium par ICP-MS est le même que pour le plutonium, cette technique présente donc les mêmes avantages et inconvénients que pour la mesure du plutonium. Cependant, dans le cas de la mesure de très faibles rapports $^{236}U/^{238}U$, les résultats doivent également être corrigés d'un certain nombre de biais et d'interférences :

(1) la sensibilité en abondance : pour la mesure du ^{236}U, il faut tenir compte de l'influence des pics du ^{238}U et du ^{235}U. L'ajout d'un « filtre en abondance » (*Retarding Potential Quadrupole*, RPQ) avant le détecteur axial permet de réduire la traîne des pics du ^{238}U et du ^{235}U d'environ deux ordres de grandeur (Boulyga et al., 2006). La mesure en moyenne ou haute résolution en masse permet également d'améliorer la sensibilité en abondance mais l'intensité du signal est alors diminuée (d'un facteur 4 pour la moyenne résolution, d'un facteur 12 pour la haute résolution) (Becker, 2005). Enfin, du fait de la très faible concentration du ^{236}U, il est également nécessaire d'utiliser un détecteur de type multiplicateur d'électrons (*Secondary Electron Multiplier*, SEM) (Fifield, 2008) ;

(2) enfin, les interférences isobariques à la masse 236 par la présence d'ions monoatomiques (^{236}Np, mentionné par quelques auteurs mais à notre connaissance jamais observé dans l'environnement) ou la formation d'espèces polyatomiques ($^{235}U^{1}H^{+}$, $^{208}Pb^{14}N_2^{+}$, $^{207}Pb^{14}N_2\,^{1}H^{+}$, $^{208}Pb^{28}Si^{+}$, $^{196}Pt^{40}Ar$) (Sakaguchi et al., 2009 ; Santos et al., 2010 ; Tanimizu et al., 2013).

Depuis quelques années, un nouveau type d'ICP-MS a été développé afin de réduire efficacement les interférences polyatomiques : le spectromètre de masse tandem ICP-MS-QQQ ou ICP-MS triple quadripôle (ou ICP-MS/MS). Un schéma de fonctionnement est présenté en figure II.2. Cet instrument est équipé d'une cellule de collision-réaction (CCR) encadrée par deux filtres multi-polaires (quadripôle ou hexapôle selon le modèle d'instrument). La CCR permet de créer des réactions avec les interférents ou les ions de l'analyte grâce à l'ajout d'un gaz spécifique (NH_3, N_2O, CO_2 ou O_2). Il est cependant nécessaire d'étudier toutes les masses des espèces produites lors de cette réaction car elles seront alors introduites dans le filtre se situant après la CCR (Tanimizu et al., 2013). Un premier quadripôle est également installé en amont de la CCR et du quadripôle classique (Bu et al., 2017a). Ce premier filtre de masse permet de mieux contrôler les isotopes qui entrent dans la CCR et donc de limiter la sensibilité en abondance et la formation d'espèces polyatomiques interférentes.

Dans le cas de la mesure du ^{236}U, ce premier filtre de masse est réglé pour ne laisser passer que les ions de masse 236. Ainsi, seuls les ions de ^{236}U et les hydrures de ^{235}U ($^{235}U^1H^+$) vont accéder à la cellule de collision, les isotopes les plus abondants (^{238}U, ^{235}U et ^{234}U) sont éliminés, ce qui permet d'améliorer la sensibilité en abondance et de réduire la formation ultérieures des espèces polyatomiques $^{234}U^{18}O$ et $^{235}U^{17}O$. Dans la cellule de réaction/collision, du dioxygène est ajouté. Celui-ci va réagir avec tout le ^{236}U disponible et former l'oxyde d'uranium $^{236}U^{16}O^+$. Seulement 1 % des ions $^{235}UH^+$ sont transformés en ions $^{235}U^{16}OH^+$ qui interfèrent avec les ions $^{236}U^{16}O^+$. Le $^{235}UH^+$ présent dans la cellule va également former des ions $^{235}U^{16}O^+$ (taux de formation : 23 %), $^{235}U^{16}OH^+$ (1 %) et $^{235}U^+$ (6 %) ou rester sous forme l'$^{235}UH^+$ (7 %). Tous les ions sont ensuite dirigés vers le second filtre en masse qui ne transmet que la masse 252, qui correspond à l'espèce $^{236}U^{16}O^+$. Les ions $^{235}UH^+$, $^{235}U^{16}O^+$ et $^{235}U^+$ sont alors éliminés et seules les espèces $^{236}U^{16}O^+$ et $^{235}U^{16}OH^+$ sont détectés.

L'avantage de cet instrument est d'abaisser considérablement la limite de détection des rapports $^{236}U/^{238}U$. En effet, le taux de formation de cette espèce vaut : $^{235}UH^+/^{235}U^+ \approx 10^{-5}$. En tenant compte ensuite du taux de réaction avec le dioxygène (1 %) dans la cellule de réaction/collision, le taux de formation du $^{235}UOH^+/^{235}U^+$ est d'environ 10^{-7}. Finalement, la contribution des interférences dû au ^{235}U au rapport $^{236}U^{16}O/^{238}U^{16}O$ peut être estimée grâce au rapport : $^{235}UOH^+/^{238}UO^+ = {}^{235}UO^+/^{238}UO^+ \times {}^{235}UOH^+/^{235}UO^+ = 7\times10^{-3} \times 10^{-7} \approx 10^{-10}$. Ainsi, avec cette configuration, la limite de détection théorique du $^{236}U/^{238}U$ est estimée à environ 10^{-10}. Cependant ce type d'instrument est moins sensible qu'un ICP-MS comme décrit dans le paragraphe précédent (la sensibilité typique lors de la mesure du $^{238}U^+$ par ICPMS-QQQ est de 1.3×10^6 coups par seconde et par ppm d'uranium contre environ 6.25×10^{10} coups par seconde et par ppm d'uranium) (Tanimizu et al., 2013). En conséquence, la mesure d'un rapport aussi faible nécessite une concentration en uranium plus élevée dans l'échantillon lors de la mesure par ICP-MS/MS (de 4 ordres de grandeur pour atteindre les mêmes performances qu'un ICP-MS classique).

II.2 Technique d'analyse de particules

Des études antérieures ont montré que le plutonium se fixe aux particules lors de son dépôt puis qu'il est remobilisé lors de phénomènes d'érosion et de transport des particules auxquelles il est fixé (voir chapitre I.3.4) (Salbu, 2011). Il est donc important de détecter et

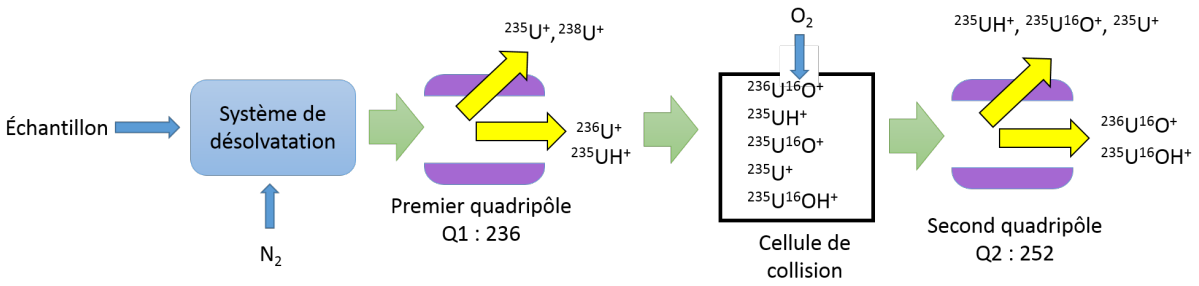


Figure II.2 – Schéma de fonctionnement d'un ICP-MS/MS dans le cas de la mesure du rapport $^{236}U/^{238}U$.

caractériser ces particules, en termes de taille et géométrie, composition élémentaire et, bien sûr, compositions isotopiques en actinides (uranium et plutonium) inclus dans la particule. La difficulté de cette étude réside dans la taille micrométrique de l'échantillon et de la très petite quantité d'actinides présente dans une particule et surtout dans le nombre extrêmement faibles de particules porteuses du marquage par rapport au nombre de particules minérales qui constituent la matrice des échantillons de sols et de sédiments. Par conséquent, il est nécessaire de développer et mettre en œuvre des techniques de repérage et de criblage, afin de restreindre la recherche et la caractérisation finale des particules d'intérêt à un échantillon beaucoup plus réduit.

II.2.1 Méthodes de criblage : les détecteurs solides de traces nucléaires

II.2.1.1 Présentation de la technique

L'apparition de cette discipline date des années 1950, lorsque Young (1958) a découvert que des fragments de fission d'atomes de ^{235}U laissaient des traces observables dans des solides diélectriques. Auparavant, les particules chargées pouvaient déjà être étudiées au moyen de chambres à brouillard, de chambres à étincelles ou dans des chambres à bulles. Cependant, ces techniques ne permettaient pas de d'enregistrer de façon permanente le passage des particules.

Plus tard, on utilisa les émulsions qui permettent d'enregistrer les traces de particules chargées. Lorsque les détecteurs solides de traces nucléaires sont apparus dans les années 1960, cette discipline s'est très vite étendue à un grand nombre de champs de recherche, de par leur simplicité d'utilisation et leur faible coût (Bhagwat, 1993).

II.2.1.2 Utilisation

Les détecteurs solides de traces nucléaires (*Solid State Nuclear Track Detector*, SSNTD) sont des solides naturels ou manufacturés permettant d'enregistrer le passage de particules à travers le détecteur. Lorsqu'une particule traverse le détecteur solide, elle laisse une marque d'environ 50 Å de diamètre sur son passage. La nature des dégâts physiques sur le détecteur provoqués par la particule dépend essentiellement de la masse et de la vitesse de la particule, mais aussi de la structure du détecteur ainsi que des paramètres de l'environnement (pression, température). Cette marque est visible au microscope électronique, mais peut également être chimiquement agrandie afin d'être observée avec un microscope optique (Kalsi et al., 2005).

Les détecteurs n'ont pas tous les mêmes sensibilités aux énergies des particules : seules les particules dépassant un certain seuil d'énergie caractéristique pour chaque famille de dispositifs seront détectées. C'est pourquoi certains détecteurs seront surtout utilisés pour l'étude de traces de fission et d'autres, plus sensibles, pourront enregistrer les traces de particules α. Cette dernière technique est appelée « autoradiographie α » et permet de mettre en évidence la présence d'actinides, émetteurs de particules α, lorsqu'ils décroissent.

II.2.1.3 Différents types de détecteurs

Certains minéraux (olivine, zircon, quartz ou mica) peuvent être utilisés, mais ils sont très peu sensibles. Les détecteurs manufacturés sont de fines plaques de plastique ou de verre. Les détecteurs en verre, de sodium ou de phosphate, sont également peu sensibles. Les détecteurs les plus sensibles sont les détecteurs plastiques, répartis en trois catégories (Kalsi et al., 2005) :

- Les nitrates de celluloses, de composition $C_6H_8O_9N_2$, ont été les premiers détecteurs de traces α. En raison de leur faible sensibilité (seuil de détection de la particule : 1 Mev/mg.cm2), ils ont été progressivement remplacés par les allyldiglycol polycarbonate.

- Les polycarbonates allyldiglycol, dont le plus connu est le CR-39, de composition $C_{12}H_{18}O_7$, sont les détecteurs de traces α ayant la meilleure sensibilité (seuil de détection de la particule $<$ 0,05 MeV/mg.cm^2). Ils sont environ cent fois plus sensibles que les polycarbonates comme le Lexan.

- Les polycarbonates, de composition $C_{16}H_{14}O_3$, sont généralement utilisés pour la détection de traces de fissions. Ces détecteurs ont une faible sensibilité (seuil de détection de la particule : 4 Mev/mg.cm^2). Les noms commerciaux de ces détecteurs sont, par exemple, Lexan, Makrafol ou Milar.

II.2.1.4 Mode opératoire

Que ce soit pour l'étude des traces de fission ou celle des traces α, la préparation des expériences est la même : il s'agit de mettre en contact le détecteur avec l'échantillon contenant la source de particules, car ces dernières se propagent seulement sur des courtes distances. Pour une détermination quantitative de la concentration en élément émetteur de particules, il est nécessaire de compter scrupuleusement le nombre de traces enregistré sur toute la surface du détecteur, ce qui peut être très long et fastidieux. Cependant, si la distribution des traces est homogène à la surface du détecteur, alors la densité de traces déterminée sur une petite surface du détecteur est représentative de l'ensemble du détecteur.

Ceci est le cas lorsque la source de particules est dissoute dans une solution et que le détecteur est plongé dans ce milieu ou que la solution est déposée sur la surface du détecteur. L'inconvénient de cette technique est une plus faible efficacité d'enregistrement des traces et la perte d'information sur la localisation de la source, si celle-ci est ponctuelle.

i. Traces de fission

Dans le cadre de l'étude des traces de fission, l'échantillon et le détecteur sur lequel il est déposé sont scellés puis irradiés dans un réacteur. Les noyaux fissibles dans les conditions de l'irradiation vont fissionner sous l'effet du flux de neutrons et les fragments de fission vont marquer le détecteur. Cette technique permet de mettre en évidence la présence de noyaux fissibles dans un échantillon. Elle peut être utilisée lors d'études de prospection uranifère, de la détermination quantitative d'uranium dans des échantillons environnementaux, d'estimation de concentration en plutonium au niveau des traces (Kalsi et al., 2005).

ii. Traces α

Lors de leur décroissance radioactive, certains éléments libèrent des particules α (un noyau d'hélium $^4_2$He). Il suffit donc d'attendre la désintégration naturelle de ces éléments contenus dans l'échantillon pour que les particules α marquent le détecteur sur lequel l'échantillon est déposé. L'inconvénient de cette technique, si l'élément radioactif est peu concentré et si sa période radioactive est longue, est le très long temps de pose nécessaire pour obtenir un nombre suffisant de traces.

II.2.1.5 Avantages de la technique

Les SSNTD sont très peu onéreux, simples d'utilisation et robustes. Ils peuvent être obtenus dans de nombreuses tailles et géométries selon leur utilisation (de quelques mm^2 à plusieurs dm^2) et permettent d'obtenir un enregistrement permanent du passage des particules. Ils sont insensibles à la lumière (pas besoin de chambre noire), ainsi qu'aux rayonnements β, γ ou X (en quantités modérées) (Bhagwat, 1993). Enfin, la préparation des échantillons ne nécessite pas de séparation chimique ou d'étape de purification (Kalsi et al., 2005), contrairement à d'autres méthodes de mesures comme la spectrométrie α ou la spectrométrie de masse.

II.2.1.6 Inconvénients de la technique

Cette technique souffre également de quelques inconvénients. Notamment, l'impossibilité d'obtenir des mesures en temps réel. En effet, pour obtenir les résultats des comptages de traces, il faut nécessairement arrêter l'expérience. Or, une fois l'expérience interrompue, il est difficile de repositionner le détecteur exactement au même endroit pour prolonger. De plus les estimations des concentrations des sources de particules sont beaucoup moins exactes qu'en spectrométrie de masse (Kalsi et al., 2005).

II.2.1.7 Applications des SSNTD aux études environnementales

En raison de leur simplicité d'utilisation et de leur faible coût, les SSNTD sont utilisés dans de nombreux domaines d'applications comme la physique, l'imagerie nucléaire, la physique spatiale, la micro-analyse, la sécurité des mines, la prospection de l'uranium, les sciences biomédicales, mais également en géosciences, pour les études environnementales (Kalsi et al., 2005).

i. Emission théorique de particules contenant des actinides

A titre d'information, le tableau II.1 donne le nombre de désintégrations α émises après une durée de 2 mois, 4 mois et 6 mois par les isotopes radioactifs (^{234}U, ^{235}U, ^{236}U, ^{238}U, ^{238}Pu, ^{239}Pu, ^{240}Pu) qui composent les particules théoriques suivantes :

1. Une particule d'uranium naturel d'un μm de diamètre
2. Une particule d'uranium enrichi typiques du réacteur de Fukushima au moment de l'accident (selon Nishihara et al. (2012)) d'un μm de diamètre qui contient 0,05 % de plutonium
3. Une particule de MOx d'un μm de diamètre (6 % de plutonium)

Tableau II.1 – Nombre théorique de particules-α émises par les isotopes radioactifs dans une particule d'un μm de diamètre.

	2 mois	4 mois	6 mois
Particule 1	7	14	21
Particule 2	39	79	118
Particule 3	4 709	9 419	14 128

Les particules sont donc beaucoup plus actives lorsqu'elles contiennent du plutonium, la majorité des traces-α enregistrées sur le détecteur seront donc dues aux isotopes du plutonium contenus dans la particule. Il faut cependant noter que ces résultats ne tiennent pas compte du rendement ($\approx$ 30 %) des SSNTD qui n'enregistrent pas toutes les émissions de particules-α émises.

ii. Caractérisation de particules par autoradiographie-α

(a) Particules d'uranium issues de matériaux de référence certifiés en isotopie.

Esaka et al. (2014) ont réalisé des expériences d'autoradiographie α afin de localiser et sélectionner des particules de matériaux de référence certifiés pour en mesurer ensuite la composition isotopique par spectrométrie de masse. Les échantillons ont été placés en contact d'une plaque de CR-39 pendant plusieurs jours (entre 7 et 28 jours). Les auteurs ont montré que le nombre de traces est proportionnel à la taille de la particule et au temps d'exposition sur le CR-39. Contrairement aux expériences de traces de fission, pour lesquelles la majorité des traces enregistrées par le détecteur est due à l'isotope ^{235}U, le nombre de traces α n'est pas directement corrélé avec l'abondance en ^{235}U, mais plutôt avec l'abondance en ^{234}U, car dans un uranium naturel, et à plus forte raison dans un uranium enrichi, le ^{234}U est beaucoup plus radioactif que le ^{235}U. En effet, sa plus faible abondance est largement composée par une période radioactive nettement plus faible (voir les temps de demi-vies des isotopes de l'uranium au paragraphe I.2.4.1). C'est pourquoi cette technique est particulièrement performante pour la détection de particules d'uranium enrichies, car le processus d'enrichissement augmente également l'abondance en ^{234}U. Finalement, après avoir appliqué la méthode à des échantillons environnementaux, les auteurs montrent que l'autoradiographie α constitue un outil performant pour l'identification et la mesure de la radioactivité de particules d'uranium avec de fortes abondances en ^{235}U (et par conséquent en ^{234}U) dans des échantillons environnementaux.

(b) Particules contenant des actinides dans les sédiments de rivière

Vlasova et al. (2008) ont étudié la micro-distribution de radionucléides émetteurs α dans des sédiments de rivières contaminés en Russie. Pour cela, les auteurs ont réalisé des expériences d'autoradiographie α et de traces de fissions afin de différencier les éléments émetteurs α (comme le ^{239}Pu) des radionucléides fissibles (comme le ^{235}U). Pour l'analyse des traces de fission les échantillons ont été irradiés dans un réacteur, c'est-à-dire soumis à un bombardement de neutrons thermiques qui induisent des fissions des noyaux de ^{235}U. Pour l'analyse des traces α, les temps d'exposition des échantillons sur les détecteurs de traces étaient compris entre 64 et 275 h. Les auteurs ont mis en évidence trois types de particules : (1) les particules de zircon contenant de l'uranium naturel et ses descendants radioactifs, qui produisent beaucoup de traces de fission, mais peu de traces α ; (2) des particules qui génèrent à la fois des traces de fission et des traces α. Ces dernières étant dues à la présence de ^{238}Pu, ^{239}Pu et ^{240}Pu, avec une contribution possible en ^{241}Am ; (3) enfin, des particules composées d'éléments non fissibles, mais dont l'activité α est détectable, comme le ^{226}Ra ou ^{210}Po.

(c) Particules contenant des actinides issus de l'accident de Tchernobyl

Plusieurs auteurs ont mis en évidence par autoradiographie α des microparticules constituées d'actinides après l'accident de Tchernobyl Salbu (2011). Zhuk et al. (1995) ont mesuré l'activité α dans une carotte de sol prélevée en Biélorussie afin d'étudier la migration verticale des radionucléides émetteurs α. Un SSNTD constitué de cellulose de nitrate a été utilisée. Les auteurs ont mesuré directement une activité α totale par autoradiographie α puis les activités des différents radionucléides par spectrométrie-α (^{241}Am, ^{238}Pu et $^{239+240}$Pu). Les auteurs en concluent que 50 à 90 % de l'activité se situent en surface (< 5 cm) et par conséquent que la migration en profondeur est faible. Ils ont également noté que la majorité des radionucléides à la surface du sol est localisée dans des particules (dont la taille n'est pas précisée).

Boulyga et al. (1997) ont mesuré le plutonium dans des particules prélevées sur des filtres d'aérosols installés près de la centrale de Tchernobyl. Ces filtres ont été placés en contact avec une plaque de CR-39 pendant 30 jours. L'activité dans ces filtres n'était pas homogène, mais résultait de la présence de microparticules (dont la taille n'est pas précisée) contenant du combustible irradié de la centrale et notamment des isotopes du plutonium. Ces derniers ont ensuite été mesurés par spectrométrie α et par spectrométrie de masse.

Dans un article plus récent, Boulyga et al. (2001) ont utilisé l'autoradiographie α comme technique de criblage afin de réduire le volume de sol à analyser pour mesurer le ^{236}U contenu dans l'échantillon. Les particules contenant du ^{236}U sont détectées par les biais des désintégrations des noyaux de ^{239}Pu et ^{240}Pu ; la présence du ^{236}U dans le combustible est forcément associée à la présence du plutonium. Les temps d'exposition étaient compris entre 1 et 30 jours. Les fractions des échantillons contenant les sources de traces α causées par des particules radioactives de tailles variant entre 90 μm et 130 μm ont été prélevées, puis analysées par spectrométrie de masse.

Par ailleurs, toujours à partir de recherches par autoradiographie α de particules radioactives, Kashkarov et al. (2003) ont mis en évidence une relation log-normale entre l'activité α (nombre de traces) et la taille des microparticules (dans la gamme 10 – 100 μm). Ainsi, les auteurs ont observé que les particules les plus petites (≤ 5 μm) ont les plus fortes acti-

vités ($\geq$ 5 Bq/particule), inversement, les particules les plus grandes (8 – 12 μm) présentent les activités les plus faibles (1 – 5 Bq/particule). De plus, les agrégats de particules (40 – 80 μm) ont des activités très faibles ($\leq$ 1 Bq/particule). Les auteurs expliquent ces résultats par les mécanismes de formation de ces particules radioactives : la fonte à haute température du combustible qui forme des micro-gouttelettes puis des agrégats de micro-particules avec des matériaux non radioactif (autres débris de la centrale, minéraux, etc). Les auteurs ont également étudié l'hétérogénéité de l'activité en émetteurs α dans des agrégats de particules (100 – 1000 μm) et ont confirmé la présence de matière non-radioactive au sein des agrégats de particules. Il apparaît également que l'activité des microparticules contribue à hauteur des 2/3 à l'activité totale de l'échantillon de sol.

Plus récemment, Boulyga et al.; Konegger-Kappel et al. (2008; 2016) ont utilisé l'autoradiographie α afin d'identifier et de localiser des particules (100 – 1000 μm) contenues dans un sol prélevé à 8 km de la centrale de Tchernobyl, en vue de leur analyse directe par couplage ablation-laser - ICP-MS. Le temps d'exposition était de 4 jours et l'opération a été effectuée 3 – 4 fois en étalant à chaque fois la fraction sélectionnée sur une surface plus large jusqu'à parvenir à complétement isoler une particule radioactive avec un minimum de particules minérales. L'efficacité de cette méthode a été évaluée à 16 $\pm$ 2 %, par la mesure d'étalons certifiés en ^{239}Pu et ^{241}Am.

(d) Particules contenant des actinides issus de l'accident de Fukushima

Plusieurs auteurs ont étudié les microparticules issues de l'accident de Fukushima dans des échantillons environnementaux, grâce à une technique de criblage similaire à l'autoradiographie α. Les auteurs ont utilisé des plaques d'imagerie médicale sensibles aux rayonnements γ afin de localiser les particules contenant du radiocésium (Abe et al., 2014; Adachi et al., 2013; Kaltofen et al., 2017). Dans une publication récente, Furuki et al. (2017) utilisent cette même technique afin de localiser des particules contaminées. Ils ont ensuite mis en évidence par microscope électronique à transmission (MET) des microparticules (2,0 – 3,4 μm) contenant du césium dans une matrice vitreuse de SiO_2 et des nanoparticules ($\approx$ 10 nm) d'oxyde de fer et zinc, associées à du césium. Dans ces dernières nanoparticules, des traces d'uranium sont également observées. D'après les auteurs, ces particules seraient un nouveau vecteur de contamination qui n'a pas encore été étudié de la propagation des radionucléides émis par la centrale. Le mécanisme de formation de ces particules serait similaire à celle proposé par Kashkarov et al. (2003) : la très haute température lors de l'accident forme des microgouttelettes puis des agrégats de débris de la centrale et de morceaux du combustible.

II.2.2 Méthodes de caractérisations morphologiques et chimiques des particules

Après avoir isolé les particules portant un marquage radioactif, les caractéristiques morphologiques et chimiques peuvent être étudiées. Pour cela, plusieurs techniques sont possibles Salbu et al. (2018).

II.2.2.1 Les microscopes à balayage et à transmission

La technique la plus utilisée est l'observation directe des microparticules par Microscope Electronique à Balayage (MEB, en anglais : SEM, *Scanning Electron Microscopy*) (Abe et al., 2014; Adachi et al., 2013; Esaka et al., 2014; Kaltofen et al., 2017). Cet équipement permet la caractérisation morphologique de surface (aspect, état de surface, dimension, etc...). De plus, ces instruments sont souvent équipés d'un spectromètre EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*) qui permet de caractériser la composition élémentaire de la particule observée. Certains MEB comportent également un détecteur WDX (*Wavelength-Dispersive X-ray*), qui permet également d'obtenir la composition élémentaire de l'échantillon avec une meilleure résolution spectrale, mais des durées de mesures plus importantes, la possibilité de ne mesurer qu'un seul élément à la fois et une collection des rayons X moins efficace (Ciurapinski et al., 2002). Enfin, d'autres techniques d'analyse, reposant sur l'étude de la fluorescence des rayons-X, (XRF, *X-Ray Fluorescence*), fournissent des informations sur la composition élémentaire, la distribution en profondeur et la densité des particules, notamment par PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*) et RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) (López et al., 2007). Furuki et al. (2017) ont suivi le même protocole d'observation (par MEB puis analyses élémentaires effectuées par EDX) et ont ensuite réalisé une caractérisation beaucoup plus poussée de particules radioactives prélevées après l'accident de Fukushima dans l'atmosphère. Ainsi, les auteurs ont extrait sélectivement les particules repérées à l'aide d'un dispositif de micro-prélèvement, puis ont découpé une section droite de ces particules à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (FIB, *Focused Ion Beam*). Ces sections ont ensuite été étudiées par HRTEM (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*), HAADF-STEM (*High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy*), afin de déterminer la composition élémentaire du matériau et d'identifier les phases cristallines présentes. Grâce à ces techniques et à l'étude des caractéristiques physiques et chimique à l'échelle atomique des particules, les auteurs ont proposé des mécanismes de formation de ces microparticules contenant le radiocesium rejeté lors de l'accident.

II.2.2.2 Autres techniques basées sur les radiations synchrotron

D'autres analyses sont également possibles, basées sur l'utilisation des synchrotrons (Salbu et al., 2018), permettent d'étudier plus finement - à l'échelle atomique - la structure de l'objet observé. L'analyse μ-XRF permet d'obtenir la distribution élémentaire 2D ou 3D (par μ-tomographie) de particules individuelles, tandis que la μ-XRD (X-Ray Diffraction) donne des informations sur la structure cristallographique 2D ou 3D. L'analyse μ-XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure spectrometry*) dévoile l'état d'oxydation des éléments de la matrice (Esaka et al., 2014). Enfin, la méthode EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure Analysis*) permet d'obtenir des informations sur le nombre de coordination et les distances entre deux atomes voisins. Toutes ces techniques nécessitent cependant une infrastructure lourde pour obtenir les radiations synchrotron.

II.2.3 Méthodes de mesures isotopiques à l'échelle particulaire

Les techniques de microscopie fournissent beaucoup d'informations sur la caractérisation morphologique et chimique de la surface ou de l'intérieur de la particule observée, mais aucune

ne permet de déterminer la composition isotopique de l'échantillon. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer la mesure avec une méthode radiométrique (spectrométrie α, β ou γ) ou avec un spectromètre de masse comme l'AMS, l'ICP-MS (Esaka et al., 2015), le LA-ICP-MS (Boulyga et al., 2008; Konegger-Kappel et al., 2016), le TIMS (Shinonaga et al., 2012) ou le SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometer*). Cette dernière technique est particulièrement bien adaptée, car elle permet une mesure isotopique précise à partir d'une petite quantité de matière, par exemple, des microparticules. Elle est notamment très utilisée dans le cadre du programme des garanties de non-prolifération de l'AIEA, pour lequel il est essentiel de mesurer la composition isotopique des particules prélevées à l'intérieur de sites nucléaires afin de vérifier les déclarations des exploitants et le cas échéant détecter des activités nucléaires illicites (Ranebo et al., 2007).

Cette technique est très éprouvée pour l'analyse des isotopes de l'uranium dans échantillons particulaires (Erdmann et al., 2000; Esaka et al., 2014; Tamborini et al., 1998). Elle est en revanche beaucoup plus difficile à mettre en œuvre pour l'analyse du plutonium dans une particule contenant un mélange uranium/plutonium, à cause des interférences isobariques et moléculaires entre l'uranium et le plutonium Ranebo et al. (2007). Certaines équipes ont néanmoins réussi à déterminer la composition isotopique de particules individuelles provenant d'armes nucléaires Ranebo et al. (2007) ou des colloïdes contenant du plutonium prélevés dans l'environnement de l'usine de Mayak en Russie (Novikov et al., 2006).

II.3 Conclusions du chapitre

La mesure d'ultra-traces des actinides contenus dans des échantillons environnementaux nécessite d'effectuer des étapes de séparation et de concentration de ces actinides avant leur mesure. Dans ce chapitre, les principales méthodes de séparation, de concentration et de purification de l'uranium et du plutonium dans des échantillons de sols et de sédiments publiées dans la littérature ont été présentées. Chaque étape doit être conçue en s'assurant de perdre la fraction la plus faible possible de l'élément d'intérêt (c'est-à-dire obtenir des rendements chimiques élevés), tout en éliminant au maximum les éléments de la matrice et en apportant le moins possible, par les réactifs, la verrerie et l'atmosphère, d'uranium et de plutonium « environnementaux » et d'éléments chimiques qui peuvent gêner la mesure isotopique par la formation d'interférences. De plus, les processus doivent être rapides, ils doivent générer peu d'effluents et consommer des réactifs d'usage courant et peu onéreux.

De même, de nombreux instruments existent pour l'analyse des actinides. L'ICP-MS, associé à des purifications radiochimiques performantes, est l'un des instruments les plus efficaces, surtout en termes de limites de détection, de l'ordre du fg pour les isotopes du plutonium. En effet, les instruments à double focalisation les plus modernes obtiennent des rendements de mesure particulièrement élevés pour des durées de mesures relativement courtes pour l'analyse de radionucléides à vie longue.

Enfin, les techniques de localisation, d'observation et de caractérisation des particules contenant des actinides ont été présentées. Ces instruments doivent être particulièrement sensibles pour travailler avec une très faible quantité de matière et à l'échelle de la particule individuelle.

Références Bibliographiques

Abe, Y., Y. Iizawa, Y. Terada, K. Adachi, Y. Igarashi, and I. Nakai (2014), "Detection of uranium and chemical state analysis of individual radioactive microparticles emitted from the Fukushima nuclear accident using multiple synchrotron radiation X-ray analyses", in: *Analytical Chemistry* 86.*17*, pp. 8521–5, ISSN: 1520-6882 (Electronic) 0003-2700 (Linking), DOI: 10.1021/ac501998d, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25084242.

Adachi, K., M. Kajino, Y. Zaizen, and Y. Igarashi (2013), "Emission of spherical cesium-bearing particles from an early stage of the Fukushima nuclear accident", in: *Scientific Reports* 3, p. 2554, ISSN: 2045-2322 (Electronic) 2045-2322 (Linking), DOI: 10.1038/srep02554, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23989894.

Agarande, M., S. Benzoubir, A. M. Neiva-Marques, and P. Bouisset (2004), "Sector field inductively coupled plasma mass spectrometry, another tool for plutonium isotopes and plutonium isotope ratios determination in environmental matrices", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 72.*1–2*, pp. 169–176, ISSN: 0265-931X, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0265-931X(03)00199-1, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X03001991.

Alewell, C., A. Pitois, K. Meusburger, M. Ketterer, and L. Mabit (2017), "$^{239+240}$Pu from "contaminant" to soil erosion tracer: Where do we stand?", in: *Earth-Science Reviews* 172, pp. 107–123, ISSN: 0012-8252, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.07.009, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012825217302313.

Armstrong, Christopher R., Brian W. Ticknor, Gregory Hall, and James R. Cadieux (2014), "Rapid separation and purification of uranium and plutonium from dilute-matrix samples", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 300.*2*, pp. 859–866, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1007/s10967-014-3070-9, URL: https://doi.org/10.1007/s10967-014-3070-9.

Becker, J. Sabine (2005), "Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation ICP-MS for isotope analysis of long-lived radionuclides", in: *International Journal of Mass Spectrometry* 242.*2-3*, pp. 183–195, ISSN: 13873806, DOI: 10.1016/j.ijms.2004.11.009.

Bhagwat, A.M. (1993), "Solid State Nuclear Track Detection: Theory and Applications", in: *Indian Society for Radiation Physics*.

Boulyga, Sergei F. and J. S. Becker (2001), "Determination of uranium isotopic composition and ^{236}U content of soil samples and hot particles using inductively coupled plasma mass spectrometry", in: *Analytical Chemistry* 370, pp. 612–617.

Boulyga, Sergei F., Donatella Desideri, Maria Assunta Meli, Corrado Testa, and J. Sabine Becker (2003), "Plutonium and americium determination in mosses by laser ablation ICP-MS combined with isotope dilution technique", in: *International Journal of Mass Spectrometry* 226.*3*, pp. 329–339, ISSN: 1387-3806, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S1387-3806(03)00024-1, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387380603000241.

Boulyga, Sergei F., N. Erdmann, H. Funk, M.K. Kievets, Lomonosova, Mansel, Trautmann, Yaroshevich, and Zhuk (1997), "Determination of isotopic composition of plutonium in hot particules of Chernobyl area", in: *Radiation Measurements* 28.*1-6*, pp. 349–352.

Boulyga, Sergei F. and Klaus G. Heumann (2006), "Determination of extremely low $^{236}U/^{238}U$ isotope ratios in environmental samples by sector-field inductively coupled plasma mass

spectrometry using high-efficiency sample introduction", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 88.*1*, pp. 1–10, ISSN: 0265-931X, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2005.12.007, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X05003292.

Boulyga, Sergei F. and Thomas Prohaska (2008), "Determining the isotopic compositions of uranium and fission products in radioactive environmental microsamples using laser ablation ICP–MS with multiple ion counters", in: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 390.*2*, pp. 531–539, ISSN: 1618-2650, DOI: 10.1007/s00216-007-1575-6, URL: https://doi.org/10.1007/s00216-007-1575-6.

Bu, W. T., J. Zheng, T. Aono, K. Tagami, S. Uchida, J. Zhang, M. C. Honda, Q. J. Guo, and M. Yamada (2013), "Determination of plutonium isotopes in marine sediments off the Fukushima coast following the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident", in: *Biogeosciences Discussions* 10.*1*, pp. 643–680, ISSN: 1810-6285, DOI: 10.5194/bgd-10-643-2013.

Bu, W., J. Zheng, Q. Guo, T. Aono, K. Tagami, S. Uchida, H. Tazoe, and M. Yamada (2014), "Ultra-trace plutonium determination in small volume seawater by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry with application to Fukushima seawater samples", in: *Journal of Chromatography A* 1337, pp. 171–8, ISSN: 1873-3778 (Electronic) 0021-9673 (Linking), DOI: 10.1016/j.chroma.2014.02.066, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24636561.

Bu, Wenting, Jian Zheng, Qiuju Guo, Detao Xiao, and Tatsuo Aono (2017a), "Determination of Pu isotopes in sediment and soil samples by SF-ICP-MS: an improved anion-exchange procedure for Pu separation", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 314.*3*, pp. 2417–2423, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1007/s10967-017-5618-y, URL: https://doi.org/10.1007/s10967-017-5618-y.

Bu, Wenting, Jian Zheng, Michael E. Ketterer, Sheng Hu, Shigeo Uchida, and Xiaolin Wang (2017b), "Development and application of mass spectrometric techniques for ultra-trace determination of ^{236}U in environmental samples-A review", in: *Analytica Chimica Acta* 995, pp. 1–20, ISSN: 0003-2670, DOI: https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.09.029, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267017310784.

Burnett, W., D. Corbett, M. Schultz, E. Horwitz, R. Chiarizia, M. Dietz, Anil Thakkar, and M. Fern (1997), "Pre-concentration of actinide elements from soils and large volume water samples using extraction chromatography", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 226.*1-2*, pp. 121–127, DOI: doi:10.1007/BF02063635, URL: http://www.akademiai.com/doi/abs/10.1007/BF02063635.

Cao, Liguo, Wenting Bu, Jian Zheng, Shaoming Pan, Zhongtang Wang, and Shigeo Uchida (2016), "Plutonium determination in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry: A review", in: *Talanta* 151, pp. 30–41, ISSN: 00399140, DOI: 10.1016/j.talanta.2016.01.010.

Chamizo, E., M. López-Lora, M. Bressac, I. Levy, and M. K. Pham (2016), "Excess of ^{236}U in the northwest Mediterranean Sea", in: *Science of The Total Environment* 565, pp. 767–776, ISSN: 0048-9697, DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.142, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716308452.

Christl, Marcus, Johannes Lachner, Christof Vockenhuber, Ingo Goroncy, Jürgen Herrmann, and Hans-Arno Synal (2013), "First data of Uranium-236 in the North Sea", in: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 294, pp. 530–536, ISSN: 0168-583X, DOI: https://doi.org/10.1016/j.

nimb.2012.07.043, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X12005502.

Croudace, Ian, Phillip Warwick, Rex Taylor, and Stephen Dee (1998), "Rapid procedure for plutonium and uranium determination in soils using a borate fusion followed by ion-exchange and extraction chromatography", in: *Analytica Chimica Acta* 371.*2–3*, pp. 217–225, ISSN: 0003-2670, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00353-5, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267098003535.

Deschamps, Pierre, Régis Doucelance, Bassam Ghaleb, and Jean-Luc Michelot (2003), "Further investigations on optimized tail correction and high-precision measurement of uranium isotopic ratios using multi-collector ICP-MS", in: *Chemical Geology* 201, pp. 141–160, DOI: doi:10.1016/S0009-2541(03)00226-2.

Eigl, R., M. Srncik, P. Steier, and G. Wallner (2013), "$^{236}U/^{238}U$ and $^{240}Pu/^{239}Pu$ isotopic ratios in small (2L) sea and river water samples", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 116, pp. 54–58, ISSN: 0265-931X, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.09.013, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X1200238X.

Eigl, R., P. Steier, K. Sakata, and A. Sakaguchi (2017), "Vertical distribution of ^{236}U in the North Pacific Ocean", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 169–170, pp. 70–78, ISSN: 0265-931X, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.12.010, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X16304489.

Erdmann, N., M. Betti, O. Stetzer, G. Tamborini, J. V. Kratz, N. Trautmann, and J. van Geel (2000), "Production of monodisperse uranium oxide particles and their characterization by scanning electron microscopy and secondary ion mass spectrometry", in: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55.*10*, pp. 1565–1575, ISSN: 0584-8547, DOI: https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00262-7, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854700002627.

Esaka, F. and M. Magara (2014), "Secondary ion mass spectrometry combined with alpha track detection for isotope abundance ratio analysis of individual uranium-bearing particles", in: *Talanta* 120, pp. 349–54, ISSN: 1873-3573 (Electronic) 0039-9140 (Linking), DOI: 10.1016/j.talanta.2013.12.029, URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24468381.

Esaka, Fumitaka, Daisuke Suzuki, Yutaka Miyamoto, and Masaaki Magara (2015), "Determination of plutonium isotope ratios in individual uranium–plutonium mixed particles with inductively coupled plasma mass spectrometry", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 306.*2*, pp. 393–399, ISSN: 0236-5731 1588-2780, DOI: 10.1007/s10967-015-4113-6.

Evans, P., S. Elahi, K. Lee, and B. Fairman (2003), "A rapid and accurate method for the determination of plutonium in food using magnetic sector ICP-MS with an ultra-sonic nebuliser and ion chromatography", in: *Journal of Environmental Monitoring* 5.*1*, pp. 175–179, ISSN: 1464-0325, DOI: 10.1039/B209956J, URL: http://dx.doi.org/10.1039/B209956J.

Fifield, L. K. (2008), "Accelerator mass spectrometry of the actinides", in: *Quaternary Geochronology* 3, pp. 276–290, DOI: 10.1016/j.quageo.2007.10.003.

Furuki, Genki, Junpei Imoto, Asumi Ochiai, Shinya Yamasaki, Kenji Nanba, Toshihiko Ohnuki, Bernd Grambow, Rodney C. Ewing, and Satoshi Utsunomiya (2017), "Caesium-rich microparticles: A window into the meltdown events at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant", in: *Scientific Reports* 7, p. 42731, ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/srep42731, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5309886/.

Horwitz, E. Philip, Mark L. Dietz, Renato Chiarizia, Herbert Diamond, Alice M. Essling, and Donald Graczyk (1992), "Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography", in: *Analytica Chimica Acta* 266.*1*, pp. 25–37, ISSN: 0003-2670, DOI: https://doi.org/10.1016/0003-2670(92)85276-C, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000326709285276C.

Hubert, Amélie (2005), "Déséquilibres des séries de l'uranium dans les aquifères : quantification des mécanismes de transport de l'uranium et de ses descendants - Cas de l'aquifère de la craie (Champagne, France)", Thesis.

Kalsi, P. C., A. Ramaswami, and V.K. Manchanda (2005), Solid State nuclear track detectors and their aplications, Report.

Kaltofen, Marco and Arnie Gundersen (2017), "Radioactively-hot particles detected in dusts and soils from Northern Japan by combination of gamma spectrometry, autoradiography, and SEM/EDS analysis and implications in radiation risk assessment", in: *Science of The Total Environment* 607–608, pp. 1065–1072, ISSN: 0048-9697, DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.091, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969717317953.

Kashkarov, Kalinina, and Perelygin (2003), "Alpha-particle track investigation of the Chernobyl Nuclear Power Plant accident region soil samples", in: *Radiation Measurements* 36, pp. 529–532.

Ketterer, M. E., Kevin M. Hafer, C.L. Links, C.S. Royden, and W.J. Hartsock (2002), "Anthropogenic ^{236}U at Rocky Flats, Ashtabula river harbor, and Mersey estuary: three case studies by sector inductively coupled plasma mass spectrometry", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 67, pp. 191–206, DOI: 10.1016/S0265-931X(02)00186-8.

Ketterer, Michael E., Kevin M. Hafer, Carolyn L. Link, Douglas Kolwaite, Jennifer Wilson, and Jerzy W. Mietelski (2004), "Resolving global versus local/regional Pu sources in the environment using sector ICP-MS Presented at the 2003 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Garmisch-Partenkirchen, Germany, January 12th 17, 2003", in: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19.*2*, p. 241, ISSN: 0267-9477 1364-5544, DOI: 10.1039/b302903d.

Ketterer, Michael E. and Scott C. Szechenyi (2008), "Determination of plutonium and other transuranic elements by inductively coupled plasma mass spectrometry: A historical perspective and new frontiers in the environmental sciences", in: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63.*7*, pp. 719–737, ISSN: 05848547, DOI: 10.1016/j.sab.2008.04.018.

Konegger-Kappel, Stefanie and Thomas Prohaska (2016), "Spatially resolved analysis of plutonium isotopic signatures in environmental particle samples by laser ablation-MC-ICP-MS", in: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 408.*2*, pp. 431–440, ISSN: 1618-2650, DOI: 10.1007/s00216-015-8876-y, URL: https://doi.org/10.1007/s00216-015-8876-y.

Lee, S. H., J. La Rosa, J. Gastaud, and P. P. Povinec (2005), "The development of sequential separation methods for the analysis of actinides in sediments and biological materials using anion-exchange resins and extraction chromatography", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 263.*2*, pp. 419–425, ISSN: 0236-5731, DOI: 10.1007/s10967-005-0603-2, URL: http://dx.doi.org/10.1007/s10967-005-0603-2.

Lee, S. H., P. P. Povinec, E. Wyse, and M. A. C. Hotchkis (2008), "Ultra-low-level determination of ^{236}U in IAEA marine reference materials by ICPMS and AMS", in: *Applied Radiation and Isotopes* 66.*6-7*, pp. 823–828, DOI: 10.1016/j.apradiso.2008.02.020, URL: https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-

43049090399&doi=10.1016/j.apradiso.2008.02.020&partnerID=40&md5=76ae3dbf99ddca8fdddb7ebea5ff29da.

Liao, Haiqing, Jian Zheng, Fengchang Wu, Masatoshi Yamada, Mingguang Tan, and Jianmin Chen (2008), "Determination of plutonium isotopes in freshwater lake sediments by sector-field ICP-MS after separation using ion-exchange chromatography", in: *Applied Radiation and Isotopes* 66.*8*, pp. 1138–1145, ISSN: 0969-8043, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.01.001, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804308000055.

Lim, Sang Ho, Jinkyu Park, Sun-Ho Han, Ranhee Park, Chi-Gyu Lee, Jong-Ho Park, and Kyuseok Song (2016), "Improvement in the chemical separation and determination of uncertainties for bulk analysis of Pu isotopes at ultra-trace levels by using MC-ICP-MS", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 307, pp. 1853–1859, DOI: 10.1007/s10967-015-4459-9.

Lindahl, P., M. Keith-Roach, P. Worsfold, M. S. Choi, H. S. Shin, and S. H. Lee (2010), "Ultra-trace determination of plutonium in marine samples using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry", in: *Analytica Chimica Acta* 671.*1-2*, pp. 61–9, ISSN: 1873-4324 (Electronic) 0003-2670 (Linking), DOI: 10.1016/j.aca.2010.05.012, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20541644.

Lloyd, N. S., S. R. N. Chenery, and R. R. Parrish (2009), "The distribution of depleted uranium contamination in Colonie, NY, USA", in: *Science of The Total Environment* 408.*2*, pp. 397–407, ISSN: 0048-9697, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.024, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969709008687.

López, J. García, M. C. Jiménez-Ramos, M. García-León, and R. García-Tenorio (2007), "Characterisation of hot particles remaining in soils from Palomares (Spain) using a nuclear microprobe", in: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 260.*1*, pp. 343–348, ISSN: 0168-583X, DOI: https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.02.044, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X07004193.

Marsden, Olivia J., Francis R. Livens, J. Philip Day, L. Keith Fifield, and Phillip S. Goodall (2001), "Determination of U-236 in sediment samples by accelerator mass spectrometry", in: *Analyst* 126.*5*, pp. 633–636, ISSN: 0003-2654, DOI: 10.1039/B009764K, URL: http://dx.doi.org/10.1039/B009764K.

Matteson, B. S., S. K. Hanson, J. L. Miller, and Jr. Oldham W. J. (2015), "Concurrent determination of ^{237}Np and Pu isotopes using ICP-MS: analysis of NIST environmental matrix standard reference materials 4357, 1646a, and 2702", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 142, pp. 62–7, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2015.01.007, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25644752.

Maxwell, L. S. and K. B. Culligan (2006), "Rapid column extraction method for actinides in soil", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 270.*3*, pp. 699–704, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1007/s10967-006-0449-2, URL: http://dx.doi.org/10.1007/s10967-006-0449-2.

Miura, T., S. Oikawa, T. Kishimoto, S. Banba, and T. Morimoto (2001), "Rapid Separation of Plutonium in Environmental Samples Using an Anion Exchange Resin Disk", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 250.*3*, pp. 449–452, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1023/a:1017936703216, URL: http://dx.doi.org/10.1023/A:1017936703216.

Momoshima, N., H. Kakiuchi, Y. Maeda, E. Hirai, and T. Ono (1997), "Identification of the contamination source of plutonium in environmental samples with isotopic ratios determined by inductively coupled plasma mass spectrometry and alpha-spectrometry", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 221.*1*, pp. 213–217, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1007/bf02035270, URL: http://dx.doi.org/10.1007/BF02035270.

Muramatsu, Y., S. Yoshida, and A. Tanaka (2003), "Determination of Pu concentration and its isotope ratio in Japanese soils by HR-ICP-MS", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 255.*3*, pp. 477–480, ISSN: 0236-5731, DOI: 10.1023/A:1022515912265, URL: http://dx.doi.org/10.1023/A:1022515912265.

Murphy, Melissa J., Michaela B. Froehlich, L. Keith Fifield, Simon P. Turner, and Bruce F. Schaefer (2015), "In-situ production of natural ^{236}U in groundwaters and ores in high-grade uranium deposits", in: *Chemical Geology* 410, pp. 213–222, ISSN: 0009-2541, DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.06.024, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254115003125.

Nishihara, K., H. Iwamoto, and K. Suyama (2012), *Estimation of fuel compositions in Fukushima-Daiichi nuclear power plant (Date of access: 30/08/2018)*, URL: http://jolissrch-inter.tokai-sc.jaea.go.jp/pdfdata/JAEA-Data-Code-2012-018.pdf.

Novikov, Alexander P, Stepan N Kalmykov, Satoshi Utsunomiya, Rodney C Ewing, François Horreard, Alex Merkulov, Sue B Clark, Vladimir V Tkachev, and Boris F Myasoedov (2006), "Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia", in: *Science* 314.*5799*, pp. 638–641, ISSN: 0036-8075.

Nygren, Ulrika, Ilia Rodushkin, Calle Nilsson, and Douglas C. Baxter (2003), "Separation of plutonium from soil and sediment prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry", in: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18.*12*, pp. 1426–1434, ISSN: 0267-9477, DOI: 10.1039/B306357G, URL: http://dx.doi.org/10.1039/B306357G.

Oktay, S. D., P. H. Santschi, J. E. Moran, and P. Sharma (2000), "The 129-iodine bomb pulse recorded in Mississippi River Delta sediments: results from isotopes of I, Pu, Cs, Pb, and C", in: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64.*6*, pp. 989–996, ISSN: 0016-7037, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00364-6, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703799003646.

Pointurier, F., A. Hubert, A. L. Faure, P. Hemet, and A. C. Pottin (2011), "Polyatomic interferences in plutonium determination in the femtogram range by double-focusing sector-field ICP-MS", in: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26.*7*, pp. 1474–1480, ISSN: 0267-9477, DOI: 10.1039/c0ja00097c, URL: %3CGo%20to%20ISI%3E://WOS:000291946600020.

Qiao, Jixin, Peter Steier, Sven P. Nielsen, Xiaolin Hou, Per Roos, and Robin Golser (2017), "Anthropogenic ^{236}U in Danish Seawater: Global Fallout vs. Reprocessing Discharge", in: *Environmental Science & Technology*, ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/acs.est.7b00504, URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.7b00504.

Quinto, F., P. Steier, G. Wallner, A. Wallner, M. Srncik, M. Bichler, W. Kutschera, F. Terrasi, A. Petraglia, and C. Sabbarese (2009), "The first use of ^{236}U in the general environment and near a shutdown nuclear power plant", in: *Applied Radiation and Isotopes* 67.*10*, pp. 1775–1780, ISSN: 0969-8043, DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.05.007, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804309004072.

Ranebo, Ylva, Mats Eriksson, Gabriele Tamborini, Nedialka Niagolova, Olivier Bildstein, and Maria Betti (2007), "The Use of SIMS and SEM for the Characterization of Individual Particles with a Matrix Originating from a Nuclear Weapon", in: *Microscopy and Microanalysis* 13.*3*, pp. 179–190, ISSN: 1431-9276, DOI: 10.1017/S1431927607070353, URL:

https://www.cambridge.org/core/article/use-of-sims-and-sem-for-the-characterization-of-individual-particles-with-a-matrix-originating-from-a-nuclear-weapon/7DD17A249D5F6C398DC4BF8A5C179EEA.

Sakaguchi, A., K. Kawai, P. Steier, F. Quinto, K. Mino, J. Tomita, M. Hoshi, N. Whitehead, and M. Yamamoto (2009), "First results on ^{236}U levels in global fallout", in: *Science of The Total Environment* 407.*14*, pp. 4238–42, ISSN: 1879-1026 (Electronic) 0048-9697 (Linking), DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.01.058, URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19406452.

Sakaguchi, A, M Yamamoto, T Shimizu, and S Koshimizu (2004), "Geochemical record of U and Th isotopes in bottom sediments of Lake Kawaguchi at the foot of Mt. Fuji, Central Japan", in: *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* 262.*3*, pp. 617–628, ISSN: 0236-5731.

Sakaguchi, Aya, Peter Steier, Yoshio Takahashi, and Masayoshi Yamamoto (2014), "Isotopic Compositions of ^{236}U and Pu Isotopes in "Black Substances" Collected from Roadsides in Fukushima Prefecture: Fallout from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident", in: *Environmental Science & Technology* 48.*7*, pp. 3691–3697, ISSN: 0013-936X 1520-5851, DOI: 10.1021/es405294s.

Salbu, Brit (2011), "Radionuclides released to the environment following nuclear events", in: *Integrated Environmental Assessment and Management* 7.*3*, pp. 362–364, ISSN: 1551-3793, DOI: 10.1002/ieam.232, URL: http://dx.doi.org/10.1002/ieam.232.

Salbu, Brit, Valery Kashparov, Ole Christian Lind, Rafael Garcia-Tenorio, Mathew P. Johansen, David P. Child, Per Roos, and Carlos Sancho (2018), "Challenges associated with the behaviour of radioactive particles in the environment", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 186, pp. 101–115, ISSN: 0265-931X, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.09.001, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X17303557.

Santos, J. S., L. S. G. Teixeira, W. N. L. dos Santos, V. A. Lemos, J. M. Godoy, and S. L. C. Ferreira (2010), "Uranium determination using atomic spectrometric techniques: An overview", in: *Analytica Chimica Acta* 674.*2*, pp. 143–156, DOI: 10.1016/j.aca.2010.06.010, URL: https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-77955275747&doi=10.1016/j.aca.2010.06.010&partnerID=40&md5=1b5489099556e80422cb14205fc29c42.

Schaumloffel, Dirk, Pierre Giusti, Myroslav V. Zoriy, Carola Pickhardt, Joanna Szpunar, Ryszard Lobinski, and J. Sabine Becker (2005), "Ultratrace determination of uranium and plutonium by nano-volume flow injection double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (nFI-ICP-SFMS)", in: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20.*1*, pp. 17–21, ISSN: 0267-9477, DOI: 10.1039/B411567H, URL: http://dx.doi.org/10.1039/B411567H.

Shinonaga, Taeko, David Donohue, Helmut Aigner, Stefan Bürger, Dilani Klose, Teemu Kärkelä, Riitta Zilliacus, Ari Auvinen, Olivier Marie, and Fabien Pointurier (2012), "Production and Characterization of Plutonium Dioxide Particles as a Quality Control Material for Safeguards Purposes", in: *Analytical Chemistry* 84.*6*, pp. 2638–2646, ISSN: 0003-2700, DOI: 10.1021/ac202502z, URL: http://dx.doi.org/10.1021/ac202502z.

Sill, C. W. and D. S. Sill (1995), "From the lab", in: *Radioactivity & Radiochemistry* 6.

Smith, L. L., J. S. Crain, J. S. Yaeger, E. P. Horwitz, H. Diamond, and R. Chiarizia (1995), "Improved separation method for determining actinides in soil samples", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 194.*1*, pp. 151–156, ISSN: 0236-5731, DOI: 10.1007/BF02037621, URL: http://dx.doi.org/10.1007/BF02037621.

Špendlíková, I., M. Němec, P. Steier, and G. Keçeli (2017), "Sorption of uranium on freshly prepared hydrous titanium oxide and its utilization in determination of ^{236}U using accelerator mass spectrometry", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 311.*1*, pp. 447–453, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1007/s10967-016-5013-0, URL: https://doi.org/10.1007/s10967-016-5013-0.

Srncik, M., D. Kogelnig, A. Stojanovic, W. Körner, R. Krachler, and G. Wallner (2009), "Uranium extraction from aqueous solutions by ionic liquids", in: *Applied Radiation and Isotopes* 67.*12*, pp. 2146–2149, ISSN: 0969-8043, DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.04.011, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804309003613.

Srncik, M., P. Steier, and G. Wallner (2010), "Determination of the isotopic ratio ^{236}U/^{238}U in Austrian water samples", in: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268, pp. 1146–1149, DOI: 10.1016/j.nimb.2009.10.120.

— (2011), "Depth profile of ^{236}U/^{238}U in soil samples in La Palma, Canary Islands", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 102.*6*, pp. 614–619, ISSN: 0265-931X, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.03.011, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X11000579.

Srncik, M., S. G. Tims, M. De Cesare, and L. K. Fifield (2014), "First measurements of ^{236}U concentrations and ^{236}U/^{239}Pu isotopic ratios in a Southern Hemisphere soil far from nuclear test or reactor sites", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 132, pp. 108–114, ISSN: 0265-931X, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.02.022, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X14000721.

Steier, P. et al. (2010), "Analysis and application of heavy isotopes in environment", in: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268, pp. 1045–1049.

Stricklin, D.L., Tjärnhage A., and Ulrika Nygren (2002), "Application of low energy gamma-spectrometry in rapid actinide analysis for emergency preparedness", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 251, pp. 69–74.

Sturup, Stefan, Henning Dahlgaard, and Steffen Chen Nielsen (1998), "High resolution inductively coupled plasma mass spectrometry for the trace determination of plutonium isotopes and isotope ratios in environmental samples", in: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13.*12*, pp. 1321–1326, ISSN: 0267-9477, DOI: 10.1039/A806408C, URL: http://dx.doi.org/10.1039/A806408C.

Tagami, K. and S. Uchida (2004), "Use of TEVA resin for the determination of U isotopes in water samples by Q-ICP-MS", in: *Applied Radiation and Isotopes* 61.*2–3*, pp. 255–259, ISSN: 0969-8043, DOI: http://doi.org/10.1016/j.apradiso.2004.03.055, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804304001150.

Tamborini, Gabriele, Maria Betti, Vittorio Forcina, Tania Hiernaut, Bruno Giovannone, and Lothar Koch (1998), "Application of secondary ion mass spectrometry to the identification of single particles of uranium and their isotopic measurement", in: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53.*9*, pp. 1289–1302, ISSN: 0584-8547, DOI: https://doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00121-9, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854798001219.

Tanimizu, Masaharu, Naoki Sugiyama, Emmanuel Ponzevera, and Germain Bayon (2013), "Determination of ultra low ^{236}U/^{238}U isotope ratios by tandem quadrupole ICP-MS", in: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28, pp. 1372–1376, DOI: 10.1039/c3ja50145k.

Trémillon, B. (1965), *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*, Monographies de chimie minérale, Gauthier-Villars.

Vajda, N. and C. K. Kim (2011), "Determination of transuranium isotopes (Pu, Np, Am) by radiometric techniques: a review of analytical methodology", in: *Analytical Chemistry* 83.*12*, pp. 4688–719, ISSN: 1520-6882 (Electronic) 0003-2700 (Linking), DOI: 10.1021/ac2008288, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21466164.

Varga, Zsolt, Gergely Surányi, Nóra Vajda, and Zsolt Stefánka (2007), "Determination of plutonium and americium in environmental samples by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry and alpha spectrometry", in: *Microchemical Journal* 85.*1*, pp. 39–45, ISSN: 0026265X, DOI: 10.1016/j.microc.2006.02.006.

Vigier, Nathalie (2000), "Apport des séries de l'uranium sur les temps caractéristiques des processus géologiques", Thesis.

Vlasova, I. E., St N. Kalmykov, Yu V. Konevnik, S. G. Simakin, I. S. Simakin, A. Yu Anokhin, and Yu A. Sapozhnikov (2008), "Alpha track analysis and fission track analysis for localizing actinide-bearing micro-particles in the Yenisey River bottom sediments", in: *Radiation Measurements* 43, S303–S308, ISSN: 13504487, DOI: 10.1016/j.radmeas.2008.04.029.

Wang, Z., G. Yang, J. Zheng, L. Cao, H. Yu, Y. Zhu, K. Tagami, and S. Uchida (2015), "Effect of ashing temperature on accurate determination of plutonium in soil samples", in: *Analytical Chemistry* 87.*11*, pp. 5511–5, ISSN: 1520-6882 (Electronic) 0003-2700 (Linking), DOI: 10.1021/acs.analchem.5b01472, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25938267.

Wong, K.M., T.A. Jokela, and V.E. Noshkin (1994), *Radiochemical procedures for analysis of Pu, Am, Cs and Sr in water, soil, sediments and biota samples*. Report, URL: http://www.osti.gov/scitech//servlets/purl/10136559-j0yL4C/native/.

Xing, Shan, Weichao Zhang, Jixin Qiao, and Xiaolin Hou (2018), "Determination of ultra-low level plutonium isotopes (^{239}Pu, ^{240}Pu) in environmental samples with high uranium", in: *Talanta* 187, pp. 357–364, ISSN: 0039-9140, DOI: https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.051, URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914018305447.

Yamamoto, M., M. Hoshi, J. Takada, A. Kh Sekerbaev, and B. I. Gusev (1999), "Pu isotopes and ^{137}Cs in the surrounding areas of the former Soviet Union's Semipalatinsk nuclear test site", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 242.*1*, pp. 63–74, ISSN: 0236-5731 1588-2780, DOI: 10.1007/bf02345895, URL: http://dx.doi.org/10.1007/BF02345895.

Yamamoto, M. et al. (2012), "An early survey of the radioactive contamination of soil due to the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident, with emphasis on plutonium analysis", in: *Geochemical Journal* 46.*4*, pp. 341–353, DOI: 10.2343/geochemj.2.0215.

Yang, Guosheng, Hirofumi Tazoe, and Masatoshi Yamada (2016), "Determination of ^{236}U in environmental samples by single extraction chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry", in: *Analytica Chimica Acta*, ISSN: 00032670, DOI: 10.1016/j.aca.2016.09.033.

Yang, Lu (2009), "Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: A review", in: *Mass Spectrometry Reviews* 28.*6*, pp. 990–1011, ISSN: 1098-2787, DOI: 10.1002/mas.20251, URL: http://dx.doi.org/10.1002/mas.20251.

Zheng, J. and M. Yamada (2006a), "Inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry with a high-efficiency sample introduction system for the determination of Pu isotopes in settling particles at femtogram levels", in: *Talanta* 69.*5*, pp. 1246–53, ISSN: 1873-3573

(Electronic) 0039-9140 (Linking), DOI: 10.1016/j.talanta.2005.12.047, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18970710.

Zheng, J., M. Yamada, Z. Wang, T. Aono, and M. Kusakabe (2004), "Determination of plutonium and its isotopic ratio in marine sediment samples using quadrupole ICP-MS with the shield torch system under normal plasma conditions", in: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 379.*3*, pp. 532–9, ISSN: 1618-2642 (Print), DOI: 10.1007/s00216-004-2626-x, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15118798.

Zheng, Jian and Masatoshi Yamada (2006b), "Determination of U isotope ratios in sediments using ICP-QMS after sample cleanup with anion-exchange and extraction chromatography", in: *Talanta* 68.*3*, pp. 932–939, ISSN: 0039-9140, DOI: https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.06.065, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003991400500398X.

Zhuk, Lomonosova, Yaroshevich, Kievetz, Sergei F. Boulyga, Tzekhanovich, and Bondar (1995), "Investigation of vertical migration of alpha-emitting nuclides in soils for southern regions of the Republic of Belarus", in: *Radiation Measurements* 25.*1-4*, pp. 385–387.

Chapitre III

Site d'étude, échantillonnages et techniques d'analyse utilisées

Chapitre III

Site d'étude, échantillonnages et techniques d'analyse utilisées

Les chapitres précédents ont permis de faire le point sur l'état de l'art actuel des techniques de mesure à l'état d'ultra-traces d'actinides dans des échantillons environnementaux. L'objet du présent chapitre est de détailler le site d'étude et les modes opératoires des analyses effectuées lors de ces travaux. Ainsi, les méthodes d'échantillonnage seront détaillées, puis les modes opératoires de radiochimie et des instruments de mesures seront présentés. Les calculs de traitements des résultats seront détaillés plus particulièrement. Enfin, les différents modes opératoires d'analyses particulaires (expériences d'autoradiographie-α, recherche et caractérisation de particules par microscope électronique et mesures isotopiques par spectrométrie de masse) seront décrits.

III.1 Caractérisation de la zone d'étude et de l'échantillonnage

Après l'accident de la centrale de Fukushima Dai-ichi, de nombreux bassins versants proches de la centrale (voir figure III.1) ont été impactés par les retombées radioactives associées (voir chapitre I). Cette étude s'est concentrée essentiellement sur les bassins versants des fleuves Mano (175 km^2) et Niida (200 km^2), situés au nord-ouest de la centrale et drainant certaines des zones les plus impactées par les retombées radioactives, pourtant elles restent accessibles au public en journée.

L'amont du bassin versant est caractérisé par un plateau montagneux, dont l'altitude reste inférieure à 900 m. A l'aval, environ un quart de la superficie des bassins versant est occupé par une plaine côtière plus densément peuplée, et dont l'altitude est inférieure à 100 m (Evrard et al., 2016). 75 % de la surface de ces bassins versants sont occupés par la forêt, 12 % par l'agriculture. La riziculture est le principal type de culture. Lors de l'accident, la culture de riz n'avait pas encore repris, les parcelles agricoles étaient dépourvues de couvert végétal et la contamination s'est donc directement déposée sur le sol dépourvu de végétation (Lepage et al., 2016). Le climat dans cette région est subtropical et humide, caractérisé par des hivers doux et des étés chauds et humides. Les mois d'été présentent les précipitations les plus importantes, tandis que les mois d'hiver sont plus secs. Les précipitations annuelles moyennes s'élèvent à 1420 $\pm$ 235 $mm.an^{-1}$. Le Japon connaît une saison de violents cyclones entre juin et octobre, apportant 60 % des précipitations, avec un pic d'activité entre juillet et septembre, contribuant à eux seuls à 39 % des précipitations annuelles (Laceby et al., 2016). Ces précipitations sont responsable de l'érosion et de la migration des sédiments contaminés par l'accident de Fukushima (Evrard et al., 2015). En effet, les études sur la région de Fukushima (Mouri et al., 2014; Nagao et al., 2014) ont montré que la majorité des épisodes d'érosion des sols et sédiments et de transfert du radiocésium fixé aux particules érodées coïncide avec les

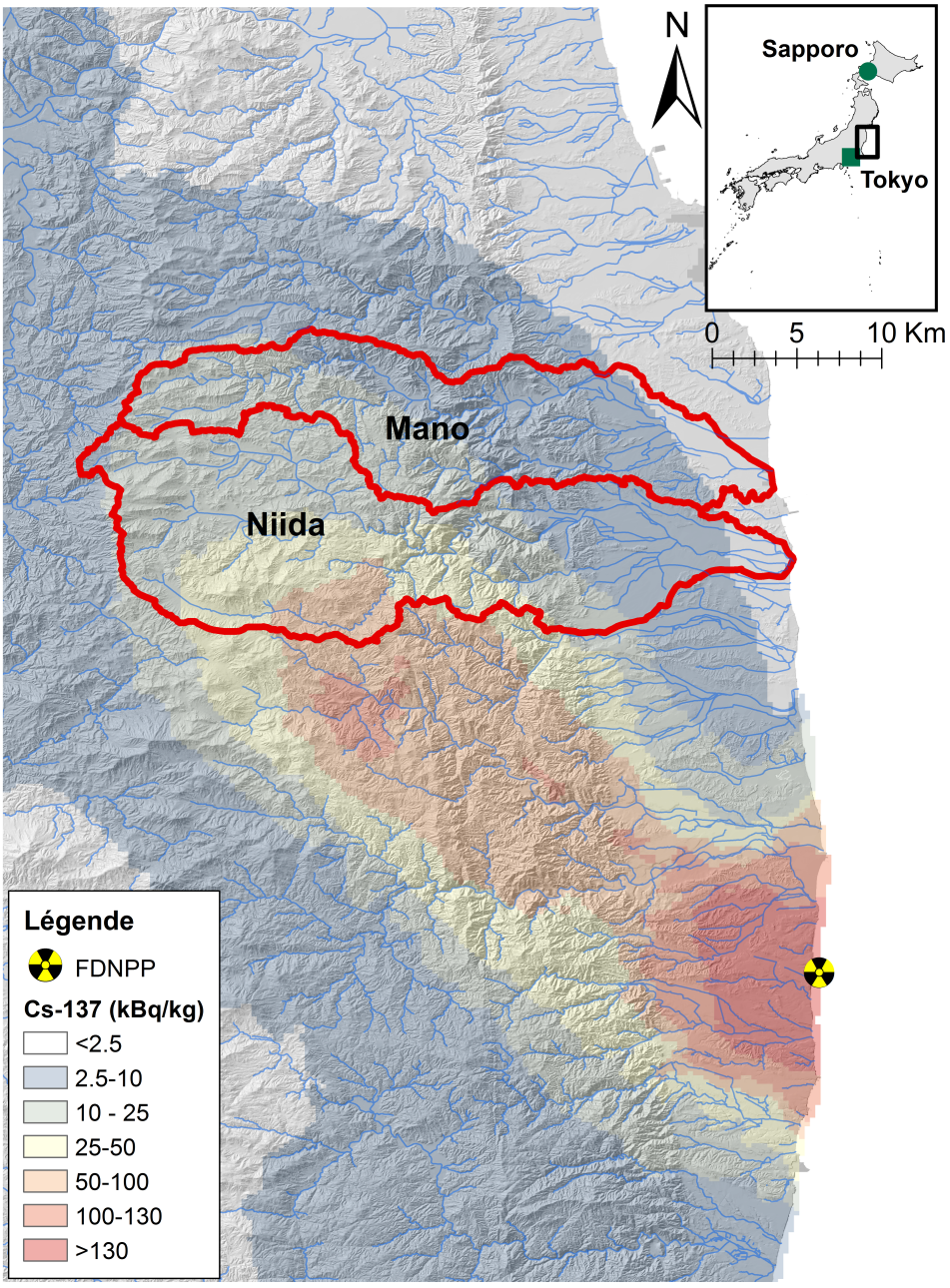


Figure III.1 – Carte de la contamination massique en ^{137}Cs dans les bassins versants côtiers (Chartin et al., 2013). Les bassins versants des fleuves Niida et Mano, étudiés dans le cadre de ces travaux, sont mis en évidence en rouge.

évènements de précipitations exceptionnelles, tels que les cyclones tropicaux, les tempêtes, et les inondations qui en résultent (Laceby et al., 2016). Dans ce contexte de transport important de sédiments contaminés, il est primordial d'étudier le transport d'autres radionucléides, et en particulier celui du plutonium et de l'uranium liés aux sédiments de rivières.

III.1.1 Contamination des bassins versants côtiers

Dans les deux bassins versants étudiés, la partie amont a été plus fortement contaminée par les retombées de radiocésium que la partie aval (voir figure III.1). Les différences majeures qui existent entre les deux bassins versants sont les niveaux de contamination initiale, d'une part, et la présence ou l'absence d'un barrage sur le cours principal de la rivière, d'autre part. En effet, le bassin versant de la Mano, situé juste au nord de celui de la Niida, a été moins impacté par les retombées en radiocésium, car il est plus éloigné de la centrale accidentée (voir figure III.1). De plus, un barrage est situé sur son tronçon principal, ce qui entraine une rupture dans le transport des sédiments et leur accumulation dans le réservoir du barrage. Le bassin versant de la Niida ne comporte pas de barrage sur son cours principal ; quelques barrages moins importants sont néanmoins situés sur ses affluents, mais ils n'impactent pas les flux de sédiments sur le cours principal (Lepage et al., 2016).

Rapidement après l'accident, le 11 mars au soir, les autorités japonaises ont donné des ordres d'évacuation dans un rayon de 2 puis de 3 km autour de la centrale et de confinement des populations dans un rayon de 20 km. En deux jours, l'ordre d'évacuation est porté à 20 km. Le 11 avril, des zones sont définies par le gouvernement : une zone à accès difficile car le débit de dose est supérieur à 50 mSv/an, une zone à accès restreint où le débit de dose reçu est compris entre 20 et 50 mSv/an et enfin une zone de résidence limitée où le débit de dose est inférieur à 20 mSv/an, à l'intérieur de laquelle le public peut circuler et travailler sans équipement de sécurité mais ne peuvent y passer la nuit (voir figure III.2). Au fur et à mesure de la baisse du débit de dose dans les années qui ont suivi, les restrictions d'accès ont été progressivement levées dans certaines communes.

Cette baisse de débit de dose s'explique par deux phénomènes principaux : la décroissance radioactive relativement rapide de la plupart des produits de fission et d'activation émis lors de l'accident, et les travaux de décontamination entrepris par les autorités japonaises, afin d'accélérer la baisse du débit de dose dans l'environnement et le retour des populations. Ils consistent, dans les zones d'habitations, à nettoyer les surfaces des bâtiments (toits, murs, gouttières) et les rues à l'eau pressurisée ; dans les zones agricoles, les 5 premiers centimètres de sols à la surface des terres cultivées sont enlevés et un sol non contaminé est ajouté ; enfin dans les zones de forêts, les feuilles mortes et les branchages tombés au sol sont prélevées et la couche d'humus est collectée (Miyahara et al., 2012). Dans les régions étudiées, les travaux de décontamination ont débuté en 2013 à l'amont du bassin versant de la Niida avant de démarrer plus tard, en 2014, dans celui de la Mano (voir figure III.3). L'impact des typhons et des travaux de décontaminations sur les activités en radiocésium dans les échantillons de sédiments des rivières Niida et Mano ont fait l'objet d'une publication[1].

1. Evrard, O., Laceby, J.P., Onda, Y., Wakiyama, Y., **Jaegler, H.**, Lefevre, I., *Quantifying the dilution of the radiocesium contamination in Fukushima coastal river sediment (2011–2015)*, Scientific Reports 6, 34828

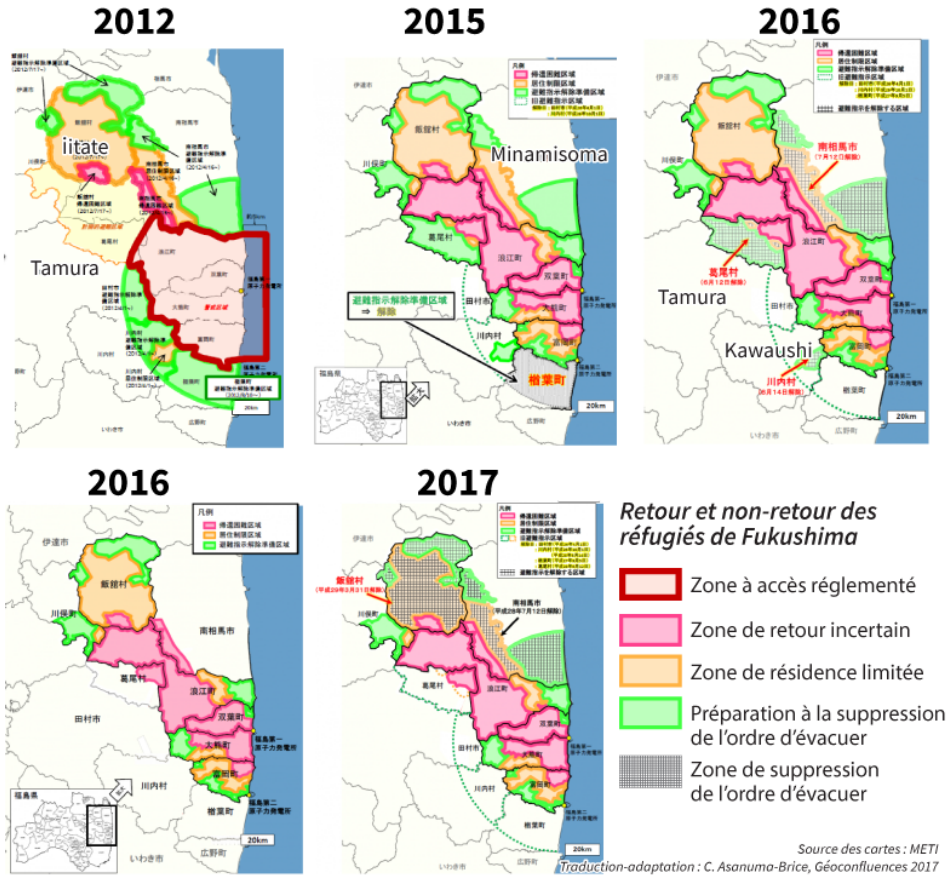


Figure III.2 – Cartes de l'évolution des zones d'exclusions temporaires, d'après Asanuma-Brice (2017)

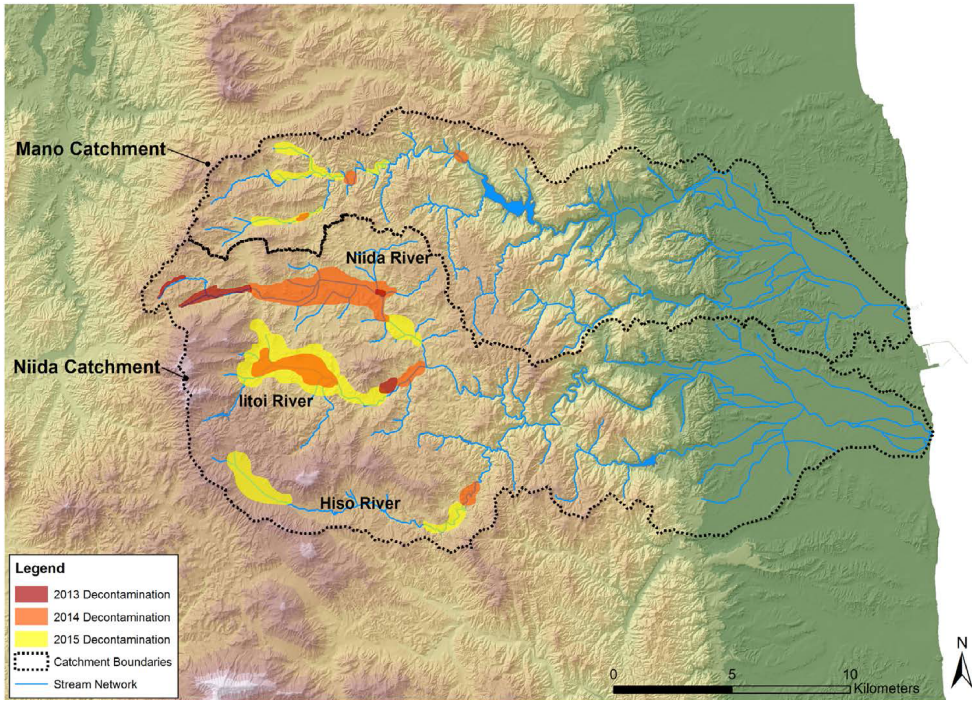


Figure III.3 – Progression des travaux de décontamination dans les bassins versants des rivières Niida et Mano, d'après Evrard et al. (2016).

III.1.2 Prélèvement des échantillons sur le terrain

III.1.2.1 Démarche de l'étude

Afin d'étudier la dispersion spatiale de la contamination et son évolution au cours du temps, des échantillons de sols et de sédiments de rivières ont été collectés à travers l'ensemble de ces deux bassins versants. Les campagnes d'échantillonnage ont été effectuées tous les six mois de novembre 2011 à novembre 2016, et les mêmes sites de prélèvement ont été systématiquement revisités. Dans cette étude, seule une sélection d'échantillons de sols et de sédiments a pu être analysée en raison de la longue durée des procédures de radiochimie, puis de mesures et enfin de traitement des données. De plus, d'autres analyses préalables ont été nécessaires pour l'interprétation des résultats relatifs aux variations des compositions isotopiques du plutonium et de l'uranium trouvés dans les sols et les sédiments de rivières. En effet, il faut tout d'abord déterminer les valeurs des signatures isotopiques des sources potentielles de ces actinides dans l'environnement. La composition isotopique du combustible de la centrale de Fukushima au moment de l'accident a ainsi été déterminée par plusieurs auteurs (voir paragraphe I.2.3.3 et I.2.4.2), tandis que les valeurs prévalant avant l'accident, fortement influencées par les retombées globales des essais atmosphériques effectués jusqu'en 1963 ont fait l'objet de plusieurs études consistant en des mesures ponctuelles effectuées sur des échantillons de sols prélevés sur l'ensemble du globe, y compris au Japon (voir paragraphe I.2.3.2 et I.2.4.1). Cependant, il n'existait à notre connaissance aucune donnée sur les rapports isotopiques du plutonium et sur le rapport isotopique $^{236}U/^{238}U$ « pré-Fukushima » dans la zone d'étude. Il a donc été nécessaire d'analyser des échantillons de sols prélevés avant l'accident et une carotte sédimentaire échantillonnée dans le réservoir du barrage de la Mano afin de définir les valeurs des rapports isotopiques des retombées globales pour notre zone d'étude.

L'étape suivante a été l'étude de la dispersion initiale des retombées de plutonium émis par la centrale. En effet, les radionucléides ont été rejetés par voie atmosphérique, puis se sont déposés à la surface des bassins versants. Les concentrations et les variations spatiales des dépôts initiaux du plutonium ont donc été évaluées par l'analyse d'échantillons de sols prélevés juste après l'accident. Cependant après son dépôt, le plutonium peut être soumis à des phénomènes transport par l'érosion due aux précipitations. Les variations temporelles des compositions isotopiques du plutonium dans des échantillons de sédiments de rivières ont été analysées.

De plus, afin de mettre en évidence les rejets potentiels d'uranium par l'accident, des échantillons de sédiments d'étangs proches de la centrale ont été analysé. Enfin, le marquage par les actinides a été étudié à l'échelle de la particule. En effet, la forme et la composition des particules contenant les radionucléides sont des paramètres importants pour déterminer le devenir de la contamination dans les bassins versants. Ces microparticules ont été étudiées à partir d'un échantillon de poussières de route dans lequel un haut niveau de radioactivité a été détecté. Cette démarche analytique est résumée dans la figure III.4.

III.1.2.2 Carotte dans le réservoir du barrage de la Mano

Le bassin versant de la rivière Mano comprend un barrage sur le cours principal de la rivière, qui entraîne une retenue d'eau très importante qui constitue le lac Hayama (voir figure III.5).

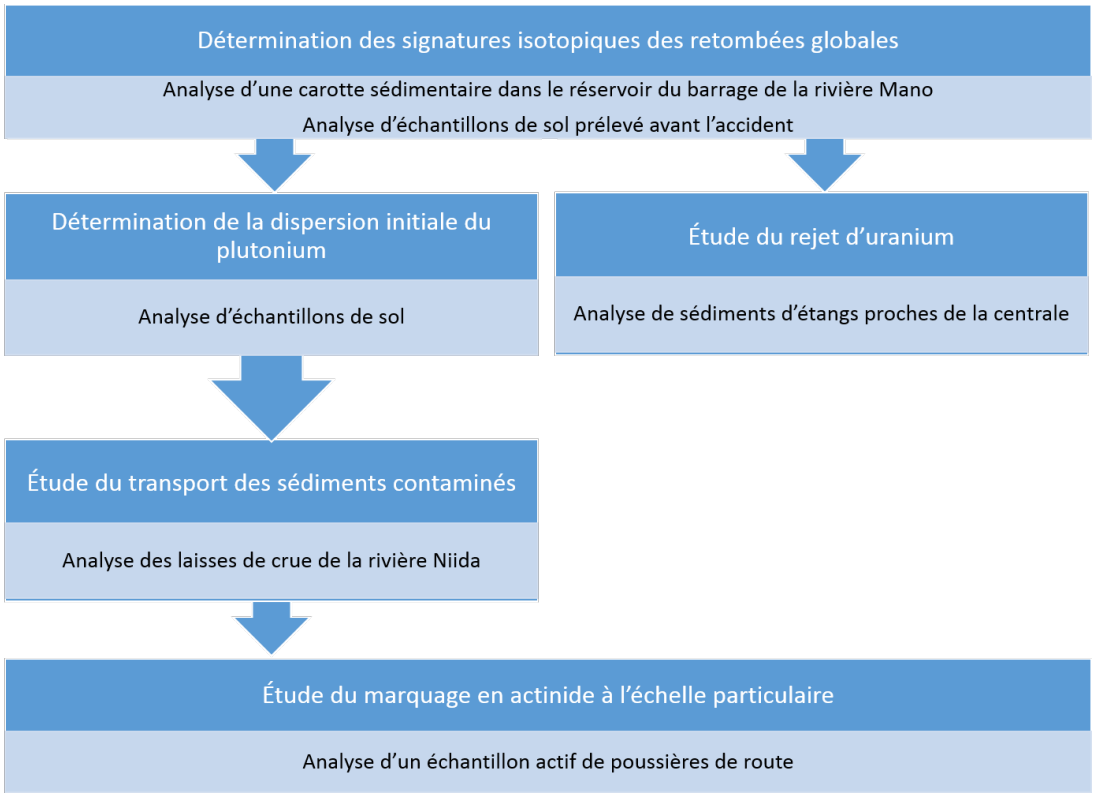


Figure III.4 – Schéma explicatif de la démarche de cette étude.

Plusieurs campagnes de carottage dans le réservoir du barrage de la Mano ont été effectuées par des chercheurs du NIES (National Institute for Environmental Science, Fukushima Branch, Miharu, Japon) après l'accident. L'une des carottes a été prélevée le 18/04/2015 dans la partie orientale de la retenue (37°43'25.75"N, 140°49'49.84"E), à proximité de la digue (voir figure III.6). Cette carotte mesure 37 cm de longueur et a été découpée en plusieurs sections de 1 cm jusqu'à 15 cm de profondeur, puis en sections de 2 cm entre 15 cm et 25 cm et, enfin, en sections de 3 cm jusqu'à la base de la carotte, à 37 cm. L'étude des sources de radiocésium dans cette carotte a été récemment publiée (Huon et al., 2018).

III.1.2.3 Echantillons de sols

Les échantillons de sols analysés dans le cadre de cette étude ont été prélevés lors des campagnes de terrain de novembre 2011, avril 2012 et novembre 2012. Seul le plutonium a été mesuré dans ces échantillons. Pour chaque point de prélèvements, 5 à 10 échantillons ont été collectés à l'intérieur d'une superficie de 10 m^2. Seuls les deux à cinq premiers centimètres du sol dans lesquels les radionucléides sont concentrés et qui sont préférentiellement exposés aux processus d'érosion ont été prélevés avec une spatule en plastique. L'échantillon composite est placé dans un sac en plastique identifié par un label et la date/l'heure du prélèvement y sont consignées. Cinq échantillons ont été analysés pour le bassin versant de la Niida, et six pour le bassin versant de la Mano (Figure III.7). Ces échantillons ont été sélectionnés de façon à couvrir l'ensemble de la surface du bassin versant (incluant la partie impactée ou plutôt épargnée par les retombées de la centrale) et à privilégier les échantillons collectés le plus tôt possible après l'accident pour être caractéristique des retombées initiales de plutonium et éviter l'impact des processus de transports postérieurs aux dépôts.

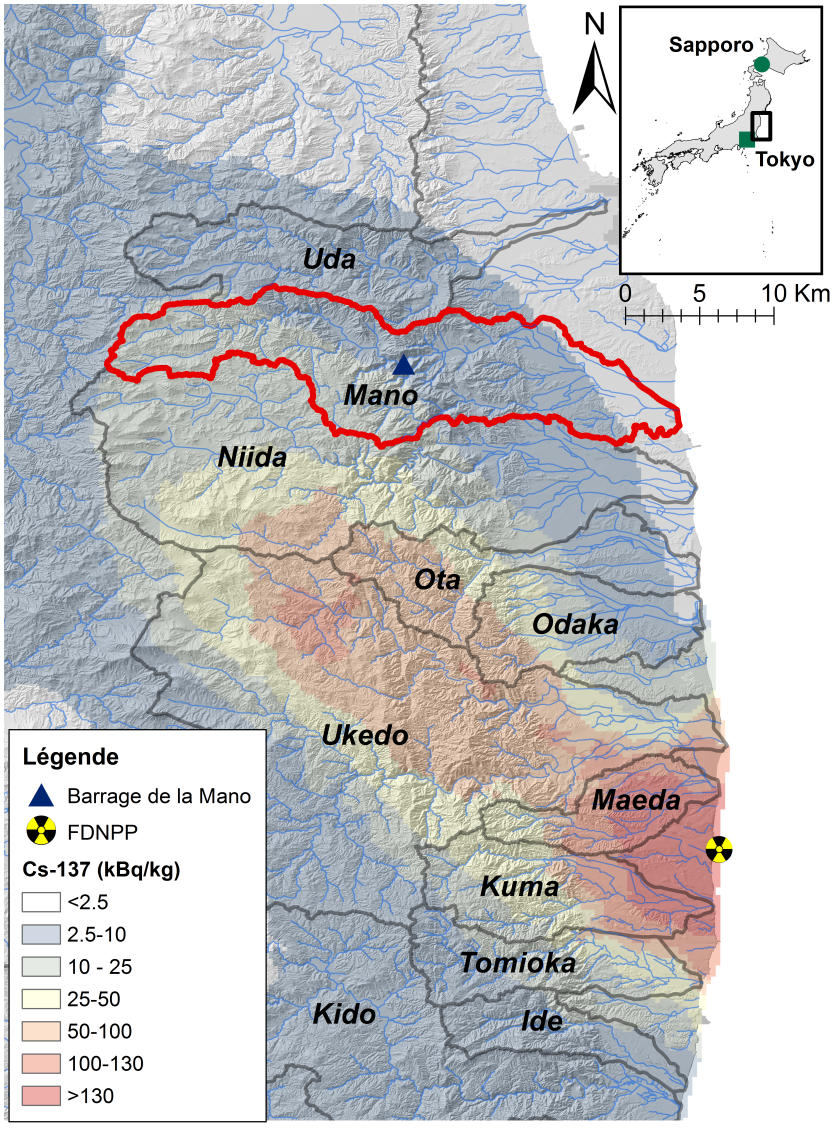


Figure III.5 – Carte de la localisation du barrage de la rivière Mano au sein du bassin versant et par rapport à la dispersion initiale de la radioactivité en ^{137}Cs après l'accident de Fukushima, d'après l'interpolation spatiale de Chartin et al. (2013).

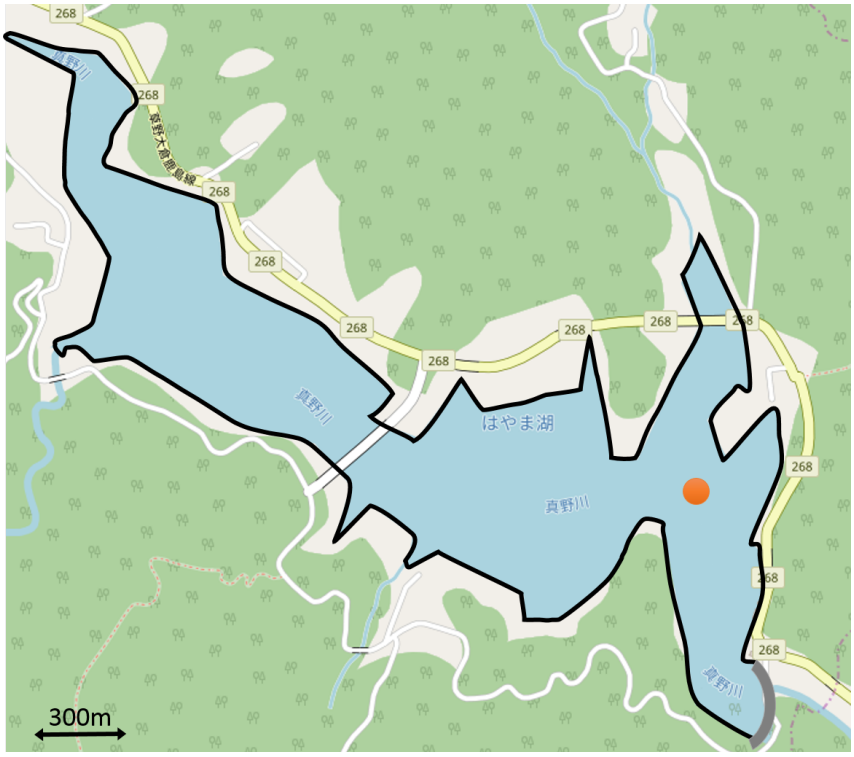


Figure III.6 – Carte de localisation du prélèvement de la carotte sédimentaire (point orange) dans le réservoir du barrage de la rivière Mano.

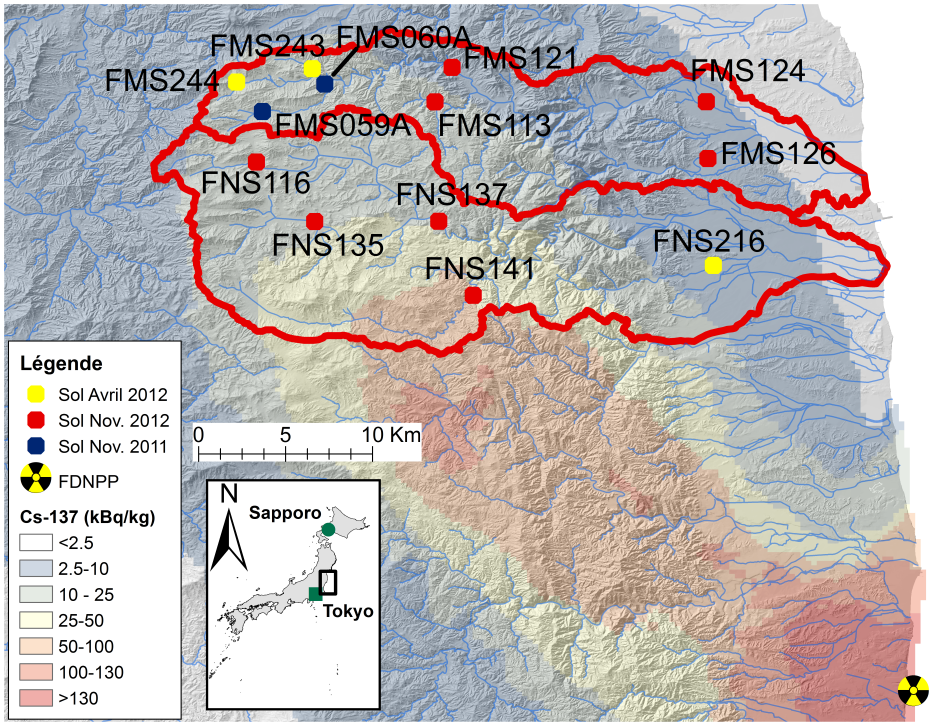


Figure III.7 – Carte de localisation des prélèvements de sols dans les bassins versants des rivières Niida et Mano. Les labels d'échantillons signifient : F pour « Fukushima », N pour « Niida » ou M pour « Mano », enfin, S pour « Sol ». La carte de fond présente la radioactivité initiale des sols en ^{137}Cs, d'après l'interpolation spatiale de Chartin et al. (2013).

III.1.2.4 Echantillons de laisses de crue

Pour pallier l'absence de stations de prélèvement et de mesure en continu de la teneur en matières en suspension dans les rivières étudiées, les laisses de crue sont fréquemment utilisées. En effet, de nombreuses études ont montré que ces échantillons étaient représentatifs de la matière transportée lors d'une crue dans une rivière (Lal et al., 2015; Olley et al., 2013; Wallbrink, 2004).

Ces laisses de crues (en anglais *lag deposits*) correspondent à des dépôts de sédiments fins dans le lit mineur de la rivière après le dernier évènement important de crue. Les échantillons sont donc collectés après leur dépôt dans le lit mineur, à l'aide d'une spatule en plastique jusqu'à la couche de graviers situées en dessous. Pour chaque site, de 5 à 10 sous-échantillons sont prélevés, mélangés et conservés dans un sac en plastique identifié par un label et sur lequel la date/l'heure de prélèvement est consignée.

Afin d'étudier l'évolution spatiale des compositions isotopiques en plutonium dans ces échantillons, quatre sites de prélèvements ont été sélectionnés sur la rivière Niida. Le premier, qualifié de « Upstream Zone 1 », est situé à l'amont de la Niida. Le second, « Upstream Zone 2 », est situé sur l'affluent principal de la Niida : la rivière Hiso. Le troisième est situé à l'aval, « Downstream Zone 1 », dans la plaine côtière. Enfin, le dernier point de prélèvement, « Downstream Zone 2 » est situé pratiquement à l'estuaire de la Niida (voir la figure III.8). Il est important de noter que ce dernier point de prélèvement est situé sur une terrasse alluviale qui est protégée des marées et que ces échantillons ne sont donc a priori pas contaminés par le plutonium qui proviendrait de l'Océan.

Enfin, pour étudier l'évolution temporelle des compositions isotopiques dans ces dépôts de crue, les échantillons prélevés lors de trois campagnes successives ont été analysés. Ces laisses ont été choisies car elles ont été prélevées lors de campagnes d'échantillonnage consécutives à des typhons particulièrement intenses : en novembre 2011 (après le typhon Roke de septembre 2011), novembre 2013 (après les typhoons Wipha et Francisco d'octobre 2013) et novembre 2014 (après les typhons Phanfone et Vongfong de septembre et octobre 2014) (Chartin et al., 2017).

III.1.2.5 Echantillons de sédiments d'étangs

Le rejet d'uranium et de plutonium par la centrale a également été étudié dans des échantillons de sédiments d'étangs prélevés en juin et juillet 2016 à environ 3 km de la centrale, dans la localité d'Okuma (Figure III.9). Il est à noter que des résultats d'analyses du radiocésium et de la composition chimique des eaux de ces étangs ont été récemment publiés (Wakiyama et al., 2017). Les échantillons analysés correspondent à deux prélèvements dans l'étang Suzuuchi (échantillons SU) et deux prélèvements dans l'étang Funasawa (échantillons FS). Les activités en radiocésium mesurés dans les échantillons SU et FS sont respectivement 130 $\pm$ 24 kBq.kg^{-1} et 170 $\pm$ 13 kBq.kg^{-1}. Ces activités particulièrement élevées s'expliquent par la proximité de la centrale et le fait que les zones drainées par ces étangs soient particulièrement contaminées (Wakiyama et al., 2017). Le marquage en uranium issu de la centrale devrait donc être détectable dans ces échantillons.

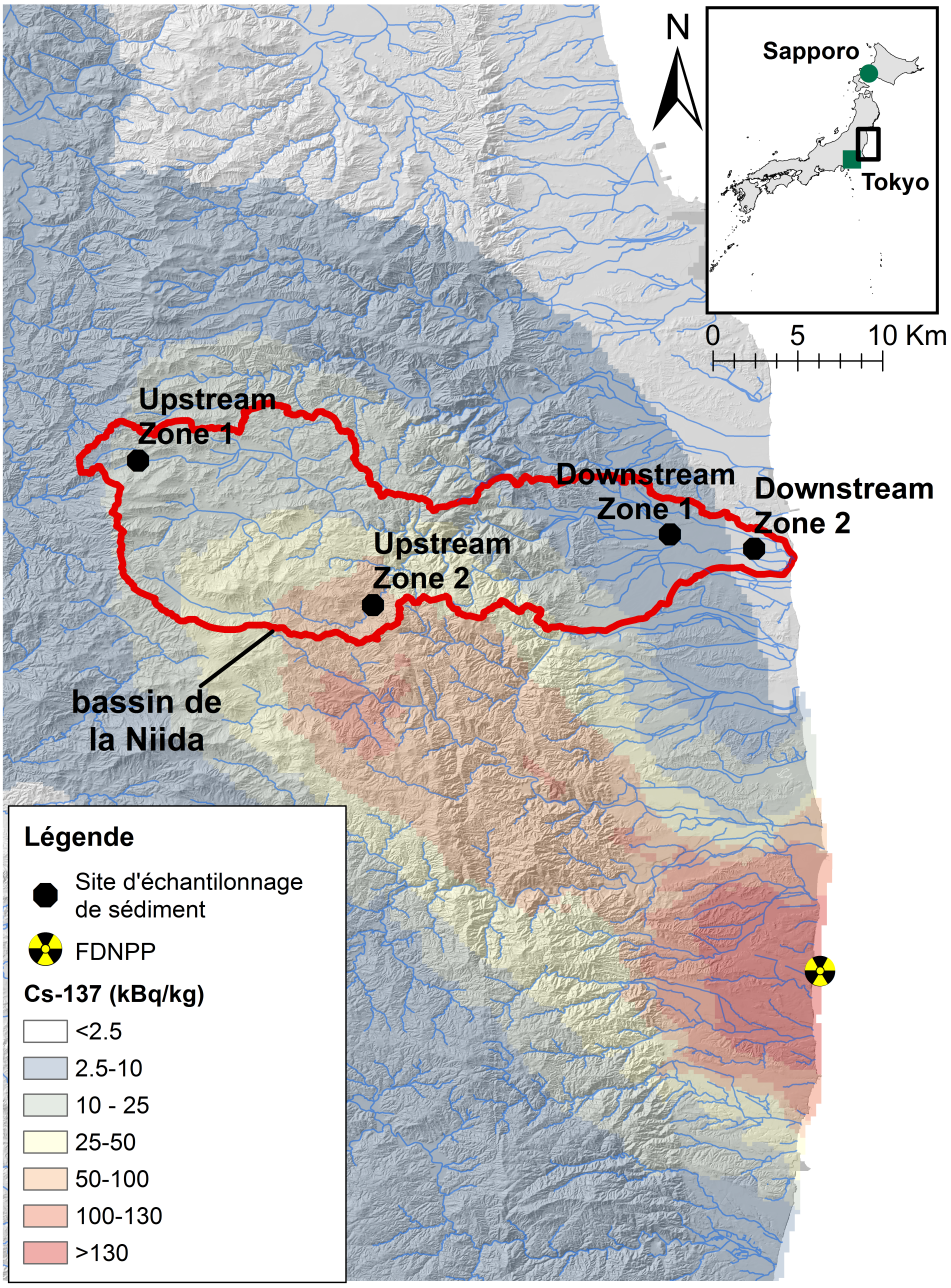


Figure III.8 – Carte de la localisation des sites de prélèvements d'échantillons de laisses de crue le long des rivières étudiées. La carte de fond présente la radioactivité initiale des sols en ^{137}Cs, d'après l'interpolation spatiale de Chartin et al. (2013).

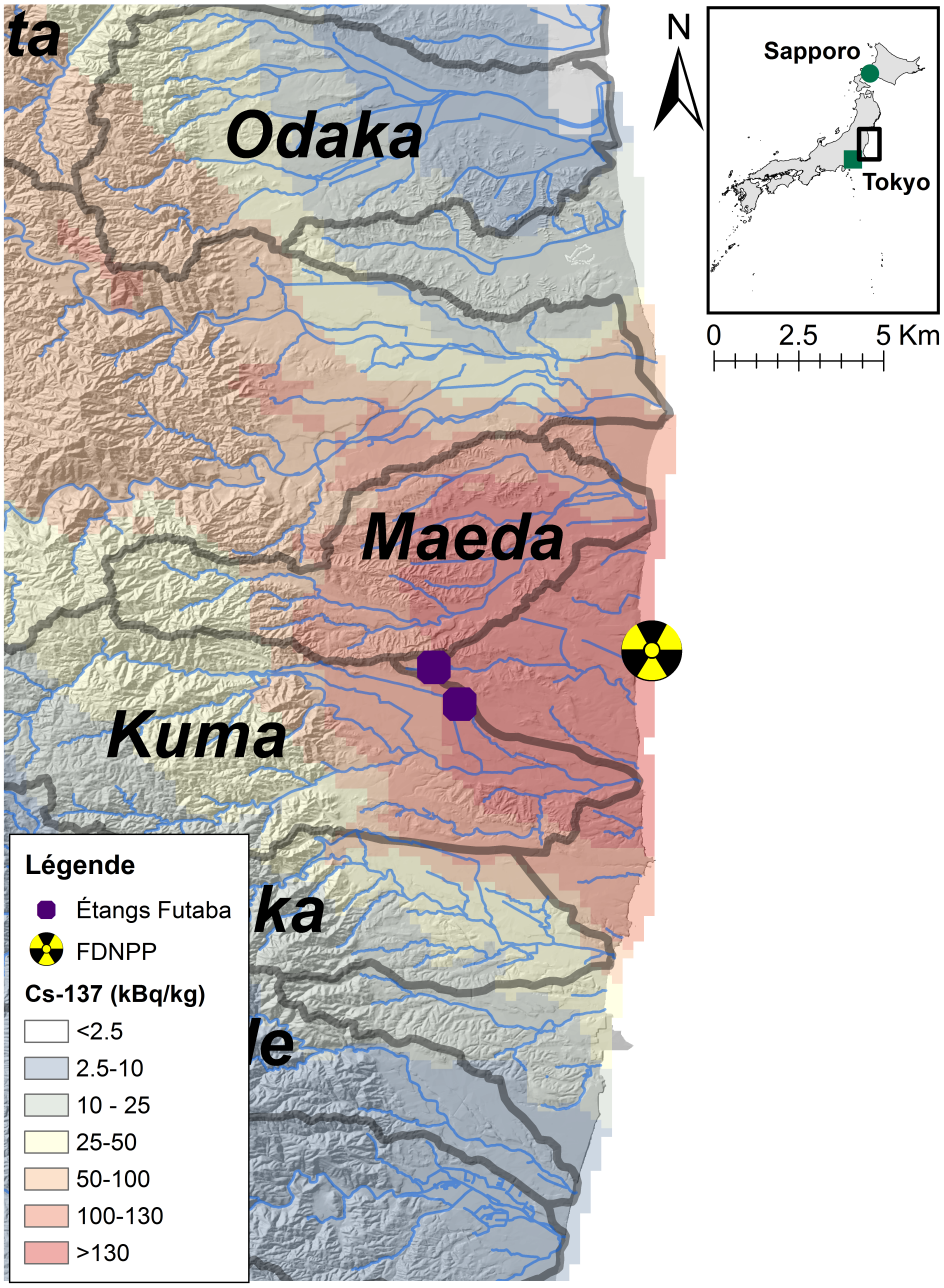


Figure III.9 – Localisation des étangs de Futaba. Ces étangs sont très proches de la centrale (environ 3 km). Les résultats de mesure du ^{137}Cs indiquent un niveau de contamination élevé par l'accident de la centrale (Chartin et al., 2013).

III.1.2.6 Prélèvements de poussières de route

Enfin, les expériences de criblages et d'observations microscopiques de particules individuelles contenant des actinides ont été réalisés sur des échantillons de poussières de routes, appelés « black substances » dans la littérature. Ces échantillons de poussières de routes, de couleur noire, sont composés de particules d'aérosols et d'asphaltes, de petits débris de pneus provenant du trafic, de particules de sols et d'autres débris environnementaux. Ces poussières ont été lessivées par la pluie et se sont accumulées sur le bord des routes. Plusieurs auteurs ont montré que ce type d'échantillons contient des niveaux particulièrement élevés de radionucléides et notamment des actinides (Sakaguchi et al., 2014; Yang et al., 2017). Par conséquent des expériences d'identification et d'analyse de particules individuelles ont été mises en œuvre sur ces échantillons. L'échantillon analysé a été prélevé en novembre 2015 aux coordonnées GPS N 37.553371 ; E 140.834940, dans le bassin versant de l'Ukedo (voir figure III.10). Le débit de dose radioactif émis au moment du prélèvement dépassait 100 μSv.h^{-1}. Cette échantillon a été choisi afin d'observer à l'échelle particulaire la contamination en actinide en raison de sa radioactivité élevée et de sa capacité à concentrer les actinides. Les probabilités d'observer des microparticules contaminées y sont donc plus élevées.

III.2 Généralités sur les techniques d'analyse

III.2.1 Radiochimie de l'uranium et du plutonium

III.2.1.1 Prétraitement des échantillons

Directement après le prélèvement, les échantillons sont séchés à l'étuve à 40°C pendant au moins 24h, puis broyés au mortier et homogénéisés avant d'être tamisés à 2 mm afin d'enlever les plus gros débris végétaux et minéraux. Les échantillons sont alors conservés dans un sac en plastique identifié par un label et une date. Ils sont alors transportés au laboratoire où les étapes de radiochimie nécessaires à la séparation du plutonium et de l'uranium sont effectuées.

III.2.1.2 Présentation du mode opératoire

Le schéma des étapes de préparation radiochimique est présenté en figure III.11. La première étape est la préparation des échantillons : 5 g de sols ou de sédiments sont pesés et transférés dans un bécher en verre identifié par le label de l'échantillon. Le bécher est placé dans un four à 450 °C pendant une nuit afin de calciner la matière organique, source d'interférences lors de la mesure. Après calcination, le bécher est à nouveau pesé, afin d'obtenir la masse de l'échantillon sec. Les traceurs de dilution isotopique sont ensuite introduits (environ 100 fg de ^{244}Pu et environ 100 fg de ^{233}U à partir de solutions diluées de matériaux de référence certifiés en concentration, respectivement IRMM-042a pour le ^{244}Pu et IRMM-057 pour le ^{233}U) afin de pouvoir déterminer les concentrations élémentaires des deux actinides. La quantité de traceur ajoutée est volontairement très faible afin de minimiser l'apport des impuretés isotopiques des traceurs dans les échantillons.

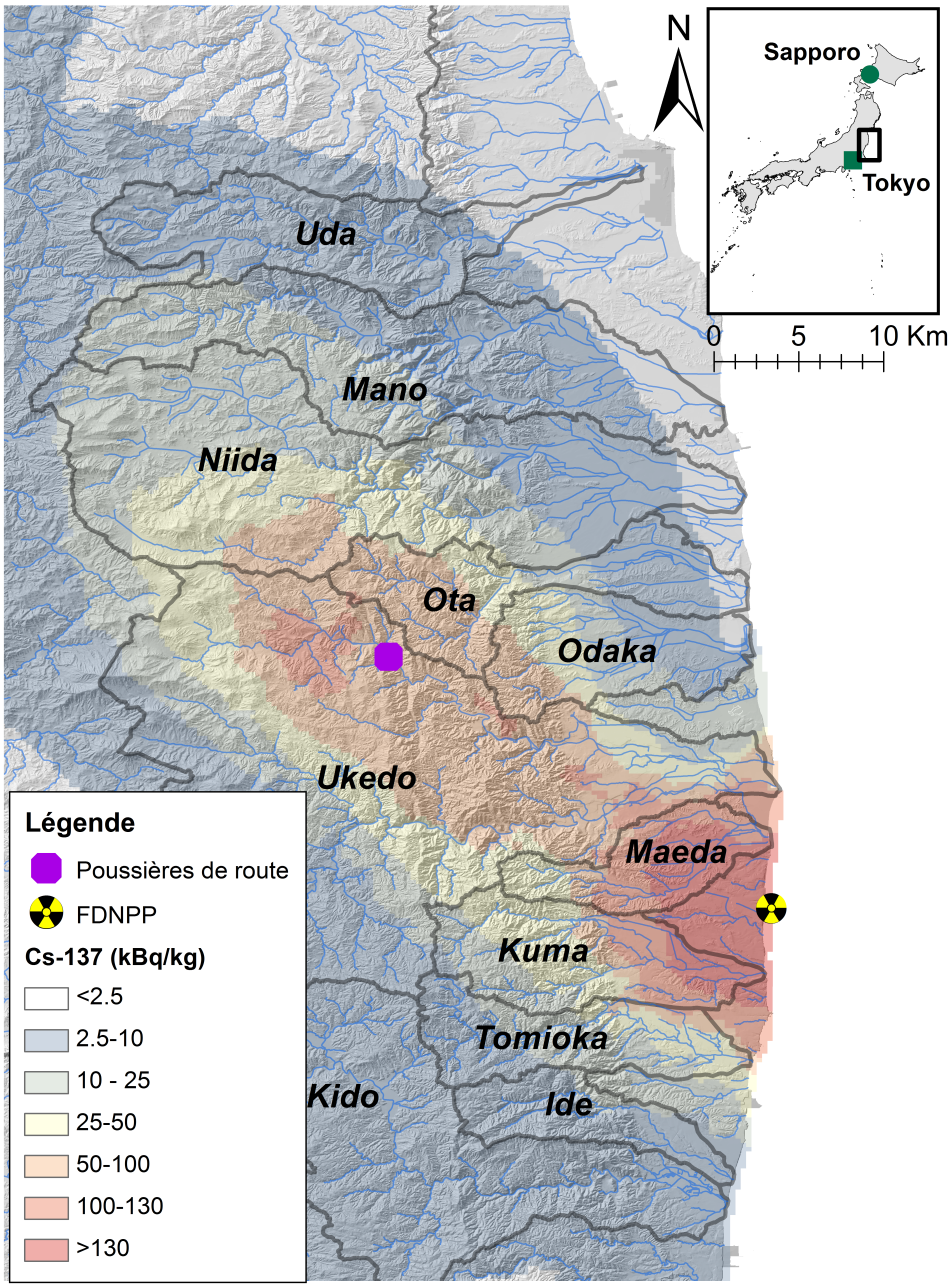


Figure III.10 – Carte de la localisation du prélèvement de l'échantillon de poussières de route dans la zone fortement contaminée en ^{137}Cs par les retombées (Chartin et al., 2013).

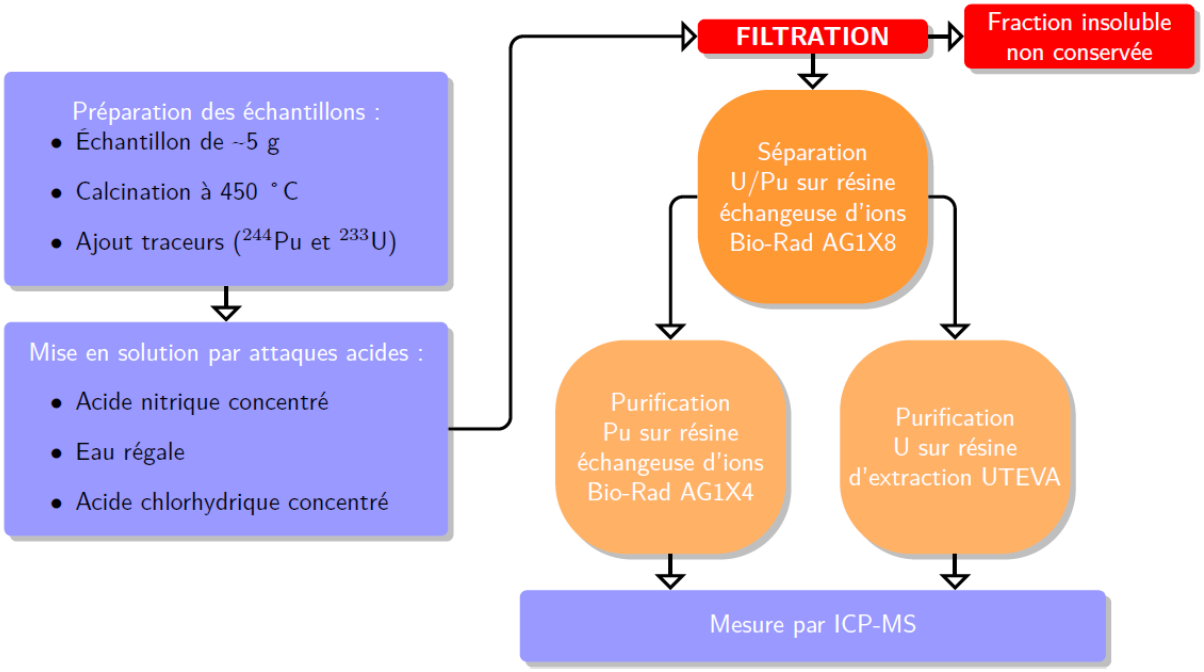


Figure III.11 – Principales étapes de préparation radiochimiques nécessaires à la séparation et à la concentration de l'uranium et du plutonium.

La seconde étape de la procédure consiste à mettre en solution l'échantillon par différentes attaques acides en milieu ouvert. Sauf indication contraire, tous les acides utilisés sont de qualité analytique. 30 mL de HNO_3 concentré (13 M) sont d'abord ajoutés. Le bécher est placé sur une plaque chauffante à 150 °C avec un verre de montre pour un chauffage à reflux pendant au moins 2 h, puis le verre de montre est retiré afin de permettre l'évaporation à sec de l'acide. Cette étape est renouvelée en remplaçant le HNO_3 par 30 mL d'eau régale (mélange 1/3 HNO_3 concentré et 2/3 HCl concentré (12M)), puis par 30 mL de HCl concentré.

A ce stade, l'échantillon n'est pas complétement dissout. Cependant, comme les radionucléides anthropiques se sont déposés récemment à la surface du sol, ils ne sont pas intégrés aux composants réfractaires du sol (zircons, silicates, etc.) qui résistent à la procédure d'attaque acide décrite ci-dessus et une simple lixiviation par plusieurs attaques acides successives est suffisante pour mettre en solution l'ensemble du plutonium et de l'uranium contenus dans l'échantillon (voir paragraphe II.1.1.2.i.(a)). Cependant, avant d'introduire l'échantillon dans les colonnes de chromatographie, il est nécessaire d'éliminer la partie insoluble qui ne peut pas être traitée par chromatographie. L'échantillon est donc repris par 50 mL de HCl 4M à chaud puis, après quelques heures, la molarité est abaissée à 2M avec de l'eau distillée. L'échantillon refroidi est alors filtré sur un ensemble de filtration jetable de 45 μm de porosité . Le filtrat est évaporé à sec dans un bécher propre, tandis que la partie insoluble, qui ne contient pas les radionucléides d'intérêt, n'est pas conservée.

Lors des étapes de séparation et de purification du plutonium et de l'uranium par chromatographie anionique, le plutonium à la valence (IV) est retenu par la résine. Il est donc nécessaire de s'assurer que le plutonium est à la bonne valence. Pour cela, le filtrat évaporé à l'étape précédente est repris à chaud par 30 mL HNO_3 8M. Quelques grains de nitrite de sodium ($NaNO_2$) sont alors ajoutés afin de provoquer une réaction d'oxydation du Pu(III) en

Pu(IV) selon la réaction suivante :

$$Pu^{3+} \rightarrow Pu^{4+} + e^-$$
$$NO_2^- + 2\ H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$$

La solution est alors évaporée à sec sur plaque chauffante.

La séparation par chromatographie est réalisée dans une colonne en verre remplie par 10 cm de résine AG1X8 50/100 mesh et 10 cm de résine AG1X8 100/200 mesh (Bio-Rad, Hercules, CA, USA). La colonne est conditionnée avec 3 fois 20 mL de HNO_3 8M afin de lixivier tous les éléments traces qui pourraient interférer lors de la suite de l'analyse. L'échantillon est repris avec 30 mL de HNO_3 8M à chaud puis introduit en tête de colonne après refroidissement. La colonne et les béchers sont rincés avec 2 fois 50 mL de HNO_3 8M. Des béchers propres et identifiés sont placés en dessous de la colonne afin de récupérer les fractions U et Pu. Dans les conditions choisies, l'uranium n'est pas fixé par la résine et s'écoule librement à travers celle-ci (voir abaques figure III.12). La fraction uranium recueillie est mise à évaporer sur plaque chauffante. La colonne est ensuite rincée en milieu HCl 10M avec 2 fois 50 mL afin d'éliminer le thorium. Finalement, le plutonium est élué de la colonne par réduction du plutonium (IV) en plutonium (III) par l'ajout de 50 mL d'une solution d'HCl/NH_4I (voir abaques Figure III.13). Ensuite, 5 mL de HNO_3 concentré sont ajoutés dans le bécher contenant le plutonium élué, puis la solution est mise sur plaque chauffante et évaporée.

La fraction plutonium est purifiée par une deuxième colonne de chromatographie anionique. Comme précédemment, pour s'assurer que le plutonium est à la valence (IV) et qu'il sera bien retenu par la résine, la fraction est reprise par 10 mL de HNO_3 concentré et quelques grains de $NaNO_2$ sont ajoutés. La solution est alors évaporée sur plaque chauffante. La seconde colonne est préparée avec 2 mL de résine AG1X4 100/200 mesh et conditionnée avec 10 mL de solution A (un mélange HCl 9M/HNO_3 0,35M). La fraction plutonium est alors reprise par 3 mL de solution A à chaud et est versée en tête de colonne après refroidissement. La résine est alors rincée successivement par 4 fois 5 mL de HNO_3 8M, 2 puis 3 mL d'acide HCl concentré et, enfin, par 0,5 mL de HCl/NH_4I. Le plutonium est élué de la colonne à nouveau par 3 fois 3 mL d'une solution d'HCl/NH_4I dans un bécher propre et identifié. 0,5 mL d'acide HNO_3 concentré est ajouté dans la solution. Cet acide est de qualité Ultra-Pure (UP) afin d'éviter l'apport d'impuretés dans cette fraction plutonium purifiée. Afin d'éliminer les chlorures apporté par la solution d'élution, qui sont une source d'interférence polyatomique lors de la mesure, la fraction éluée est reprise par 1 mL de HNO_3 concentré UP et à nouveau évaporée à sec sur plaque chauffante. Finalement, la fraction plutonium de l'échantillon est reprise à chaud par 5 mL d'une solution HNO_3 2 % (0,33M) + HF 0,01M, milieu bien adapté pour la mesure par ICP-MS.

La fraction uranium obtenue après la première colonne est, elle-aussi, purifiée avec une deuxième colonne. Cependant, dans le cas de l'uranium, la méthode de chromatographie d'extraction a été utilisée. Lors de cette étape, l'apport d'uranium par les réactifs doit être minimisé, c'est pourquoi les acides utilisés sont tous de qualité UP. La colonne est remplie avec 2 mL de résine UTEVA (EIChrom, Darien, IL, USA) et conditionnée par 3 puis 2 mL de HNO_3 4M. La fraction uranium est reprise avec 5 mL de HNO_3 4M à chaud puis introduite dans la colonne après refroidissement. L'uranium se fixe à la résine UTEVA (voir abaques à la figure III.14 : en milieu HNO_3 4M, le coefficient de réactivité est d'environ 200, l'uranium est adsorbé à la

ÉLUANT : **acide nitrique.**
RÉSINE : Dowex-1, X 8 et X 10.
[D'après (5) (7) (13) (22) (30).]

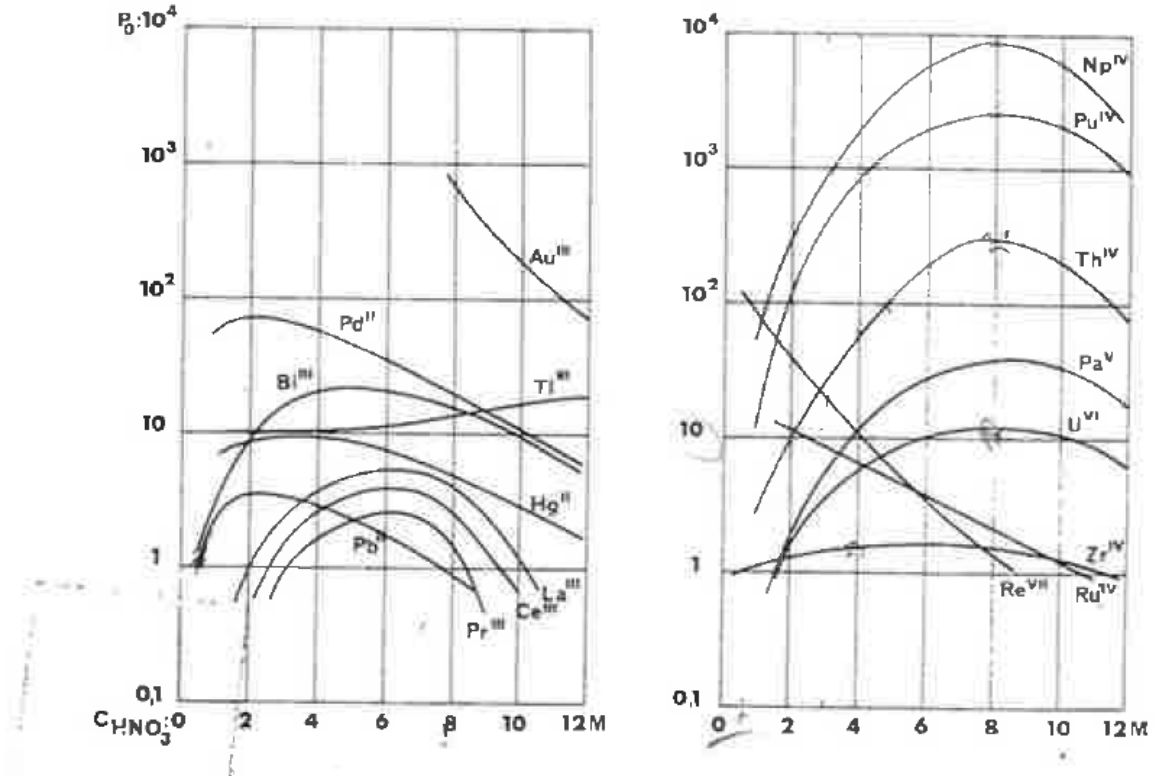


Figure III.12 – Abaques des coefficients de rétention des éléments sur la résine Dowex AG1X8 en milieu HNO_3 selon Trémillon (1965).

ÉLUANT : **acide chlorhydrique.**

RÉSINE : Dowex-2, X 8.

[D'après (9) (15).]

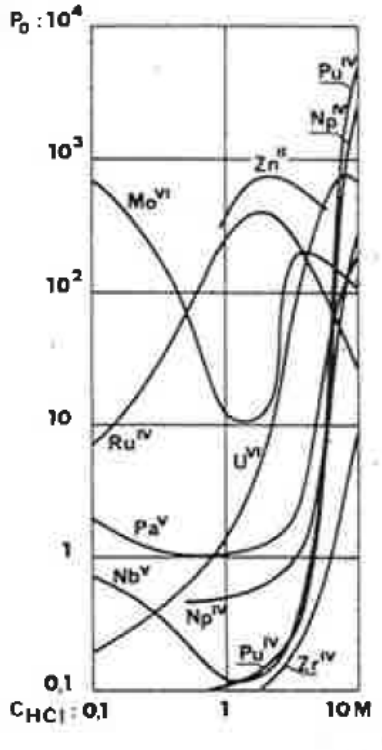


Figure III.13 – Abaques des coefficients de rétention des éléments sur la résine Dowex AG1X8 en milieu HCl selon Trémillon (1965).

résine). Le bécher et la résine sont rincés 5 fois avec 3 mL de HNO_3 4M. L'élution s'effectue en abaissant la molarité du milieu de la colonne par l'ajout de 2 fois 5 mL de HNO_3 0,01M et la fraction uranium est récupérée dans un bécher propre et identifié. La solution éluée est évaporée à sec sur plaque chauffante. Finalement, la fraction uranium est reprise à chaud par 5 mL d'une solution HNO_3 2 % (0,33M) avant son introduction dans l'ICP-MS.

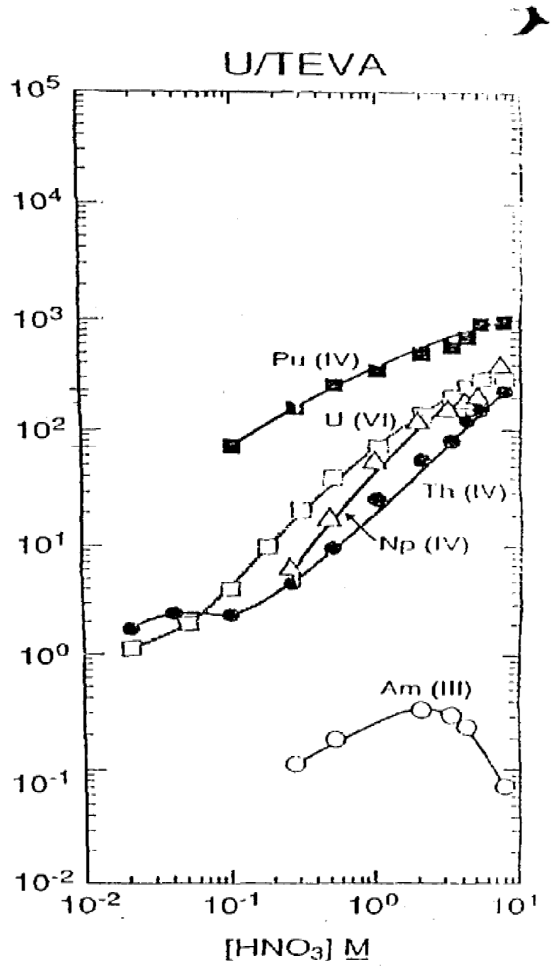


Figure III.14 – Coefficient de réactivité entre les principaux actinides et les composés extractant présents dans la résine UTEVA selon Horwitz et al. (1995).

III.2.1.3 Optimisation et adaptations

Plusieurs optimisations et adaptations ont été effectuées durant ces travaux de recherche afin d'améliorer les rendements d'analyses et de minimiser les apports d'éléments contaminants dans les échantillons contenant des ultra-traces d'analytes à mesurer.

i. Utilisation de Savillex®

Lors d'une série d'analyses, six échantillons peuvent être traités simultanément en radiochimie, car le four et le porte-colonne ne contiennent que six emplacements. Sur ces six échantillons, généralement trois (au minimum un) blancs chimiques sont préparés en même temps que les échantillons de sols ou de sédiments. Ces blancs chimiques suivent les mêmes

étapes de préparation radiochimique et permettent de mettre en évidence d'éventuelles contaminations lors de cette préparation. Cependant, le nombre d'échantillons de sol ou de sédiment est donc limité à trois (éventuellement quatre ou cinq) traités par série. Afin de limiter les risques élevés de contamination lorsque le contenu des béchers est exposé à l'air ambiant lors des évaporations sur plaques chauffantes, un système permettant l'évaporation en milieu fermé, l'Evapoclean® (Analab, Hoenheim, France), a été testé puis utilisé. Après calcination, les échantillons sont transférés dans des Savillex®, des béchers en Téflon® PFA (perfluoalkoxy) ; à chaque étape d'évaporation, les Savillex® sont vissés à un coude en Téflon® puis positionné dans l'Evapoclean®. Celui-ci permet de chauffer l'échantillon, qui va s'évaporer puis se condenser dans la partie du coude non chauffée. Le liquide s'écoule alors dans un Savillex® de récupération (voir figure III.15).

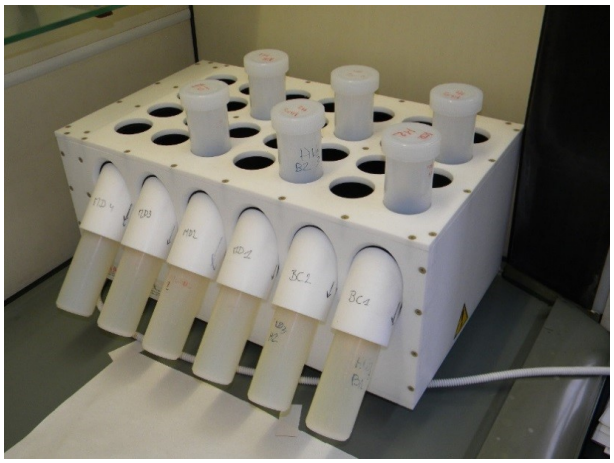


Figure III.15 – Photographie du dispositif Evapoclean® permettant une évaporation des échantillons en milieu fermé. Les Savillex® contenant les échantillons sont fixés au coude en Téflon® et insérés dans les orifices prévus à cet effet sur les côtés de l'Evapoclean®. Les condensats de chaque échantillon s'accumulent dans les Savillex® non chauffés, fixés de l'autre extrémité du coude (au premier plan de la photo). Un chauffage à reflux, c'est-à-dire sans évaporation, est possible lorsque les Savillex® fermés sont positionnés sur le dessus de l'appareil.

Ce dispositif permet de diminuer significativement les contaminations des échantillons lors des phases d'évaporation, ce qui se reflète dans la qualité des blancs dont les teneurs en plutonium total sont passées de 11 fg avant l'utilisation de l'Evapoclean® à 6 fg avec son utilisation. En revanche, l'inconvénient majeur de ce système est l'effet mémoire des Savillex® : des résidus d'un échantillon peuvent contaminer l'échantillon suivant. L'utilisation de ces Savillex® et des coudes nécessite donc un nettoyage scrupuleux entre chaque utilisation. Le mode opératoire du nettoyage des Savillex® et des coudes est le suivant :

1. Ajout de 20 mL d'HCl concentré UP,
2. Chauffage à reflux pendant une nuit,
3. Rinçage à l'eau déionisée et séchage,
4. Ajout de 20 mL d'HNO_3 8M UP,
5. Chauffage à reflux pendant une nuit,
6. Rinçage à l'eau déionisée et séchage,

7. Ajout de 10 mL d'HNO_3 concentré UP,
8. Chauffage à reflux pendant une nuit,
9. Rinçage à l'eau déionisée et séchage.

En conséquence, l'utilisation de l'Evapoclean® et des Savillex® consomme une grande quantité d'acide lors des lavages. De plus, l'évaporation en milieu fermé prend plus de temps qu'en milieu ouvert, certains échantillons n'étant totalement secs qu'au bout de plusieurs jours. Ces opérations de lavage et d'évaporation augmentent donc la durée de la procédure de radiochimie.

ii. Impuretés dans le traceur de dilution isotopique pour la quantification de l'uranium

Le traceur de ^{233}U (solution préparée à partir de dilution d'une solution de référence IRMM-057) est certifié en ^{233}U, mais également en impuretés apportées en ^{234}U, ^{235}U, ^{236}U et ^{238}U. Néanmoins, il est possible que cette solution contienne également de faibles concentrations en isotopes du plutonium, qui fausseraient alors les mesures dans les échantillons tracés. C'est pourquoi, le traceur de ^{233}U a été analysé afin de mesurer la concentration en ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{241}Pu et ^{242}Pu apportés par l'ajout du traceur d'uranium. Les analyses ont montré un apport non négligeable en isotopes 240 et 242 (voir Tableau III.1), c'est pourquoi il a été décidé de ne plus utiliser de traceur d'uranium. Cependant, la quantité d'uranium dans les échantillons ne peut dès lors plus être déterminée.

Tableau III.1 – Concentration en plutonium dans le traceur de ^{233}U, en fg d'isotope de plutonium par ng de 233U. T1, T2 et T3 correspondent à trois aliquotes prélevées dans la solution certifiée. BC1 est le blanc chimique analysé simultanément. Les incertitudes sont fournies à 2 σ.

	^{239}Pu (fg/ng)	^{240}Pu (fg/ng)	^{241}Pu (fg/ng)	^{242}Pu (fg/ng)	Total Pu (fg/ng)
T1	1.47 ± 0.40	2.86 ± 0.74	< 0.03	8.61 ± 2.17	12.92 ± 6.43
T2	1.43 ± 0.36	2.78 ± 0.69	< 0.04	8.55 ± 2.08	12.71 ± 6.33
T3	1.41 ± 0.36	2.70 ± 0.66	< 0.01	7.93 ± 1.81	12.05 ± 5.88
Moyenne traceur	1.44 ± 0.68	2.78 ± 1.24	< 0.04	8.37 ± 3.30	12.56 ± 1.22

iii. Laboratoire dédié aux mesures environnementales

Enfin, il est très important que l'environnement de travail soit le plus propre possible, afin d'éviter toute contamination provenant des espaces de travail, des sorbonnes et de la verrerie. C'est pourquoi il est primordial que toutes les surfaces de travail soient nettoyées régulièrement et d'utiliser des verreries, pipettes et filtres préalablement nettoyés avec des acides UP et à usage unique (mis à part les Savillex® de l'Evapoclean® trop coûteux). De plus, les échantillons les moins marqués en plutonium (par exemple, les sols prélevés avant

l'accident) ont été préparés dans un laboratoire haute propreté, dans un environnement de salle propre niveau ISO7 (moins de 10 000 aérosols par pied cube), équipé de hottes à flux laminaire jusqu'à présent utilisée seulement pour des analyses d'ultra-trace et par conséquent sans effets mémoires dus à des analyses antérieures. Cette rigueur est nécessaire afin d'obtenir des solutions purifiées et concentrées exemptes de toute contamination extérieure.

III.2.2 Mesure du plutonium par MC-ICP-MS et traitement des résultats

Les concentrations en plutonium ont été mesurées avec un ICP-MS multi-collecteur « Neptune Plus » (Thermo Fisher-Scientific., Bremen, Germany), équipé d'un module de désolvatation « Aridus II » (Cetac Technologies, Omaha, NE, USA).

III.2.2.1 Détermination des facteurs de correction par l'analyse d'étalons

Afin de corriger de tous les biais et interférences qui affectent la mesure de plutonium, les échantillons sont systématiquement mesurés entre l'analyse de solutions certifiées, selon la méthode du « *standard bracketting* ». Comme il existe peu d'étalons de plutonium, les facteurs de correction seront déterminés avec des étalons d'uranium certifiés en isotopie puis vérifiés avec un étalon plutonium. L'étalon IRMM 186 est analysé pour corriger de la formation d'hydrures d'uranium et de la sensibilité en abondance. Un mélange de solution IRMM 186 et de traceur ^{233}U (appelé IRMM186T pour "tracé") est mesuré pour la correction des facteurs de gains de détecteurs. Un étalon d'uranium naturel est également analysé pour étudier la variation du biais de masse. À la fin de la séquence, trois solutions étalons de plomb de concentrations différentes sont mesurés afin de corriger des interférences polyatomiques dues au plomb aux masses des isotopes du plutonium. Enfin, toutes les corrections sont appliquées à un étalon plutonium de vérification CRM128 (New Brunswick Laboratory, Illinois, USA) et le résultat est comparé avec la valeur certifiée.

i. Mesure de l'étalon IRMM 186

Cet étalon uranium est analysé régulièrement lors de la séquence de mesures afin d'étudier l'évolution du biais de masse, de la sensibilité en abondance et de la formation d'hydrures. Les masses mesurées sont réparties sur les différents détecteurs selon le tableau III.2. Le biais de masse est déterminé par le rapport $^{235}U/^{238}U$ grâce à la mesure des isotopes ^{235}U et ^{238}U respectivement avec les cages de Faraday H1 et H3. La sensibilité en abondance à m+2 est déterminée par la mesure du rapport $^{240}Pu/^{238}U$ sur IC3 et L5 respectivement. La formation d'hydrures $^{238}UH/^{238}U$ est déterminée de deux manières : (1) pour les corrections des analyses plutonium en utilisant le rapport $^{239}Pu/^{238}U$ mesurés sur IC4 et L5 respectivement et (2) pour les corrections des analyses U avec le même rapport mais mesurées sur IC1B et L5 respectivement.

Tableau III.2 – Configuration du système de détection de l'ICP-MS multi-collection « Neptune Plus » pour la mesure de l'étalon l'IRMMM186. Les isotopes mesurés sur cages de Faraday sont en gras.

Solution mesurée		IC4	IC3	IC2/**L5**	IC1	**L4**	IC5	**L2**	**C**	**H1**	**H2**	**H3**
IRMM 186	Hydrures d'U et effets de traîne de pic du ^{238}U	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu		^{244}Pu					
	Hydrures d'U	^{236}U	^{237}Np	**^{238}U**	^{239}Pu		^{241}Pu					
Uranium naturel	Biais de masse								**^{234}U**	**^{235}U**	**^{236}U**	**^{238}U**
	Biais de masse et sensibilité en abondance	^{233}U	^{234}U	**^{235}U**	^{236}U	**^{238}U**						
IRMM 186T	Biais de masse et facteurs de gain de	^{233}U	^{234}U	^{235}U	^{236}U	**^{238}U**						
	IC4, IC3, CI2 et IC1	^{233}U	^{234}U	**^{235}U**	^{236}U	**^{238}U**						
	Facteur de gain IC5						^{235}U	**^{238}U**				
CRM128	Vérification des corrections	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu		^{244}Pu					
		^{236}U	^{237}Np	**^{238}U**	^{239}Pu		^{241}Pu					
Pb Spex	Correction des	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu		^{244}Pu					
	interférences dues	^{236}U	^{237}Np	**^{238}U**	^{239}Pu		^{241}Pu					
	au Pb								**^{206}Pb**			
Blancs chimiques et échantillons	Mesures Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu		^{244}Pu					
	Mesures U	^{236}U	^{237}Np	**^{238}U**	^{239}Pu		^{241}Pu					
	Interférence Pb								**^{206}Pb**			

ii. Mesure de l'étalon d'uranium naturel

La mesure de cet étalon permet de déterminer le biais de masse et la sensibilité en abondance à m-2. Le biais de masse est déterminé grâce au rapport $^{235}U/^{238}U$ et la sensibilité en abondance à m-2 est mesurée à partir du rapport $236{,}05/^{238}U$ (236,05 correspond à la masse du ^{236}U car l'étalon d'uranium naturel utilisé ne contient pas de ^{236}U à des niveaux détectables par l'ICP-MS). La configuration du système de détection est décrite dans le tableau III.2.

iii. Mesure de l'étalon IRMM186T

Cet étalon a été préparé au laboratoire afin de déterminer les facteurs de gains des différents détecteurs. La configuration du système de détection est décrite dans le tableau III.2. Le ^{235}U est mesuré simultanément sur cage (L5) puis sur compteurs d'ions (IC2), ce qui permet de déterminer le biais de masse $^{235}U/^{238}U$ en interne. Les différents rapports isotopiques ($^{233}U/^{238}U$, $^{234}U/^{238}U$, $^{235}U/^{238}U$, $^{236}U/^{238}U$) sont alors corrigés de ce biais de masse interne ainsi que des taux d'hydrures et de la sensibilité en abondance déterminés par l'analyse des étalons IRMM186 et uranium naturel. Les gains sont alors calculés par la normalisation des rapports mesurés par les rapports certifiés, par exemple, dans le cas du compteur IC1 :

$$\text{Gain IC1} = \frac{^{236}U_{IC1}/^{238}U_{L4}\ \text{mesuré}}{^{236}U/^{238}U\ \text{certifié}} \tag{III.1}$$

Les facteurs de gains des détecteurs IC3, IC4 et IC5 sont déterminés de la même façon avec, respectivement, les rapports $^{234}U/^{238}U$, $^{233}U/^{238}U$, $^{235}U/^{238}U$. Enfin, le facteur de gain du détecteur IC2 est déterminé directement selon l'équation :

$$\text{Gain IC2} = \frac{^{235}U_{IC2}/^{238}U_{L2}}{^{235}U_{L5}/^{238}U_{L2}} \tag{III.2}$$

iv. Mesure de l'étalon plutonium CRM128

Toutes les corrections calculées peuvent être appliquées à un étalon plutonium certifié pour le rapport $^{239}Pu/^{242}Pu$ afin de contrôler la justesse du résultat. Comme l'isotope ^{239}Pu est mesuré avec deux détecteurs différents (IC4 et IC1, voir tableau III.2), le rapport $^{239}Pu/^{242}Pu$ peut être déterminé de deux façons différentes (en statique ou en dynamique) : $^{239}Pu_{IC4}/^{242}Pu_{IC1}$ et $^{239}Pu_{IC1}/^{242}Pu_{IC1}$. La deuxième manière présente l'avantage de ne pas nécessiter de correction du facteur de gain du détecteur puisque les deux isotopes sont mesurés avec le même compteur.

Le rapport $^{239}Pu_{IC4}/^{242}Pu_{IC1}$ peut être corrigé du facteur de gain des détecteurs IC4 et IC1 avec les résultats des mesures de l'IRMM186T ou par le calcul d'un facteur de gain 'interne' en utilisant le rapport $^{239}Pu_{IC1}/^{239}Pu_{IC4}$.

v. Mesure des solutions de Pb

Pour déterminer les interférences dues au plomb, trois solutions étalons de concentrations différentes sont analysés (5 μg.L^{-1}, 10 μg.L^{-1} et 20 μg.L^{-1}) après les échantillons (Tableau III.2). Ces trois étalons sont utilisés pour obtenir un facteur de correction pour les interférences aux masses du plutonium liées à la présence de plomb. Ce facteur de correction correspond à la pente α de la droite $y = \alpha x + \beta$, où y est le taux de comptage aux masses des isotopes Pu et x est le taux de comptage en plomb. Ce facteur de correction doit être calculé pour chaque isotope de plutonium (239, 240, 241, 242 et 244). Ces interférences sont particulièrement intenses à la masse du ^{244}Pu, principalement en raison de la formation des espèces ^{204}Pb^{40}Ar, ^{206}Pb^{36}Ar et ^{206}Pb^{63}Ar.

On peut préalablement définir x_i qui représente la moyenne du taux de comptage en plomb de chaque étalon i (i=1, 2 ou 3) et $\overline{x}$ qui représente la moyenne du taux de comptage en plomb de tous les étalons :

$$\overline{x} = \frac{\sum_{i=1}^{3} x_i}{3}$$

De même, y_i qui représente la moyenne du taux de comptage à la masse des isotopes du Pu (239 ou 240 ou 241 ou 242 ou 244) de chaque étalon i (i=1, 2 ou 3) et $\overline{y}$ qui représente la moyenne du taux de comptage à la masse des isotopes du Pu de tous les étalons :

$$\overline{y} = \frac{\sum_i y_i}{3}$$

La droite α de la pente peut s'exprimer par :

$$\alpha = \frac{W_{xy}}{W_{xx}}$$

avec :

$$W_{xy} = \sum_{i=1}^{3} (x_i - \overline{x}) \times (y_i - \overline{y}) = \sum_{i=1}^{3} x_i \times y_i \frac{(\sum_i x_i) \times (\sum_i y_i)}{3}$$

et :

$$W_{xx} = \sum_{i=1}^{3} (x_i - \overline{x})^2 = \sum_{i=1}^{3} x_i^2 - \frac{(\sum_i x_i)^2}{3}$$

Pour le calcul d'incertitude du paramètre α, $u(\alpha)$, on définit au préalable :

$$Q = W_{xx} - \alpha^2 \times W_{xx} = W_{yy} - \frac{(W_{xy})^2}{W_{xx}}$$

avec :

$$W_{yy} = \sum_{i=1}^{3} (y_i - \overline{y})^2$$

L'incertitude de α vaut alors :

$$u(\alpha) = \sqrt{\frac{Q}{W_{xx}}}$$

III.2.2.2 Mesures des échantillons

i. Rinçage et bruit de fond instrumental

Avant et après chaque étalon ou échantillon, le préleveur doit être systématiquement rincé, tout d'abord dans des solutions de lavage (« *wash* ») en milieu H_20 puis HNO_3 2 % qui permettent de rincer l'extérieur de la sonde, puis dans trois solutions d'acide nitrique (la première en HNO_3 5 %, puis les solutions suivantes en HNO_3 2 %). Le dernier rinçage sera considéré comme le bruit instrumental spécifiquement pour les mesures des étalons ou des échantillons.

Dans les cas des échantillons, la dernière solution de nettoyage doit être du même milieu que la solution de reprise de l'échantillon (HNO_3 2 % + 0,01M HF) et la méthode d'analyse doit être la même que celle de l'échantillon mesuré juste après (pour soustraire le bruit de fond de chaque isotope).

ii. Blancs chimiques et échantillons

Les blancs chimiques seront analysés dans les mêmes conditions que les échantillons et permettent de détecter d'éventuelles contaminations dues aux purifications radiochimiques. La configuration du système de détection est décrite dans le tableau III.2.

III.2.2.3 Calculs des rapports isotopiques

Le modèle mathématique pour le calcul des rapports isotopiques s'appuie sur l'ensemble des facteurs de corrections déterminés dans les étalons analysés juste avant et juste après (méthode du *standard bracketing*).

i. Modèle mathématiques générale

Considérons par exemple le rapport isotopique $^{240}Pu/^{239}Pu$, pour la répétition i de la mesure d'un échantillon et détaillons sa construction. Dans toute cette partie, les notations doivent être déclinées pour tous les autres isotopes (239, 240, 241, 242, 244) du plutonium, de l'uranium (238) et du plomb (206).

On définit les notations suivantes :

$n_{239}^{Ech,i}$: taux de comptage pour l'isotope 239 dans l'échantillon, répétition i

$\overline{n}_{239}^{Ech,i}$: moyenne du taux de comptage pour l'isotope 239 dans l'échantillon

ii. Normalisation par rapport au taux de comptage du traceur

Posons :

$$n'^{Ech,i}_{239} = \frac{\overline{n}^{Ech}_{244}}{n^{Ech,i}_{244}} \times n^{Ech,i}_{239}$$

Notez que, pour l'isotope utilisé comme traceur : $n'^{Ech,i}_{244} = \frac{\overline{n}^{Ech}_{244}}{n^{Ech,i}_{244}} \times n^{Ech,i}_{244} = n^{Ech,i}_{244}$.

Cette normalisation par rapport au traceur permet de s'affranchir des instabilités du signal.

iii. Expressions des corrections :

Définissons les notations suivantes :

n^0_{239} : taux de comptage dans la solution de rinçage juste avant l'échantillon à la masse 239

τ^U_{239} : taux de formation des interférences dues au ^{238}U à la masse 239 (hydrures et pied de pic)

ρ^{Pb}_{239} : taux de formation des interférences dues au plomb à la masse 239

I^{Tr}_{239} : taux d'impuretés en ^{239}Pu dans le traceur

$\delta_{240/239}$: biais de masse entre les isotopes

$\frac{G_{239}}{G_{240}}$: gains relatifs des détecteurs utilisés pour les deux isotopes

On peut donc définir un facteur de correction pour chaque interférence :

$$n'^{Ech,i}_{U\to 239} = \tau^U_{239} \times \left(n'^{Ech,i}_{239} - n^0_{238}\right) \tag{III.3}$$

$$n'^{Ech,i}_{Pb\to 239} = \rho^{Pb}_{239} \times \left(n'^{Ech,i}_{206} - n^0_{206}\right) \tag{III.4}$$

$$n'^{Ech,i}_{Tr\to 239} = I^{Tr}_{239} \times \delta_{240/239} \times \frac{G_{244}}{G_{239}} \left(n'^{Ech,i}_{244} - n^0_{244} - n'^{Ech,i}_{Pb\to 244}\right) \tag{III.5}$$

L'équation III.3 se rapporte aux interférences dues aux hydrures et aux pieds de pics. L'équation III.4 concerne les interférences liées aux interférences polyatomiques du plomb. Enfin, l'équation III.5 s'applique pour la correction des impuretés apportées par le traceur.

iv. Expression du rapport

Pour chaque taux de comptage $n'^{Ech,i}_{239}$, il faut corriger des interférences dues aux hydrures et pieds de pics, de l'apport dû au plomb et dû aux impuretés du traceur. Le rapport atomique $^{240}Pu/^{239}Pu$ s'écrit donc, pour la répétition i :

$$R^i_{240/239} = \delta_{240/239} \times \frac{G_{239}}{G_{240}} \times \frac{\left(n'^{Ech,i}_{240} - n^0_{240} - n'^{Ech,i}_{U\to240} - n'^{Ech,i}_{Pb\to240} - n'^{Ech,i}_{Tr\to240}\right)}{\left(n'^{Ech,i}_{239} - n^0_{239} - n'^{Ech,i}_{U\to239} - n'^{Ech,i}_{Pb\to239} - n'^{Ech,i}_{Tr\to239}\right)} \quad \text{(III.6)}$$

Le rapport atomique moyen s'écrit alors pour N répétitions :

$$\overline{R_{240/239}} = \frac{1}{N} \times \sum_{i=1}^{N} R^i_{240/239} \quad \text{(III.7)}$$

v. Correction de la décroissance des isotopes

Les rapports estimés renseignent sur la composition isotopique de l'échantillon au moment de la mesure, car les concentrations isotopiques décroissent avec le temps. Afin de pouvoir comparer les résultats entre eux, il est donc nécessaire de corriger de cette décroissance pour chaque isotope. Dans le cadre de l'accident de Fukushima, les résultats sont généralement corrigés afin d'obtenir la composition isotopique au 15 mars 2011, date de la dernière explosion des bâtiments de la centrale nucléaire. Cette correction est particulièrement importante pour l'isotope ^{241}Pu, car compte tenu de sa demi-vie relativement courte (14,35 ans), sa concentration a significativement diminuée dans les échantillons au moment de la mesure, plusieurs années après l'accident.

Par exemple, afin de corriger le rapport $^{241}Pu/^{239}Pu$ de la décroissance, l'équation III.8 est utilisée :

$$R_{241/239,\ \text{corrigé}} = R_{241/239,\ \text{mesuré}} \times \exp\left(\left(\frac{\ln(2)}{T_{239}}\frac{\ln(2)}{T_{241}}\right) \times (t_1 - t_2)\right) \quad \text{(III.8)}$$

Avec T_{239} et T_{241} les temps de demi-vie des isotopes ^{239}Pu et ^{241}Pu ; $(t_1 - t_2)$ est la durée écoulée, en année, entre le moment de référence et la date de la mesure.

III.2.2.4 Expression de l'incertitude associée au rapport

i. Propagation des incertitudes

Les incertitudes de toutes les répétitions de mesures i s'expriment en tenant compte de tous les taux de comptage et les termes de correction, en utilisant la formule de la différentielle totale exacte du rapport calculé :

$$u(R^i_{240/239}) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial R^i_{240/239}}{\partial x_i} \times u(x_i) \right)^2} \tag{III.9}$$

La variable x_i représente toutes les variables de l'expression du rapport :

$$n'^{Ech,i}_{239}, n'^{Ech,i}_{240}, n'^{Ech,i}_{241}, n'^{Ech,i}_{242}, \overline{n^{Ech}_{244}}, n'^{0}_{239}, n'^{0}_{240}, n'^{0}_{241}, n'^{0}_{238}, n'^{0}_{240}, n'^{Ech,i}_{206}, \tau^{U}_{239}, \tau^{U}_{240},$$
$$\rho^{Pb}_{239}, \rho^{Pb}_{240}, \rho^{Pb}_{244}, I^{Tr}_{239}, I^{Tr}_{240}, \delta_{240/239}, \delta_{244/240}, \delta_{244/239}, \frac{G_{239}}{G_{240}}, \frac{G_{239}}{G_{244}}, \frac{G_{240}}{G_{244}}$$

Par ailleurs, pour éviter que – du fait d'un aléa statistique favorable – l'incertitude $u(x_i)$ soit sous-estimée, on considère que cette dernière ne peut être inférieur à l'incertitude qui résulte directement de l'application de la loi de Poisson (pur aléa statistique, sans autre source d'erreur). Ceci revient à :

$$\forall i, u(x_i) = \mathsf{max}\left[u(x_i)_{\mathsf{calculé}}; u(x_i)_{\mathsf{poisson}}\right] \tag{III.10}$$

Avec :

$$u(x_i)_{\mathsf{poisson}} = \sqrt{\frac{x_i}{t_{rep}}} \tag{III.11}$$

t_{rep} est le temps de mesure pour chaque répétition (en seconde) x_i représente toutes les variables de l'expression du rapport.

ii. Incertitudes des taux de comptages

Dans l'équation III.9, l'incertitude associée au taux de comptage d'un isotope dans l'échantillon, à la répétition i, s'exprime par :

$$\forall i, u(n^{Ech,i}_{239}) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{N} \left(\overline{n'^{Ech}_{239}} - n'^{Ech,j}_{239} \right)}{N-1}} \tag{III.12}$$

iii. Incertitudes des termes correctifs

Chacun des termes de corrections liés aux interférences a sa propre incertitude associée qui sera propagée dans l'expression de l'incertitude finale du rapport :

- L'incertitude associée à la variable définie à l'équation III.3 relative aux interférences liées aux hydrures d'U et au pied de pic s'exprime ainsi :

$$u(n'^{Ech,i}_{U\to 239}) = \sqrt{\left(n'^{Ech,i}_{238} - n'^{0}_{238}\right)^2 \times u(\tau^{U}_{239})^2 + (\tau^{U}_{239})^2 \times \left(u(n'^{Ech,i}_{238})^2 + u(n^{0}_{238})^2\right)} \tag{III.13}$$

avec : $u(n'^{Ech,i}_{238})^2$ définie précédemment (Equation III.12)

Pour le calcul de l'incertitude de $u(n'^{Ech,i}_{U\to 239})^2$, le taux de formation des interférences dues au ^{238}U aux masses du ^{239}Pu et ^{240}Pu, on admet que la correction à appliquer est la moyenne des corrections calculées à partir des étalons mesurés avant et après l'échantillon. Pour prendre en compte la variation potentielle entre ces deux étalons, l'incertitude calculée inclue l'estimation de l'écart type sur l'étendue (Neuilly, 1993). On pose :

$$\tau^{U}_{239} = \frac{\tau^{U,avant}_{239} - \tau^{U,après}_{239}}{2} \Rightarrow u(\tau^{U}_{239}) = \frac{\tau^{U,avant}_{239} - \tau^{U,après}_{239}}{2} - \frac{\left|\tau^{U,avant}_{239} - \tau^{U,après}_{239}\right|}{1.128} \tag{III.14}$$

- L'incertitude associée au terme de correction des interférences liées au plomb (Equation III.4) se définit comme suit :

$$u(n'^{Ech,i}_{Pb\to 239}) = \sqrt{\left(n'^{Ech,i}_{206} - n'^{0}_{206}\right)^2 \times u(\rho^{Pb}_{239})^2 + (\rho^{Pb}_{239})^2 \times \left(u\left(n'^{Ech,i}_{206}\right)^2\right) + u(n'^{0}_{206})^2} \tag{III.15}$$

Les coefficients ρ correspondent aux pentes des droites d'étalonnage définies à partir de la mesure des étalons de Pb.

- L'incertitude associée au terme correctif lié aux impuretés apportées par le traceur (voir équation III.5) se définit alors par :

$$\begin{aligned} u(n'^{Ech,i}_{Tr\to 239})^2 = \left(n'^{Ech,i}_{244} - n'^{0}_{244} - n'^{Ech,i}_{Pb\to 244}\right)^2 \times \\ \left[\left(\delta_{244/239} \times \frac{G_{239}}{G_{244}}\right)^2 \times u\left(I^{Tr}_{239}\right)^2 + \left(\delta_{244/239} \times I^{Tr}_{239}\right)^2 \times u\left(\frac{G_{239}}{G_{244}}\right)\right. \\ \left. + \left(I^{Tr}_{239} \times \frac{G_{239}}{G_{244}}\right) \times u\left(\delta_{244/239}\right)^2\right]^2 \\ + \left(I^{Tr}_{239} \times \delta_{244/239}\right)^2 \times \left(u\left(n'^{Ech,i}_{244}\right)^2 + u\left(n'^{0}_{244}\right)^2 + u\left(n'^{Ech,i}_{Pb\to 244}\right)^2\right) \end{aligned} \tag{III.16}$$

iv. Expression générale

Finalement, toutes les incertitudes des corrections et des taux de comptage déterminées par l'équation III.9 sont combinées afin de calculer l'incertitude générale associée au rapport ato-

mique calculé à l'équation III.7. Elle se définit comme la moyenne quadratique des incertitudes du rapport pour toutes les répétitions i :

$$u\left(\overline{R_{240/239}}\right) = \frac{1}{N}\sqrt{\sum_{i=1}^{N} u(R^i_{240/239})^2} \tag{III.17}$$

III.2.2.5 Quantification des contributions relatives des sources de plutonium

Les radionucléides présents dans les échantillons peuvent provenir de plusieurs sources. Il est possible de calculer la proportion de chaque source dans les échantillons grâce aux rapports isotopiques puisque les différentes sources de plutonium n'ont pas les mêmes compositions isotopiques (voir le chapitre I.2.3 et le chapitre I.2.4). Dans cette étude, uniquement deux sources de plutonium sont considérées : les essais nucléaires atmosphériques et l'accident de la centrale de Fukushima. Afin de déterminer les proportions des radionucléides provenant de chaque origine dans les échantillons analysés, les abondances relatives doivent être déterminés.

i. Calculs des abondances

Les abondances sont calculées pour chaque isotope, pour chaque source et pour l'échantillon analysé. L'abondance dans l'échantillon à partir des taux de comptage n de chaque isotope du plutonium mesuré :

$$\forall i, \mathrm{Ab}_{i,\acute{e}ch} = \frac{n_i}{\sum_{j=239}^{242} n_j} \tag{III.18}$$

Par exemple, l'abondance de l'isotope ^{241}Pu dans l'échantillon $\mathrm{Ab}_{241,\acute{e}ch}$ s'écrit :

$$\mathrm{Ab}_{i,\acute{e}ch} = \frac{n_{241.\acute{e}ch}}{\sum_{j=239}^{242} n_j, \acute{e}ch} \tag{III.19}$$

L'abondance de l'isotope ^{241}Pu dans chaque source est calculée de la même façon : $\mathrm{Ab}_{i,\mathrm{GF}}$ pour la source des essais atmosphériques (« GF » pour *Global Fallout*) et $\mathrm{Ab}_{i,\mathrm{FDNPP}}$ pour la centrale de Fukushima Dai-ichi.

Les rapports isotopiques peuvent directement être utilisés dans l'équation III.19, en divisant la fraction par le taux de comptage du ^{239}Pu :

$$\mathrm{Ab}_{i,\acute{e}ch} = \frac{\left(^{241}\mathrm{Pu}/^{239}\mathrm{Pu}\right)_{\acute{e}ch}}{1 + \left(^{240}\mathrm{Pu}/^{239}\mathrm{Pu}\right)_{\acute{e}ch} + \left(^{241}\mathrm{Pu}/^{239}\mathrm{Pu}\right)_{\acute{e}ch} + \left(^{242}\mathrm{Pu}/^{239}\mathrm{Pu}\right)_{\acute{e}ch}} \tag{III.20}$$

ii. Calculs des contributions

Les contributions sont déterminées en partant de l'équation suivante : l'isotope mesuré dans l'échantillon provient forcément de l'une des deux sources de plutonium dans l'environnement. Par exemple, pour l'isotope du ^{241}Pu :

$$n_{241,\acute{e}ch} = n_{241,\mathsf{GF}} + n_{241,\mathsf{FDNPP}} \tag{III.21}$$

Or, d'après l'équation III.19, $n_{241,\acute{e}ch} = \mathsf{Ab}_{241,\acute{e}ch} \times \sum_{j=239}^{242} n_{j,\acute{e}ch}$. L'équation III.21 devient donc :

$$\mathsf{Ab}_{241,\acute{e}ch} \times \sum_{j=239}^{242} n_{j,\acute{e}ch} = \mathsf{Ab}_{241,\mathsf{GF}} \times \sum_{j=239}^{242} n_{j,\mathsf{GF}} + \mathsf{Ab}_{241,\mathsf{FDNPP}} \times \sum_{j=239}^{242} n_{j,\mathsf{FDNPP}} \tag{III.22}$$

La contribution du plutonium provenant de la centrale X_{FDNPP} peut s'exprimer ainsi :

$$X_{\mathsf{FDNPP}} = \frac{\sum_{j=239}^{242} n_{j,\mathsf{FDNPP}}}{\sum_{j=239}^{242} n_{j,\acute{e}ch}} = 1 - \frac{\sum_{j=239}^{242} n_{j,\mathsf{GF}}}{\sum_{j=239}^{242} n_{j,\acute{e}ch}} \tag{III.23}$$

La contribution provenant de la centrale apparait dans l'équation III.22 en la divisant par $\sum_{j=239}^{242} n_{j,\acute{e}ch}$:

$$\mathsf{Ab}_{241,\acute{e}ch} = \mathsf{Ab}_{241,\mathsf{GF}} \times (1 - X_{\mathsf{FDNPP}}) + \mathsf{Ab}_{241,\mathsf{FDNPP}} \times X_{\mathsf{FDNPP}} \tag{III.24}$$

La contribution de FDNPP se calcule alors simplement par la formule suivante :

$$X_{\mathsf{FDNPP}} = \frac{\mathsf{Ab}_{241,\acute{e}ch} - \mathsf{Ab}_{241,\mathsf{GF}}}{\mathsf{Ab}_{241,\acute{e}ch} - \mathsf{Ab}_{241,\mathsf{FDNPP}}} \tag{III.25}$$

Cette équation est un modèle de mélange à deux sources, la contribution X_{FDNPP} renseigne sur la part du plutonium contenu dans l'échantillon qui provient de la centrale. Dans cet exemple, elle a été déterminée grâce à l'isotope du ^{241}Pu, mais elle peut être déterminée pour tous les autres isotopes.

Cependant, cette contribution a été calculée à partir des rapports isotopiques atomiques ; pour obtenir les concentrations de plutonium (massiques), il est nécessaire de corriger la proportion de chaque isotope par la masse molaire.

iii. Incertitude de la contribution

L'incertitude de la contribution $u\left(X_{\text{FDNPP}}\right)$ est déterminée à partir de la combinaison des incertitudes de chaque variable de l'équation III.25 et s'exprime ainsi :

$$u\left(X_{\text{FDNPP}}\right) = X_{\text{FDNPP}} \times \sqrt{\left(\frac{\sqrt{u\left(\text{Ab}_{241,éch}\right)^2 + u\left(\text{Ab}_{241,\text{GF}}\right)^2}}{\text{Ab}_{241,éch} - \text{Ab}_{241,\text{GF}}}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{u\left(\text{Ab}_{241,\text{FDNPP}}\right)^2 + u\left(\text{Ab}_{241,\text{GF}}\right)^2}}{\text{Ab}_{241,\text{FDNPP}} - \text{Ab}_{241,\text{GF}}}\right)^2} \quad \text{(III.26)}$$

III.2.3 Mesure de l'uranium par ICP-MS triple quadripôle (ou ICP-MS/MS) et traitement des résultats

La détection de l'isotope de ^{236}U à des très faibles niveaux de concentration nécessite un instrument particulièrement efficace dans la réduction des interférences telles que la sensibilité en abondance et la formation d'hydrures de ^{235}U : l'ICP-MS/MS (ou ICP-MS triple quadripôle) (Agilent 8800, Agilent Technologies, Tokyo, Japan). Dans le cadre de cette étude, ces mesures ont été effectuées dans deux laboratoires différents : au CEA/DEN/SEARS/LANIE[2] et à l'IRSN/PSE/ENV/SEDRE/LELI[3]. L'analyse par deux laboratoires différents permet une comparaison des protocoles et une validation des résultats des mesures effectuées selon des modes opératoires décrits au paragraphe II.1.3 et inspirés de ceux mis en œuvre par Tanimizu et al.; Yang et al. (2013; 2016) : le premier filtre de masse ne laisse passer que les espèces de masse 236 qui sont introduites dans la cellule de collision/réaction où elles réagissent avec le dioxygène ajouté puis sont transmises dans une deuxième filtre de masse, réglé à la masse 252, celle de l'oxyde de ^{236}U. Cet instrument est donc capable de mesurer de très faibles rapports ^{236}U/^{238}U (voir paragraphe II.1.3), grâce à la réduction des pieds des pics du ^{235}U et du ^{238}U et de l'interférence due aux hydrures de ^{235}U.

III.2.3.1 Protocoles de mesures des deux laboratoires

Les deux laboratoires utilisent des modules de désolvatation différents. Rappelons que ces modules permettent d'augmenter la sensibilité et de réduire la formation des hydrures d'uranium. Dans le cas du LANIE, il s'agit d'un « Aridus » (Cetac Technologies, Omaha, NE, USA). Le rapport ^{236}U/^{238}U a été déduit par la mesure du rapport $^{236}U^{16}O^{+}/^{235}U^{16}O^{+}$, divisé par le rapport ^{238}U/^{235}U (=137,88) dans l'uranium naturel, car la signature ^{235}U/^{238}U provient majoritairement de l'uranium naturel. La mesure du $^{236}U^{16}O^{+}$ est corrigée du taux de formation des hydrures d'uranium grâce au rapport $^{238}U^{16}OH^{+}/^{238}U^{16}O^{+}$ (il est à noter que le $^{238}U^{16}O^{+}$ a été directement mesuré dans l'échantillon), du bruit de fond chimique et instrumentale et du biais de masse par la mesure du rapport ^{234}U/^{235}U dans l'échantillon et en le comparant avec le résultat de mesures du rapport ^{234}U/^{235}U effectués par MC-ICP-MS.

2. Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energie Renouvelable / Département de l'Energie Nucléaire / Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces / Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique, Elémentaire

3. Institut de Radioprotection et de Sureté du Nucléaire / Pôle Santé et Environnement / Environnement / Service des Déchets Radioactifs et des Transferts dans la Géosphère / Laboratoire sur le devenir des pollutions des sites radioactifs

Au LELI, le module de désolvatation est un « Apex-HF » (Elemental Scientific, Omaha, NE, USA). Le rapport $^{236}U/^{238}U$ a également été déterminé par la mesure du $^{236}U^{16}O^{+}/^{235}U^{16}O^{+}$ divisé par le rapport $^{238}U/^{235}U$ (=137,88) caractéristique de l'uranium naturel. Afin d'effectuer toutes les mesures en mode « *pulse counting* » (et non en mode analogique), seuls les isotopes mineurs de l'uranium ont été mesurés : ^{234}U, ^{235}U et ^{236}U ; le ^{238}U n'a pas été mesuré directement dans l'échantillon, il est déduit à partir de la mesure du ^{235}U et du rapport $^{238}U/^{235}U$ dans l'uranium naturel. La mesure du $^{236}U^{16}O^{+}$ a ici aussi été corrigée du taux de formation des hydrures d'uranium par la mesure du rapport $^{238}U^{16}OH^{+}/(^{235}U^{16}O^{+} \times 137.88)$ et du biais de masse par la méthode du « *standard bracketing* » strict utilisant la mesure du rapport $^{234}U^{16}O^{+}/^{235}U^{16}O^{+}$ dans une solution certifiée d'IRMM186.

III.2.3.2 Traitement des résultats et équations des calculs des rapports

Les équations des calculs des ratios $^{236}U/^{238}U$ utilisées par les deux laboratoires sont présentées dans les équations III.27 pour le LANIE et III.28 pour le LELI.

$$\frac{^{236}U^{16}O^{+}}{^{238}U^{16}O^{+}} = \left(\frac{^{235}U}{^{238}U}\right)_{\text{naturel}} \times \left(\frac{n_{236} - n_{236_\text{blanc}}\left[n_{235} \times \left(\frac{n_{239}}{n_{238}}\right)\right]}{n_{235} - n_{235_\text{blanc}}}\right) \times \left(\frac{m_{236}}{m_{235}}\right)^{\ln\left(\frac{\left(\frac{^{234}U}{^{235}U}\right)_{\text{naturel}}}{\frac{n_{234}}{n_{235}}}\right)/\ln\left(\frac{m_{234}}{m_{235}}\right)} \quad \text{(III.27)}$$

avec : n_{234}, n_{235}, n_{236}, n_{238}, n_{239} : les taux de comptages dans l'échantillons pour les espèces $^{234}U^{16}O^{+}$, $^{235}U^{16}O^{+}$, $^{236}U^{16}O^{+}$, $^{238}U^{16}O^{+}$ et $^{239}U^{16}O^{+}$; n_{235_blanc}, n_{236_blanc} : les taux de comptages dans les blancs chimie pour les espèces $^{235}U^{16}O^{+}$ et $^{236}U^{16}O^{+}$; m_{234},m_{235} et m_{236} : les masses des isotopes ^{234}U, ^{235}U et ^{236}U ; $\left(\frac{^{235}U}{^{238}U}\right)_{\text{naturel}}$ et $\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)_{\text{naturel}}$: les rapports isotopiques caractéristiques de l'uranium naturel selon Richter et al. (1999).

$$\frac{^{236}U^{16}O^{+}}{^{238}U^{16}O^{+}} = \left(\frac{^{235}U}{^{238}U}\right)_{\text{naturel}} \times \left(\frac{n_{236} - \left[n_{235} \times \left(\frac{n_{239}}{n_{235} \times \left(\frac{^{235}U}{^{238}U}\right)_{\text{naturel}}}\right)\right]}{n_{235}}\right) \times \frac{m_{236}}{m_{235}}^{\ln\left(\frac{\left(\frac{^{234}U}{^{235}U}\right)_{\text{certifié}}}{\left(\frac{n_{234}}{n_{235}}\right)_{\text{étalon avant et après}}}\right)/\ln\left(\frac{m_{234}}{m_{235}}\right)} \quad \text{(III.28)}$$

avec les mêmes notations que l'équation précédentes (équation III.27) et :

$\left(\frac{n_{234}}{n_{235}}\right)_{\text{étalon avant et après}}$: la moyenne des taux de comptages dans la solution d'IRMM186 certifiée mesurée juste avant et juste après.

Pour résumer, les différences majeures entre les deux laboratoires sont d'une part la mesure directe du ^{238}U et d'autre part la correction des blancs chimiques par le LANIE et la correction du biais de masse par la méthode du « *standard bracketing* » avec la mesure d'une solution certifiée entre chaque échantillon par le LELI.

III.2.3.3 Calculs d'incertitudes

Les deux laboratoires ont également recours à des méthodes différentes pour les calculs d'incertitudes. Les incertitudes des mesures effectuées au LANIE sont déterminées selon la méthode décrite par Kragten; Kragten (1994; 1995). Au LELI, les incertitudes sont déterminées par combinaison des écarts-types sur toutes les mesures de chaque terme de l'équation générale.

III.3 Techniques d'analyses de particules

Les mesures par spectromètres de masse classiques ne permettent pas de caractériser la forme de la contamination. Pour cela, il est nécessaire d'observer et d'analyser le plutonium et l'uranium émis par la centrale à l'échelle particulaire. C'est pourquoi, des techniques de criblages par détection des particules-α émises lors de la désintégration des actinides ont été effectuées afin de localiser les microparticules contenant des actinides. Les particules sélectionnées ont ensuite été observé au par microscopie puis analysés par *Secondary Ion Mass Spectrometry*.

III.3.1 Autoradiographie alpha

Les expériences d'autoradiographie-α permettent de localiser précisément, au sein d'un échantillon de sol ou de sédiment, les particules contenant des émetteurs α, grâce aux traces qu'elles produisent lors de leur interaction sur un détecteur solide de traces nucléaires (SSNTD, voir paragraphe II.2.1). Cependant, ces expériences nécessitent une grande rigueur dans leur préparation, car l'échantillon est déposé sur une plaque et les traces sont enregistrées sur une autre (voir la figure III.16). La détermination de la localisation des particules dans l'échantillon à partir de celle des traces sur le détecteur requiert donc de mettre en place un système de coordonnées. Cela nécessite de percer les deux plaques (le support de l'échantillon et le SSNTD) ensemble lorsque celles-ci sont en contact. Il est également nécessaire qu'elles soient maintenues parfaitement alignées et immobiles pendant toute la durée de l'expérience. Les deux plaques ont donc été soudées entre elles au début de l'expérience et immobilisées par un poids pendant toute la durée de l'expérience.

III.3.1.1 Mis en œuvre de l'expérience

i. Préparation

Le détecteur SSNTD utilisé lors de ces expériences est le CR39 (TASTRAK™ detector, TASL, Ltd, Bristol, UK, avec une densité de 1.30 g/cm^3 et une épaisseur de 500 μm) car il présente une très bonne sensibilité pour les particules α. Néanmoins, les plaques de CR39

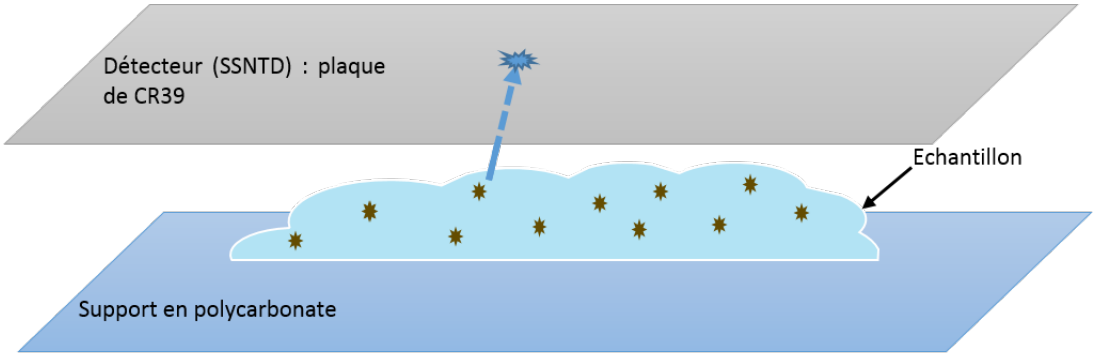


Figure III.16 – Schéma de principe du dispositif d'autoradiographie-α. La flèche bleue correspond à une émission d'une particule α provenant de l'échantillon qui provoque une marque sur le détecteur

sont cassantes et ne peuvent pas être trouées de part en part. C'est pourquoi il a fallu utiliser, comme support de l'échantillon, une plaque assez fine - qui puisse être traversée par un poinçon – et en plastique pour être soudée sur le détecteur. Des feuilles de polycarbonate d'épaisseur 250 μm répondent parfaitement à ces critères.

La première étape consiste à découper les plaques à la taille voulue. Cette dernière est limitée par le déplacement de la platine du microscope afin de mettre côte à côte le détecteur et le support. Le CR39 a été découpé en carrés de 35 mm de côté et le polycarbonate en carrés de 40 mm de côté. Le polycarbonate est légèrement plus grand que le CR39 afin de pouvoir souder les bords du polycarbonate sur le CR39. Toutes les plaques sont alors identifiées par la gravure d'un numéro sur leur face extérieure.

ii. Début des expériences

L'échantillon est mis en suspension dans une solution de collodion. Cette dernière présente la particularité de sécher rapidement lorsqu'elle est déposée sur un support. En séchant, elle immobilise les particules de l'échantillon sur la plaque support. Le détecteur peut alors être mis en contact avec l'échantillon en positionnant le CR39 sur le polycarbonate. Afin d'immobiliser les deux plaques ensemble, les bords du polycarbonate sont soudés sur les bords du CR39. Enfin, les deux plaques sont poinçonnées (le polycarbonate, plus fin, est traversé, tandis que le CR39, plus rigide, est seulement marqué). Ces marques sont essentielles afin de pouvoir déterminer la localisation de la particule contenant des actinides lorsque les deux plaques seront à nouveau séparées. De plus, afin d'orienter les plaques et d'en distinguer le haut et le bas, un trou a été effectué en haut et deux trous en bas des plaques (voir figure III.17). Les plaques soudées sont de plus immobilisées sous un poids pour éviter qu'elles ne bougent et qu'elles se dissocient durant le temps d'exposition.

iii. Fin des expériences et préparation des détecteurs à leurs observations

Après 2 ou 4 ou 6 mois d'exposition, les deux plaques (support et détecteur) sont séparées afin de mettre fin à l'expérience. Pour être observés au microscope optique, il est nécessaire d'agrandir les dommages créés sur la plaque de CR39. Pour cela, les plaques de détecteur sont

plongées dans de la soude caustique (NaOH) pendant 1 h au bain marie à 80 °C puis rincées à l'eau distillée avant d'être observées.

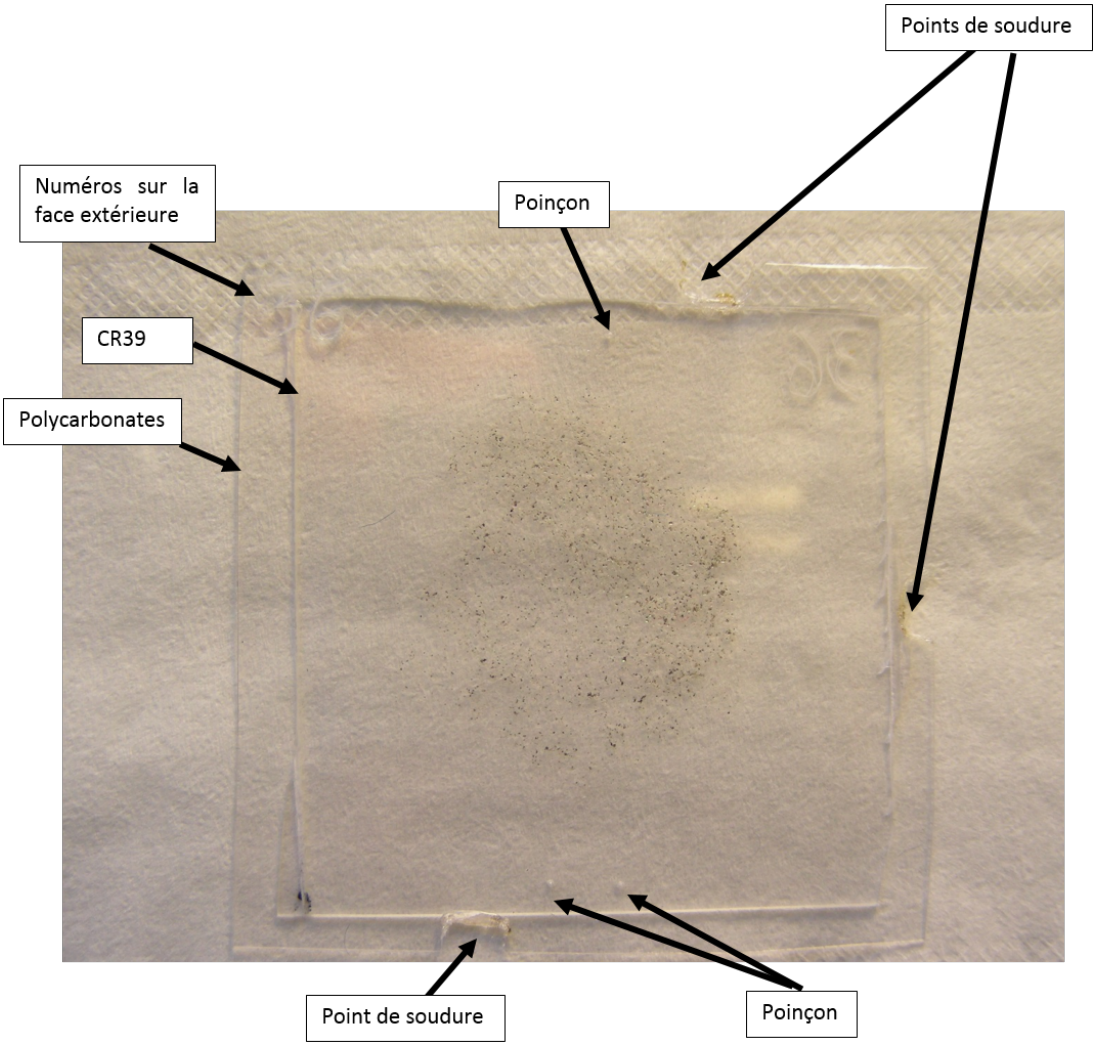


Figure III.17 – Photographie du dispositif d'autoradiographie-α. L'échantillon est déposé sur la plaque support (polycarbonate) qui est soudée au détecteur (CR39), les deux plaques sont alors poinçonnées ensemble.

III.3.1.2 Révélation des détecteurs

L'analyse des plaques de CR39 débute par la localisation précise des marques de poinçonnage dans le système de cordonnées de la platine du microscope optique. Les particules étant des sources ponctuelles d'émission α, toutes les particules α partent de la même localisation, mais dans toutes les directions. Par conséquent, les traces laissées sur le détecteur au contact de la particule auront une forme étoilée caractéristique, nettement visible par rapport au bruit de fond (voir figure III.18). Lorsqu'une telle figure est observée, sa localisation est notée dans le système de coordonnées de la platine du microscope. Des photographies sont également enregistrées, à plusieurs niveaux de grandissement afin de pouvoir éventuellement compter les traces. Ces premières observations fournissent d'ores et déjà des informations qualitatives comme une estimation de la taille de la particule et de son activité. Une observation de la particule par microscope électronique à balayage (MEB) est néanmoins nécessaire afin d'évaluer ces paramètres de façon quantitative.

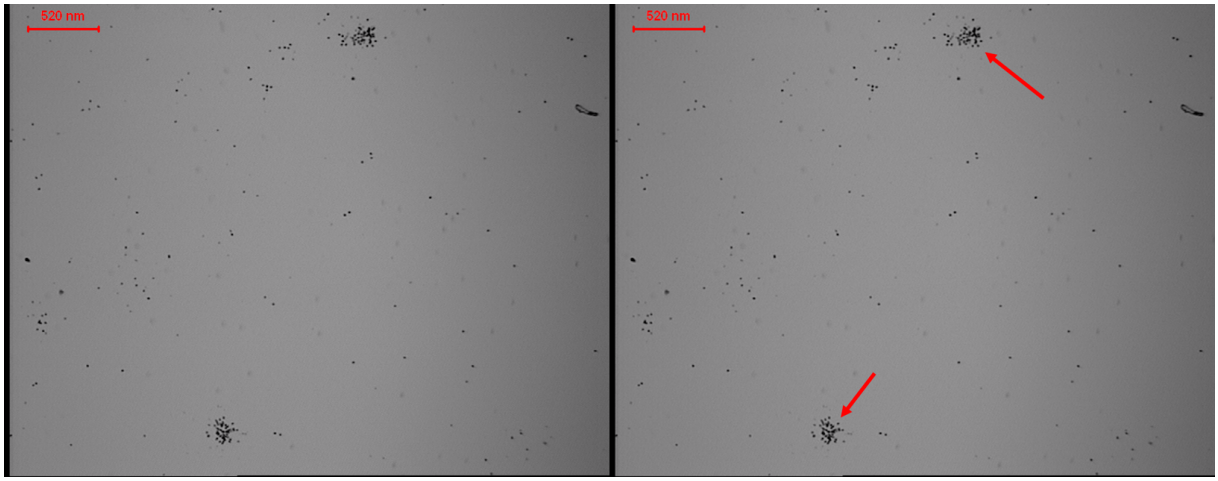


Figure III.18 – A gauche : Photographie au microscope optique des traces enregistrées sur une plaque de CR39 mise en contact avec une particule radioactive pendant 4 mois. A droite : Photographie d'observation au microscope optique d'une plaque de CR39 qui a été exposée pendant 4 mois au contact d'un échantillon contenant des particules radioactives. Deux particules nettement visibles sont mises en évidence par une flèche rouge.

III.3.2 Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage

L'identification et la caractérisation de particules contenant des actinides dans des échantillons environnementaux nécessitent l'utilisation d'instruments permettant l'observation et l'analyse à l'échelle micrométrique. Pour cela, le laboratoire LEXAN dispose d'un MEB associé à un système de microanalyses X (EDX, voir paragraphe II.2.2.1). La microscopie à balayage repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec l'échantillon. Lorsqu'il est bombardé par le faisceau électronique, il va réémettre des électrons secondaires ou rétrodiffusés, et des rayons X. Ces signaux sont alors détectés et fournissent des informations différentes et complémentaires sur l'échantillon. Les électrons secondaires montrent la topographie de la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés donnent des informations sur la densité de la matière analysée. Enfin, l'EDX, le détecteur de rayons X à dispersion d'énergie, permet d'effectuer des analyses qualitatives et quantitatives de la composition élémentaire de l'échantillon, ainsi que des cartographies élémentaires de l'échantillon. Après avoir localisé les particules contenant des actinides par autoradiographie-α, celles-ci sont observés au MEB, afin de caractériser leur taille et morphologie avec le détecteur d'électrons secondaires, et leur composition élémentaire grâce au détecteur de rayons X. Il convient de mentionner que cette analyse élémentaire reste qualitative. De plus, une grande prudence est requise quant à l'identification des pics caractéristiques des éléments d'intérêts lorsque ceux-ci sont très proches les uns des autres ou quand le rapport pic sur bruit de fond est très faible. Ainsi, il est nécessaire que le spectromètre soit parfaitement étalonné en énergie. De plus, certains pics peuvent être dus à des artefacts comme les pics somme ou les pics de fuites. Finalement, les éléments détectés seront les plus abondants, les éléments minoritaires ne sont pas détectés. Par exemple, le plutonium très peu abondant dans une particule majoritairement composée d'uranium ne sera pas détecté. L'analyse minutieuse du spectre EDX est donc très importante pour obtenir des informations fiables sur la composition élémentaire d'une microparticule.

III.3.3 Analyse par *Secondary Ion Mass Spectrometer* (SIMS)

III.3.3.1 Sélection des particules d'intérêt

Les calculs théoriques du nombre de traces enregistré sur le détecteur (présentés au chapitre II.2.1.7.i.) ont montré que les particules les plus actives seraient composées d'au moins une petite quantité de plutonium. C'est pourquoi, les particules les plus actives – celles qui ont laissés le plus grand nombre de traces sur le SSNTD – et les plus petites – observées au MEB – ont été sélectionnées pour être mesurées par *Secondary Ion Mass spectrometer* (SIMS).

III.3.3.2 Préparation des échantillons

Pour cela, les particules sont repérées sur les plaques supports par rapport aux marques laissées sur le SSNTD puis les plaques supports sont découpées en carrées d'environ 5 mm de côtés centrés sur la particule radioactive sélectionnée (figure III.19).

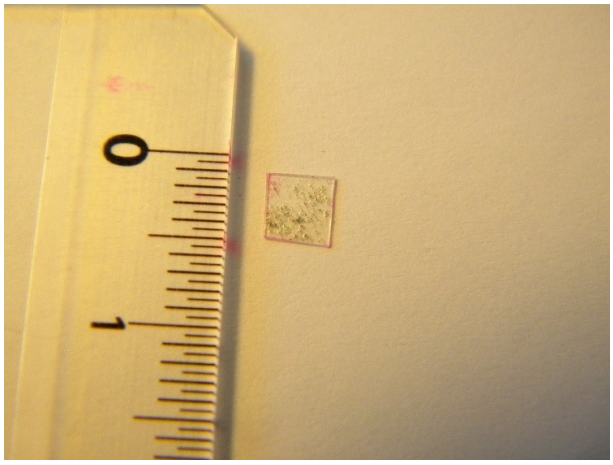


Figure III.19 – photographie de la découpe de la plaque de polycarbonate support de l'échantillon. La particule sélectionnée est au centre de la découpe.

Les découpes des plaques de polycarbonate sont ensuite transférées dans des Savillex de 7 mL et mis à tremper dans une solution d'éthanol afin de dissoudre le collodion et remettre en solution l'échantillon qui contient la particule sélectionnée. L'échantillon remis en solution dans l'éthanol est alors déposé sur un disque de carbone avec du PolyIsoButylen, qui agit comme agent collant, puis le disque de carbone est placer dans un four à 400 °C pendant 30 min afin de faire sécher le dépôt liquide et de calciner la matière organique. Les disques de carbone sont alors installés dans l'instrument de mesure.

III.3.3.3 Procédures de mesure

Les mesures SIMS sont effectuées avec un Cameca IMS 7f (Gennevilliers, France) à double focalisation. Cet instrument est équipé avec une source à ions oxygène appelé *duoplasmatron*. Le faisceau d'ions O_2^+ primaires est accéléré à 15 keV et envoyé sur l'échantillon qui libère alors des ions positifs secondaires qui sont accélérés à 5 keV. Le pouvoir de résolution en masse est fixé à 450 afin d'obtenir des hauts de pics plats et une bonne sensibilité, ce qui augmente la

justesse et la reproductibilité des mesures. Cet instrument est équipé d'une simple collection, les espèces ioniques sont mesurés consécutivement sur le détecteur.

La calibration au masse des isotopes ^{234}U, ^{235}U, ^{236}U et ^{238}U est effectuée sur un disque de carbone contenant uniquement des particules certifiées d'uranium. Puis les particules contenant de l'uranium dans l'échantillon analysées sont détectées par un logiciel de recherche automatique (APM, *Automatic Particle Measurement*), par l'acquisition d'images ioniques en série de champs de 500 μm $\times$ 500 μm à la masse de l'ion $^{238}U^+$ sur l'ensemble du disque de carbone. Les images ioniques aux masses m/z = 233 et 234 sont également enregistrées comme indicateurs des interférences isobariques aux masses des isotopes de l'uranium. Après avoir été repéré, les particules sélectionnées sont analysées individuellement. Les intensités des ions $^{234}U^+$, $^{235}U^+$, $^{236}U^+$ et $^{238}U^+$ sont mesurés afin d'obtenir la composition isotopiques. Le fractionnement de masse instrumental est corrigé avec les mesures des particules certifiées d'uranium et le signal en ^{236}U est corrigé de la formation d'hydrures d'uranium ^{236}UH. Des images ioniques sont également acquises pour la visualisation de la particule. La présence de plutonium a également été étudié avec un scan des intensités ioniques entre les masses 238 et 242.

III.4 Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre, le site d'étude et les différents échantillons analysés ont été présentés, puis les modes opératoires des processus de radiochimie et des mesures par spectrométrie de masse des concentrations et des rapports isotopiques de l'uranium et du plutonium ont été décrits. L'objectif de ces analyses est de mettre en évidence le marquage en actinides provenant de la centrale dans l'environnement et de déterminer son évolution dans le temps et dans l'espace. Les procédures de radiochimie, indispensables avant toute mesure, permettent de séparer les actinides des éléments de la matrice, de les concentrer et de les purifier. Les instruments utilisés doivent atteindre une très grande sensibilité afin de mesurer des concentrations ou des masses de matière extrêmement faibles (de l'ordre du fg au pg). De plus, toutes les interférences survenant durant la mesure doivent être évaluées et corrigées. Cela nécessite une préparation de l'instrument et la mesure régulière d'étalons afin de déterminer les facteurs correctifs et de contrôler leur application.

Enfin, le développement d'un dispositif d'autoradiographie-α a été présenté dans la troisième partie de ce chapitre. Ce dispositif permet de localiser individuellement les particules contenant des radionucléides émetteurs de particules-α. Ces particules sont ensuite observées et analysées par MEB, afin d'obtenir des renseignements sur la forme, la taille et la composition élémentaire des constituants majoritaires. Enfin, ces particules localisées et observées sont ensuite analysées par SIMS, afin d'obtenir la composition isotopique des actinides présents dans l'échantillon.

Références Bibliographiques

Asanuma-Brice, Cécile (2017), "Les migrants du nucléaire", in: *Geoconfluence octobre 2017*, URL: http://geoconfluences.ens-lyon.fr/informations-scientifiques/dossiers-regionaux/japon/un-autre-regard/migrants-du-nucleaire.

Chartin, Caroline, Olivier Evrard, J. Patrick Laceby, Yuichi Onda, Catherine Ottlé, Irène Lefèvre, and Olivier Cerdan (2017), "The impact of typhoons on sediment connectivity: lessons learnt from contaminated coastal catchments of the Fukushima Prefecture (Japan)", in: *Earth Surface Processes and Landforms* 42.*2*, pp. 306–317, ISSN: 1096-9837, DOI: 10.1002/esp.4056, URL: http://dx.doi.org/10.1002/esp.4056.

Chartin, Caroline, Olivier Evrard, Yuichi Onda, Jeremy Patin, Irène Lefèvre, Catherine Ottlé, Sophie Ayrault, Hugo Lepage, and Philippe Bonté (2013), "Tracking the early dispersion of contaminated sediment along rivers draining the Fukushima radioactive pollution plume", in: *Anthropocene* 1, pp. 23–34, ISSN: 22133054, DOI: 10.1016/j.ancene.2013.07.001.

Evrard, O., J. P. Laceby, H. Lepage, Y. Onda, O. Cerdan, and S. Ayrault (2015), "Radiocesium transfer from hillslopes to the Pacific Ocean after the Fukushima Nuclear Power Plant accident: A review", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 148, pp. 92–110, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2015.06.018, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26142817.

Evrard, Olivier, J. Patrick Laceby, Yuichi Onda, Yoshifumi Wakiyama, Hugo Jaegler, and Irène Lefèvre (2016), "Quantifying the dilution of the radiocesium contamination in Fukushima coastal river sediment (2011–2015)", in: *Scientific Reports* 6, p. 34828, ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/srep34828, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5046143/.

Horwitz, E., M. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, L.S. Maxwell, and R.M. Nelson (1995), "Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: applicationto the characterization of high-level nuclear waste solutions", in: *Analytica Chimica Acta* 310.*1*, pp. 63–78.

Huon, Sylvain, Seiji Hayashi, J Patrick Laceby, Hideki Tsuji, Yuichi Onda, and Olivier Evrard (2018), "Source dynamics of radiocesium-contaminated particulate matter deposited in an agricultural water reservoir after the Fukushima nuclear accident", in: *Science of the Total Environment* 612, pp. 1079–1090, ISSN: 0048-9697.

Kragten, J. (1994), "Calculating Standard Deviations and Confidence Intervals with a Universally Applicable Spreadsheet Technique", in: *Analyst* 119, pp. 2161–2165.

— (1995), "A standard scheme for calculating numerically standard deviations and confidence intervals", in: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 28, pp. 85–97.

Laceby, J. Patrick, Caroline Chartin, Olivier Evrard, Yuichi Onda, Laurent Garcia-Sanchez, and Olivier Cerdan (2016), "Rainfall erosivity in catchments contaminated with fallout from the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident", in: *Hydrology and Earth System Sciences* 20.*6*, pp. 2467–2482, ISSN: 1607-7938, DOI: 10.5194/hess-20-2467-2016.

Lal, R., L. K. Fifield, S.G. Tims, R.J. Wasson, and D. Howe (2015), "Using ^{239}Pu as a tracer for fine sediment sources in the Daly River, Northern Australia", in: *EPJ Web of Conferences* 91, p. 00006, URL: https://doi.org/10.1051/epjconf/20159100006.

Lepage, Hugo, J. Patrick Laceby, Philippe Bonté, Jean-Louis Joron, Yuichi Onda, Irène Lefèvre, Sophie Ayrault, and Olivier Evrard (2016), "Investigating the source of radiocesium contaminated sediment in two Fukushima coastal catchments with sediment tracing techniques", in: *Anthropocene* 13, pp. 57–68, ISSN: 2213-3054, DOI: https://doi.org/10.

1016/j.ancene.2016.01.004, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213305416300042.

Miyahara, Kaname, Takayuki Tokizawa, and Shinichi Nakayama (2012), "Atomic Energy Agency (JAEA) : Overview of the Result of Fukushima Decontamination Pilot Projects", in:

Mouri, G., V. Golosov, M. Shiiba, and T. Hori (2014), "Assessment of the caesium-137 flux adsorbed to suspended sediment in a reservoir in the contaminated Fukushima region in Japan", in: *Environmental Pollution* 187, pp. 31–41, ISSN: 1873-6424 (Electronic) 0269-7491 (Linking), DOI: 10.1016/j.envpol.2013.12.018, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24418976.

Nagao, S., M. Kanamori, S. Ochiai, M. Inoue, and M. Yamamoto (2014), "Migration behavior of ^{134}Cs and ^{137}Cs in the Niida River water in Fukushima Prefecture, Japan during 2011–2012", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 303.*2*, pp. 1617–1621, ISSN: 0236-5731 1588-2780, DOI: 10.1007/s10967-014-3686-9.

Neuilly, Michèle (1993), *Modélisation et estimation des erreurs de mesure*, Technique et Documentation - Lavoisier.

Olley, J., A. Brooks, J. Spencer, T. Pietsch, and D. Borombovits (2013), "Subsoil erosion dominates the supply of fine sediment to rivers draining into Princess Charlotte Bay, Australia", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 124, pp. 121–9, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2013.04.010, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23727879.

Richter, S., A. Alonso, W. De Bolle, R. Wellum, and P. D. P. Taylor (1999), "Isotopic "fingerprints" for natural uranium ore samples", in: *International Journal of Mass Spectrometry* 193.*1*, pp. 9–14, ISSN: 1387-3806, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S1387-3806(99)00102-5, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387380699001025.

Sakaguchi, Aya, Peter Steier, Yoshio Takahashi, and Masayoshi Yamamoto (2014), "Isotopic Compositions of ^{236}U and Pu Isotopes in "Black Substances" Collected from Roadsides in Fukushima Prefecture: Fallout from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident", in: *Environmental Science & Technology* 48.*7*, pp. 3691–3697, ISSN: 0013-936X 1520-5851, DOI: 10.1021/es405294s.

Tanimizu, Masaharu, Naoki Sugiyama, Emmanuel Ponzevera, and Germain Bayon (2013), "Determination of ultra low $^{236}U/^{238}U$ isotope ratios by tandem quadrupole ICP-MS", in: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28, pp. 1372–1376, DOI: 10.1039/c3ja50145k.

Trémillon, B. (1965), *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*, Monographies de chimie minérale, Gauthier-Villars.

Wakiyama, Yoshifumi, Alexei Konoplev, Toshihiro Wada, Tsugiko Takase, Ian Byrnes, Matthew Carradine, and Kenji Nanba (2017), "Behavior of ^{137}Cs in ponds in the vicinity of the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 178-179.*Supplement C*, pp. 367–376, ISSN: 0265-931X, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.07.017, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X16307044.

Wallbrink, Peter J (2004), "Quantifying the erosion processes and land-uses which dominate fine sediment supply to Moreton Bay, Southeast Queensland, Australia", in: *Journal of environmental radioactivity* 76.*1-2*, pp. 67–80, ISSN: 0265-931X.

Yang, Guosheng, Hirofumi Tazoe, Kazuhiko Hayano, Kumiko Okayama, and Masatoshi Yamada (2017), "Isotopic compositions of ^{236}U, ^{239}Pu, and ^{240}Pu in soil contaminated by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident", in: *Scientific Reports* 7.*1*, p. 13619,

ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/s41598-017-13998-6, URL: https://doi.org/10.1038/s41598-017-13998-6.

Yang, Guosheng, Hirofumi Tazoe, and Masatoshi Yamada (2016), "Determination of ^{236}U in environmental samples by single extraction chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry", in: *Analytica Chimica Acta*, ISSN: 00032670, DOI: 10.1016/j.aca.2016.09.033.

Chapitre IV

Détermination des signatures isotopiques en uranium et plutonium antérieures à l'accident dans la région de Fukushima

Chapitre IV

Détermination des signatures isotopiques en uranium et plutonium antérieures à l'accident dans la région de Fukushima

Ce chapitre vise à quantifier les valeurs locales des signatures isotopiques en plutonium et en uranium des retombées globales associées aux essais atmosphériques des années 1960 dans la région de Fukushima. En effet, des actinides ont été émis lors des essais atmosphériques des années 1960 et se sont déposés à la surface du globe. Ils étaient donc déjà présents dans l'environnement dans la région de Fukushima avant l'accident. De nombreuses études ont été publiées afin de caractériser ce terme-source d'actinides dans l'environnement (voir paragraphes I.2.3.2 et I.2.4.2). Cependant, elles portent généralement sur l'ensemble des prélèvements réalisés à travers le globe ou dans différentes régions du Japon. Il est pourtant important de caractériser le plus précisément possible les signatures isotopiques locales du plutonium et de l'uranium avant l'accident, afin de pouvoir interpréter les résultats des mesures effectuées dans les échantillons contaminés par les retombées de l'accident. Pour cela, des mesures de concentrations des isotopes de l'uranium et du plutonium ont été effectuées sur les échantillons d'un profil sédimentaire prélevé dans le réservoir du barrage situé sur la rivière Mano ainsi que sur des échantillons de sols prélevés dans le bassin versant drainé par ce réservoir avant et juste après l'accident.

Cette étude a été soumise dans le journal *Environmental Science & Technology* et s'intitule « *Reconstruction of uranium and plutonium isotopic signatures in sediment accumulated in the Mano Dam reservoir, Japan, before and after the Fukushima accident* ». Pour une facilité de lecture, la partie « *Supplementary Data* » a été intégrée à l'article présenté ci-dessous.

Démarche entreprise :

Les concentrations en plutonium ont tout d'abord été mesurées dans des échantillons de sols prélevés avant l'accident (2007 et 2010). Ces échantillons n'ont donc pas pu être contaminés par les retombées de l'accident de la centrale de Fukushima Dai-ichi, mais uniquement par le plutonium des retombées globales. Les analyses de ces échantillons fournissent donc des informations sur les rapports isotopiques des retombées de plutonium dans le bassin versant de la Mano au moment de l'accident.

Après leur rejet, ces radionucléides se sont déposés à la surface des sols des bassins versants. L'analyse de sols collectés juste après l'accident permet de caractériser la dispersion du plutonium lors de l'accident et son dépôt initial à la surface du bassin versant étudié.

Ensuite, les rapports isotopiques de l'uranium et du plutonium ont été déterminés le long de la carotte sédimentaire prélevée dans le réservoir du barrage de la Mano. Suite au dépôt successif de sédiments dans le réservoir, les couches les plus anciennes datent d'avant l'accident et n'ont donc pas été marquées par les retombées de la centrale. Les valeurs mesurées dans les sédiments les plus profonds sont donc uniquement caractéristiques des valeurs des retombées globales des essais atmosphériques. Ces résultats, ajoutés aux valeurs obtenues sur les sols prélevés avant l'accident, permettent d'affiner les signatures locales des retombées globales et de déterminer les proportions de plutonium contenu dans les échantillons provenant des différentes sources possibles. Enfin, les rapports isotopiques de l'uranium ont également été déterminés le long de la carotte sédimentaire, notamment le rapport $^{236}U/^{238}U$, qui constitue un excellent traceur des rejets d'uranium anthropique.

Principaux résultats :

La concentration en plutonium dans l'un des quatre échantillons de sols était trop faible pour pouvoir en déterminer les rapports isotopiques. Ils ont par contre pu être calculés dans les trois autres échantillons, et ils y sont légèrement plus élevés et plus hétérogènes que les valeurs des signatures des retombées globales classiquement rapportées dans la littérature. Les résultats des échantillons de sols collectés juste après l'accident montrent un marquage en plutonium relativement faible provenant des rejets de la centrale, à l'exception d'un échantillon dans lequel la contribution de la centrale a été estimée à 40 %.

Le profil des rapports isotopiques du plutonium dans la carotte sédimentaire montre une augmentation progressive entre les couches les plus anciennes et la couche située à 11 cm de profondeur. Dans les sédiments déposés le plus récemment, au sommet du profil, les rapports isotopiques diminuent. Ces valeurs des rapports $^{241}Pu/^{239}Pu$ sont particulièrement bien corrélées avec les activités du ^{137}Cs mesurées dans les mêmes échantillons (R^2=0,90, *p-value* $<$ 0,001).

Enfin, le rapport isotopique $^{236}U/^{238}U$ ne présente pas la même évolution avec la profondeur dans la carotte sédimentaire. Les valeurs y restent entièrement comprises dans la gamme correspondant à la signature des retombées globales. Toutefois, une légère augmentation de ce rapport est observée dans les sédiments déposés le plus récemment et après l'accident de 2011.

Principales conclusions :

Les résultats des mesures de plutonium dans les sols suggèrent un marquage hétérogène de ces sols par les retombées de la centrale, probablement sous forme particulaire. Ils reflètent également les différents modes de transports atmosphériques – avant le dépôt sur les sols – entre le plutonium et le radiocésium dans la zone d'étude.

L'augmentation des rapports isotopiques du plutonium, avec un maximum observé vers 11 cm, est probablement due au dépôt de sédiments marqués par les retombées de la centrale et qui se sont accumulés dans le réservoir juste après l'accident. Cela est confirmé par la corrélation positive observée entre ces rapports isotopiques et les activités en ^{137}Cs dans le profil. De plus, les rapports isotopiques $^{241}Pu/^{239}Pu$ et $^{242}Pu/^{239}Pu$ déterminés dans la partie supérieure de la carotte, c'est-à-dire après l'accident, sont bien compris entre les signatures attribuées, d'une part, aux retombées globales et, d'autre part, par celles de l'accident de

Fukushima, ce qui démontre que le plutonium contenu dans ces échantillons est constitué d'un mélange de ces deux sources. La contribution de la centrale a donc pu être quantifiée à 4 % au maximum, dans l'échantillon le plus marqué. Bien que détectable, cette faible contribution suggère donc que les retombées de plutonium de la centrale de Fukushima Daiichi sont restée faibles dans cette région. Les rejets d'uranium provenant de la centrale n'ont pas été détectés de manière non-équivoque dans les échantillons de la carotte sédimentaire par l'étude du rapport $^{236}U/^{238}U$ dans la carotte sédimentaire. La légère augmentation de ce rapport de la base vers le sommet de la carotte pourrait en effet être due à l'hétérogénéité de la signature des retombées ou à la variabilité de la concentration en ^{238}U. Les mesures d'uranium suggèrent que les concentrations rejetées par la centrale sont bien inférieures à celles de l'uranium déjà présent dans l'environnement.

IV.1 Reconstruction of uranium and plutonium isotopic signatures in sediment accumulated in the Mano Dam reservoir, Japan, before and after the Fukushima accident

Hugo Jaegler[1], Fabien Pointurier[2], Silvia Diez-Fernández[3], Alkiviadis Gourgiotis[4], Hélène Isnard[3], Seiji Hayashi[5], Hideki Tsuji[5], Yuichi Onda[6], Amélie Hubert[2], J. Patrick Laceby[1,7] & Olivier Evrard[1*]

[1]Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, UMR 8212 (CEA-CNRS-UVSQ), Université Paris-Saclay, F-91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France

[2]CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

[3]Den – Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif sur Yvette, France

[4]Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire - PSE/ENV - SEDRE/LELI BP 17, Fontenay-aux-Roses, 92262, France

[5]National Institute for Environmental Science, Fukushima Branch, 10-2 Fukasaku, Miharu, Tamura, Fukushima, 963-7700 Japan

[6]Center for Research in Isotopes and Environmental Dynamics (CRIED), University of Tsukuba, Tsukuba, Japan

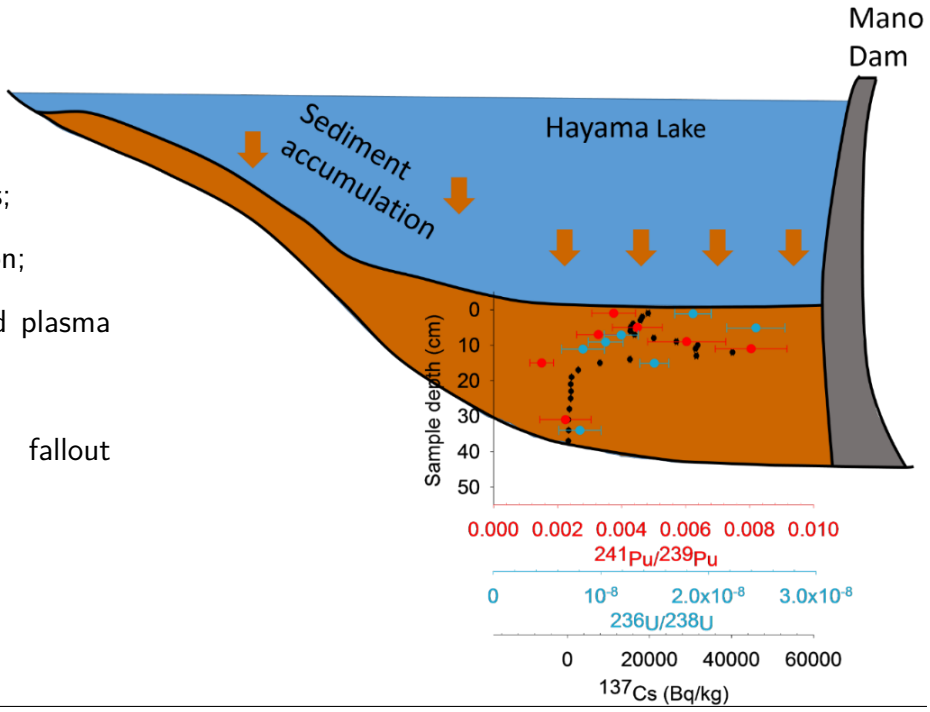
[7]Environmental Monitoring and Science Division, Alberta Environment and Parks, 3115 – 12 Street NE Calgary, Alberta, Canada]

(*) Corresponding author (email address: olivier.evrard@lsce.ipsl.fr).

Keywords

- Uranium-236;
- plutonium isotopes;
- source identification;
- inductively coupled plasma mass spectrometer;
- plutonium global fallout signature;
- FDNPP.

Graphical Abstract



IV.1.1 Abstract

The Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident in Japan resulted in a major release of radionuclides into the environment. Compared to other elements, few studies have investigated the emission of actinides. Accordingly, this research investigates the Pu composition in soil samples collected in nearby paddy fields before and after the accident. Furthermore, the vertical distributions of Pu and U isotopic signatures, along with ^{137}Cs activities, were measured in a sediment core collected in 2015 in the Mano Dam reservoir, in the Fukushima Prefecture. Changes in the relative contributions of the major actinide sources (global fallout or FDNPP derived fallout) were investigated in sediment deposited in the reservoir. The distinct peak observed for all Pu isotope ratios (^{240}Pu/^{239}Pu, ^{241}Pu/^{239}Pu and ^{242}Pu/^{239}Pu) and for ^{137}Cs concentrations in the sediment core was attributed to the Fukushima fallout, and coincided with the maximum atomic contribution of only 4.8 $\pm$ 1.0 % of Pu from the FDNPP. Furthermore, ^{236}U/^{238}U ratios measured in the sediment core remained close to the global fallout signature indicating there was likely no U from the FDNPP accident in the sediment core. More research is required on the environmental dynamics of trace actinides in landscapes closer to the FDNPP where greater abundances of FDNPP-derived Pu and U would be anticipated.

IV.1.2 Introduction

The 2011 Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident released significant volumes of radionuclides into the environment. In particular, various venting operations and explosions occurred at the FDNPP and triggered the release of volatile fission products (^{131}I, ^{132}Te, ^{134}Cs and ^{137}Cs) (Schneider et al., 2017). Accordingly, numerous studies were conducted to investigate the distribution and the fate of the gamma-emitting isotopes, including radiocesium, after the accident (Buesseler et al., 2016; Cao et al., 2016; Tanaka et al., 2015; Yamamoto et al., 2012; Zheng et al., 2014). Erosion and remobilisation of particle-bound radiocesium contamination was investigated through field monitoring (Evrard et al., 2016; Yamashiki et al., 2014) and model simulations (Kitamura et al., 2016, 2014). These studies reported a rapid export of the particle-bound radioactive contamination by the coastal rivers to the Pacific Ocean, with the preferential remobilisation of fine sediment particles enriched in radiocesium. This process was shown to be exacerbated during heavy typhoons, because of the strong hillslope-to-river sediment connectivity observed, particularly with paddy fields that were found to be one of the main sources of radiocesium shortly after the accident (Chartin et al., 2017; Laceby et al., 2016; Lepage et al., 2016). Importantly, dams and reservoirs were demonstrated to store significant quantities of contaminated sediment in the region and their management represents a significant challenge for the regional authorities (Chartin et al., 2013; Yamada et al., 2015).

Although radiocesium sources have been extensively researched, less information is available in the literature regarding the fate of other radionuclides such as U or Pu. Non-volatile Pu isotopes including ^{239}Pu ($T_{1/2}$=24,110 y, alpha-decay), ^{240}Pu ($T_{1/2}$=6,563 y, alpha-decay), ^{241}Pu ($T_{1/2}$=14.35 y, beta-decay) and ^{242}Pu ($T_{1/2}$=376,000 y, alpha-decay) (Evrard et al., 2014; Xu et al., 2016; Yamamoto et al., 2014; Zheng et al., 2012b) and U isotopes including ^{238}U ($T_{1/2}$=4.469×10^9 y, alpha-decay), ^{235}U ($T_{1/2}$=7.038×10^8 y, alpha-decay), ^{234}U

($T_{1/2}$=245,500 y, alpha-decay) and ^{236}U ($T_{1/2}$=23.42×10^6 y, alpha-decay) (Sakaguchi et al., 2014; Schneider et al., 2017; Shinonaga et al., 2014; Yang et al., 2016), were also detected in environmental samples collected in the Fukushima Prefecture. These radionuclides may originate from two main sources: the global fallout associated with the nuclear atmospheric weapon tests (Yamamoto et al., 2014) and the FDNPP accident. Additionally, ^{238}U, ^{235}U and ^{234}U isotopes are naturally present in the environment. As Pu ($^{240}Pu/^{239}Pu$, $^{241}Pu/^{239}Pu$ and $^{242}Pu/^{239}Pu$) and U ($^{236}U/^{238}U$) isotope ratios may vary significantly depending on their source (Muramatsu et al., 2003; Schneider et al., 2017), their precise measurement in sediment could provide powerful fingerprints for source identification. Accordingly, investigating the changes in the Pu and U signatures with depth in lacustrine sediment cores should provide information for reconstructing the changes in the respective contributions of these radionuclide sources in lacustrine sediment.

To the best of our knowledge, the analysis of Pu isotopes in continental sediment deposited in reservoirs following the FDNPP accident has been restricted to that of cores collected in the Lake Inba, located 200 km south of the FDNPP site (i.e. outside of the main radioactive plume) (Cao et al., 2017). Although the measured $^{134}Cs/^{137}Cs$ ratios indicated there was fallout from the FDNPP accident, the $^{239+240}Pu$ activity and the $^{240}Pu/^{239}Pu$ ratio remained similar to the global fallout signature, suggesting that FDNPP-derived Pu did not reach the Lake Inba basin in significant quantities.

In this study, the global fallout signature was first refined for the study region through the analysis of soil samples collected before the accident. Soils collected after the accident were analysed to characterise the initial spatial pattern of Pu deposited in this area and to compare it with the well-documented ^{137}Cs deposition pattern. Then, the vertical distribution of Pu and U isotope ratios was characterised in a sediment core. These distributions were compared to that of ^{137}Cs concentrations measured in the core, and the contributions of the different sources of Pu in this region (global fallout vs. FDNPP) were quantified through the analysis of Pu isotope ratios. Implications regarding the fate and the geochemical behaviour of actinides in the catchments draining the main radioactive plume in the Fukushima Prefecture are then discussed.

IV.1.3 Materials and methods

IV.1.3.1 Soil and sediment sampling

In order to provide the local signature of the Pu global fallout in this region, four soil samples collected before the accident (in 2007 and in 2010, see Table S.IV.1) were first analysed. These samples were taken at two different locations in cultivated paddy fields (12 km to the south-west of the Mano Dam, see Figure IV.1) and at two different depths (ploughed and underlying layers).To characterise the initial deposition of FDNPP-derived Pu, soil samples collected shortly after the accident (in November 2011, November 2012 and April 2012, see Table S.IV.2) were also analysed. Soil samples were taken from a range of ^{137}Cs fallout levels to be representative of potential FDNPP fallout (see Figure IV.1). Sampling methods are described elsewhere (Jaegler et al., 2018). In brief, soil samples are composed of 10 soil scrape subsamples, taken with a plastic trowel, that were thoroughly homogenized prior to analyses.

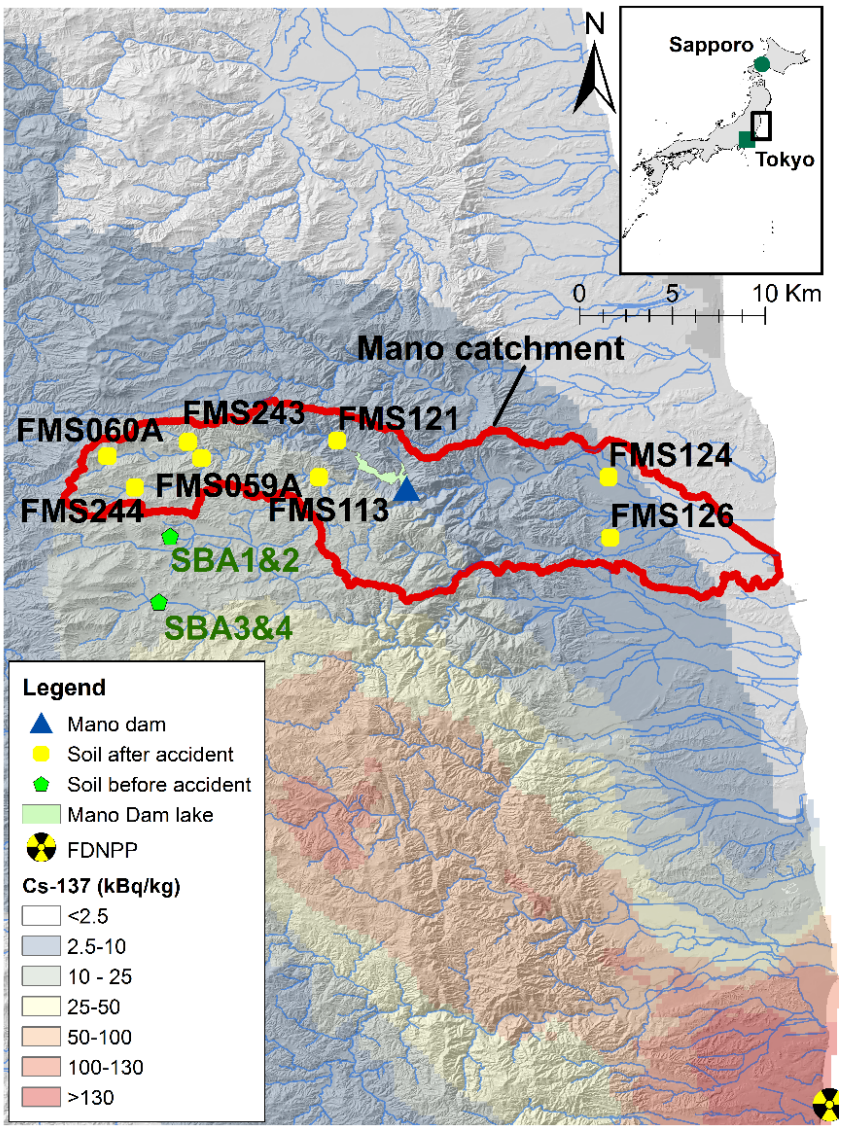


Figure IV.1 – Location of the soil samples analysed in this current research in the Mano catchment delineated in red. The main radiocaesium contamination plume is also located in the background map derived from Chartin et al. (2013).

Table S.IV.1 – Label, date of sampling and GPS coordinates of the soil samples collected before the accident in the Mano River catchment.

GPS coordinates		Samppling date	Sample label	Soil layer
X	Y			
140.718244	37.6955	01/06/2007	SBA1	ploughed layer
			SBA2	Underlying layer
140.792334	37.6624	01/06/2010	SBA3	ploughed layer
			SBA4	Underlying layer

Table S.IV.2 – Label, date of sampling and GPS coordinates of the soil samples collected after the accident in the Mano catchment.

Sample label	GPS coordinates		Samppling date
	X	Y	
FMS059A	140.701086	37.719141	20/11/2011
FMS060A	140.733434	37.733341	20/11/2011
FMS243	140.72624	37.741425	09/112012
FMS244	140.68839	37.732606	09/11/2012
FMS113	140.790605	37.724121	04/04/2012
FMS121	140.799295	37.741737	05/04/2012
FMS124	140.931865	37.724948	05/04/2012
FMS126	140.929791	37.695612	05/04/2012

A sediment core collected in Lake Hayama, which is located 39 km to the northwest of the FDNPP in the Mano River catchment, was analysed. This lake corresponds to the artificial Mano Dam reservoir, with an area of 1.75 km^2, a water volume of $36{,}200 \times 10^3$ m^3 and a retention time of 0.48 year (Fukushima et al., 2014; Matsuda et al., 2015).

Researchers have investigated the radioactive contamination of sediment accumulated in this lake, although they restricted their analysis to radiocesium concentrations. Matsuda et al. (2015) measured the radiocesium concentration in bottom sediment and in lake water samples in 2012 and 2013, and they observed respective concentration decreases of 57% and 43% between the successive sampling campaigns. Huon et al. (2018) measured the vertical distribution of ^{137}Cs activities in four sediment cores sampled across the lake. Three of these four cores showed a distinct peak likely corresponding to the initial radiocesium wash-off and migration phase following the FDNPP accident. In the current study, one of these sediment cores (referred to as 'DD1') located in the downstream section of the lake and composed of fine sediment material (Huon et al., 2018) was selected to characterise variations of Pu and U isotope ratios with depth. More details on the core sampling and the radiocesium analyses are provided in Huon et al. (2018). In brief, the sediment core was collected on April 24, 2015 (37°43'25.75"N, 140°49'49.84"E) using a gravity core sampler, under approximately 45 m of water. The sediment core was 37 cm long and was then divided into 1-cm increments from 0 to 15 cm depth, 2 cm from 15 to 25 cm depth and, finally, 3 cm from 25 to 37 cm depth.

^{137}Cs content was measured by gamma spectrometry in each subsample in order to investigate the distribution of ^{137}Cs in the core (Huon et al., 2018).

IV.1.3.2 Chemical preparation and separation of plutonium and uranium

Core sections were grouped by pairs to provide sufficient material (~5 g) for the actinide analyses (Table IV.3, below). Samples were placed in an electric furnace at 450 °C for 15 h to decompose the organic matter. After cooling to room temperature, they were transferred in Savillex® PFA Teflon® beakers. ~100 fg of ^{244}Pu (diluted solution prepared from the certified isotopic reference material IRMM-042a, Geel, Belgium) was added as an isotopic dilution tracer. Chemical blanks were spiked as well. Digestion of the samples was carried out through several acid leaching steps: 50 mL concentrated HNO_3, 50 mL aqua regia and 50 mL concentrated HCl. Between each leaching step, the solutions were dried in a closed evaporation system (Evapoclean®, Analab, Hoenheim, France) at 110 °C until complete dryness. This device allows evaporation in a closed medium to prevent any lab contamination. Samples were then recovered with 2M HCl and filtrated with a disposable 0.45 μm Nalgene filtering unit (Thermo Scientific, Rochester, NY, USA). Dissolved fractions were transferred in clean Savillex® PFA Teflon® beakers and evaporated to dryness in closed media. Samples were then recovered with 50 mL of concentrated HNO_3 and a few mg of $NaNO_2$ were added to stabilize the (+IV) oxidation state of Pu and evaporated to dryness. Samples were finally recovered with 30 mL of 8M HNO_3 before Pu separation on chromatographic columns. The first column was composed of a Dowex AG1X8 anion-exchange resin filled with ~10 mL of 50-100 mesh AG1X8 resin and ~10 mL of 100-200 mesh AG1X8 resin, conditioned with 8 M HNO_3. After loading the sample onto the column, U was first eluted with 8M HNO_3. Then, Th was eliminated with 10 M HCl. Pu was finally eluted with NH_4I (1.5%) – 12 M HCl.

The same protocol was repeated twice on the Pu fraction with 2 mL Dowex AG1X4 anion-exchange resin (100-200 mesh) to reduce as much as possible sample matrix elements, which can potentially generate polyatomic (mainly PbO_2^+, $^{238}UH^+$) and isobaric ($^{241}Am^+$) interferences. After evaporation of the eluate, samples were recovered and evaporated to dryness several times with concentrated HNO_3 to eliminate chlorides. Finally, the last recovery was performed with 2% HNO_3 + 0.01M HF for ICP-MS measurements. The two consecutive purifications of the Pu fraction with Dowex resins allowed a complete elimination of Am (Trémillon, 1965). However, PbO_2^+ and UH^+ interferences persisted during ICP-MS measurements and required raw data corrections. The U fraction collected with the first Dowex AG1X8 was further purified with a second column of 2 mL UTEVA extraction resin (100 – 150 μm), conditioned with 4M HNO_3. U was directly eluted with 0.01M HNO_3. After evaporation to dryness of this eluted solution, the U fraction of samples was finally recovered with 2% HNO_3 for ICP-MS measurements. At least two chemical blanks were systematically prepared with sample treatments.

IV.1.3.3 Plutonium measurements by mass-spectrometry

Pu isotopic composition in the samples were measured with a Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS) (Neptune Plus, Thermo Fisher Scientific Inc., Bremen, Germany) equipped with eight Faraday cups and five ion counters for the simultaneous detection of ion beams. All measurements were performed using Aridus II (Cetac)

as introduction system, high-efficiency sampler and skimmer cones, reinforced pumping in the interface to enhance the sensitivity by a factor of ~10 (approximately 108 counts/s per μg/L of ^{238}U), compared to the standard configuration.

Two certified reference materials, IRMM 186 and IRMM 057 (both reference materials were provided by the Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgium), were measured on a regular basis throughout each analysis sequence and used to correct interferences and biases: instrumental mass fractionation, peak tailing at M+1 and M+2, and hydride formation (mainly $^{238}UH^+$) were determined. Polyatomic interferences (PbO_2^+) were corrected by measuring three pure mono-elemental solutions of Pb at the end of the procedure. All these corrections were applied to a solution of the Pu isotopic certified material CRM128 (NBL, US DOE) for verification. Finally, all Pu compositions were corrected for tracer impurities according to the certificate of the isotopic reference material IRMM-042a, decay-corrected to March 15, 2011 and for blank levels (average of total Pu in the blanks: 3.4 $\pm$ 1.2 fg).

IV.1.3.4 Uranium measurements by mass spectrometry

Precise ^{236}U measurements were performed twice in two different laboratories: at CEA/LANIE ("Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives/ Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique, Elémentaire") and at IRSN/LELI ("Institut de Radioprotection et de Sureté du Nucléaire / Laboratoire sur le devenir des pollutions des sites radioactifs") using two ICP-MS/MS (Agilent 8800, Agilent Technologies, Tokyo, Japan) instruments well-suited for the measurement of extremely low $^{236}U/^{238}U$ isotope ratios (Tanimizu et al., 2013; Yang et al., 2016). Two analyses on each sample were conducted to provide more confidence in the results. The strategy followed in both laboratories was based on the mass shift mode (through the detection of the oxide form, $U^{16}O^+$) as described by Tanimizu et al.; Yang et al. (2013; 2016). This strategy allowed for reducing ^{238}U and ^{235}U peak tailing and hydride formation from ^{235}U at m/z=236 opening up the possibility to measure very low $^{236}U/^{238}U$ isotope ratios. Owing to these strong interferences, the measurement of very low $^{236}U/^{238}U$ ratios by MC-ICP-MS is limited.

Both laboratories are equipped with the same ICP-MS/MS instrument and used desolvating introduction systems in order to increase sensitivity and to reduce the formation of hydrides. However, desolvating devices and measurement procedures showed significant differences.

The LANIE laboratory used the Aridus (Cetac Technologies, Omaha, NE, USA) introduction system. The $^{236}U/^{238}U$ in the samples was deduced through the measurement of $^{236}UO^+/^{235}UO^+$ using the natural $^{238}U/^{235}U$ (137.88) ratio (as ^{238}U and ^{235}U are mostly originating from natural uranium). $^{236}UO^+/^{235}UO^+$ ratio was corrected for hydride formation ($^{235}UOH^+/^{235}UO^+$) and for the chemical blanks. The instrumental mass fractionation was internally corrected using the $^{234}UO^+/^{235}UO^+$ ratios of the samples, compared with the $^{234}U/^{235}U$ isotope ratio also determined with another ICP-MS instrument.

The LELI laboratory used the Apex-HF (Elemental Scientific, Omaha, NE, USA) introduction system. In order to acquire signals only with the pulse counting mode during the analysis, the $^{236}UO^+/^{235}UO^+$ ratio was measured and the $^{236}U/^{238}U$ was deduced using the natural $^{238}U/^{235}U$ (137.88) ratio. Instrumental mass fractionation was corrected by a standard brack-

eting method using the measured $^{234}U/^{235}U$ ratio of an IRMM186 certified solution. A hydride correction factor was calculated using the $^{238}UOH^+/(^{235}UO^+ \times 137.88)$ ratio and applied to the ^{236}U measurements to correct for the $^{235}UO^+$ hydride formation.

IV.1.3.5 Pu and U source term signatures

Pu deposition on soils of this region may originate from two main sources: the global fallout and the FDNPP accident. Pu fuel isotopic compositions at the moment of the accident were estimated to be 0.373 ± 0.044 (2σ) for $^{240}Pu/^{239}Pu$, 0.1874 ± 0.0081 (2σ) for $^{241}Pu/^{239}Pu$, and 0.0637 ± 0.0026 (2σ) for $^{242}Pu/^{239}Pu$ (Kirchner et al., 2012; Nishihara et al., 2012; Schwantes et al., 2012).

The global fallout signatures provided in the literature were measured worldwide (Kelley et al., 1999) including various locations across Japan (Momoshima et al., 1997; Muramatsu et al., 2003; Ohtsuka et al., 2004; Zhang et al., 2010). As the range of these Pu signatures is relatively wide (Table S.IV.3), there is a need to refine the global fallout signatures for this specific sampling location in the Fukushima Prefecture. In this study, the measurements conducted on the bottom sediment sample layer in the core and on the soil samples collected before the accident were used to provide the local signatures of the global fallout.

Table S.IV.3 – Plutonium isotope ratios corresponding to the global fallout signature in the literature (Kelley et al., 1999; Momoshima et al., 1997; Muramatsu et al., 2003; Ohtsuka et al., 2004; Yang et al., 2015; Zhang et al., 2010).^{241}Pu decay-corrected to January 1st, 2000; uncertainties are extended with a coverage factor of 2.

	$^{240}Pu/^{239}Pu$	$^{240}Pu/^{239}Pu$	$^{240}Pu/^{239}Pu$
Minimum	0.144 ± 0.012	0.0010 ± 0.0001	0.0004 ± 0.0001
Maximum	0.209 ± 0.062	0.0029 ± 0.0006	0.0054 ± 0.0002
Mean	0.183 ± 0.011	0.0015 ± 0.0003	0.0037 ± 0.0005

Unlike Pu, U is also naturally present in the environment with two primordial isotopes (^{238}U and ^{235}U) and one radiogenic isotope (^{234}U) originating from the ^{238}U-decay. Moreover, these isotopes are relatively abundant in soils and sediment, with the U concentration being 6 to 9 orders of magnitude higher than that of Pu (Bu et al., 2017). On the contrary, the ^{236}U isotope has an extremely low abundance in natural-occurring U present in environmental samples ($<10^{-13}$). However, ^{236}U is also produced in significant quantities in nuclear reactors (by the capture of a neutron by the fissile nuclide ^{235}U), which may result in $^{236}U/^{238}U$ ratios locally higher in those samples collected in the close vicinity of some nuclear installations. For the U ratio representative of the FDNPP signature, only Nishihara et al. (2012) estimated the $^{236}U/^{238}U$ in the nuclear fuel ratio at the time of the accident, being $3.20 - 3.71 \times 10^{-3}$ (mean $3.42 \pm 0.52 \times 10^{-3}$, 2σ). Nevertheless, the main contribution of ^{236}U in soils is, as for Pu isotopes, the global fallout associated with the nuclear weapon atmospheric tests.

The representative $^{236}U/^{238}U$ ratios for the global fallout signature in Japan were previously measured in a soil core (n=3) sampled in the Ishikawa Prefecture (Sakaguchi et al., 2009) (1.85×10^{-8} - 1.09×10^{-7}, mean $(5.31 \pm 0.12) \times 10^{-8}$, 2σ). However, Schneider et al. (2017) recently determined even lower $^{236}U/^{238}U$ ratios in the range of 10^{-9} in soil samples collected at various locations within the exclusion zone nearby the FDNPP, and reported this signature

as that of 'undisturbed uranium'. Currently, this ratio remains poorly constrained with values varying between 10^{-10} and 10^{-7}.

The potential occurrence of U contamination following the FDNPP accident in the environment has been examined in very few studies (Sakaguchi et al., 2014; Schneider et al., 2017; Shinonaga et al., 2014; Yang et al., 2016) (See Table S.IV.4). Most of these samples reported $^{236}U/^{238}U$ ratios between 10^{-8} and 10^{-7}, which suggests a global fallout origin (Sakaguchi et al., 2010). Shinonaga et al. (2014) measured ratios of 10^{-6} in aerosol filter samples collected at 120 km from the FDNPP shortly after the accident. However, as early as in April 2011 U ratios measured in aerosols collected at the same location returned to the global fallout level. These results suggested that U was only released in trace amounts during the FDNPP accident.

Table S.IV.4 – $^{236}U/^{238}U$ ratios measured after the FDNPP accident in environmental samples collected in North-eastern Japan.

Data source	Sample type	$^{236}U/^{238}U$
Sakaguchi et al. (2014)	'black substances' (n=12)	$0.25 - 2.60 \times 10^{-7}$
Shinonaga et al. (2014)	Aerosol filters (n=13)	10^{-6}
Yang et al. (2017)	Soils (n=46)	$(0.099 - 1.35) \times 10^{-7}$
Schneider et al. (2017)	Vegetation, litter and soil drill cores (n=59)	$(10\text{-}9 - 1.37) \times 10^{-7}$

Accordingly, in the current research, the U isotope compositions were only analysed in the sediment core, as the soil erosion and sediment transport processes are known to be selective and to mobilize preferentially the finest and most contaminated particles (Evrard et al., 2015; Laceby et al., 2017). Furthermore, ^{236}U concentrations in the soil samples collected before and after the accident would likely be too low to be detectable by ICP-MS with the chemical processes followed in this study.

IV.1.3.6 Quantifying source contributions

The proportions of each source of Pu were determined using a binary mixing model (Kelley et al., 1999). To this end, the isotopic abundance of ^{241}Pu in each source term and in each sediment sample and each soil sample collected after the accident was calculated. ^{241}Pu abundance was used owing to its relatively short half-life resulting in this isotope providing the best discrimination between emissions from the global fallout or the FDNPP accident. Atomic abundance of each term $Ab(^{241}Pu_{sample})$, $Ab(^{241}Pu_{GF})$ or $Ab(^{241}Pu_{FDNPP})$ is given in Equation IV.1:

$$Ab(^{241}Pu_i) = \frac{(^{241}Pu/^{239}Pu)_i}{1 + (^{240}Pu/^{239}Pu)_i + (^{241}Pu/^{239}Pu)_i + (^{242}Pu/^{239}Pu)_i} \quad \text{(IV.1)}$$

where i stands for "sample" or "GF" or "FDNPP".

Abundance for FDNPP source $Ab(^{241}Pu_{FDNPP})$ as estimated at $(1.15 \pm 0.12) \times 10^{-2}$ based on results published by Kirchner et al.; Nishihara et al.; Schwantes et al. (2012; 2012; 2012). Other end-member abundances were derived from our measurements. Then, the proportions

of each source term were deduced using a mixing equation with two sources (Equation IV.2):

$$\mathrm{Ab}(^{241}\mathrm{Pu}_{\mathrm{FDNPP}}) \times X_{\mathrm{FDNPP}} + \mathrm{Ab}(^{241}\mathrm{Pu}_{\mathrm{GF}}) \times (1 - X_{\mathrm{FDNPP}}) = \mathrm{Ab}(^{241}\mathrm{Pu}_{\mathrm{sample}}) \qquad \text{(IV.2)}$$

It is important to note that X_{FDNPP} is defined based on the total plutonium counting rates (Equation IV.3):

$$X_{\mathrm{FDNPP}} = \frac{(^{239}\mathrm{Pu} + ^{240}\mathrm{Pu} + ^{241}\mathrm{Pu} + ^{242}\mathrm{Pu})_{\mathrm{FDNPP}}}{(^{239}\mathrm{Pu} + ^{240}\mathrm{Pu} + ^{241}\mathrm{Pu} + ^{242}\mathrm{Pu})_{\mathrm{sample}}} \qquad \text{(IV.3)}$$

These proportions, based on the atomic ratio, were converted into mass proportions to determine the Pu concentrations originating from the FDNPP relative to those derived from the global fallout.

Although no source contribution could be modelled for U, theoretical ^{236}U concentrations released from the FDNPP were estimated based on the results of plutonium concentrations found in the samples analysed in the current research. First, the corresponding theoretical $^{236}\mathrm{U}/(^{239}\mathrm{Pu}+^{240}\mathrm{Pu}+^{241}\mathrm{Pu}+^{242}\mathrm{Pu})$ isotope ratios were estimated to be 0.46 $\pm$ 0.12 (2 σ) (Nishihara et al., 2012), based on literature data. Then, the concentration of FDNPP-derived ^{236}U ($^{236}\mathrm{U}_{\mathrm{FDNPP}}$) was estimated based on the estimations of the FDNPP-derived Pu concentrations found in the soil samples, and compared with the global fallout derived ^{236}U concentration.

IV.1.4 Results and discussion

IV.1.4.1 Refining the Pu global fallout signature in soils and sediment of the Fukushima Prefecture

In the sediment core collected in the Hayama Lake, the $^{240}\mathrm{Pu}/^{239}\mathrm{Pu}$, $^{241}\mathrm{Pu}/^{239}\mathrm{Pu}$ and the $^{242}\mathrm{Pu}/^{239}\mathrm{Pu}$ isotope ratios measured in the bottom layer (31 cm, MD7) were within the range of values for the global fallout reported in the literature (Table S.IV.3). Accordingly, it is assumed that these actinides in the bottom layer of the core were likely supplied by the global fallout.

In the soil samples collected before the accident, no Pu was detected in the SBA4 sample (Table IV.1). Pu isotope ratios found in other samples are surprisingly higher and more heterogeneous than the values previously published in the literature, particularly for the $^{241}\mathrm{Pu}/^{239}\mathrm{Pu}$ ratio, which ranged from 0.0023 to 0.0117 (mean 0.0061 $\pm$ 0.0010, 2 σ). The relative proximity of the sites where Chinese nuclear weapons were tested between 1964 and 1980 may have resulted in these high values. However, the maximum $^{240}\mathrm{Pu}/^{239+240}\mathrm{Pu}$ activity ratio measured in the current study is 61 $\pm$ 12 (SBA2, decay-corrected to the date of the main test on November 17, 1976), which is higher than that measured in the Chinese test debris (11 according to Hirose et al.; Zhang et al. (2001; 2010)). More research is required to investigate these high pre-FDNPP accident plutonium isotope ratio values and their heterogeneity.

Table IV.1 – ^{137}Cs activities and Pu isotope ratios measured in the soil samples collected before the accident. $^{241}Pu/^{239}Pu$ is decay-corrected to March 15, 2011. Uncertainties are extended with a coverage factor of 2.

Sample label	^{137}Cs (Bq/kg)	$^{240}Pu/^{239}Pu$	$^{241}Pu/^{239}Pu$	$^{242}Pu/^{239}Pu$	Pu concentration (fg/g)
SBA1	5.0 ± 1.4	0.182 ± 0.012	0.0044 ± 0.0017	0.0056 ± 0.0010	48.1 ± 5.9
SBA2	3.7 ± 0.8	0.179 ± 0.007	0.0117 ± 0.0023	0.0071 ± 0.0006	29.5 ± 1.1
SBA3	3.1 ± 1.2	0.179 ± 0.013	0.0023 ± 0.0005	0.0052 ± 0.0013	22.4 ± 1.8
SBA4	< 2.8	-	-	-	< 0.5

To model the source contributions of Pu in the samples, the Pu isotope ratios characterising the local signature of the global fallout in the Mano River catchment was calculated based on those results obtained for samples exposed only to the global fallout: the pre-accident soil samples (SBA1, SBA2 and SBA3) and the bottom layer of the sediment core (MD7). Accordingly, the mean plutonium isotope ratios characterising the global fallout signature in the study area are: $^{240}Pu/^{239}Pu = 0.180 \pm 0.010$; $^{241}Pu/^{239}Pu = 0.0052 \pm 0.0017$ and $^{242}Pu/^{239}Pu = 0.0054 \pm 0.0022$ (uncertainties are extended with a coverage factor of 2.)

IV.1.4.2 Initial surface deposition of plutonium in the Mano catchment

Pu isotope ratios were measured in eight soil samples collected in the catchment after the accident (Table IV.2). Results showed that Pu isotope ratios remained generally close to the global fallout signature: the atomic proportions of Pu from the FDNPP in these soils were estimated to be lower than 7% (see Table IV.2, Table S.IV.5). Sample FMS243 provides an exception to this rule, as it contained more than 40 % of Pu from the power plant. On the contrary, low isotope ratios were measured in sample FMS113, in particular the $^{240}Pu/^{239}Pu$ isotope ratio (0.160 ± 0.011). The relevance of this value is confirmed by the measurement of similar ratios in Japanese soils: Muramatsu et al. (2003) observed a ratio of 0.155 ± 0.003 in a forest soil sample collected before 2002, and Zheng et al. (2012b) found a ratio of 0.144 ± 0.006 in a soil sample collected in 2011 at 32 km from the FDNPP. Moreover, no correlation ($p<0.001$) could be observed between ^{137}Cs activities and Pu isotope ratios in these samples. This confirms that Pu deposition on soils was locally heterogeneous (Salbu, 2011; Schneider et al., 2013). It may also reflect the occurrence of different processes of aerial transport of radiocesium and Pu from the FDNPP to the study area.

Table S.IV.5 – $^{236}U/^{238}U$ ratios measured after the FDNPP accident in environmental samples collected in North-eastern Japan.

Sample label	Fraction of Pu from FDNPP (%)	Pu from FDNPP concentration (fg/g)	Pu from GF concentration (fg/g)
FMS059A	1.4% ± 1.2%	1.5 ± 1.4	110.6 ± 6.2
FMS060A	4.4% ± 3.3%	2.0 ± 1.5 4	3.8 ± 4.2
FMS243	40.6% ± 11.4%	30.7 ± 9.4	44.9 ± 13.5
FMS244	3.9% ± 0.8%	3.1 ± 0.7	75.3 ± 6.1
FMS113	3.2% ± 1.4%	2.0 ± 0.9	59.0 ± 6.3
FMS121	0.9% ± 1.3%	0.4 ± 0.6	47.6 ± 3.5
FMS124	7.0% ± 4.5%	4.7 ± 3.0	62.7 ± 6.2
FMS126	5.7% ± 1.0%	1.5 ± 0.3	24.7 ± 2.0

Table IV.2 – ^{137}Cs activities and Pu isotope ratios measured in the soil samples collected after the FDNPP accident across the Mano River catchment. Uncertainties are extended with a coverage factor of 2.

Sample label	^{137}Cs (Bq/kg)	^{240}Pu/^{239}Pu	^{241}Pu/^{239}Pu	^{242}Pu/^{239}Pu	Pu concentration (fg/g)	Fraction of Pu from FDNPP (%)
FMS059A	18.70 ± 0.94	0.177 ± 0.014	0.0033 ± 0.0017	0.0048 ± 0.0019	112.1 ± 6.1	1.4 ± 1.2
FMS060A	30.59 ± 1.50	0.184 ± 0.017	0.0075 ± 0.0045	0.0059 ± 0.0016	45.8 ± 3.9	4.4 ± 3.3
FMS243	19.40 ± 0.97	0.285 ± 0.049	0.0666 ± 0.0178	0.0488 ± 0.0029	75.6 ± 9.6	40.6 ± 11.4
FMS244	65.72 ± 3.30	0.188 ± 0.019	0.0069 ± 0.0009	0.0057 ± 0.0010	78.4 ± 6.0	3.9 ± 0.8
FMS113	13.37 ± 0.67	0.160 ± 0.011	0.0058 ± 0.0018	0.0075 ± 0.0029	61.0 ± 6.2	3.2 ± 1.4
FMS121	0.19 ± 0.01	0.184 ± 0.011	0.0027 ± 0.0017	0.0057 ± 0.0007	48.0 ± 3.5	0.9 ± 1.3
FMS124	3.28 ± 0.16	0.197 ± 0.013	0.0113 ± 0.0062	0.0116 ± 0.0008	67.4 ± 5.4	7.0 ± 4.5
FMS126	0.84 ± 0.04	0.187 ± 0.016	0.0094 ± 0.0010	0.0124 ± 0.0022	26.1 ± 2.0	5.7 ± 1.0

IV.1.4.3 Temporal variations of radiocesium in the sediment core

The ^{137}Cs activities in the sediment core demonstrated that the lowest activity (mean = 0.58 ± 0.03 Bq/g) was found in the bottom of the core (at 31 – 37 cm depth). The maximum activity was observed at 11 – 12 cm (40.24 ± 2.01 Bq/g) before decreasing in the upper part of the core (at 0-7 cm depth) to a mean of 16.96 ± 0.85 Bq/g (Table IV.3). The maximum of activity corresponds to the deposition of strongly contaminated sediment in the reservoir shortly after the FDNPP accident. This increase of the activity likely reflects the radiocesium wash-off and migration phase during the six first months that followed the FDNPP accident (Huon et al., 2018).

Table IV.3 – ^{137}Cs activities and Pu isotope ratios and Pu concentrations measured in the Mano Dam sediment core. Uncertainties are extended with a coverage factor of 2.

Sample depth (cm)	Sample ID	^{137}Cs (kBq/kg)	^{240}Pu/^{239}Pu	^{241}Pu/^{239}Pu	^{242}Pu/^{239}Pu	Pu concentration (fg/g)
0-1	MD1	19.67 ± 0.98	0.180 ± 0.002	0.0038 ± 0.0007	0.0043 ± 0.0003	155.5 ± 11.3
1-2		18.27 ± 0.91				
2-3	-	17.77 ± 0.89	-	-	-	-
3-4	-	15.99 ± 0.80	-	-	-	-
4-5	-	15.39 ± 0.77	-	-	-	-
5-6	MD2	15.31 ± 0.77	0.172 ± 0.002	0.0045 ± 0.0008	0.0060 ± 0.0004	233.8 ± 21.0
6-7		16.35 ± 0.82				
7-8	MD3	21.06 ± 1.05	0.174 ± 0.002	0.0033 ± 0.0007	0.0042 ± 0.0003	170.3 ± 25.3
8-9		26.55 ± 1.33				
9-10	MD4	31.76 ± 1.59	0.184 ± 0.002	0.0060 ± 0.0012	0.0054 ± 0.0005	123.0 ± 12.6
10-11		31.23 ± 1.56				
11-12	MD5	40.24 ± 2.01	0.182 ± 0.002	0.0080 ± 0.0011	0.0062 ± 0.0003	77.5 ± 12.1
12-13		31.43 ± 1.57				
13-14	-	15.22 ± 0.76	-	-	-	-
14-15	-	7.91 ± 0.40	-	-	-	-
15-17	MD6	2.64 ± 0.13	0.159 ± 0.001	0.0015 ± 0.0004	0.0034 ± 0.0005	209.1 ± 32.5
17-19		0.99 ± 0.05				
19-21	-	0.81 ± 0.04	-	-	-	-
21-23	-	0.88 ± 0.04	-	-	-	-
23-25	-	0.77 ± 0.04	-	-	-	-
25-28	-	0.48 ± 0.02	-	-	-	-
28-31	-	0.24 ± 0.01	-	-	-	-
31-34	MD7	0.29 ± 0.01	0.175 ± 0.002	0.0022 ± 0.0008	0.0037 ± 0.0003	84.1 ± 11.4
34-37		0.21 ± 0.01				

IV.1.4.4 Change of plutonium isotopic composition with depth

The evolution of the Pu isotopic composition with depth showed a similar pattern as ^{137}Cs activity (see Table IV.3 and Figure IV.2). All isotope ratios (^{240}Pu/^{239}Pu, ^{241}Pu/^{239}Pu and ^{242}Pu/^{239}Pu) had a low value at the bottom of the core. Then, all ratios increased up to maximum values found at 11-12 cm depth, which corresponds to the peak in the ^{137}Cs activity. The variations on the sediment core with depth clearly reflect changes in the origin of Pu (Evrard et al., 2014; Jaegler et al., 2018), ranging between the global fallout signature and the FDNPP signature (see Figure S.IV.1), with the exception of the ^{240}Pu/^{239}Pu isotope ratio measured in one sample (see below).

For ^{240}Pu/^{239}Pu ratios, all values remained in the range of the global fallout (Figure IV.2) although the highest ratios corresponded to the maximum ^{137}Cs activity observed in the 11-12 cm depth layer. A surprisingly low ratio value of 0.159±0.001 was found in the layer MD6 (15 – 19cm depth). Similar ratios lower than or equal to 0.16 were previously reported in Japan: Evrard et al.; Muramatsu et al.; Zheng et al. (2014; 2003; 2012b), who measured a ratio of 0.150 ± 0.005 in a sediment sample collected in 2012. For those ^{241}Pu/^{239}Pu atom ratios, all isotope ratios measured in sediment samples collected between 0 and 10 cm depth in the core were significantly higher than the upper limit of the global fallout signature updated in the current study, showing a clear influence of the FDNPP inputs. A good correlation was observed between this ratio in particular and the ^{137}Cs activities (correlation coefficient of 0.90, *p-value* < 0.001). Finally, when examining ^{242}Pu/^{239}Pu values, they were slightly higher than the upper limit of the global fallout, demonstrating a very low, although clear, impact of the FDNPP fallout.

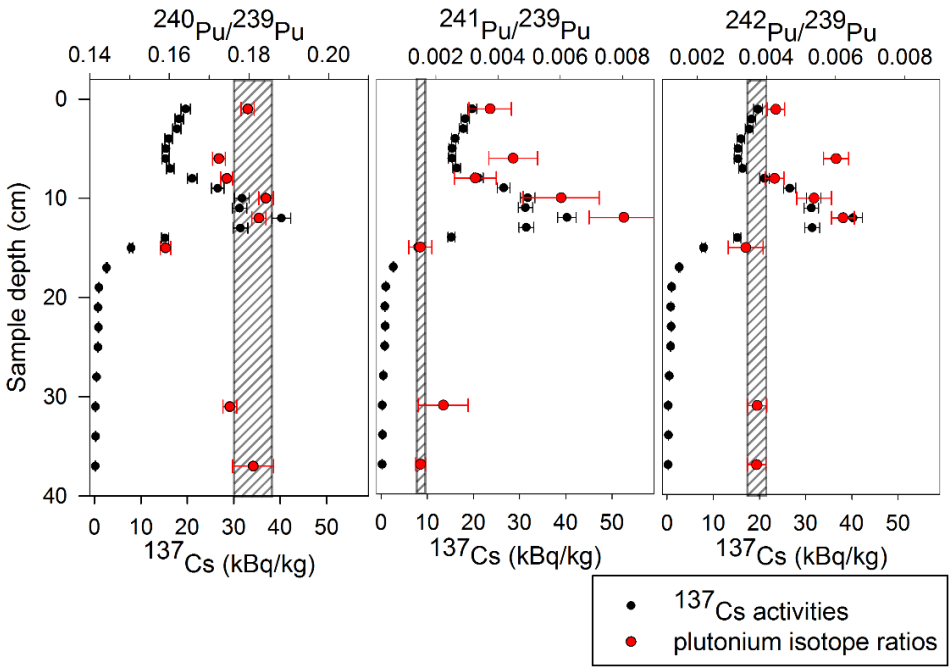


Figure IV.2 – Evolution of ^{137}Cs activities (black dots), ^{240}Pu/^{239}Pu, ^{241}Pu/^{239}Pu and ^{242}Pu/^{239}Pu atom ratios (red dots) with depth in the Mano Dam sediment core. The dashed zones provide the corresponding range of values reported for the global fallout, according to the literature (Kelley et al., 1999; Momoshima et al., 1997; Muramatsu et al., 2003; Ohtsuka et al., 2004; Zhang et al., 2010). Uncertainties are extended with a coverage factor of 2.

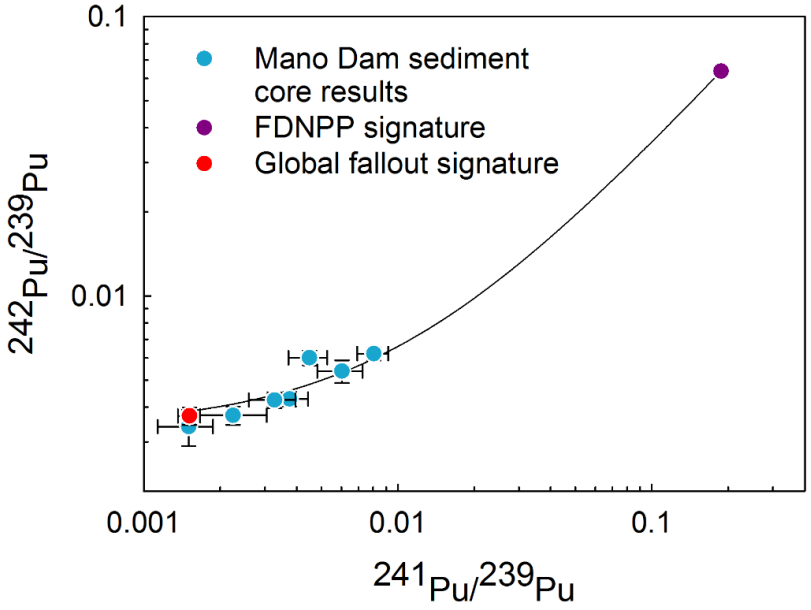


Figure S.IV.1 – Evolution of ^{137}Cs activities (black dots), ^{240}Pu/^{239}Pu, ^{241}Pu/^{239}Pu and ^{242}Pu/^{239}Pu atom ratios (red dots) with depth in the Mano Dam sediment core. The dashed zones provide the corresponding range of values reported for the global fallout, according to the literature (Kelley et al., 1999; Momoshima et al., 1997; Muramatsu et al., 2003; Ohtsuka et al., 2004; Zhang et al., 2010). Uncertainties are extended with a coverage factor of 2.

IV.1.4.5 Sources of plutonium in the sediment core

The maximum isotope ratio (MD5) corresponded to a maximum FDNPP atomic contribution estimated to be 4.3 ± 1.0 %. The measurement conducted on the deeper MD6 sediment layer showed the absence of contribution from FDNPP (0.0 ± 0.7 %). This result suggested that the migration of Pu with depth in the sediment profile was negligible. Although detectable, the release of Pu from the FDNPP remained low in the sediment accumulated in the Mano Dam (Table S.IV.6). Accordingly, the Pu detected in the sediment samples was mainly supplied by the global fallout.

The shape of the three Pu isotopes profiles shows the occurrence of large variations, which were not observed for the ^{137}Cs activity profile. No correlation (p=0.015) was found between ^{137}Cs and Pu concentrations, as the main source that supplied these two radionuclides strongly differed: ^{137}Cs was mainly supplied by the FDNPP releases, whereas Pu mainly originated from the global fallout. The variations of Pu in the core likely reflect the heterogeneity of the Pu isotope ratios derived from the global fallout as the global fallout Pu concentration was shown to be strongly heterogeneous (Kelley et al., 1999) due to the particulate form of deposition (Salbu, 2011).

IV.1.4.6 Evolution of the ^{236}U isotopic signature in the sediment core

Data obtained with the two analytical methodologies were in very good agreement (R^2=0.99, slope of linear regression = 0.99) (Figure S.IV.2). The measured ^{236}U/^{238}U isotope ratios ranged between $(7.33 \pm 2.20)\times10^{-9}$ and $(2.70 \pm 0.37)\times10^{-8}$ (see Figure IV.3). These ratios were similar to the global fallout values (10^{-10} - 10^{-7}) (Sakaguchi et al., 2009; Schneider et al., 2017), relative to the FDNPP range ($(3.42 \pm 0.52)\times10^{-3}$ (Nishihara et al., 2012). The increase

in $^{236}U/^{238}U$ values observed in the upper section of the core is difficult to interpret because it may either reflect a slight impact of FDNPP derived U releases or a local heterogeneity of the U concentration in the environment. Nevertheless, it may be deduced from these measurements that the isotopic signature of U in these samples remained well within the range of global fallout so that the potential fallout from the FDNPP is not detectable in these samples. A part of U released from the FDNPP may also have been slowly incorporated into the bottom sediment, which could explain the slight increase of the $^{236}U/^{238}U$ isotope ratio observed in the upper part of the core and the absence of a peak similar to that recorded for radiocesium and Pu. Moreover, the geochemical behaviour of U may be different from that of radiocesium as it is likely contained in UO_2 microparticles from the nuclear fuel in association with Pu impurities. The absence of the detection of FDNPP–derived U suggested that the concentrations in actinide released from the power plant were lower than those already prevailing in the environment before the accident.

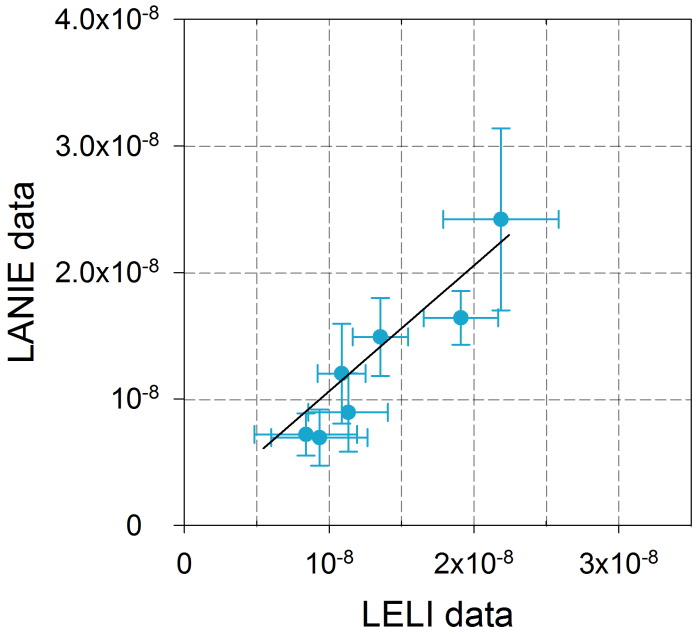


Figure S.IV.2 – Correlation between uranium measurements conducted by the LELI and LANIE laboratories. Uncertainties are extended with a coverage factor of 2.

IV.1.4.7 Detectability of uranium releases from the FDNPP

Although it was not possible to calculate the U source contributions as it was done for Pu, theoretical FDNPP-derived ^{236}U concentrations ($^{236}U_{FDNPP}$) in the samples analysed in the current study were estimated, based on the $^{236}U/Pu = (0.46 \pm 0.12)$ ratio determined from the literature data (Nishihara et al., 2012). The maximum FDNPP-derived Pu concentration in soil samples analysed here reached 30.7 ± 9.4 fg/g (Table S.IV.5). Accordingly, the theoretical ^{236}U concentration from the FDNPP was estimated to a maximum of 14.1 ± 5.6 fg/g. Assuming a natural U concentration in Japanese soils of 1.9 ± 1.2 μg/g (Yoshida et al., 2000; Yoshida et al., 1998), the estimation of the theoretical $^{236}U_{FDNPP}/^{238}U$ (i.e. the potential impact of the FDNPP releases on the $^{236}U/^{238}U$ measured in the samples) was $(7.6 \pm 5.2) \times 10^{-9}$. This theoretical calculation demonstrates that the occurrence of FDNPP-originating fallout is not

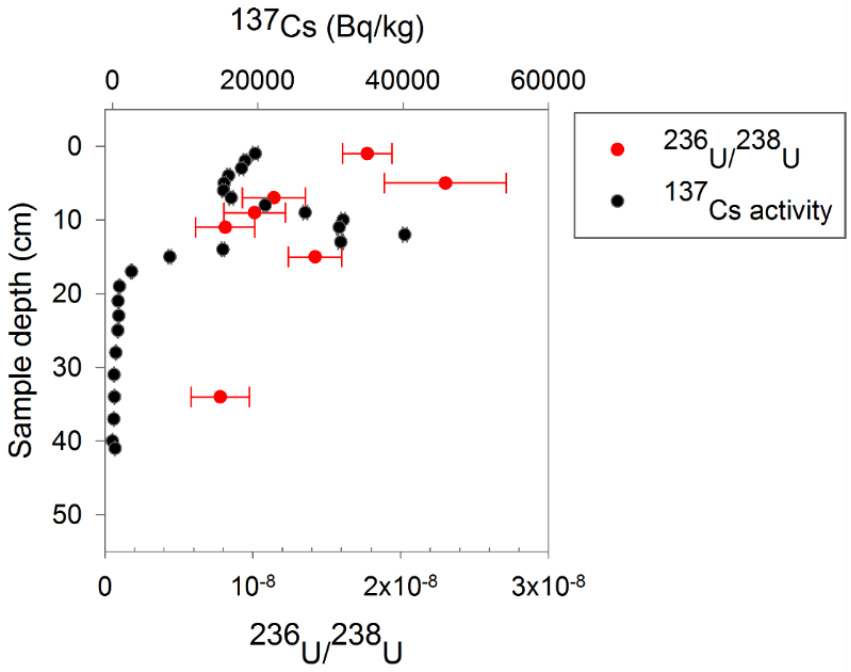


Figure IV.3 – Evolution of the mean $^{236}U/^{238}U$ atom ratios (red dots) and ^{137}Cs activities (black dots) with depth in the Mano Dam sediment core. Uncertainties are extended with a coverage factor of 2. The uranium global fallout signature (10^{-10} – 10^{-7}) falls beyond the range of the X-axis.

detectable in the analysed samples, because there is no significant difference between the $^{236}U_{FDNPP}/^{238}U$ ratio in these sediment samples and the $^{236}U/^{238}U$ isotope ratio associated with the very heterogeneous global fallout signal (10^{-10} – 10^{-7}).

Similar calculations were performed to estimate the theoretical ^{236}U concentrations in the sediment core, based on the FDNPP-derived Pu measurements in these samples. The resulting concentration amounts to 1.7 fg/g, which demonstrates that the FDNPP-originating U fallout did not reach the region of interest located at ~40 km from the power plant. Nevertheless, the potential occurrence of U emissions by the FDNPP accident needs further investigations. In particular, similar analyses should be performed in more contaminated areas such as in sediment accumulated in lakes located closer to the FDNPP, where uranium may have been released in larger quantities.

IV.1.5 Acknowledgements

The collection and the analysis of the sediment samples were funded by the TOFU (ANR-11-JAPN-001) and the AMORAD (ANR-11-RSNR-0002) projects, funded by the French National Research Agency (ANR, Agence Nationale de la Recherche). Hugo Jaegler received a PhD fellowship from the French Atomic Energy Commission (CEA, Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives). The authors are grateful to the Fukushima Agricultural Technology Centre for providing the soil samples collected before the FDNPP accident.

Table S.IV.6 – Atomic fractions of Pu originating from the FDNPP in the sediment core and Pu mass concentrations from FDNPP and from the global fallout. Uncertainties are extended with a confidence level of 95 % (coverage factor of 2).

Sample depth (cm)	Sample ID	Fraction of Pu from FDNPP (%)	Pu from FDNPP concentration (fg/g)	Pu from GF concentration (fg/g)
0-1	MD1	1.1 ± 0.8	1.7 ± 1.2	153.8 ± 11.4
1-2				
2-3	-	-	-	-
3-4	-	-	-	-
4-5	-	-	-	-
5-6	MD2	1.7 ± 0.8	3.9 ± 2.0	229.9 ± 21.1
6-7				
7-8	MD3	0.8 ± 0.8	1.3 ± 1.3	169.0 ± 25.3
8-9				
9-10	MD4	2.8 ± 1.1	3.4 ± 1.4	119.6 ± 12.7
10-11				
11-12	MD5	4.2 ± 1.0	3.3 ± 0.9	74.2 ± 12.2
12-13				
13-14	-	-	-	-
14-15	-	-	-	-
15-17	MD6	0.0 ± 0.7	0.0 ± 1.4	209.1 ± 32.5
17-19				
19-21	-	-	-	-
21-23	-	-	-	-
23-25	-	-	-	-
25-28	-	-	-	-
28-31	-	-	-	-
31-34	MD7	global fallout signature	global fallout signature	global fallout signature
34-37				

Références Bibliographiques

Bu, Wenting, Jian Zheng, Michael E. Ketterer, Sheng Hu, Shigeo Uchida, and Xiaolin Wang (2017), "Development and application of mass spectrometric techniques for ultra-trace determination of ^{236}U in environmental samples-A review", in: *Analytica Chimica Acta* 995, pp. 1–20, ISSN: 0003-2670, DOI: https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.09.029, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267017310784.

Buesseler, K., M. Dai, M. Aoyama, C. Benitez-Nelson, S. Charmasson, K. Higley, V. Maderich, P. Masque, D. Oughton, and J. N. Smith (2016), "Fukushima Daiichi-Derived Radionuclides in the Ocean: Transport, Fate, and Impacts", in: *Annual Review of Marine Science*, ISSN: 1941-0611 (Electronic) 1941-0611 (Linking), DOI: 10.1146/annurev-marine-010816-060733, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27359052.

Cao, L., J. Zheng, H. Tsukada, S. Pan, Z. Wang, K. Tagami, and S. Uchida (2016), "Simultaneous determination of radiocesium (^{135}Cs, ^{137}Cs) and plutonium (^{239}Pu, ^{240}Pu) isotopes in river suspended particles by ICP-MS/MS and SF-ICP-MS", in: *Talanta* 159, pp. 55–63, ISSN: 1873-3573 (Electronic) 0039-9140 (Linking), DOI: 10.1016/j.talanta.2016.06.008, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27474279.

Cao, Liguo, Nobuyoshi Ishii, Jian Zheng, Maiko Kagami, Shaoming Pan, Keiko Tagami, and Shigeo Uchida (2017), "Vertical distributions of Pu and radiocesium isotopes in sediments from Lake Inba after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident: Source identification and accumulation", in: *Applied Geochemistry* 78, pp. 287–294, ISSN: 08832927, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.01.012, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292716303651.

Chartin, Caroline, Olivier Evrard, J. Patrick Laceby, Yuichi Onda, Catherine Ottlé, Irène Lefèvre, and Olivier Cerdan (2017), "The impact of typhoons on sediment connectivity: lessons learnt from contaminated coastal catchments of the Fukushima Prefecture (Japan)", in: *Earth Surface Processes and Landforms* 42.*2*, pp. 306–317, ISSN: 1096-9837, DOI: 10.1002/esp.4056, URL: http://dx.doi.org/10.1002/esp.4056.

Chartin, Caroline, Olivier Evrard, Yuichi Onda, Jeremy Patin, Irène Lefèvre, Catherine Ottlé, Sophie Ayrault, Hugo Lepage, and Philippe Bonté (2013), "Tracking the early dispersion of contaminated sediment along rivers draining the Fukushima radioactive pollution plume", in: *Anthropocene* 1, pp. 23–34, ISSN: 22133054, DOI: 10.1016/j.ancene.2013.07.001.

Evrard, O., J. P. Laceby, H. Lepage, Y. Onda, O. Cerdan, and S. Ayrault (2015), "Radiocesium transfer from hillslopes to the Pacific Ocean after the Fukushima Nuclear Power Plant accident: A review", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 148, pp. 92–110, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2015.06.018, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26142817.

Evrard, O., F. Pointurier, Y. Onda, C. Chartin, A. Hubert, H. Lepage, A. C. Pottin, I. Lefevre, P. Bonte, J. P. Laceby, and S. Ayrault (2014), "Novel insights into Fukushima nuclear accident from isotopic evidence of plutonium spread along coastal rivers", in: *Environmental Science & Technology* 48.*16*, pp. 9334–40, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es501890n, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25014620.

Evrard, Olivier, J. Patrick Laceby, Yuichi Onda, Yoshifumi Wakiyama, Hugo Jaegler, and Irène Lefèvre (2016), "Quantifying the dilution of the radiocesium contamination in Fukushima coastal river sediment (2011–2015)", in: *Scientific Reports* 6, p. 34828, ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/srep34828, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5046143/.

Fukushima, T. and Hiroyuki Arai (2014), "Radiocesium contamination of lake sediments and fish following the Fukushima nuclear accident and their partition coefficient", in: *Inland Waters* 4, pp. 2014–214, DOI: 10.5268/IW-4.2.689.

Hirose, Katsumi, Yasuhito Igarashi, Michio Aoyama, and Takashi Miyao (2001), *Long-term trends of plutonium fallout observed in Japan*, ed. by A. Kudo, Book Section, DOI: https://doi.org/10.1016/S1569-4860(01)80018-8, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1569486001800188.

Huon, Sylvain, Seiji Hayashi, J Patrick Laceby, Hideki Tsuji, Yuichi Onda, and Olivier Evrard (2018), "Source dynamics of radiocesium-contaminated particulate matter deposited in an agricultural water reservoir after the Fukushima nuclear accident", in: *Science of the Total Environment* 612, pp. 1079–1090, ISSN: 0048-9697.

Jaegler, Hugo, Fabien Pointurier, Yuichi Onda, Amélie Hubert, J. Patrick Laceby, Maëva Cirella, and Olivier Evrard (2018), "Plutonium isotopic signatures in soils and their variation (2011-2014) in sediment transiting a coastal river in the Fukushima Prefecture, Japan", in: *Environmental Pollution* 240, pp. 167–176, ISSN: 0269-7491, DOI: https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.094, URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749117347875.

Kelley, J. M., L. A. Bond, and T. M. Beasley (1999), "Global distribution of Pu isotopes and ^{237}Np", in: *Science of The Total Environment* 237–238, pp. 483–500, ISSN: 0048-9697, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00160-6, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969799001606.

Kirchner, G., P. Bossew, and M. De Cort (2012), "Radioactivity from Fukushima Dai-ichi in air over Europe; part 2: what can it tell us about the accident?", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 114, pp. 35–40, ISSN: 0265-931X, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.12.016, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X11003110.

Kitamura, Akihiro, Hiroshi Kurikami, Kazuyuki Sakuma, Alex Malins, Masahiko Okumura, Masahiko Machida, Koji Mori, Kazuhiro Tada, Yasuhiro Tawara, Takamaru Kobayashi, Takafumi Yoshida, and Hiroyuki Tosaka (2016), "Redistribution and export of contaminated sediment within eastern Fukushima Prefecture due to typhoon flooding", in: *Earth Surface Processes and Landforms* 41.*12*, pp. 1708–1726, ISSN: 01979337, DOI: 10.1002/esp.3944, URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/esp.3944.

Kitamura, Akihiro, Masaaki Yamaguchi, Hiroshi Kurikami, Mikazu Yui, and Yasuo Onishi (2014), "Predicting sediment and cesium-137 discharge from catchments in eastern Fukushima", in: *Anthropocene* 5, pp. 22–31, ISSN: 22133054, DOI: 10.1016/j.ancene.2014.07.001.

Laceby, J. P., S. Huon, Y. Onda, V. Vaury, and O. Evrard (2016), "Do forests represent a long-term source of contaminated particulate matter in the Fukushima Prefecture?", in: *Journal of Environmental Management* 183.*Pt 3*, pp. 742–753, ISSN: 1095-8630 (Electronic) 0301-4797 (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.09.020, URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27647133.

Laceby, J. Patrick, Olivier Evrard, Hugh G. Smith, Will H. Blake, Jon M. Olley, Jean P. G. Minella, and Philip N. Owens (2017), "The challenges and opportunities of addressing particle size effects in sediment source fingerprinting: A review", in: *Earth-Science Reviews* 169, pp. 85–103, ISSN: 0012-8252, DOI: https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.04.009, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012825216304548.

Lepage, Hugo, J. Patrick Laceby, Philippe Bonté, Jean-Louis Joron, Yuichi Onda, Irène Lefèvre, Sophie Ayrault, and Olivier Evrard (2016), "Investigating the source of radiocesium con-

taminated sediment in two Fukushima coastal catchments with sediment tracing techniques", in: *Anthropocene* 13, pp. 57–68, ISSN: 2213-3054, DOI: https://doi.org/10.1016/j.ancene.2016.01.004, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213305416300042.

Matsuda, Keishi, Kaori Takagi, Atsushi Tomiya, Masahiro Enomoto, Jun-ichi Tsuboi, Hideki Kaeriyama, Daisuke Ambe, Ken Fujimoto, Tsuneo Ono, Kazuo Uchida, Takami Morita, and Shoichiro Yamamoto (2015), "Comparison of radioactive cesium contamination of lake water, bottom sediment, plankton, and freshwater fish among lakes of Fukushima Prefecture, Japan after the Fukushima fallout", in: *Fisheries Science* 81.*4*, pp. 737–747, ISSN: 1444-2906, DOI: 10.1007/s12562-015-0874-7, URL: http://dx.doi.org/10.1007/s12562-015-0874-7.

Momoshima, N., H. Kakiuchi, Y. Maeda, E. Hirai, and T. Ono (1997), "Identification of the contamination source of plutonium in environmental samples with isotopic ratios determined by inductively coupled plasma mass spectrometry and alpha-spectrometry", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 221.*1*, pp. 213–217, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1007/bf02035270, URL: http://dx.doi.org/10.1007/BF02035270.

Muramatsu, Y., S. Yoshida, and A. Tanaka (2003), "Determination of Pu concentration and its isotope ratio in Japanese soils by HR-ICP-MS", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 255.*3*, pp. 477–480, ISSN: 0236-5731, DOI: 10.1023/A:1022515912265, URL: http://dx.doi.org/10.1023/A:1022515912265.

Nishihara, K., H. Iwamoto, and K. Suyama (2012), *Estimation of fuel compositions in Fukushima-Daiichi nuclear power plant (Date of access: 30/08/2018)*, URL: http://jolissrch-inter.tokai-sc.jaea.go.jp/pdfdata/JAEA-Data-Code-2012-018.pdf.

Ohtsuka, Y., Iyogi T., H. Kakiuchi, Takaku Y., S. Hisamatsu, and Inaba J. (2004), "Evalutation of $^{239+240}$Pu, ^{137}Cs and natural ^{210}Pb fallout in agricultural upland fields in Rokkasho, Japan", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 261, pp. 625–630.

Sakaguchi, A., H. Kawai, P. Steier, T. Imanaka, M. Hoshi, I. Endo, K. Zhumadilov, and Yamamoto M. (2010), "Feasibility of using ^{236}U to reconstruct close-in fallout deposition from the hiroshima atomic bomb", in: *science of The Total Environment* 408, pp. 5392–5398.

Sakaguchi, A., K. Kawai, P. Steier, F. Quinto, K. Mino, J. Tomita, M. Hoshi, N. Whitehead, and M. Yamamoto (2009), "First results on ^{236}U levels in global fallout", in: *Science of The Total Environment* 407.*14*, pp. 4238–42, ISSN: 1879-1026 (Electronic) 0048-9697 (Linking), DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.01.058, URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19406452.

Sakaguchi, Aya, Peter Steier, Yoshio Takahashi, and Masayoshi Yamamoto (2014), "Isotopic Compositions of ^{236}U and Pu Isotopes in "Black Substances" Collected from Roadsides in Fukushima Prefecture: Fallout from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident", in: *Environmental Science & Technology* 48.*7*, pp. 3691–3697, ISSN: 0013-936X 1520-5851, DOI: 10.1021/es405294s.

Salbu, Brit (2011), "Radionuclides released to the environment following nuclear events", in: *Integrated Environmental Assessment and Management* 7.*3*, pp. 362–364, ISSN: 1551-3793, DOI: 10.1002/ieam.232, URL: http://dx.doi.org/10.1002/ieam.232.

Schneider, Stephanie, Stefan Bister, Marcus Christl, Mayumi Hori, Katsumi Shozugawa, Hans-Arno Synal, Georg Steinhauser, and Clemens Walther (2017), "Radionuclide pollution inside the Fukushima Daiichi exclusion zone, part 2: Forensic search for the "Forgotten" contaminants Uranium-236 and plutonium", in: *Applied Geochemistry* 85, pp. 194–200,

ISSN: 0883-2927, DOI: https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.022, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292717300896.

Schneider, Stephanie, Clemens Walther, Stefan Bister, Viktoria Schauer, Marcus Christl, Hans-Arno Synal, Katsumi Shozugawa, and Georg Steinhauser (2013), "Plutonium release from Fukushima Daiichi fosters the need for more detailed investigations", in: *Scientific Reports* 3, p. 2988, DOI: 10.1038/srep02988, URL: http://dx.doi.org/10.1038/srep02988.

Schwantes, Jon M., Christopher R. Orton, and Richard A. Clark (2012), "Analysis of a Nuclear Accident: Fission and Activation Product Releases from the Fukushima Daiichi Nuclear Facility as Remote Indicators of Source Identification, Extent of Release, and State of Damaged Spent Nuclear Fuel", in: *Environmental Science & Technology* 46.*16*, pp. 8621–8627, ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/es300556m, URL: http://dx.doi.org/10.1021/es300556m.

Shinonaga, Taeko, Peter Steier, Markus Lagos, and Takehisa Ohkura (2014), "Airborne Plutonium and Non-Natural Uranium from the Fukushima DNPP Found at 120 km Distance a Few Days after Reactor Hydrogen Explosions", in: *Environmental Science & Technology* 48.*7*, pp. 3808–3814, ISSN: 0013-936X 1520-5851, DOI: 10.1021/es404961w.

Tanaka, K., H. Iwatani, A. Sakaguchi, Q. Fan, and Y. Takahashi (2015), "Size-dependent distribution of radiocesium in riverbed sediments and its relevance to the migration of radiocesium in river systems after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 139, pp. 390–7, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2014.05.002, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24874435.

Tanimizu, Masaharu, Naoki Sugiyama, Emmanuel Ponzevera, and Germain Bayon (2013), "Determination of ultra low $^{236}U/^{238}U$ isotope ratios by tandem quadrupole ICP-MS", in: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28, pp. 1372–1376, DOI: 10.1039/c3ja50145k.

Trémillon, B. (1965), *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*, Monographies de chimie minérale, Gauthier-Villars.

Xu, C., S. Zhang, Y. Sugiyama, N. Ohte, Y. F. Ho, N. Fujitake, D. I. Kaplan, C. M. Yeager, K. Schwehr, and P. H. Santschi (2016), "Role of natural organic matter on iodine and Pu distribution and mobility in environmental samples from the northwestern Fukushima Prefecture, Japan", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 153, pp. 156–166, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2015.12.022, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26773510.

Yamada, Susumu, Akihiro Kitamura, Hiroshi Kurikami, Masaaki Yamaguchi, Alex Malins, and Masahiko Machida (2015), "Sediment and ^{137}Cs transport and accumulation in the Ogaki Dam of eastern Fukushima", in: *Environmental Research Letters* 10.*1*, p. 014013, ISSN: 1748-9326, DOI: 10.1088/1748-9326/10/1/014013.

Yamamoto, M., A. Sakaguchi, S. Ochiai, T. Takada, K. Hamataka, T. Murakami, and S. Nagao (2014), "Isotopic Pu, Am and Cm signatures in environmental samples contaminated by the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 132, pp. 31–46, ISSN: 0265931X, DOI: 10.1016/j.jenvrad.2014.01.013.

Yamamoto, M. et al. (2012), "An early survey of the radioactive contamination of soil due to the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident, with emphasis on plutonium analysis", in: *Geochemical Journal* 46.*4*, pp. 341–353, DOI: 10.2343/geochemj.2.0215.

Yamashiki, Y., Y. Onda, H. G. Smith, W. H. Blake, T. Wakahara, Y. Igarashi, Y. Matsuura, and K. Yoshimura (2014), "Initial flux of sediment-associated radiocesium to the ocean from the largest river impacted by Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant", in: *Scientific Reports*

4, p. 3714, ISSN: 2045-2322 (Electronic) 2045-2322 (Linking), DOI: 10.1038/srep03714, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24429978.

Yang, Guosheng, Hirofumi Tazoe, Kazuhiko Hayano, Kumiko Okayama, and Masatoshi Yamada (2017), "Isotopic compositions of ^{236}U, ^{239}Pu, and ^{240}Pu in soil contaminated by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident", in: *Scientific Reports* 7.*1*, p. 13619, ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/s41598-017-13998-6, URL: https://doi.org/10.1038/s41598-017-13998-6.

Yang, Guosheng, Hirofumi Tazoe, and Masatoshi Yamada (2016), "Determination of ^{236}U in environmental samples by single extraction chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry", in: *Analytica Chimica Acta*, ISSN: 00032670, DOI: 10.1016/j.aca.2016.09.033.

Yang, Guosheng, Jian Zheng, Keiko Tagami, and Shigeo Uchida (2015), "Plutonium concentration and isotopic ratio in soil samples from central-eastern Japan collected around the 1970s", in: *Scientific Reports* 5, p. 9636, DOI: 10.1038/srep09636http://www.nature.com/articles/srep09636#supplementary-information, URL: http://dx.doi.org/10.1038/srep09636.

Yoshida, S., Y. Muramatsu, K. Tagami, S. Uchida, T. Ban-nai, H. Yonehara, and S. Sahoo (2000), "Concentrations of uranium and ^{235}U/^{238}U ratios in soil and plant samples collected around the uranium conversion building in the JCO campus", in: *Journal of environmental radioactivity* 50, pp. 121–172.

Yoshida, Satoshi, Yasuyuki Muramatsu, Keiko Tagami, and Shigeo Uchida (1998), "Concentrations of lanthanide elements, Th, and U in 77 Japanese surface soils", in: *Environment International* 24.*3*, pp. 275–286, ISSN: 0160-4120.

Zhang, Yongsan, Jian Zheng, Masatoshi Yamada, Fengchang Wu, Yasuhito Igarashi, and Katsumi Hirose (2010), "Characterization of Pu concentration and its isotopic composition in a reference fallout material", in: *Science of The Total Environment* 408.*5*, pp. 1139–1144, ISSN: 0048-9697, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.058, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969709011735.

Zheng, J., K. Tagami, W. Bu, S. Uchida, Y. Watanabe, Y. Kubota, S. Fuma, and S. Ihara (2014), "^{135}Cs/^{137}Cs isotopic ratio as a new tracer of radiocesium released from the Fukushima nuclear accident", in: *Environmental Science & Technology* 48.*10*, pp. 5433–8, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es500403h, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24779957.

Zheng, J., K. Tagami, Y. Watanabe, S. Uchida, T. Aono, N. Ishii, S. Yoshida, Y. Kubota, S. Fuma, and S. Ihara (2012b), "Isotopic evidence of plutonium release into the environment from the Fukushima DNPP accident", in: *Scientific Reports* 2, p. 304, ISSN: 2045-2322 (Electronic) 2045-2322 (Linking), DOI: 10.1038/srep00304, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22403743.

Chapitre V

Signatures isotopiques du plutonium dans les sols et leurs variations dans les sédiments de la rivière Niida

Chapitre V

Signatures isotopiques du plutonium dans les sols et leurs variations dans les sédiments de la rivière Niida

Dans le chapitre précédent, les valeurs locales représentatives de la source de plutonium provenant des retombées globales associées aux essais atmosphériques prévalant avant l'accident ont été déterminées pour la région de Fukushima à travers l'analyse d'une carotte échantillonnée dans le lac réservoir d'un barrage et celle d'échantillons de sols prélevés avant l'accident. Ces valeurs permettent d'affiner les valeurs fournies par la littérature, qui consistent en une compilation des mesures effectuées sur des échantillons de sols provenant de l'ensemble du globe. En déterminant avec précision les signatures isotopiques des sources de plutonium (les retombées globales ou l'accident de la centrale de Fukushima), les proportions de plutonium provenant de ces différentes sources dans les échantillons prélevés après l'accident peuvent alors être déterminées. Ces travaux ont été publiés dans le journal *Environmental Pollution* (volume 240, pp. 167-176) dans un article intitulé « *Plutonium isotopic signatures in soils and their variation (2011-2014) in sediment transiting a coastal river in the Fukushima Prefecture, Japan* » et sont présentés dans la section suivante. Pour une facilité de lecture, la partie « *Supplementary Data* » a été intégrée à l'article présenté ci-dessous.

Démarche entreprise :

Dans cette étude, les compositions isotopiques des dépôts initiaux de plutonium à la surface des sols du bassin versant de la Niida (n=5) ont tout d'abord été comparées avec les activités en radiocésium. Ensuite, les compositions isotopiques en plutonium ont été mesurées dans les sédiments de la rivière Niida (n=12) prélevés après des évènements pluvieux majeurs en 2011, 2013 et 2014. Après une étape de purification chimique, les rapports isotopiques du plutonium ($^{240}Pu/^{239}Pu$, $^{241}Pu/^{239}Pu$ and $^{242}Pu/^{239}Pu$) ont été mesurés par un spectromètre de masse à couplage inductif multi-collecteur (MC-ICP-MS). Ces rapports isotopiques déduits des mesures permettent de calculer les proportions des différentes sources de plutonium dans les sédiments transitant dans ce bassin versant : les retombées des essais nucléaires atmosphériques et celles de l'accident de Fukushima. L'évolution des concentrations et des rapports isotopiques donnent alors des informations sur la dynamique des sédiments contaminés et la redistribution du plutonium et donc son devenir dans l'environnement.

Principaux résultats :

Du plutonium a été détecté dans l'ensemble des échantillons, à l'exception d'un prélèvement de sol à l'aval du bassin versant. Le plutonium contenu dans les échantillons analysés constitue un mélange des deux sources de plutonium, dont les proportions respectives ont été évaluées (au maximum 40 % du plutonium provient de la centrale dans les échantillons analysés). Les analyses des échantillons de sols ont montré que la distribution spatiale des dépôts de plutonium

à la surface des sols était globalement similaire à celle du radiocésium juste après l'accident. De manière générale, les rapports isotopiques déduits des mesures dans les échantillons de sédiments de rivières et les proportions de plutonium provenant de la centrale ont diminué entre 2011 et 2014, exception faite d'un point de prélèvement situé à l'amont du bassin versant. Aucune relation n'a cependant été mise en évidence entre les activités en plutonium et les caractéristiques des sédiments comme la taille des particules ou leur teneur en matière organique.

Principales conclusions :

La remobilisation du plutonium rejeté par la centrale de Fukushima lors de son accident a pu être étudiée grâce à l'analyse de la variation temporelle des rapports isotopiques. Après son dépôt à la surface du bassin versant, le plutonium de la centrale est rapidement érodé par les forts évènements pluvieux et les crues associées, puis transporté par les sédiments de rivières, comme le démontre la baisse des rapports isotopiques avec le temps. Cette érosion préférentielle du plutonium provenant de la centrale par rapport à celui des retombées globales associées aux essais atmosphérique est due à son dépôt plus récent à la surface des sols qui est davantage exposée à l'érosion hydrique. Les seules exceptions à ces baisses des rapports isotopiques sont dues aux travaux de décontamination ou à la remobilisation préférentielle de sédiments contaminés en amont. De plus, les concentrations et les rapports isotopiques différents obtenus dans trois aliquotes d'un même échantillon suggèrent que le plutonium provenant de la centrale de Fukushima serait porté par des particules minérales discrètes. Des recherches complémentaires restent néanmoins nécessaires pour isoler et caractériser ces particules afin de mieux comprendre le devenir des radionucléides à vie longue dans l'environnement.

V.1 Plutonium isotopic signatures in soils and their variation (2011-2014) in sediment transiting a coastal river in the Fukushima Prefecture, Japan

Hugo Jaegler[1], Fabien Pointurier[2], Yuichi Onda[3], Amélie Hubert[2], J. Patrick Laceby[1,4], Maëva Cirella [2] & Olivier Evrard[1*]

[1]Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, UMR 8212 (CEA-CNRS-UVSQ), Université Paris-Saclay, F-91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France

[2]CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

[3]Den – Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif sur Yvette, France

[3]Center for Research in Isotopes and Environmental Dynamics (CRIED), University of Tsukuba, Tsukuba, Japan

[4]Environmental Monitoring and Science Division, Alberta Environment and Parks, 3115 – 12 Street NE Calgary, Alberta, Canada]

(*) Corresponding author (email address: olivier.evrard@lsce.ipsl.fr).

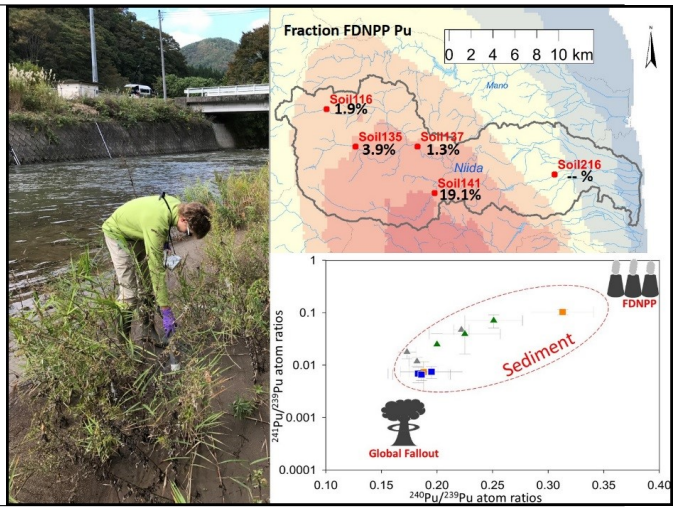
https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.094

Received 17 November 2017 – Accepted 21 April 2018

Highlights

- Measurement of Pu in soil and river sediment by MC ICP-MS;
- Determination of Pu sources by isotopic composition;
- FDNPP-derived Pu deposition was heterogeneous in the environment;
- Pu contribution from FDNPP accident varied between 1.1–39.2% of total plutonium;
- Variability of concentrations suggests the occurrence of discrete Pu-bearing particles;

Graphical Abstract



V.1.1 Abstract

The Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident resulted in a significant release of radionuclides that were deposited on soils in Northeastern Japan. Plutonium was detected at trace levels in soils and sediments collected around the FDNPP. However, little is known regarding the spatial-temporal variation of plutonium in sediment transiting rivers in the region. In this study, plutonium isotopic compositions were first measured in soils (n=5) in order to investigate the initial plutonium deposition. Then, plutonium isotopic compositions were measured on flood sediment deposits (n=12) collected after major typhoon events in 2011, 2013 and 2014. After a thorough radiochemical purification, isotopic ratios ($^{240}Pu/^{239}Pu$,

$^{241}Pu/^{239}Pu$ and $^{242}Pu/^{239}Pu$) were measured with a Multi-Collector Inductively Coupled Mass Spectrometer (MC ICP-MS), providing discrimination between plutonium derived from global fallout from atmospheric nuclear weapon tests and plutonium derived from the FDNPP accident. Results demonstrate that soils with the most Fukushima-derived plutonium were in the main radiocaesium plume and that there was a variable mixture of plutonium sources in the flood sediment samples. Plutonium concentrations and isotopic ratios generally decreased between 2011 and 2014, reflecting the progressive erosion and transport of contaminated sediment in this coastal river during flood events. Exceptions to this general trend were attributed to the occurrence of decontamination works or the remobilisation of contaminated material during typhoons. The different plutonium concentrations and isotopic ratios obtained on three aliquots of a single sample suggest that the Fukushima-derived plutonium was likely borne by discrete plutonium-containing particles. In the future, these particles should be isolated and further characterized in order to better understand the fate of this long-lived radionuclide in the environment.

V.1.2 Introduction

The 2011 Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident released significant quantities of radioactive contamination into the environment. Although 80% of the atmospheric fallout from the accident occurred over the ocean, the remainder was deposited on Japanese soils and formed a major radioactive pollution plume extending 70 km northwest of the FDNPP Evrard et al.; Kawamura et al. (2015; 2011). Most of the research conducted after the accident has focused on gaseous radionuclides or radiocaesium isotopes Bailly du Bois et al.; Estournel et al.; TEPCO (2012; 2012; 2012). Other radionuclides, such as plutonium isotopes were also studied, although to a lesser extent (Steinhauser, 2014).

Plutonium is present in the Northern Hemisphere environment as a result of nuclear weapon tests (Yamamoto et al., 2014). ^{239}Pu ($T_{1/2}$ = 24,110 y, alpha-decay) and ^{240}Pu ($T_{1/2}$ = 6563 y, alpha decay) are the most abundant isotopes in the environment on a global scale, while ^{238}Pu ($T_{1/2}$ = 88.74 y, alpha-decay), ^{241}Pu ($T_{1/2}$ = 14.35 y, beta-decay) and ^{242}Pu ($T_{1/2}$ = 376,000 y, alpha-decay) are present in smaller concentrations (Hardy et al., 1973; Harley, 1979; Kelley et al., 1999; Yang et al., 2015). As the isotopic composition of plutonium is related to its origin, these isotopic ratios provide a powerful tool to discriminate between different sources of plutonium in the environment (Muramatsu et al., 2015). Specific isotopic signatures have been reported for the global fallout associated with nuclear weapon testing, local nuclear weapon tests (Chiappini et al., 1999), the Chernobyl accident (Ketterer et al., 2004) and the FDNPP accident (Evrard et al., 2014a).

Plutonium concentrations associated with the global fallout were shown to be heterogeneous in different aliquots (Kelley et al., 1999), due to the particulate form of deposition (Salbu, 2011). Contamination from the global fallout and the FDNPP have very different origins and their concentrations may evolve differently with time: global fallout contamination originated from the stratosphere, with many episodes spread over several decades, whereas the FDNPP fallout was supplied by a single local source at a much lower altitude, during a few days only. In contrast, plutonium isotopic ratios associated with the global fallout are homogeneous (Kelley et al., 1999) and $^{241}Pu/^{239}Pu$ isotopic ratios may be used in particular to calculate the respective plutonium concentrations originating from the FDNPP accident or the global

fallout. Due to the relative short half-life of ^{241}Pu (14.35 y), the global fallout source of this isotope has decayed significantly, whereas plutonium released by the FDNPP accident contains abundant levels of ^{241}Pu (1.1×10^{11} - 2.6×10^{11} Bq (Zheng et al., 2012b)). Its detection in the environment therefore provides unambiguous evidence of the FDNPP release (Evrard et al., 2014a). The plutonium isotopic composition in the fuel from the FDNPP was reconstructed at the moment of the accident based on simulations (Kirchner et al., 2012; Nishihara et al., 2012; Schwantes et al., 2012) (Table V.1). The global fallout atom ratios were also quantified based on multiple sample analyses (Kelley et al., 1999; Muramatsu et al., 2003; Yang et al., 2015; Zhang et al., 2010) (Table V.1). The fate of FDNPP-derived plutonium can therefore be investigated in the environment based on ^{240}Pu/^{239}Pu, ^{241}Pu/^{239}Pu and ^{242}Pu/^{239}Pu isotopic ratios as demonstrated by Evrard et al. (2014).

Zheng et al. (2013) published a comprehensive review of plutonium releases from the FDNPP accident. Since then, additional measurements reported by various authors on litter, soil, and river water samples collected in the Fukushima Prefecture after the accident indicated that some environmental samples contained plutonium from the FDNPP reactors (Kimura et al., 2015; Utsunomiya et al., 2012; Xu et al., 2016) (Table S.V.1, Fig. V.1). However, these studies were mainly based on measurements by alpha-spectrometry of the $^{239+240}$Pu and ^{238}Pu activities and of the ^{238}Pu/$^{239+240}$Pu isotopic ratio. Using alpha-spectrometry, FDNPP-derived plutonium was detected only in a few samples located near the plant, because alpha-spectrometry lacks in sensitivity and energy resolution to measure the ^{240}Pu/^{239}Pu isotopic ratio. As a beta-emitter, ^{241}Pu is not measurable by alpha-spectrometry and its analysis by beta-spectrometry has relatively poor detection limits (minimum of 10 mBq) (Rosner et al., 1992) compared to those obtained by mass spectrometry. ^{242}Pu has a very long half-life and cannot be measured efficiently by alpha-spectrometry at the ultra-trace level. Finally, ^{242}Pu is often used as an isotope dilution tracer for alpha spectrometry measurements.

In contrast, all plutonium isotopes, with the exception of ^{238}Pu (because of the presence of ^{238}U isotopes), can be measured by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) with a high accuracy. As mentioned in the literature review by Zheng et al. (2013), and summarized in Table S.V.1 and Fig. V.1, ^{241}Pu and ^{242}Pu were only measured in a few studies, even though these isotopes are powerful tracers for identifying different sources of plutonium. The objective of this current research was therefore to investigate the temporal variations of plutonium contamination in flood sediment in order to improve our understanding of plutonium dynamics in the FDNPP fallout-impacted region. As plutonium is strongly bound to the fine sediment mineral fraction (Kersting, 2013; Meusburger et al., 2016), plutonium may be eroded, deposited and remobilised during rainfall events (Land Infrustructure et al., 2006; Yoshimura et al., 2005). In the Fukushima Prefecture, soil erosion and sediment transport were shown to be exacerbated during the typhoon season (Chartin et al., 2013; Evrard et al., 2013; Yamashiki et al., 2014).

Two types of samples were collected and analysed: i) recently deposited flood sediment collected at four sampling locations and in three different years to investigate the evolution of plutonium concentration and composition in a coastal catchment of the Fukushima Prefecture; and ii) soil samples collected at five sampling locations across the main radioactive plume to characterize the initial deposition of FDNPP-originating plutonium and compare its spatial pattern with that of the well-documented radiocaesium contamination plume (Chartin et al., 2013). To the best of our knowledge, this study represents the first attempt to characterize

variations of plutonium contamination in sediment transiting a coastal river system draining the main radioactive plume in the Fukushima Prefecture.

Table V.1 – Estimates of the plutonium isotopic atom ratios in FDNPP at the time of the reactor shutdown and measured isotopic ratios of fallout plutonium in soils of the region representative of global fallout. Uncertainties associated with ratios of global fallout are extended with a confidence level of 95% (coverage factor of 2).

		$^{240}Pu/^{239}Pu$	$^{241}Pu/^{239}Pu$	$^{242}Pu/^{239}Pu$
FDNPP	Nishihara et al. (2012)			
	Reactor 1	0.344	0.1921	0.0662
	Reactor 2	0.320	0.1922	0.0630
	Reactor 3	0.356	0.1827	0.0620
	Schwantes et al. (2012)	0.447	0.1962	
	Kirchner et al. (2012)	0.395	0.1738	
Mean		0.373 ± 0.044	0.1874 ± 0.0081	0.0637 ± 0.0026
Global Fallout	Kelley et al. (1999)			
	Av. soils NH 30°-71°	0.180 ± 0.014	0.0011 ± 0.0001	0.0039 ± 0.0007
	Sapporo, Japan	0.177 ± 0.002	0.0011 ± 0.0001	0.0038 ± 0.0002
	Tokyo, Japan	0.176 ± 0.002	0.0010 ± 0.0001	0.0035 ± 0.0002
	Zhang et al. (2010)	0.192 ± 0.003	0.0026 ± 0.0003	
	Muramatsu et al. (2003)	0.179 ± 0.001		
	Yang et al. (2015)	0.183 ± 0.011		
Mean		0.181 ± 0.005	0.0015 ± 0.0003	0.0037 ± 0.0005

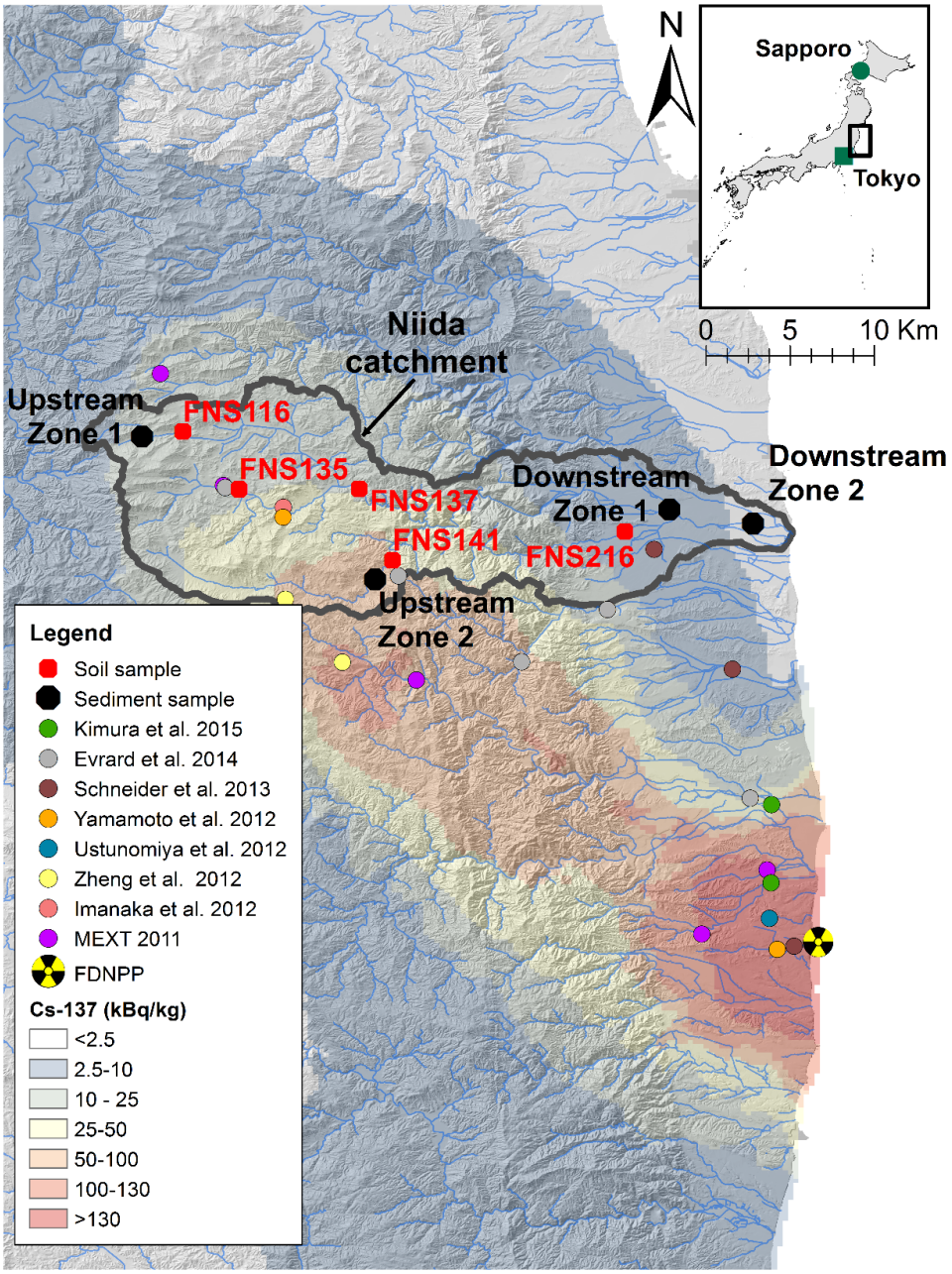


Figure V.1 – Location of soil and sediment samples containing FDNPP-derived plutonium from literature and location of samples analysed in this current research in the Niida catchment delineated in black. The main radiocaesium contamination plume is also located in the background map derived from Chartin et al. (2013).

Table S.V.1 – Plutonium isotopic ratios measured in environmental samples collected in Japan after the FDNPP accident (PPG refers to the Pacific Proving Ground).

Measurement technique	Source	Sample types	Sampling date	Direction (and distance from FDNPP in km)	$^{240}Pu/^{239}Pu$ atom ratio	$^{241}Pu/^{239}Pu$ atom ratio	$^{241}Pu/^{239+240}Pu$ activity ratio	$^{238}Pu/^{239+240}Pu$ activity ratio
ICP-MS	Zheng et al. (2012b)	Litter and surface soil (n=7)	April – Aug., 2011	NW (26–32)	0.323-0.330	0.128-0.135	107.8	-
		Soil (n=12)		S (20)	0.303	0.103	-	-
				SW (130–230)	0.171 - 0.303	-	-	-
	Schneider et al. (2013)	Soil (n=13) and plant (n=7)	Oct. – Dec 2011	NW and SW (1 – 244)	0.381 - 0.64	-	-	-
	Evrard et al. (2014)	River sediment (n=6)	Nov. 2011 – May 2013	NW (10–70)	0.150 - 0.281	0.0019-0.100	2.0–82.3	-
	Zheng et al. (2012a)	Marine surface sediments (n=9)	July – Aug. 2011	NE (200)	0.188, 0.189	0.0034	-	-
				E (30–200)	0.22 - 0.26 (PPG)	-	-	-
	Sakaguchi et al. (2012)	River water (n=1)	June – Aug. 2011	NW (70)	0.308	-	-	-
		Seawater (n=2)		E (30)	0.181 - 0.218 (PPG)	-	-	-
Alpha-spectrometry	MEXT (2011)	Surface soils (n=5)	June – July 2011	NW (5–100)	-	-	-	0.33 – 2.2
	Yamamoto et al. (2014)	Soil (n=8)	2011 – 2012	NW (20–30)	-	-	-	0.088-1.324
	Imanaka et al. (2012)	Soil (n=3)	28 – 29 March 2011	NW (30)	-	-	-	0.110-1.324
	Utsunomiya et al. (2012)	Sediment (n=5)	No information	NW (3)	-	-	-	0.319-2.60
	Kimura et al. (2015)	Soil (n=6)	No information	NW (4)	-	-	-	0.22-1.54

V.1.3 Methodology

V.1.3.1 Study area and sampling

The main radioactive plume drained by Fukushima coastal rivers to the Pacific Ocean is located in the upper areas of these catchments (Fig. V.1). Contaminated sediment may therefore be eroded and transported to the coastal plains that were exposed to lower initial fallout levels. However, sediment was shown to be trapped in dams and reservoirs (Lepage et al., 2016), which delays their progressive transfer from contaminated upper catchment areas to the Pacific Ocean. Accordingly, this study will examine plutonium isotopic ratios in samples (including river sediment and soils) collected at different locations along the Niida River, where the only dam is located on a tributary and will therefore have a limited impact on sediment transport in this catchment (Lepage et al., 2016).

The Niida catchment (271 km^2) is mainly covered with forests (75 %), cultivated (12 %) and built-up areas (22 %) found in river valleys (Evrard et al., 2016). The soil sampling locations are located along the Niida River, in zones characterised by different levels of initial radiocaesium contamination (Fig. V.1). The soil samples (top 1-2 cm) were collected in April 2012 and November 2012 (Fig. V.1, Table S.V.2), following the protocol described elsewhere (Laceby et al., 2016b). In brief, soil was taken with a small plastic trowel and composed by 10 scrape subsamples. These subsamples were well mixed in the bag used to collect them. One sample was collected in the area characterised by the highest radiocaesium contamination (FSN 141). Three samples (FNS 116, FNS 135 and FNS 137) were taken in the moderate contaminated zone in the upper part of the catchment. The last sample (FNS 216) was collected in the less contaminated zone, in the downstream part of the catchment (Table S2).

The flood sediment sampling locations include two sites in the upper catchment ("Upstream Zone 1" and "Upstream Zone 2"), and two sites downstream ("Downstream Zone 1" and "Downstream Zone 2") (Fig. V.1). GPS coordinates of the sampling locations are provided in Table S.V.2. River sediment samples were taken from material deposited after typhoons at these sites in November 2011, November 2013 and November 2014. These lag deposit samples correspond to fine particulate material that settled on channel banks, inset benches and floodplains. Care was taken to sample the fine material with a trowel or, when those deposits were too thin, with a spatula (down to the underlying coarser material layer). These recent flood deposits have proven to be comparable to in-situ suspended sediment samples in recent research conducted in similar erosive environments (Lal et al., 2015; Olley et al., 2013). Each sample was composed of at least 5 subsamples collected over a 5 m reach using a plastic trowel. The homogeneity of the radiocesium contamination across these river sections was verified in the field through the measurement of radiation rates using a radiameter on recent drape deposits in a 10 - 20 m wide area along rivers (Evrard et al., 2013; Evrard et al., 2014b). For the Downstream Zone 2 sampling point, located near the estuary of the Niida River, flood sediment was sampled on the alluvial plain terrace that is not subject to daily tides in order to limit the potential impact of seawater plutonium (Bu et al., 2014). The potential heterogeneity of plutonium deposition was investigated by subdividing one sample (FNL 492) into three aliquots, which were measured for plutonium isotopic ratios and concentrations with the same protocol as the other samples.

Table S.V.2 – Location of the investigated samples.

	Sample	Date of sampling	Location	GPS coordinates Y	GPS coordinates X
Soil	FNS116	Apr.2012	-	37.693042	140.698035
	FNS135	Apr.2012		37.662240	140.728147
	FNS137	Apr.2012		37.662406	140.791832
	FNS141	Apr.2012		37.624151	140.810154
	FNS216	Nov.2012		37.63945	140.933293
Flood sediment	FNL058A	Nov.2011			
	FNL477	Nov.2013	Upstream Zone 1	37.690509	140.676251
	FNL661	Nov.2014			
	FNL031A	Nov.2011			
	FNL492	Nov.2013	Upstream Zone 2	37.61385	140.800832
	FNL667	Nov.2014			
	FNL064	Nov.2011			
	FNL468	Nov.2013	Downstream Zone 1	37.651338	140.958329
	FNL685	Nov.2014			
	FNL043B	Nov.2011			
	FNL465	Nov.2013	Downstream Zone 2	37.643776	141.00301
	FNL688	Nov.2014			

V.1.3.2 Sample preparation

For each chemical preparation, 3 process blanks were prepared with the samples. Sample preparation (i.e. dissolution, separation and purification) is described in detail in a previous paper (Evrard et al., 2014a). In summary, samples were well mixed, dried in the oven at 40 °C for 72 h and sieved to 2 mm. Then, they were ground to a fine powder using an agar mortar and stored at room temperature before analysis. A ~5 g aliquot was transferred to a Pyrex beaker, covered with watch glasses and reduced to ash at 450 °C for ~15 h in an electric furnace to decompose organic matter. After cooling to room temperature, in order to avoid interferences of isotopic impurities, a limited amount of ~100 fg of ^{244}Pu (diluted solution prepared from the certified isotopic reference material IRMM-042a, Geel, Belgium) was added to the samples as an isotopic dilution tracer. Ashes were leached with concentrated HNO_3 (50 mL), evaporated to dryness, leached again with aqua regia (50 mL), evaporated to dryness, leached again with concentrated HCl (50 mL), evaporated to dryness, recovered with 2M HCl and then filtered with a disposable 0.45 mm Nalgene filtering unit(Thermo Scientific, Rochester, NY, USA). The dissolved fraction was evaporated to dryness and recovered with concentrated HNO_3 (30 mL). A few mg of $NaNO_2$ were added to adjust and stabilize the redox state of plutonium at (IV). After evaporation, 30 mL of 8 M HNO_3 were added to the sample prior to its loading onto a preconditioned ion-exchange resin column for plutonium purification.

Plutonium was first purified with a Dowex AG1X8 anion exchange resin filled with ~10 mL of 50-100 mesh AG1X8 resin then ~10 mL of 100-200 mesh AG1X8 resin, rinsed twice and conditioned with 8M HNO_3. After loading the sample solution onto the column, the resin was washed with 8M HNO_3 (U-Am fraction elution), 10M HCl (Th fraction elution) and NH_4I (1.5 %) - 12M HCl to elute plutonium from the resin. A second purification was performed with a Dowex AG1X4 anion-exchange resin (100-200 mesh resin), with the same wash operations and elution solution. Ion-exchange resins were used to purify and concentrate plutonium from other potentially interfering elements (mainly U, Am and Pb). The final eluting solution was evaporated to dryness several times and recovered with concentrated HNO_3 to eliminate chloride. The last recovery was achieved with 3 mL of 2 % HNO_3 for ICP-MS measurements. Overall, mean plutonium recovery was 72 % (range: 39-83 %, standard deviation: 14 %). Plutonium purification used Dowex resins to completely remove ^{241}Am (>99 %), which may interfere with the detection of ^{241}Pu by ICP-MS. As a trivalent ion, americium is not retained by the Dowex AG1X8 resin in nitric acid (Trémillon, 1965) (i.e. during the introduction of the sample into the column and the following washing step with 8M HNO_3).

V.1.3.3 Mass spectrometry for plutonium atom ratio and concentration measurements

Plutonium isotopic composition and concentrations were measured with a Multi-Collector ICP-MS (MC ICP-MS) ("Neptune Plus", Thermo-Fisher-Scientific., Bremen, Germany). The instrument was equipped with a Desolvating System (Cetac "Aridus II") and with high-efficiency cones ("Jet-cones", Thermo-Fischer-Scientific). Both equipments increased the sensitivity of the instrument by a factor of 10. Five ion counters and eight Faraday cups were available for the simultaneous measurement of all plutonium isotopes. Multi-collector measurements were performed in the static mode (Table S.V.3).

Two certified reference materials were used: IRMM 186 (IRMM, Geel, Belgium) certified for $^{234}U/^{238}U$, $^{235}U/^{238}U$ and $^{236}U/^{238}U$ isotopic ratios, and IRMM 057 certified for ^{233}U concentration used as isotopic dilution tracer for uranium isotope ratio measurements. Mass bias, hydride formation rates, peak tails and gain factors of the ion counters were determined with a 5 ppb uranium solution of IRMM 186 and a calibrated mixed solution of IRMM 186 and IRMM 057. Both U standard solutions were diluted in 2 % HNO_3. Results were systematically corrected for variation of the relative efficiency of the detectors (referred to as "gain factors" of the detectors) with respect to a selected Faraday cup. Relative standard deviations of the gain factors ranged between 0.3 % and 5.1 % during an analysis. These correction factors were applied to the measurement of a certified plutonium standard (CRM-128) during the analytical procedure ($n > 4$), in order to verify the accuracy of the corrections determined on a uranium standard on plutonium samples.

Mass bias was corrected according to the $^{235}U/^{238}U$ value of the IRMM 186 standard measured before and after each sample analysis and applying an exponential law. Hydride formation rates and the peak tail at mass unit +1 were determined by measuring the (239 atomic mass unit)/^{238}U ratio in the IRMM 186 standard solution (which does not contain plutonium), while the peak tail at mass unit +2 was calculated by measuring the (240 atomic mass unit)/^{238}U ratio in the same standard solution. Hydride and tail correction factors were systematically determined and applied. However, this correction did not exceed 0.4 % in those results provided in this current manuscript. Detector configurations for measurements and gain factor calculations are provided in the Supplementary Material. ^{244}Pu tracer isotopic

impurities were corrected according to the certificate of the isotopic reference material IRMM-042a. Polyatomic interferences, mainly from PbO_2^+ and $PbAr^+$, were evaluated and corrected by measuring pure mono-elemental solutions of Pb at the end of the procedure. They were corrected through the calculation of their formation ratios and through the measurement of the count rates of Pb in the samples (Pointurier et al., 2011).

Finally, all plutonium isotopic ratios and plutonium concentrations provided in this study were corrected for the average plutonium content of the three chemical blanks. Isotopic ratios were then deduced from these concentrations and decay-corrected to March 15, 2011. Associated uncertainties were propagated during all calculations. Unless otherwise stated, all following uncertainties are expanded with a confidence level of 95 % (e.g. a coverage factor of 2).

The validity of the correction method was verified by analyzing several certified reference materials. IAEA-385 and IAEA-447 are certified for $^{239+240}$Pu mass activities. The results of the current research remained in good agreement with these certified values (Table S.V.4). Ultra-traces of plutonium isotopes (mean total plutonium: 0.5 $\pm$ 3.4 fg) were detected in the process blanks, and these may originate from the different chemicals used for the additional leaching steps or subsequent contaminations during evaporation steps.

Supplementary information: Detector configurations

Gain corrections were determined with minor U isotopes in calibration standard. Accordingly, measurements were performed in the same level of ion beams signals as those of Pu isotopes in the samples. This avoided the potential problems of non-linearity of the ion counters. Moreover, for determining gain factors, the U concentration level was chosen in order to measure the $^{235}U/^{238}U$ ratio in Faraday cups. An "internal" mass bias factor could then be determined. This internal mass bias allowed to correct for mass bias without using those corrections determined with standard bracketing. The ion counter IC1, IC3 and IC4 gain factors were respectively determined with $^{236}U/^{238}U$, $^{234}U/^{238}U$ and $^{233}U/^{238}U$ ratios in a mixed solution of uranium standards IRMM186 and IRMM057. The IC2 gain factor was determined with ^{235}U measured once in IC2 and once in L5 cup. Finally, the IC5 gain factor was calculated with a third measurement of $^{235}U/^{238}U$ conducted on the mixed solution of IRMM 186 and IRMM 057.

V.1.3.4 Protocol validation for plutonium extraction from sediment samples

In the protocol described above, it is assumed that plutonium is entirely extracted from the samples and insoluble fractions were therefore not analysed. In order to validate this assumption (i.e. the effectiveness of this protocol in recovering the plutonium from both global fallout and FDNPP sources from sediment samples) and consequently to evaluate the potential residual plutonium concentration in the insoluble fraction after filtration, an additional treatment was carried out on insoluble fractions to fully dissolve them. In brief, insoluble fractions and chemical blanks were transferred into clean and new Teflon beakers, spiked with ~70 fg of ^{242}Pu (diluted solution prepared from a certified reference tracer, AEA Technology, UK), and submitted to 4 additional acid leaching steps: 3 with concentrated HF (40 % weight) and concentrated HNO_3, and a 4th leaching with concentrated HNO_3 and H_2O_2. After each leaching step, samples were evaporated to dryness on a hot plate (135 °C covered with Teflon watch glass). At the end of

Table S.V.3 – Detector configurations for plutonium samples and uranium standard measurements on MC ICP-MS. Isotopes measured on ion counting detectors are presented in bold. a: for measurement of peak tail at m+1 and uranium hydride ratio, b: for measurement of peak tail at m+2.

Cup		**IC4**	**IC3**	**IC2**/L5	**IC1**	L4	**IC5**	L2	H1	H3
Pu samples		**^{239}Pu**	**^{240}Pu**	^{241}Pu	**^{242}Pu**		**^{244}Pu**			
IRMM186	Mass bias								^{235}U	^{238}U
	Hydrides, tail	**^{239}Pu^{a}**	**^{240}Pu^{b}**							
IRMM186 + IRMM057	Gain Factor IC1, IC3, IC4	**^{233}U**	**^{234}U**	**^{235}U**	**^{236}U**	^{238}U				
	Gain Factor IC2	**^{233}U**	**^{234}U**	^{235}U	**^{236}U**	^{238}U				
	Gain Factor IC5						**^{235}U**	^{238}U		

Table S.V.4 – Comparison of plutonium measurements and certified values in IAEA reference materials. Uncertainties are extended with a confidence level of 95 % (coverage factor of 2).

Material	Measured $^{239+240}$Pu	Certified $^{239+240}$Pu
AIEA – 385	2.83 ± 0.19	2.89 – 3.00
AIEA – 447	3.70 ± 1.77	4.90 – 5.70

this additional treatment, all samples were almost entirely dissolved, with the exception of a few refractory particles. A filtration was performed in order to remove the last visible solid residue. After carrying out similar plutonium purification with two Dowex anion exchange resins as for the soluble fraction, plutonium concentrations were measured in both soluble and insoluble fractions (Table S.V.5). Results showed that total plutonium masses in the soluble fractions (^{239}Pu + ^{240}Pu + ^{241}Pu) after acid leaching varied between 150 and 370 fg, while the total plutonium masses in the blanks were systematically lower than 2 fg for these measurements. In contrast, plutonium masses in the insoluble fractions (^{239}Pu + ^{240}Pu + ^{241}Pu) remained lower than 20 fg, representing less than 5 % of the plutonium contained in the soluble fractions. These results confirm the effectiveness of the leaching dissolution protocol, which is sufficient to dissolve and recover a mean of (96 ± 1) % of plutonium contained in the samples.

V.1.3.5 FDNPP and global fallout plutonium contributions

The fraction of plutonium in sediment ("sample") originating from the FDNPP or the global fallout ("GF") was calculated using a two-source mixing model (Kelley et al., 1999) with the respective isotopic abundances (Ab) of ^{241}Pu in the sample $\mathrm{Ab}(^{241}\mathrm{Pu})_{\mathrm{sample}}$, in the global fallout $\mathrm{Ab}(^{241}\mathrm{Pu})_{\mathrm{GF}}$ and at FDNPP $\mathrm{Ab}(^{241}\mathrm{Pu})_{\mathrm{FDNPP}}$. Isotopic abundances were calculated for each data set: the samples analysed in the current research, global fallout and FDNPP. Each data set corresponds to the isotopic ratios ^{240}Pu/^{239}Pu, ^{241}Pu/^{239}Pu and ^{242}Pu/^{239}Pu measured in each sample in the current study (Table V.2) or those determined for global fallout and

Table S.V.5 – Calculated plutonium masses in process blanks and in soluble and insoluble fractions after blank corrections. Uncertainties are extended with a confidence level of 95 % (coverage factor of 2).

	Sample masses (g)	Plutonium masses in the soluble fraction (fg)	Plutonium masses in the insoluble fraction (fg)
Process Blank 1	-	1.2 ± 0.4	0.3 ± 0.3
Process Blank 2	-	0.3 ± 1.2	0.6 ± 0.3
Process Blank 3	-	1.9 ± 0.5	0.5 ± 0.3
Average blank		1.1 ± 0.4	0.5 ± 0.4
FNL 043B	3.5	324 ± 56	14.9 ± 2.3
FNL 465	3.9	184 ± 33	7.0 ± 1.6
FNL 688	4.7	196 ± 36	4.9 ± 1.0

FDNPP signatures and published in the literature (Table V.1). $Ab(^{241}Pu)_i$, where i represented either "sample" or "GF" or "FDNPP", was calculated using Equation (V.1):

$$Ab(^{241}Pu)_i = \frac{(^{241}Pu/^{239}Pu)_i}{1 + (^{240}Pu/^{239}Pu)_i + (^{241}Pu/^{239}Pu)_i + (^{242}Pu/^{239}Pu)_i} \quad (V.1)$$

where $(^{240}Pu/^{239}Pu)_i$, $(^{241}Pu/^{239}Pu)_i$ and $(^{242}Pu/^{239}Pu)_i$ are atomic ratios.

Although plutonium isotopic ratios measured in soils before the FDNPP accident were shown to be rather homogeneous in the environment (Kelley et al., 1999), slight variations in the isotopic signature of plutonium emitted by the global fallout associated with nuclear tests were observed, and were shown to depend on the distance from the nuclear test sites, the proportion of stratospheric debris and their location in the Southern or the Northern Hemisphere (Evrard et al., 2014a). Kelley et al.; Muramatsu et al.; Yang et al.; Zhang et al. (1999; 2003; 2015; 2010) reported isotopic ratios ($^{240}Pu/^{239}Pu$, $^{241}Pu/^{239}Pu$ and $^{242}Pu/^{239}Pu$) measured in soils collected worldwide before the FDNPP accident (Table V.1). Accordingly, the mean of these isotopic ratios was used to characterize the isotopic abundance associated with the global fallout: $Ab(^{241}Pu)_{GF} = (1.27 \pm 0.13) \times 10^{-3}$.

Kirchner; Nishihara et al.; Schwantes et al. (2013; 2012; 2012) estimated with the ORIGEN model the fuel compositions at the FDNPP at the moment of the accident (Table V.1). The abundance of ^{241}Pu from the FDNPP was determined using the mean of these isotopic ratios: $Ab(^{241}Pu)_{FDNPP} = (1.15 \pm 0.12) \times 10^{-1}$.

Finally, the fraction of plutonium originating from the FDNPP (X_{FDNPP}), i.e. the proportion of FDNPP-derived plutonium in each sample, was calculated for each sample using $Ab(^{241}Pu)_{sample}$, $Ab(^{241}Pu)_{GF}$ and $Ab(^{241}Pu)_{FDNPP}$ in Equation (V.2):

$$Ab(^{241}Pu)_{FDNPP} \times + Ab(^{241}Pu)_{GF} \times (1 - X_{FDNPP}) = Ab(^{241}Pu)_{sample} \quad (V.2)$$

V.1.3.6 Radiocesium measurements and calculation of $^{239+240}Pu/^{137}Cs$

^{137}Cs activities were measured by gamma spectrometry using HPGe detectors (Canberra / Ortec) following the procedure described by Chartin et al. (2013). These ^{137}Cs measurements were used to calculate the $^{239+240}Pu/^{137}Cs$ activity ratios. In the literature, this ratio has been used to determine the amount of Pu released during the accident (Sakaguchi et al., 2014; Zheng et al., 2012b). In the current research, as the contributions of FDNPP-derived plutonium were determined for each sample (Equation (V.2)), the corresponding activities of ^{239}Pu and ^{240}Pu originating from FDNPP were calculated for each individual sample and the $^{239+240}Pu/^{137}Cs$ activity ratios were determined with those FDNPP-derived plutonium activities.

V.1.3.7 Particulate matter properties and particles size parameters measurements

Particle size of the sample was analysed with laser granulometry (Malvern Mastersizer®) characterizing the textural parameters of particles ranging between 0.01 and 3500 mm, and the corresponding median diameters (d50) and Specific Surface Areas (SSA) of sediment samples were calculated. The EA-IRMS analyses were conducted with a continuous flow Elementar® VarioPyro cube analyzer coupled to a Micromass® Isoprime Isotope Ratio Mass Spectrometer (IRMS). The soil and sediment samples were packed into tin capsules and all samples were first analyzed for Total Organic Carbon (TOC) and $\delta^{13}C$ using a set of tyrosine standards to calibrate TOC and Total Nitrogen (TN) concentrations and $\delta^{13}C$ measurements. C and $\delta^{13}C$ content were determined using an online continuous flow elemental analyzer Flash 2000 HT, coupled with an Isotopic Ratio Mass Spectrometer Delta V Advantage via a conflow IV interface from Thermo Fischer Scientific. C quantification was performed using a Certified reference material EMAP 2 purchased from IVA Analysentechnik (%C = 68.35 ± 0.28 %). Isotopic calibration was achieved using a Certified Reference Material: EMAP2 (-28.19 ± 0.14 ‰), and an Organic Analytical Standard (from Elemental Microanalysis): Sorghum Flour (-13.78 ± 0.17 ‰). In addition, a reference material LOS (Low Organic content Soil standard, from Elemental Microanalysis, %C = 1.61 ± 0.09 %, $\delta^{13}C$ = - 26.66 ± 0.24 ‰) was used to assess the accuracy and reproducibility during the run. The standard deviation for LOS C content was of 1.65 ± 0.11 % (n = 3). For $\delta^{13}C$ values, the standard deviation during the entire run was of 0.09 ‰ (n = 8) for EMAP2, 0.29 ‰ (n = 8) for Sorghum, and 0.21 ‰ (n = 3) for LOS.

V.1.4 Results and discussion

V.1.4.1 Plutonium isotopic measurements

Plutonium isotopic atom ratios and plutonium mass concentrations (fg of total plutonium per g of dry sediment) are provided in Table V.2, while temporal variations of $^{240}Pu/^{239}Pu$, $^{241}Pu/^{239}Pu$ and $^{242}Pu/^{239}Pu$ in flood sediments are shown on Fig. V.2, Fig. V.3 and Fig. V.4, respectively. These plutonium isotopic ratios provided information regarding the origin and the fate of plutonium in the Niida River catchment. The proportions of plutonium originating from the FDNPP in each sample were then calculated from the isotopic abundances of ^{241}Pu (Fig. V.5 and Table V.3).

Table V.2 – Plutonium concentrations and atom ratios measured in soil and sediment samples collected in the Niida River. Extended uncertainties with a confidence level of 95 % (coverage factor of 2); $^{241}Pu/^{239}Pu$ values were decay-corrected to 15 March 2011. ^{240}Pu, ^{241}Pu and ^{242}Pu isotopes were not detected in sample FNS216.

	Sample	Date of sampling	Location	$^{240}Pu/^{239}Pu$ atom ratio			$^{241}Pu/^{239}Pu$ atom ratio			$^{242}Pu/^{239}Pu$ atom ratio			Total plutonium mass concentration (fg/g)			$^{239+240}Pu/^{137}Cs$ (activity ratio)		
Soil	FNS116	Apr.2012		0.188	±	0.007	0.0041	±	0.0009	0.006	±	0.002	45.7	±	1.3	1.48×10^{-7}	±	4.33×10^{-8}
	FNS135	Apr.2012		0.190	±	0.002	0.0069	±	0.0004	0.007	±	0.003	62.9	±	7.2	1.58×10^{-7}	±	1.99×10^{-8}
	FNS137	Apr.2012	-	0.183	±	0.012	0.0033	±	0.0014	0.005	±	0.001	29.7	±	0.6	1.25×10^{-7}	±	8.25×10^{-8}
	FNS141	Apr.2012		0.205	±	0.008	0.0287	±	0.0018	0.013	±	0.001	145.2	±	1.5	5.98×10^{-7}	±	5.17×10^{-8}
	FNS216	Nov.2012		-			-			-			4.6	±	1.5	-		
Flood sediment	FNL058A	Nov.2011	Upstream Zone 1	0.188	±	0.016	0.0074	±	0.0042	0.012	±	0.006	54.5	±	3.4	1.01×10^{-7}	±	5.46×10^{-8}
	FNL477	Nov.2013		0.174	±	0.012	0.0186	±	0.0036	0.0106	±	0.0038	44.4	±	2.31	2.19×10^{-6}	±	5.15×10^{-7}
	FNL661	Nov.2014		0.267	±	0.016	0.0668	±	0.0100	0.116	±	0.014	44.5	±	2.9	1.19×10^{-5}	±	1.61×10^{-6}
	FNL031A	Nov.2011	Upstream Zone 2	0.195	±	0.028	0.0075	±	0.0019	0.016	±	0.008	14.6	±	0.6	2.39×10^{-8}	±	6.57×10^{-9}
	FNL492	Nov.2013		0.186	±	0.027	0.0066	±	0.0015	0.019	±	0.007	16.2	±	0.7	3.33×10^{-8}	±	8.04×10^{-9}
	FNL667	Nov.2014		0.183	±	0.026	0.0069	±	0.0023	0.018	±	0.010	20.3	±	0.9	4.23×10^{-8}	±	1.41×10^{-8}
	FNL064	Nov.2011	Downstream Zone 1	0.217	±	0.023	0.0447	±	0.0127	0.037	±	0.012	17.1	±	2.6	3.33×10^{-7}	±	8.07×10^{-8}
	FNL468	Nov.2013		0.193	±	0.028	0.0135	±	0.0078	0.008	±	0.005	16.0	±	0.7	1.01×10^{-7}	±	4.79×10^{-8}
	FNL685	Nov.2014		0.173	±	0.022	0.0032	±	0.0019	0.004	±	0.002	17.8	±	0.8	1.09×10^{-7}	±	1.05×10^{-7}
	FNL043B	Nov.2011	Downstream Zone 2	0.223	±	0.007	0.0464	±	0.0024	0.022	±	0.002	94.8	±	15.9	6.52×10^{-6}	±	9.40×10^{-7}
	FNL465	Nov.2013		0.183	±	0.007	0.0097	±	0.0018	0.010	±	0.002	48.1	±	8.6	4.19×10^{-7}	±	9.16×10^{-8}
	FNL688	Nov.2014		0.174	±	0.008	0.0158	±	0.0041	0.009	±	0.003	42.0	±	7.7	6.23×10^{-6}	±	1.60×10^{-6}

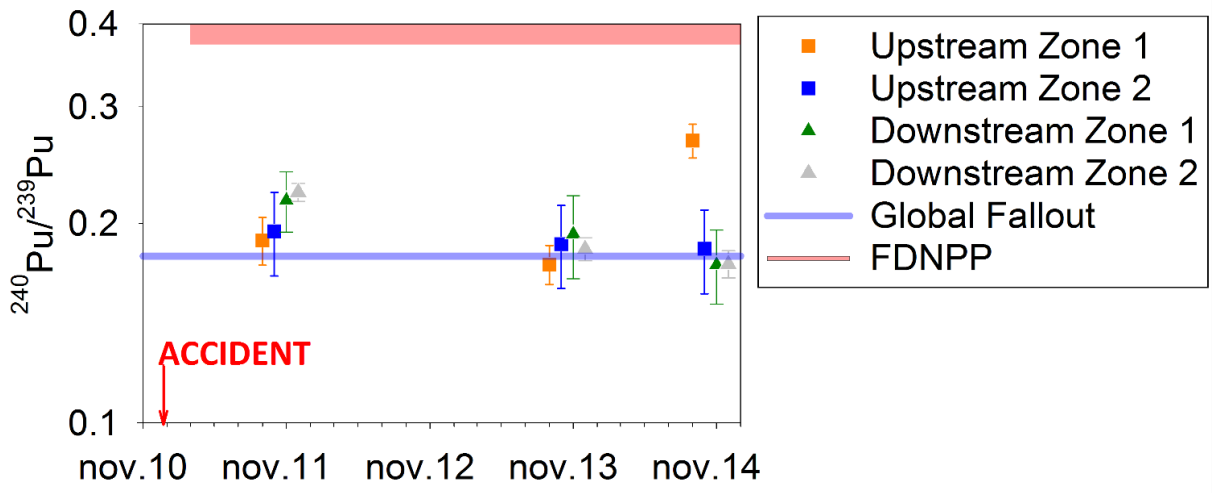


Figure V.2 – $^{240}Pu/^{239}Pu$ atomic ratios measured in this study. The blue line corresponds to the mean global fallout value (Kelley et al., 1999; Muramatsu et al., 2003; Yang et al., 2015; Zhang et al., 2010), the red line corresponds to estimations of the FDNPP signature (Kirchner et al., 2012; Nishihara et al., 2012; Schwantes et al., 2012). Uncertainties are extended with a confidence level of 95 % (coverage factor of 2).

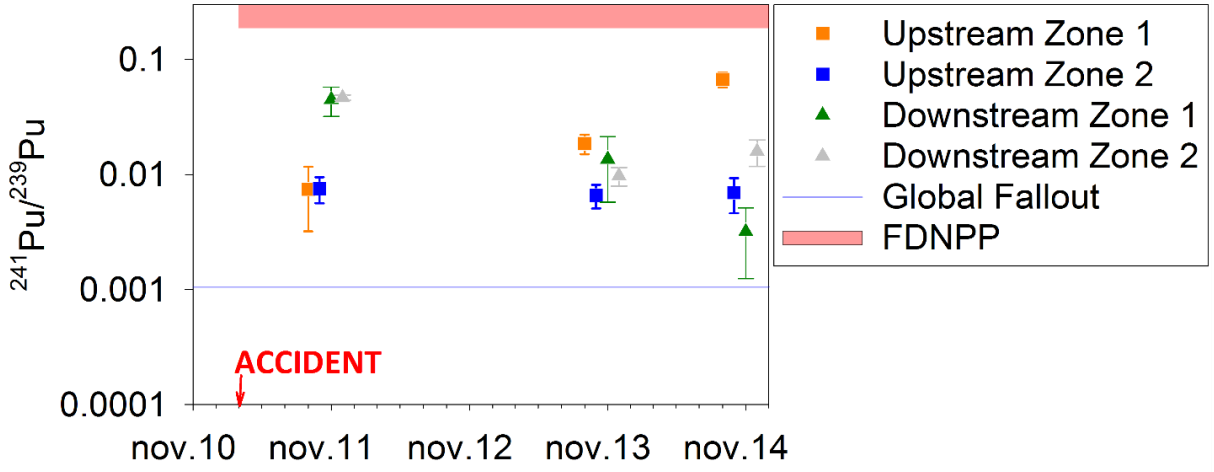


Figure V.3 – $^{241}Pu/^{239}Pu$ atomic ratios measured in this study. The blue line corresponds to the mean global fallout value (Kelley et al., 1999; Zhang et al., 2010), the red line corresponds to estimations of the FDNPP signature (Kirchner et al., 2012; Nishihara et al., 2012; Schwantes et al., 2012). Uncertainties are extended with a confidence level of 95 % (coverage factor of 2).Numbers of ^{241}Pu atoms were decay-corrected to 15 March 2011.

Although at ultra-trace concentrations (<150 fg/g), the four plutonium isotopes (^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{241}Pu and ^{242}Pu) were detected in all the samples, with one exception (soil sample FNS 216). The total plutonium masses measured for this sample remained in the same order of magnitude as those found in the three process blanks (4.5 $\pm$ 1.5 fg/g after blank correction). Accordingly, it was concluded that no plutonium was detected in this sample, which was therefore not considered when estimating the proportion of plutonium originating from the FDNPP.

Table V.3 – Relative contributions and concentrations of FDNPP and global fallout plutonium in the analysed samples, modelled with ^{241}Pu measurements. Uncertainties are extended with a confidence level of 95 % (coverage factor of 2).

	Sample	Date of sampling	Location	Proportion of Plutonium from FDNPP	Plutonium concentration from FDNPP in the samples (fg/g)	Plutonium concentration from global fallout in the samples (fg/g)
Soil	FNS116	Apr.2012	-	1.9 % ± 0.7 %	0.9 ± 0.3	44.8 ± 1.3
	FNS135	Apr.2012		3.9 % ± 0.5 %	2.4 ± 0.4	60.5 ± 7.3
	FNS137	Apr.2012		1.3 % ± 1.1 %	0.4 ± 0.3	29.3 ± 0.6
	FNS141	Apr.2012		19.1 % ± 2.3 %	27.7 ± 3.3	117.5 ± 3.7
	FNS216	Nov.2012		-	-	-
Flood sediment	FNL058A	Nov.2011	Upstream Zone 1	4.3 % ± 3.1 %	2.3 ± 1.7	52.1 ± 3.8
	FNL477	Nov.2013		12.4 % ± 2.9 %	5.5 ± 1.3	38.9 ± 2.7
	FNL661	Nov.2014		39.3 % ± 7.0 %	17.5 ± 3.3	4.4 ± 4.4
	FNL031A	Nov.2011	Upstream Zone 2	3.7 % ± 1.4 %	0.5 ± 0.2	14.0 ± 0.7
	FNL492	Nov.2013		3.6 % ± 1.2 %	0.6 ± 0.2	15.6 ± 0.7
	FNL667	Nov.2014		3.9 % ± 1.7 %	0.8 ± 0.4	19.5 ± 0.9
	FNL064	Nov.2011	Downstream Zone 1	29.0 % ± 8.8 %	5.0 ± 1.7	12.1 ± 3.1
	FNL468	Nov.2013		8.6 % ± 5.6 %	1.4 ± 0.9	14.6 ± 1.2
	FNL685	Nov.2014		1.2 % ± 1.4 %	0.2 ± 0.3	17.6 ± 0.8
	FNL043B	Nov.2011	Downstream Zone 1	30.3 % ± 3.4 %	28.8 ± 5.8	65.9 ± 17.0
	FNL465	Nov.2013		5.9 % ± 1.4 %	2.9 ± 0.9	45.2 ± 8.6
	FNL688	Nov.2014		10.4 % ± 3.1 %	4.4 ± 1.5	37.6 ± 7.8

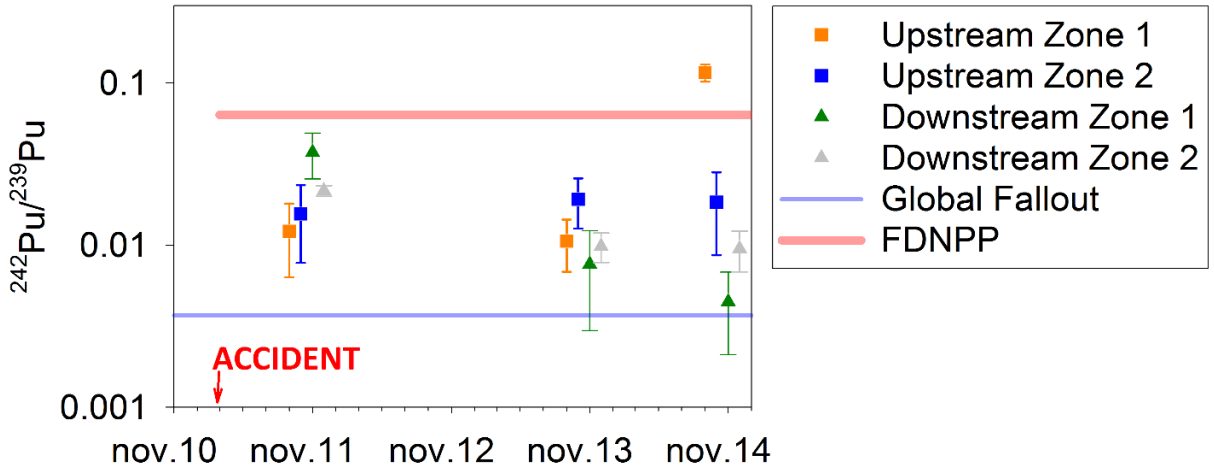


Figure V.4 – $^{242}Pu/^{239}Pu$ atomic ratios measured in this study. The blue line corresponds to the mean global fallout value (Kelley et al., 1999), the red line corresponds to estimations of the FDNPP signature (Kirchner et al., 2012; Nishihara et al., 2012; Schwantes et al., 2012). Uncertainties are extended with a confidence level of 95 % (coverage factor of 2).

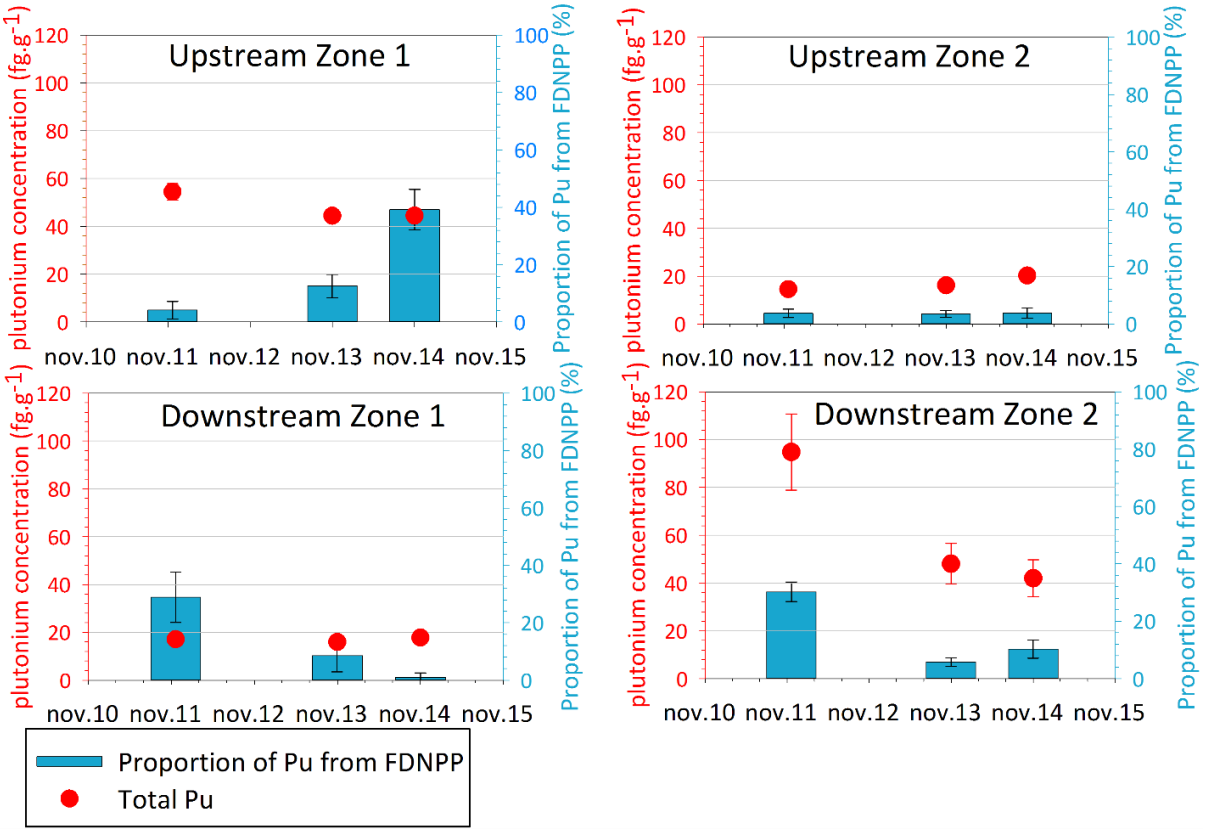


Figure V.5 – Total plutonium concentrations in all samples (red dots) and contributions of FDNPP-originating plutonium (blue histograms) deduced from the ^{241}Pu abundances in each sample. Uncertainties are extended with a confidence level of 95 % (coverage factor of 2).

In samples where plutonium was detected in significant concentrations, plutonium isotopic ratios generally plotted between the global fallout and FDNPP signatures (Fig. V.2 - V.4),

with one exception for the $^{242}Pu/^{239}Pu$ atom ratio (FNL661 sample; Fig. V.4). These results demonstrate that most samples contained a mixture of plutonium from both sources. Following the FDNPP accident, plutonium deposition on soils was likely heterogeneous (Schneider et al., 2013). When examining plutonium in three aliquots from one single sediment sample, plutonium concentrations remained similar. However, subsamples were characterized by differences in their isotopic ratios (Table V.4). Although this sample was mixed and homogenised during the preparation process, plutonium from FDNPP remained heterogeneously distributed within the sample. This suggests that FDNPP-derived plutonium is contained in a limited number of plutonium-containing particles (Salbu, 2011) randomly distributed in each aliquot (Kimura et al., 2015; Yamamoto et al., 2014). This heterogeneity could explain the variations (~8 %) observed in isotopic ratios when repeating the measurements on the same sample.

Table V.4 – Plutonium isotopic ratios and concentrations for a sample divided into three aliquots. Uncertainties are extended with a confidence level of 95 % (coverage factor of 2).

Sample	Date of sampling	Location	$^{240}Pu/^{239}Pu$ atom ratio	$^{241}Pu/^{239}Pu$ atom ratio	$^{242}Pu/^{239}Pu$ atom ratio	Total plutonium mass concentration (fg/g)
FNL492-1	Nov.2013	Upstream Zone 2	0.188±0.027	0.0145±0.0029	0.048±0.012	14.82±0.62
FNL492-2	Nov.2013		0.184±0.026	0.0069±0.0018	0.018±0.008	15.81±0.68
FNL492-3	Nov.2013		0.177±0.026	0.0081±0.0022	0.010±0.009	17.92±0.78

V.1.4.2 Spatial pattern of initial plutonium soil contamination

In all the soil samples (Fig. V.1, Table V.2), the FDNPP-derived plutonium concentration increased with radiocaesium activities (correlation coefficient of 0.96, *p-value* = 0.03) (Fig. S.V.1). The highest FDNPP-originated plutonium concentration (27.5 ± 3.3 fg/g) was found in the sample FNS 141, which contained the highest ^{137}Cs activity (148.3 ± 1.5 kBq/kg). The second most contaminated sample in both plutonium and radiocaesium was sample FNS 135 (with a FDNPP-derived plutonium concentration of 2.3 ± 0.4 fg/g and a ^{137}Cs activity of 47.8 ± 0.5 kBq/kg). Sample FNS 116 contained 0.80 ± 0.33 fg/g of FDNPP-originated plutonium and 17.5 ± 0.2 kBq/kg of ^{137}Cs. Sample FNS 137 contained 0.34 ± 0.31 fg/g of FDNPP-derived plutonium and 8.8 ± 0.1 kBq/kg of ^{137}Cs. Finally, in the sample FNS 216 that was the less impacted by the radiocaesium deposition (1.2 ± 0.1 kBq/kg of ^{137}Cs), no plutonium was measured as already mentioned above, which suggests the absence of FDNPP-derived plutonium input at this location.

V.1.4.3 Temporal variations of plutonium in sediment

At the Upstream Zone 1 location, most isotopic ratios measured in sediment ($^{240}Pu/^{239}Pu$, $^{241}Pu/^{239}Pu$ and $^{242}Pu/^{239}Pu$) were higher than the global fallout signature (Table V.1) (Muramatsu et al., 2003; Yang et al., 2015; Zhang et al., 2010), except for those $^{240}Pu/^{239}Pu$ ratios measured in sediment collected in November 2011 and November 2013. In November 2014, all isotopic ratios increased again at Upstream Zone 1 and they were even higher in 2014 than those found in 2011, suggesting a significant transfer of contaminated particles between November 2013 and November 2014 (Evrard et al., 2013; Laceby et al., 2016a). This site was

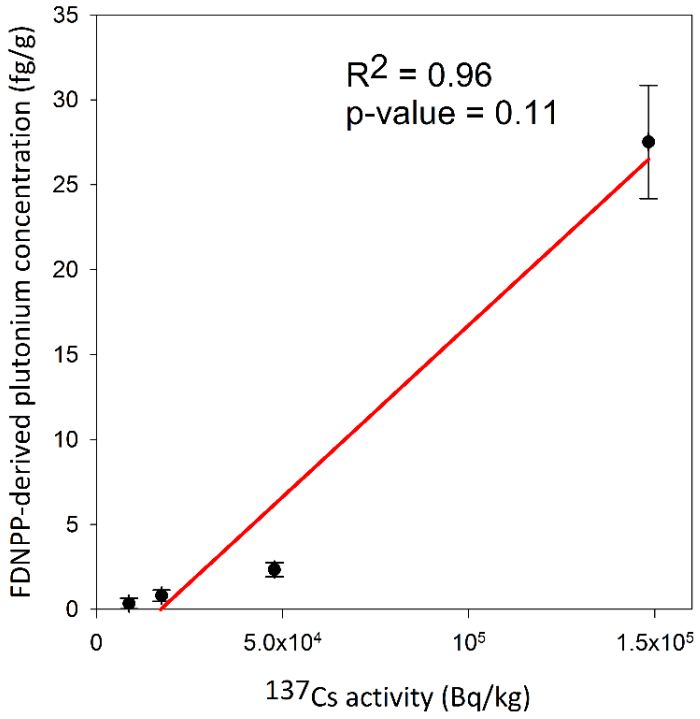


Figure S.V.1 – Correlation between FDNPP-derived plutonium concentration and ^{137}Cs activities in soil samples. Uncertainties are extended with a confidence level of 95% (coverage factor of 2).

the only investigated location potentially impacted by the remediation works (Evrard et al., 2016). In paddy fields, decontamination consisted of removing and replacing the uppermost 5 cm of topsoil with non-contaminated subsoil. Although decontamination should ultimately remove the most contaminated soil layer, there could be a significant plutonium remobilisation and transport from upper catchment areas when a typhoon occurs during the remediation works, as vegetation must be cut in order to prepare these remediation works and soil is left bare and exposed to rainfall and runoff. It should be noted that the ^{242}Pu/^{239}Pu isotopic ratio found in 2014 was even higher than that associated with the FDNPP fallout (Kirchner et al., 2012; Nishihara et al., 2012; Schwantes et al., 2012), likely reflecting uncertainties on the estimation of the FDNPP signature or possible uncorrected interferences for the ^{242}Pu isotope (Table V.1) (Meusburger et al., 2016).

At the second sampling location in the upper catchment area (Upstream Zone 2), plutonium masses remained very low (<21 fg/g) and stable with time. Moreover, all isotopic ratios did not change significantly for the three campaigns, with ^{241}Pu/^{239}Pu and ^{242}Pu/^{239}Pu remaining systematically higher than the global fallout signature. These results suggest that this area is less exposed to erosion, which is consistent with its location in the restricted access zone where soil cultivation was prohibited and where decontamination works started late in 2016. The material transiting in the river at this location, that may originate from nearby forests, was likely similar during the three campaigns.

At Downstream Zone 1, plutonium masses were very low (<20 fg/g) for the three measurements. However, all isotopic ratios decreased with time. The values found in 2011 were higher than the global fallout ratios, reflecting the fact that they contained a significant pro-

portion of FDNPP-derived plutonium. Although the $^{241}Pu/^{239}Pu$ ratio in the sample collected in 2013 remained significantly higher than the global fallout signature, this was no longer the case in the sample collected in 2014. These results suggest a rapid and significant flush of contaminated material after typhoons in 2013 and 2014 (Laceby et al., 2016b). Overall, proportions of FDNPP-derived plutonium in these samples decreased by one order of magnitude with time, whereas the concentration of global fallout derived plutonium measured in 2014 was 45 % higher than that measured in 2011. The FDNPP-derived plutonium deposited on the uppermost soil surface layer (~1-2 cm) may have been washed away more rapidly compared to the global fallout plutonium that was likely homogenised in the soil profile (~15 cm) by the prolonged ploughing and puddling of the paddy fields during the last several decades (Alewell et al., 2014; Xu et al., 2016).

Further downstream, at the Downstream Zone 2 sampling point, all isotopic ratios measured in 2013 were lower than those measured in 2011. However, no major difference was observed between the isotopic ratios measured in 2013 and 2014. Moreover, they were significantly higher than the global fallout signature, except for the $^{240}Pu/^{239}Pu$ ratio measured in samples collected in November 2013 and 2014. Total plutonium concentrations also decreased (-56 %) between 2011 and 2014, further demonstrating the progressive flush of contaminated material. During the same period, an 85 % decrease in the fraction of FDNPP-derived plutonium was observed, whereas the fraction of global fallout plutonium only decreased by 43 %, reflecting again the preferential export of FDNPP-derived plutonium immediately following the accident. This preferential export is likely due to the accumulation of FDNPP-derived plutonium in the upper soil layer, which is the most affected by erosion.

V.1.4.4 Comparison of radiocesium and plutonium activities

^{137}Cs levels measured after the FDNPP accident in soils and river sediment of the investigated region were up to 5 orders of magnitude higher (10,000 - 100,000 $Bq.kg^{-1}$) than those prevailing before 2011, i.e. typically 30 $Bq.kg^{-1}$ (Fukuyama et al., 2010). Accordingly, all the ^{137}Cs measured in the samples analysed in the current research was considered to originate exclusively from the accident, which was confirmed by the measurements of ^{134}Cs and the calculation of $^{134}Cs/^{137}Cs$ activity ratios of 0.9-1.0 (Chartin et al., 2013). Although radiocesium is rapidly bound to clay-sized sediment or material enriched in organic matter following the thermonuclear bomb testing (Motha et al., 2002; Tamura, 1964), these parameters were not found to provide the main factors controlling radionuclide levels measured in soils and sediment collected in Fukushima, as these were mainly driven by the spatial pattern of the initial radioactive fallout and its progressive erosion (Eyrolle-Boyer et al., 2016). Accordingly, in this post-accidental context, no significant relationship was found between ^{137}Cs concentrations and TOC (correlation coefficient of 0.43, *p-value* = 0.02) or SSA (correlation coefficient of $5 = 10^{-5}$) in samples analysed in the current research (Table S.V.6). These findings are also consistent with previous results showing that radiocesium contamination was shown to be attached to multiple particle size fractions, including silt- and sand-sized particles (Sakaguchi et al., 2015).

$^{239+240}Pu/^{137}Cs$ activity ratios in the soil samples (Table V.2, raw data in Table S.V.7) remained in a very narrow range ($1.25\text{-}5.98\times10^{-7}$) suggesting that plutonium and radiocesium underwent similar deposition processes. In contrast, the corresponding values found in flood sediment deposits varied by several orders of magnitude (from 2.39×10^{-8} to 1.19×10^{-5}) reflecting

Table S.V.6 – Particulate matter properties and particle size parameters measured in soil and river sediment samples collected in the Niida River catchment. D50 is the median diameter of the grains. SSA is the Specific Surface Area. Extended uncertainties with a confidence level of 95 % (coverage factor of 2). n.a.: not available.

Sample		Date of sampling	Location	Total Organic Carbon (%)			δ13C (‰)	D50 (μm)	SSA (m^2/kg)
	FNS116	Apr.2012		1.97	±	0.05	-25.84	79.90	207.93
Soil	FNS135	Apr.012	-	6.11	±	0.11	-25.73	189.33	136.33
Soil	FNS137	Apr.2012	-	3.29	±	0.08	-26.23	96.70	207.93
Soil	FNS141	Apr.2012	-	7.75	±	0.14	-27.77	64.00	349.47
Soil	FNS216	Nov.2012	-	2.11	±	0.06	-26.47	137.50	214.35
Flood sediment	FNL058A	Nov.2011	Upstream Zone 1		n.a.		n.a.	n.a.	n.a.
Flood sediment	FNL477	Nov.2013	Upstream Zone 1	5.00	±	0.10	-27.10	46.23	325.1
Flood sediment	FNL661	Nov.2014	Upstream Zone 1	3.96	±	0.10	-27.09	75.13	198.97
Flood sediment	FNL031A	Nov.2011	Upstream Zone 2	3.47	±	0.08	-26.83	235	48.91
Flood sediment	FNL492	Nov.2013	Upstream Zone 2	4.04	±	0.09	-27.51	175.00	80.72
Flood sediment	FNL667	Nov.2014	Upstream Zone 2	4.80	±	0.09	-27.01	118.00	92.29
Flood sediment	FNL064	Nov.2011	Downstream Zone 1	4.57	±	0.11	-28.37	n.a.	n.a.
Flood sediment	FNL468	Nov.2013	Downstream Zone 1	2.67	±	0.10	-28.20	208.67	93.44
Flood sediment	FNL685	Nov.2014	Downstream Zone 1	8.47	±	0.07	-27.31	n.a.	n.a.
Flood sediment	FNL043B	Nov.2011	Downstream Zone 2	6.73	±	0.14	-27.80	n.a.	n.a.
Flood sediment	FNL465	Nov.2013	Downstream Zone 2	2.38	±	0.12	-28.06	n.a.	n.a.
Flood sediment	FNL688	Nov.2014	Downstream Zone 2	3.47	±	0.06	-24.37	130.00	238.53

the changes of source contributions to sediment transiting the river throughout time. Other $^{239+240}Pu/^{137}Cs$ activity ratios measured in environmental samples collected in the Fukushima region after the FDNPP accident were provided in the literature (Sakaguchi et al., 2014; Zheng et al., 2012b). Zheng et al. (2012b) compared this ratio with that measured after the Chernobyl accident. Yamamoto et al. (2014) estimated that this ratio varied between 2.6×10^{-9} and 4.8×10^{-6} in road dust, litter and soil samples. They observed a positive relationship between this ratio and the distance from the power plant. In the current study, no such relationship was observed, which is likely explained by the fact that all samples were collected relatively far from FDNPP (between 25 and 45 km).

However, the spatial variation of this ratio across the catchment may also provide additional information on the processes affecting sediment-bound radionuclide redistribution after the FDNPP accident. The increase in $^{239+240}Pu/^{137}Cs$ activity ratios observed at the Upstream Zone 1 sampling location (Table V.2) suggests that the remobilisation of plutonium after the completion of remediation works differed from that of radiocesium. In contrast, the $^{239+240}Pu/^{137}Cs$ activity ratios at the upstream Zone 2 site did almost not change during the studied period (Table V.2), confirming the previous conclusion that this sampling location is less exposed to erosion as it is located in a restricted zone and it is mainly covered with forests which are less sensitive to soil erosion. The same observation can be made for the Downstream Zone 1 location, with the absence of significant change ($p\text{-}value = 0.06$) in the

$^{239+240}Pu/^{137}Cs$ activity ratios found at this location between 2011 and 2014 (Table V.2). This result suggested a simultaneous decrease of plutonium and radiocesium, in the same relative proportions. Finally, at the last sampling location (Downstream 2), the $^{239+240}Pu/^{137}Cs$ activity ratios also did not vary significantly (*p-value* = 0.08), suggesting again a simultaneous decrease of both radionuclide contamination at this site, in the same proportions.

Table S.V.7 – Activities in $^{239+240}Pu$ and ^{137}Cs in soil and sediment samples collected in the Niida River catchment. Extended uncertainties with a confidence level of 95 % (coverage factor of 2).

	Sample	Date of sampling	Location	$^{239+240}Pu$ (Bq/kg)	^{137}Cs (kBq/kg)
Soil	FNS116	Apr.2012	-	0.003 ± 0.001	17.5 ± 0.2
	FNS135	Apr.012		0.008 ± 0.001	47.8 ± 0.5
	FNS137	Apr.2012		0.001 ± 0.001	8.8 ± 0.1
	FNS141	Apr.2012		0.47 ± 0.008	148.3 ± 1.5
	FNS216	Nov.2012		-	1.2 ± 0.1
Flood sediment	FNL058A	Nov.2011	Upstream Zone 1	0.007 ± 0.004	71.0 ± 0.5
	FNL477	Nov.2013		0.017 ± 0.003	8.0 ± 0.2
	FNL661	Nov.2014		0.055 ± 0.007	4.6 ± 0.1
	FNL031A	Nov.2011	Upstream Zone 2	0.002 ± 0.000	73.6 ± 0.5
	FNL492	Nov.2013		0.002 ± 0.000	54.0 ± 0.5
	FNL667	Nov.2014		0.002 ± 0.001	57.2 ± 0.5
	FNL064	Nov.2011	Downstream Zone 1	0.016 ± 0.004	47.1 ± 0.3
	FNL468	Nov.2013		0.004 ± 0.002	43.5 ± 0.4
	FNL685	Nov.2014		0.001 ± 0.001	5.6 ± 0.1
	FNL043B	Nov.2011	Downstream Zone 2	0.093 ± 0.013	14.2 ± 0.3
	FNL465	Nov.2013		0.009 ± 0.002	21.1 ± 0.2
	FNL688	Nov.2014		0.014 ± 0.003	2.2 ± 0.1

V.1.5 Conclusions and perspectives

In the current research, plutonium concentrations and isotopic ratios were measured in soil and flood sediment collected at various locations in the Niida catchment after the FDNPP accident. Plutonium isotopic ratios associated with the global fallout were shown to be homogeneous and these ratios were therefore used to calculate the respective sources of plutonium, in particular the contribution of FDNPP to the total amount of Pu found in these sediment samples. As demonstrated by the soil analyses, the spatial pattern of initial plutonium deposition was similar to that of radiocaesium (Fig. V.1). In November 2011, isotopic ratios and FDNPP-derived plutonium concentrations were higher in the coastal plain sediment samples than those found in upper catchment areas. This suggests that FDNPP plutonium, eroded from the topsoil and transported with sediment particles during floods, was rapidly transported downstream. The analysis of the $^{239+240}Pu/^{137}Cs$ activity ratios found in the soil samples confirmed that radiocesium and plutonium underwent similar deposition processes. In

general, their redistribution with sediment in the catchment followed the same trends, except at the site affected by remediation works.

Although the sampling procedure was rigorously the same during each field campaign and the samples were well-mixed, future research should examine the variability of these sediment deposits along a river reach. Moreover, the number of investigated sites remained limited. The main challenge when analysing the spatial-temporal variations of actinides is related to the very long Time (e.g. several weeks) needed to process samples and analyse them for plutonium with MC-ICP-MS. The ongoing development of more rapid measurement techniques may provide solutions in the future for analysing larger sets of samples. For example, some authors recently proposed several improvements in dissolution methods and in chemical separations, which are faster and more efficient (Bu et al., 2017; Men et al., 2018).

The different plutonium isotopic ratios measured in three homogenised aliquots from one sample, suggested the emission of discrete plutonium-bearing particles during the FDNPP accident (Table V.4). This result also shows the importance of processing representative samples with a significant quantity of material (e.g. 5 g samples in the current research, while others studies compiled in Table S1 processed 1-5 g of samples) as plutonium contamination from FDNPP may be in the form of a limited number of discrete plutonium-bearing particles. The characterisation of these particles requires further investigation. The particulate form of FDNPP-derived plutonium must be examined in order to better understand the origin of plutonium from the power plant (mixed-oxide fuel or irradiated UO_2 fuel) and to improve our knowledge of the mechanisms releasing actinides during the FDNPP accident (shape and composition of the emitted particles). These properties should also impact the fate and the residence time of actinides in the environment.

Accordingly, to further understand the migration of plutonium in the fallout-impacted region, screening methods should be developed and applied to identify, isolate and characterize plutonium-bearing particles. Elemental and isotopic compositions of these particles should then be measured to determine their source (e.g. formation mechanism in the reactor, source reactor, etc.) and to characterise their fate in the environment (e.g. ability to dissolve, to be remobilized, to be associated with colloids, etc.).

V.1.6 Acknowledgements

This work has been supported by the French National Research Agency (ANR) in the framework of the AMORAD project (ANR-11-RSNR-0002). Hugo Jaegler received a PhD fellowship from the CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, France). The authors are grateful to Dr. Mercedes Mendez-Millan (LOCEAN laboratory) and Dr. Anthony Foucher (University of Tours) for their help to conduct the organic matter and particle size analyses.

Références Bibliographiques

Alewell, C., K. Meusburger, G. Juretzko, L. Mabit, and M. E. Ketterer (2014), "Suitability of $^{239+240}$Pu and ^{137}Cs as tracers for soil erosion assessment in mountain grasslands", in: *Chemosphere* 103, pp. 274–80, ISSN: 1879-1298 (Electronic) 0045-6535 (Linking), DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.12.016, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24374184.

Bailly du Bois, P., P. Laguionie, D. Boust, I. Korsakissok, D. Didier, and B. Fievet (2012), "Estimation of marine source-term following Fukushima Dai-ichi accident", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 114, pp. 2–9, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2011.11.015, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22172688.

Bu, W., M. Fukuda, J. Zheng, T. Aono, T. Ishimaru, J. Kanda, G. Yang, K. Tagami, S. Uchida, Q. Guo, and M. Yamada (2014), "Release of Pu isotopes from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident to the marine environment was negligible", in: *Environmental Science & Technology* 48.*16*, pp. 9070–8, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es502480y, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25050458.

Bu, Wenting, Jian Zheng, Qiuju Guo, Detao Xiao, and Tatsuo Aono (2017), "Determination of Pu isotopes in sediment and soil samples by SF-ICP-MS: an improved anion-exchange procedure for Pu separation", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 314.*3*, pp. 2417–2423, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1007/s10967-017-5618-y, URL: https://doi.org/10.1007/s10967-017-5618-y.

Chartin, Caroline, Olivier Evrard, Yuichi Onda, Jeremy Patin, Irène Lefèvre, Catherine Ottlé, Sophie Ayrault, Hugo Lepage, and Philippe Bonté (2013), "Tracking the early dispersion of contaminated sediment along rivers draining the Fukushima radioactive pollution plume", in: *Anthropocene* 1, pp. 23–34, ISSN: 22133054, DOI: 10.1016/j.ancene.2013.07.001.

Chiappini, R., F. Pointurier, J. C. Millies-Lacroix, G. Lepetit, and P. Hemet (1999), "^{240}Pu/^{239}Pu isotopic ratios and $^{239+240}$Pu total measurements in surface and deep waters around Mururoa and Fangataufa atolls compared with Rangiroa atoll (French Polynesia)", in: *Science of The Total Environment* 237–238, pp. 269–276, ISSN: 0048-9697, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00141-2, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969799001412.

Estournel, C., E. Bosc, M. Bocquet, C. Ulses, P. Marsaleix, V. Winiarek, I. Osvath, C. Nguyen, T. Duhaut, F. Lyard, H. Michaud, and F. Auclair (2012), "Assessment of the amount of cesium-137 released into the Pacific Ocean after the Fukushima accident and analysis of its dispersion in Japanese coastal waters", in: *Journal of Geophysical Research: Oceans* 117.*C11014*, ISSN: 2156-2202, DOI: 10.1029/2012JC007933, URL: http://dx.doi.org/10.1029/2012JC007933.

Evrard, O., C. Chartin, Y. Onda, J. Patin, H. Lepage, I. Lefevre, S. Ayrault, C. Ottle, and P. Bonte (2013), "Evolution of radioactive dose rates in fresh sediment deposits along coastal rivers draining Fukushima contamination plume", in: *Scientific Reports* 3, p. 3079, ISSN: 2045-2322 (Electronic) 2045-2322 (Linking), DOI: 10.1038/srep03079, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24165695.

Evrard, O., J. P. Laceby, H. Lepage, Y. Onda, O. Cerdan, and S. Ayrault (2015), "Radiocesium transfer from hillslopes to the Pacific Ocean after the Fukushima Nuclear Power Plant accident: A review", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 148, pp. 92–110, ISSN:

1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2015.06.018, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26142817.

Evrard, O., F. Pointurier, Y. Onda, C. Chartin, A. Hubert, H. Lepage, A. C. Pottin, I. Lefevre, P. Bonte, J. P. Laceby, and S. Ayrault (2014a), "Novel insights into Fukushima nuclear accident from isotopic evidence of plutonium spread along coastal rivers", in: *Environmental Science & Technology* 48.*16*, pp. 9334–40, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es501890n, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25014620.

Evrard, Olivier, Caroline Chartin, Yuichi Onda, Hugo Lepage, Olivier Cerdan, Irène Lefèvre, and Sophie Ayrault (2014b), "Renewed soil erosion and remobilisation of radioactive sediment in Fukushima coastal rivers after the 2013 typhoons", in: *Scientific Reports* 4, ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/srep04574.

Evrard, Olivier, J. Patrick Laceby, Yuichi Onda, Yoshifumi Wakiyama, Hugo Jaegler, and Irène Lefèvre (2016), "Quantifying the dilution of the radiocesium contamination in Fukushima coastal river sediment (2011–2015)", in: *Scientific Reports* 6, p. 34828, ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/srep34828, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5046143/.

Eyrolle-Boyer, Frédérique, Patrick Boyer, Laurent Garcia-Sanchez, Jean-Michel Métivier, Yuichi Onda, Anne De Vismes, Xavier Cagnat, Béatrice Boulet, and Catherine Cossonnet (2016), "Behaviour of radiocaesium in coastal rivers of the Fukushima Prefecture (Japan) during conditions of low flow and low turbidity – Insight on the possible role of small particles and detrital organic compounds", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 151, pp. 328–340, ISSN: 0265-931X, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.10.028, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X15301442.

Fukuyama, Taijiro, Yuichi Onda, Takashi Gomi, Kazukiyo Yamamoto, Naoto Kondo, Shusuke Miyata, Ken'ichiro Kosugi, Shigeru Mizugaki, and Nobuyuki Tsubonuma (2010), "Quantifying the impact of forest management practice on the runoff of the surface-derived suspended sediment using fallout radionuclides", in: *Hydrological Processes* 24.*5*, pp. 596–607, ISSN: 08856087 10991085, DOI: 10.1002/hyp.7554.

Hardy, E. P., P. W. Krey, and H. L. Volchok (1973), "Global Inventory and Distribution of Fallout Plutonium", in: *Nature* 241.*5390*, pp. 444–445, URL: http://dx.doi.org/10.1038/241444a0.

Harley, John H. (1979), "Plutonium in the environment - A review", in: *Japan Radiation Research* 21.

Imanaka, T., S. Endo, M. Sugai, S. Ozawa, K. Shizuma, and M. Yamamoto (2012), "Early radiation survey of Iitate village, which was heavily contaminated by the Fukushima Daiichi accident, conducted on 28 and 29 March 2011", in: *Health Physics Society* 102.*6*, pp. 680–6, ISSN: 1538-5159 (Electronic) 0017-9078 (Linking), DOI: 10.1097/HP.0b013e31824cfe18, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22549322.

Kawamura, H., T. Kobayashi, A. Furuno, T. In, Y. Ishikawa, T. Nakayama, S. Shima, and T. Awaji (2011), "Preliminary Numerical Experiments on Oceanic Dispersion of I-131 and Cs-137 Discharged into the Ocean because of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Disaster", in: *Journal of Nuclear Science and Technology* 48.*11*, pp. 1349–1356, ISSN: 0022-3131, URL: %3CGo%20to%20ISI%3E://WOS:000298516500001.

Kelley, J. M., L. A. Bond, and T. M. Beasley (1999), "Global distribution of Pu isotopes and ^{237}Np", in: *Science of The Total Environment* 237–238, pp. 483–500, ISSN: 0048-9697, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00160-6, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969799001606.

Kersting, A. B. (2013), "Plutonium transport in the environment", in: *Inorganic Chemistry* 52.*7*, pp. 3533–46, ISSN: 1520-510X (Electronic) 0020-1669 (Linking), DOI: 10.1021/ic3018908, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23458827.

Ketterer, Michael E., Kevin M. Hafer, Carolyn L. Link, Douglas Kolwaite, Jennifer Wilson, and Jerzy W. Mietelski (2004), "Resolving global versus local/regional Pu sources in the environment using sector ICP-MS Presented at the 2003 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Garmisch-Partenkirchen, Germany, January 12th 17, 2003", in: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19.*2*, p. 241, ISSN: 0267-9477 1364-5544, DOI: 10.1039/b302903d.

Kimura, H., M. Uesugi, A. Muneda, R. Watanabe, A. Yokoyama, and T. Nakanishi (2015), "The situation of Ag and Pu radioisotopes in soil released from Fukushima Daiichi nuclear power plants", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 303.*2*, pp. 1469–1471, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1007/s10967-014-3587-y, URL: http://dx.doi.org/10.1007/s10967-014-3587-y.

Kirchner, G., P. Bossew, and M. De Cort (2012), "Radioactivity from Fukushima Dai-ichi in air over Europe; part 2: what can it tell us about the accident?", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 114, pp. 35–40, ISSN: 0265-931X, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.12.016, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X11003110.

Kirchner, Gerald (2013), "Establishing reference inventories of ^{137}Cs for soil erosion studies: Methodological aspects", in: *Geoderma* 211-212, pp. 107–115, ISSN: 00167061, DOI: 10.1016/j.geoderma.2013.07.011.

Laceby, J. P., S. Huon, Y. Onda, V. Vaury, and O. Evrard (2016a), "Do forests represent a long-term source of contaminated particulate matter in the Fukushima Prefecture?", in: *Journal of Environmental Management* 183.*Pt 3*, pp. 742–753, ISSN: 1095-8630 (Electronic) 0301-4797 (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.09.020, URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27647133.

Laceby, J. Patrick, Caroline Chartin, Olivier Evrard, Yuichi Onda, Laurent Garcia-Sanchez, and Olivier Cerdan (2016b), "Rainfall erosivity in catchments contaminated with fallout from the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident", in: *Hydrology and Earth System Sciences* 20.*6*, pp. 2467–2482, ISSN: 1607-7938, DOI: 10.5194/hess-20-2467-2016.

Lal, R., L. K. Fifield, S.G. Tims, R.J. Wasson, and D. Howe (2015), "Using ^{239}Pu as a tracer for fine sediment sources in the Daly River, Northern Australia", in: *EPJ Web of Conferences* 91, p. 00006, URL: https://doi.org/10.1051/epjconf/20159100006.

Land Infrustructure, Ministry of and Transport (2006), *Rivers in Japan*.

Lepage, Hugo, J. Patrick Laceby, Philippe Bonté, Jean-Louis Joron, Yuichi Onda, Irène Lefèvre, Sophie Ayrault, and Olivier Evrard (2016), "Investigating the source of radiocesium contaminated sediment in two Fukushima coastal catchments with sediment tracing techniques", in: *Anthropocene* 13, pp. 57–68, ISSN: 2213-3054, DOI: https://doi.org/10.1016/j.ancene.2016.01.004, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213305416300042.

Men, Wu, Jian Zheng, Hai Wang, Youyi Ni, Tatsuo Aono, Sherrod L. Maxwell, Keiko Tagami, Shigeo Uchida, and Masatoshi Yamada (2018), "Establishing rapid analysis of Pu isotopes in seawater to study the impact of Fukushima nuclear accident in the Northwest Pacific", in: *Scientific Reports* 8.*1*, p. 1892, ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/s41598-018-20151-4, URL: https://doi.org/10.1038/s41598-018-20151-4.

Meusburger, Katrin, Lionel Mabit, Michael Ketterer, Ji-Hyung Park, Tarjan Sandor, Paolo Porto, and Christine Alewell (2016), "A multi-radionuclide approach to evaluate the suit-

ability of $^{239+240}$Pu as soil erosion tracer", in: *Science of The Total Environment* 566–567, pp. 1489–1499, ISSN: 0048-9697, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.035, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716312062.

MEXT (2011), *Results of the Nuclide Analysis of Plutonium and Strontium by MEXT*.

Motha, J. A., P. J. Wallbrink, P. B. Hairsine, and R. B. Grayson (2002), "Tracer properties of eroded sediment and source material", in: *Hydrological Processes* 16.*10*, pp. 1983–2000, ISSN: 1099-1085, DOI: 10.1002/hyp.397, URL: http://dx.doi.org/10.1002/hyp.397.

Muramatsu, Y., H. Matsuzaki, C. Toyama, and T. Ohno (2015), "Analysis of ^{129}I in the soils of Fukushima Prefecture: preliminary reconstruction of 131I deposition related to the accident at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP)", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 139, pp. 344–50, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2014.05.007, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24930438.

Muramatsu, Y., S. Yoshida, and A. Tanaka (2003), "Determination of Pu concentration and its isotope ratio in Japanese soils by HR-ICP-MS", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 255.*3*, pp. 477–480, ISSN: 0236-5731, DOI: 10.1023/A:1022515912265, URL: http://dx.doi.org/10.1023/A:1022515912265.

Nishihara, K., H. Iwamoto, and K. Suyama (2012), *Estimation of fuel compositions in Fukushima-Daiichi nuclear power plant (Date of access: 30/08/2018)*, URL: http://jolissrch-inter.tokai-sc.jaea.go.jp/pdfdata/JAEA-Data-Code-2012-018.pdf.

Olley, J., A. Brooks, J. Spencer, T. Pietsch, and D. Borombovits (2013), "Subsoil erosion dominates the supply of fine sediment to rivers draining into Princess Charlotte Bay, Australia", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 124, pp. 121–9, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2013.04.010, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23727879.

Pointurier, F., A. Hubert, A. L. Faure, P. Hemet, and A. C. Pottin (2011), "Polyatomic interferences in plutonium determination in the femtogram range by double-focusing sector-field ICP-MS", in: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26.*7*, pp. 1474–1480, ISSN: 0267-9477, DOI: 10.1039/c0ja00097c, URL: %3CGo%20to%20ISI%3E://WOS:000291946600020.

Rosner, G., H. Hötzl, and R. Winkler (1992), "Determination of ^{241}Pu by low level B-proportional counting. Application to Chernobyl fallout samples and comparison with the 241Am Build-Up Method", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 163.*2*, pp. 225–233.

Sakaguchi, Aya, Akinobu Kadokura, Peter Steier, Kazuya Tanaka, Yoshio Takahashi, Haruka Chiga, Akihito Matsushima, Satoru Nakashima, and Yuichi Onda (2012), "Isotopic determination of U, Pu and Cs in environmental waters following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident", in: *Geochemical Journal* 46.*4*, pp. 355–360, DOI: 10.2343/geochemj.2.0216.

Sakaguchi, Aya, Peter Steier, Yoshio Takahashi, and Masayoshi Yamamoto (2014), "Isotopic Compositions of ^{236}U and Pu Isotopes in "Black Substances" Collected from Roadsides in Fukushima Prefecture: Fallout from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident", in: *Environmental Science & Technology* 48.*7*, pp. 3691–3697, ISSN: 0013-936X 1520-5851, DOI: 10.1021/es405294s.

Sakaguchi, Aya, Kazuya Tanaka, Hokuto Iwatani, Haruka Chiga, Qiaohui Fan, Yuichi Onda, and Yoshio Takahashi (2015), "Size distribution studies of ^{137}Cs in river water in the Abukuma Riverine system following the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident",

in: *Journal of Environmental Radioactivity* 139, pp. 379–389, ISSN: 0265931X, DOI: 10.1016/j.jenvrad.2014.05.011.

Salbu, Brit (2011), "Radionuclides released to the environment following nuclear events", in: *Integrated Environmental Assessment and Management* 7.*3*, pp. 362–364, ISSN: 1551-3793, DOI: 10.1002/ieam.232, URL: http://dx.doi.org/10.1002/ieam.232.

Schneider, Stephanie, Clemens Walther, Stefan Bister, Viktoria Schauer, Marcus Christl, Hans-Arno Synal, Katsumi Shozugawa, and Georg Steinhauser (2013), "Plutonium release from Fukushima Daiichi fosters the need for more detailed investigations", in: *Scientific Reports* 3, p. 2988, DOI: 10.1038/srep02988, URL: http://dx.doi.org/10.1038/srep02988.

Schwantes, Jon M., Christopher R. Orton, and Richard A. Clark (2012), "Analysis of a Nuclear Accident: Fission and Activation Product Releases from the Fukushima Daiichi Nuclear Facility as Remote Indicators of Source Identification, Extent of Release, and State of Damaged Spent Nuclear Fuel", in: *Environmental Science & Technology* 46.*16*, pp. 8621–8627, ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/es300556m, URL: http://dx.doi.org/10.1021/es300556m.

Steinhauser, G. (2014), "Fukushima's forgotten radionuclides: a review of the understudied radioactive emissions", in: *Environmental Science & Technology* 48.*9*, pp. 4649–63, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es405654c, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24754713.

Tamura, T. (1964), "Consequences of activity release: selective sorption reactions of cesium with soil minerals", in: *Nuclear Safety* 5, pp. 262–268.

TEPCO (2012), Result of estimation of the released amount of radioactive materials into the ocean (in the vicinity of a port) as a result of the accident in the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station (Estimation made as of May 2012).Tokyo Electric Power Company. available from internet (Date of access: 25/07/2018), URL: http://www.tepco.co.jp/en/press/corp-com/release/betu12_e/images/120524e0202.pdf.

Trémillon, B. (1965), *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*, Monographies de chimie minérale, Gauthier-Villars.

Utsunomiya, Satoshi, Hajime Iwata, Yuji Kawamoto, Makoto Kaneko, Yuki Nakamatsu, Toshihiko Ohnuki, and Kenji Nanba (2012), "Occurrence of Pu and Cs in the contaminated soils in Japan", in: *Abstracts of Annual Meeting of the Geochemical Society of Japan* 59, p. 37, DOI: 10.14862/geochemproc.59.0.37.0.

Xu, C., S. Zhang, Y. Sugiyama, N. Ohte, Y. F. Ho, N. Fujitake, D. I. Kaplan, C. M. Yeager, K. Schwehr, and P. H. Santschi (2016), "Role of natural organic matter on iodine and Pu distribution and mobility in environmental samples from the northwestern Fukushima Prefecture, Japan", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 153, pp. 156–166, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2015.12.022, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26773510.

Yamamoto, M., A. Sakaguchi, S. Ochiai, T. Takada, K. Hamataka, T. Murakami, and S. Nagao (2014), "Isotopic Pu, Am and Cm signatures in environmental samples contaminated by the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 132, pp. 31–46, ISSN: 0265931X, DOI: 10.1016/j.jenvrad.2014.01.013.

Yamashiki, Y., Y. Onda, H. G. Smith, W. H. Blake, T. Wakahara, Y. Igarashi, Y. Matsuura, and K. Yoshimura (2014), "Initial flux of sediment-associated radiocesium to the ocean from the largest river impacted by Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant", in: *Scientific Reports* 4, p. 3714, ISSN: 2045-2322 (Electronic) 2045-2322 (Linking), DOI: 10.1038/srep03714, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24429978.

Yang, Guosheng, Jian Zheng, Keiko Tagami, and Shigeo Uchida (2015), "Plutonium concentration and isotopic ratio in soil samples from central-eastern Japan collected around the 1970s", in: *Scientific Reports* 5, p. 9636, DOI: 10.1038/srep09636http://www.nature.com/articles/srep09636#supplementary-information, URL: http://dx.doi.org/10.1038/srep09636.

Yoshimura, Chihiro, Tatsuo Omura, Hiroaki Furumai, and Klement Tockner (2005), "Present state of rivers and streams in Japan", in: *River Research and Applications* 21.*2-3*, pp. 93–112, ISSN: 1535-1467, DOI: 10.1002/rra.835, URL: http://dx.doi.org/10.1002/rra.835.

Zhang, Yongsan, Jian Zheng, Masatoshi Yamada, Fengchang Wu, Yasuhito Igarashi, and Katsumi Hirose (2010), "Characterization of Pu concentration and its isotopic composition in a reference fallout material", in: *Science of The Total Environment* 408.*5*, pp. 1139–1144, ISSN: 0048-9697, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.058, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969709011735.

Zheng, J., K. Tagami, and S. Uchida (2013), "Release of plutonium isotopes into the environment from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident: what is known and what needs to be known", in: *Environmental Science & Technology* 47.*17*, pp. 9584–95, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es402212v, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23899337.

Zheng, J., K. Tagami, Y. Watanabe, S. Uchida, T. Aono, N. Ishii, S. Yoshida, Y. Kubota, S. Fuma, and S. Ihara (2012b), "Isotopic evidence of plutonium release into the environment from the Fukushima DNPP accident", in: *Scientific Reports* 2, p. 304, ISSN: 2045-2322 (Electronic) 2045-2322 (Linking), DOI: 10.1038/srep00304, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22403743.

Zheng, Jian, Tatsuo Aono, Shigeo Uchida, Jing Zhang, and Makio C. Honda (2012a), "Distribution of Pu isotopes in marine sediments in the Pacific 30 km off Fukushima after the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident", in: *Geochemical Journal* 46.*4*, pp. 361–369, DOI: 10.2343/geochemj.2.0209.

Chapitre VI

Premier essais de mise en évidence de rejets d'uranium anthropique dans des sédiments d'étangs proches de la centrale de Fukushima Dai-ichi

Chapitre VI

Premier essais de mise en évidence de rejets d'uranium anthropique dans des sédiments d'étangs proches de la centrale de Fukushima Dai-ichi

Dans le chapitre IV, le marquage en uranium n'a pas été clairement mis en évidence dans les sédiments du réservoir du barrage de la Mano. Cela est vraisemblablement dû au fait que l'uranium a été rejeté en très faibles quantités et qu'il a plutôt tendance à se solubiliser, à passer dans la phase liquide et à être transporté avec l'eau de ruissellement et des rivières. De plus, le réservoir du barrage de la Mano étant situé à plus de 40 km de la centrale, il est probable que les dépôts d'uranium aient été trop faibles dans cette région pour être détectables et distinguables des apports des retombées globales. C'est pourquoi des sédiments prélevés dans des étangs plus petits et plus proches — situés à trois kilomètres de la centrale — ont été analysés. L'objectif de cette étude est de mettre en évidence un rejet potentiel d'uranium anthropique lors de l'accident de la centrale de Fukushima Dai-ichi et son dépôt dans les bassins versants côtiers de la région. Les mesures de concentrations en plutonium ont également été effectuées dans les mêmes échantillons.

Démarche entreprise :

Des échantillons de sédiments de fond d'étangs situés dans la commune d'Okuma ont été analysés afin de déterminer les concentrations en uranium et le rapport isotopique $^{236}U/^{238}U$, ainsi que les concentrations en plutonium et les rapports isotopiques $^{240}Pu/^{239}Pu$, $^{241}Pu/^{239}Pu$ et $^{242}Pu/^{239}Pu$. L'isotope ^{236}U est particulièrement intéressant puisqu'il constitue un très bon marqueur des rejets d'uranium anthropique (qu'il s'agisse des retombées globales des essais atmosphériques ou d'accidents de centrales nucléaires). Ainsi, la mesure du rapport $^{236}U/^{238}U$ fournit des informations sur la provenance de l'uranium dans l'échantillon.

Après les étapes de radiochimie nécessaires à la préparation de l'échantillon en vue de sa mesure par spectrométrie de masse, quatre échantillons de sédiments de fond d'étangs ont été analysés par ICP-MS/MS pour l'uranium et MC-ICP-MS pour le plutonium. Les résultats de ces analyses sont ensuite corrigés des interférences et des biais qui sont générés lors de la mesure par l'analyse d'étalons certifiés entre chaque échantillon.

Principaux résultats :

Malgré une validation de la méthode par les résultats des mesures des étalons certifiés, les concentrations en uranium dans les solutions obtenues après purification chimique étaient beaucoup trop faibles par rapport aux concentrations attendues compte-tenu des teneurs en uranium relativement élevées dans la croûte terrestre (1.9 ± 1.2 μg/g, 2σ), ce qui est certaine-

ment dû à un mauvais déroulement de la procédure de purification radiochimique de l'uranium. Avec des concentrations en uranium aussi faibles, le ^{236}U n'est évidemment pas détectable par cet instrument. Les mesures de plutonium sont également très surprenantes, car elles montrent un très faible impact des rejets de plutonium par la centrale, malgré la proximité du lieu d'échantillonnage par rapport à la centrale et les activités en ^{137}Cs relativement élevées mesurées dans les échantillons.

Principales conclusions :

Les contributions étonnement faibles de la centrale sur les concentrations en plutonium dans les échantillons de ces étangs permettent d'en déduire que les teneurs théoriques en ^{236}U provenant de la centrale sont également extrêmement faibles et qu'elles n'auraient pas été détectables et distinguables de l'uranium provenant des retombées globales, même si la procédure de radiochimie s'était bien déroulée.

Ces faibles contributions de la centrale, malgré les fortes activités en ^{137}Cs, permettent également de déduire que les modes de transport et de déposition des actinides sont différents de ceux du radiocésium dans cette région. Il semblerait que le radiocésium, élément volatil émis en plus grande quantité, se soit dispersé de façon plus large que les actinides, qui, probablement portés par des fractions de particules de taille sub-micrométrique se sont déposés de façon plus restreinte, dans l'axe principal du panache de pollution. D'autres analyses restent nécessaires pour confirmer ces hypothèses, en échantillonnant des sédiments dans des retenues situées dans l'axe principal du panache. Des analyses morphologiques des particules porteuses du marquage en actinides sont également primordiales.

VI.1 Isotopic uranium measurements in sediment accumulated in contaminated ponds after the Fukushima Dai-ichi accident

Hugo Jaegler[1], Fabien Pointurier[2], Silvia Diez Fernandez[3], Alkiviadis Gourgiotis[4], Hélène Isnard[3], Wada Toshihiro[5], Yuichi Onda[6], Amélie Hubert[2], J. Patrick Laceby[1,7] & Olivier Evrard[1*]

[1]Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, UMR 8212 (CEA-CNRS-UVSQ), Université Paris-Saclay, F-91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France

[2]CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

[3]Den – Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif sur Yvette, France

[4]Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire - PSE/ENV - SEDRE/LELI BP 17, Fontenay-aux-Roses, 92262, France

[5]National Institute for Environmental Science, Fukushima Branch, 10-2 Fukasaku, Miharu, Tamura, Fukushima, 963-7700 Japan

[6]Center for Research in Isotopes and Environmental Dynamics (CRIED), University of Tsukuba, Tsukuba, Japan

[7]Environmental Monitoring and Science Division, Alberta Environment and Parks, 3115 – 12 Street NE Calgary, Alberta, Canada]

(*) Corresponding author (email address: olivier.evrard@lsce.ipsl.fr).

VI.1.1 Abstract

Large volumes of radionuclides were released during the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident and were deposited on the soils located in the vicinity of the site. Among these substances, actinides were detected in environmental samples. The main objective of this work was to investigate the occurrence of potential uranium and plutonium releases during the FDNPP accident. Isotopic plutonium ratios and concentrations of ^{236}U isotopes were analysed in four sediment samples collected in Okuma Ponds. These ponds are located at less than 4 km from the power plant and were likely heavily contaminated by the FDNPP fallout. After several radiochemical preparation steps to separate and concentrate plutonium and uranium, these actinides were analysed by mass spectrometry. However, the measurement of very low uranium concentrations in the samples likely indicated that uranium was lost during the chemical processing of these samples. However, plutonium measurements indicated that, contrary to what had been expected, actinide releases remained very limited in this area, despite its location at a short radial distance from the FDNPP. As all samples have been consumed during the measurements, the full analysis should be repeated with other samples collected in more contaminated areas. Furthermore, the chemical processes should be improved through the addition of uranium isotopic dilution tracer, without contaminating the plutonium measurements.

VI.1.2 Introduction

In 2011, the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident resulted in a major release of anthropogenic radionuclides and in their deposition on the soil surface of the north-eastern catchments of Japan. Although these radionuclides mainly consist of fission and activation products, several authors have demonstrated the occurrence of minor releases of plutonium isotopes (^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{241}Pu and ^{242}Pu) in the environment, due to the partial meltdown of the nuclear fuel cores in units 1, 2 and 3 of the FDNPP (Evrard et al., 2014; Xu et al., 2016; Yamamoto et al., 2014; Zheng et al., 2012b). Accordingly, uranium, which is the main constituent of the fuel of these nuclear reactors, should also have been rejected during the FDNPP accident. Nevertheless, only a few authors have measured uranium in environmental samples after the FDNPP accident (Sakaguchi et al., 2014; Schneider et al., 2017; Shinonaga et al., 2014; Yang et al., 2016), because of the difficulties to distinguish a limited contribution of anthropogenic U relatively high concentration of pre-existent sources of U in soils and sediment despite significant differences in isotopic compositions. Indeed, three uranium isotopes (^{238}U, ^{235}U and ^{234}U) are naturally occurring in the environment in relatively high abundances in soil and sediment. On the contrary, the ^{236}U isotope and plutonium isotopes have very low abundances in natural samples, as they are only produced by human activities. Accordingly, these isotopes (^{236}U and plutonium) may provide powerful fingerprints of the potential anthropogenic actinide releases, typically the atmospheric nuclear weapon tests or nuclear power plant accidents. As the $^{236}U/^{238}U$ isotope ratio varies with the uranium sources, its measurement allows discriminating between the different sources of uranium in the environment (Figure VII.1).

However, the very low relative abundance of ^{236}U compared to ^{238}U isotope in environmental samples complicates its measurement with classical radiometric or spectrometric in-

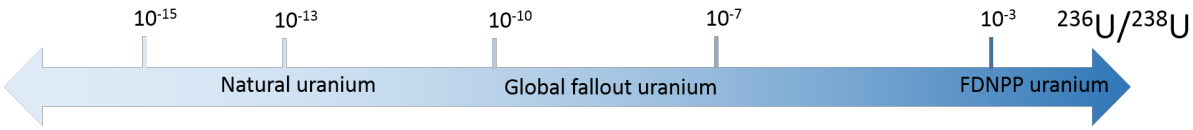


Figure VI.1 – Variation of the $^{236}U/^{238}U$ isotopic ratio signature according to uranium's origin.

struments. Since several years, however, a new type of ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer), called tandem quadrupole ICP-MS, or ICP-MS/MS, allows the measurement of the $^{236}U/^{238}U$ isotopic ratio at the level of approximately 10^{-10} in environmental samples, whereas conventional ICPMS, even equipped with abundance filters, cannot measured $^{236}U/^{238}U$ ratios below approximately 10^{-8}. This low level measurement has been made possible through an efficient decrease of the peak tailing of the $^{238}U^{+}$ ion and reducing of the formation of interfering $^{235}UH^{+}$ species, the two major interferences during mass spectrometry measurements (Tanimizu et al., 2013; Yang et al., 2016).

For plutonium isotopes ratios, previous studies demonstrated that the $^{241}Pu/^{239}Pu$ is the most efficient fingerprints of plutonium releases (Evrard et al., 2014): its relative short half-life (14.4 y) allow a higher discrimination between the two sources of plutonium in the environment. The global fallout-derived plutonium signature was determined at 0.181 $\pm$ 0.005 for $^{240}Pu/^{239}Pu$, 0.0015 $\pm$ 0.0003 for $^{241}Pu/^{239}Pu$ and 0.0037 $\pm$ 0.0005 for $^{242}Pu/^{239}Pu$ (Kelley et al., 1999; Muramatsu et al., 2003; Yang et al., 2015; Zhang et al., 2010); whereas the FDNPP-derived plutonium signature was calculated at 0.373 $\pm$ 0.044 for $^{240}Pu/^{239}Pu$, 0.1874 $\pm$ 0.0081 for $^{241}Pu/^{239}Pu$ and 0.0637 $\pm$ 0.0026 for $^{242}Pu/^{239}Pu$ (Nishihara et al., 2012).

In a previous study, uranium and plutonium isotopic measurements were performed in a sediment sequence accumulated in the Mano Dam reservoir, at approximately 40 km from the FDNPP (Jaegler et al., submitted). Although occurrence of FDNPP-derived plutonium was demonstrated, even in trace amount, however, no undisputable evidence of uranium releases from the FDNPP could be observed in the analysed sediment core.

In this study, uranium and plutonium isotopes were measured in four sediment samples collected in Okuma ponds. As this ponds are located nearby the power plant, this area was expected to be much more contaminated than the Mano Dam Reservoir, as demonstrated by the relative high ^{137}Cs activities measured in the samples (Wakiyama et al., 2017). The main objective of the current study was to demonstrate the occurrence of uranium and plutonium releases from the FDNPP in environmental samples collected nearby the power plant.

VI.1.3 Methodology

VI.1.3.1 Study area and sampling

Actinides were measured in sediment samples collected in two ponds in June and July 2016. These ponds, referred to as the Suzuuchi and Funasawa ponds, are located in Okuma town, at about 3 km from the plant, and are draining highly contaminated areas (about 100 $kBq.kg^{-1}$ of ^{137}Cs activities, Figure VI.2). These samples were already analysed for radiocesium activities at the Institute of Environmental Radioactivity of the University of Fukushima, in Japan. Results and sampling methods are described in details in Wakiyama et al. (2017). In brief, bottom

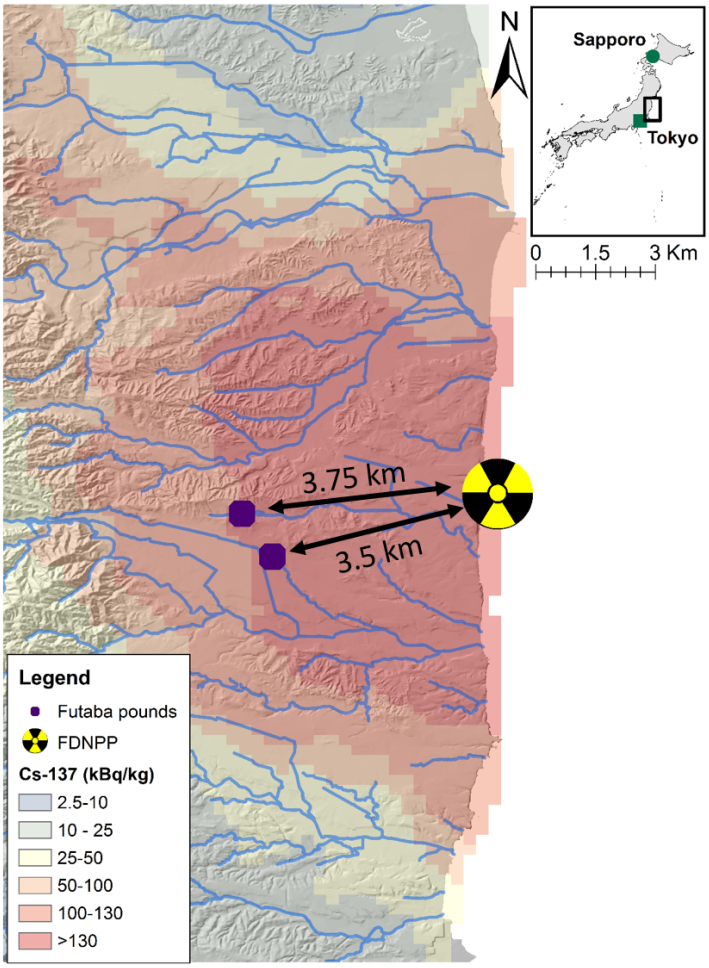


Figure VI.2 – Location of the pond sediment samples analysed in this study. The location of the main ^{137}Cs contamination plume is also provided in the background map derived from Chartin et al. (2013).

sediment was collected using a 4 cm diameter core tubing. Mean ^{137}Cs activities in Suzuuchi samples and Funasawa samples are 130 $\pm$ 24 kBq.kg^{-1} and 170 $\pm$ 13 kBq.kg^{-1} respectively. In this study, two samples per pond were analysed, label SUS-02, SUS-03, FZS-02 and FZS-04. These high ^{137}Cs activities suggested that radionuclides accumulated in the bottom sediment, due to the erosion of contaminated soils in their drainage area. Accordingly, these heavily contaminated samples provided good candidates to investigate the potential accumulation of actinides rejected by the FDNPP during the accident in 2011.

VI.1.3.2 Sample preparation

Preparation processes, including the dissolution of the sample, the separation and purification of the uranium fraction, are mandatory before any measurements with mass spectrometry. A ~5 g aliquot is reduced to ash in an electric furnace at 450°C overnight to decompose organic matter. After cooling at room temperature, the sample is transferred in a Savillex® PFA Teflon® beaker and a limited amount (~100 fg) of ^{244}Pu (diluted solution prepared from the certified isotopic reference material IRMM-042a, Geel, Belgium) is added as isotopic dilution tracer. Then the sample is dissolved by several acid leaching steps: concentrated nitric acid (HNO_3), aqua regia and concentrated hydrochloric acid (HCl). Between each leaching step,

sample is evaporated using an Evapoclean® (Analab, Hoenheim, France). This instrument allows the evaporation of the sample in a closed medium, avoiding external contamination. The insoluble fraction in separated through a disposable 0.45 μm Nalgene filtering unit (Thermo Scientific, Rochester, NY, USA). The dissolved fraction is transferred in a clean Savillex® beaker and evaporated to dryness. Before loading into chromatographic column to separate plutonium and uranium, the sample is recovered with 8M HNO_3 and few grains of $NaNO_2$ are added to stabilize plutonium at (+IV). The sample is loaded onto a Dowex AG1X8 anion-exchange column, conditioned with 8M HNO_3. Uranium is not retained on the resin and is directly eluted with 8M HNO_3. Column is rinsed with 10M HCl and plutonium is eluted with NH4I (1.5 %) - 12M HCl. Plutonium was further purified on a second chromatographic AG1X4 column with the same wash and elution operations. After evaporation of the eluted fraction, plutonium is finally recovered with 2 % HNO_3 before ICP-MS measurements.

A second uranium purification is then performed with a second column filled with UTEVA extraction resin, conditioned with 4M HNO_3. After the sample loading, the uranium fraction is eluted with 0.01M HNO_3. This eluted solution is evaporated to dryness and finally recovered with 0.05M HNO_3 for ICP-MS measurements. During all these preparation steps, two chemical blanks were processed with the four samples.

VI.1.3.3 Uranium measurements

Measurements of ^{236}U were performed with ICP-MS/MS (Agilent 8800, Agilent Technologies, Tokyo, Japan) in mass shift mode using $^{236}U^{16}O^{+}$ according to methods described by Tanimizu et al.; Yang et al. (2013; 2016). Peak tailing from ^{238}U and ^{235}U and ^{235}U hydride formation are strongly reduced, which allows very low $^{236}U/^{238}U$ isotope ratio measurements (approximately 10^{-10}). This ICP-MS/MS was equipped with an Apex-HF (Elemental Scientific, Omaha, NE, USA) desolvating module in order to increase the sensitivity and to reduce the hydride formation.

$^{236}U/^{238}U$ was determined by measuring the $^{236}U^{16}O^{+}/^{235}U^{16}O^{+}$, multiplying by natural $^{238}U/^{235}U$ ratio (137.88). This measurement was corrected for hydride formations of $^{235}U^{16}O^{+}$ using $^{238}U^{16}OH^{+}/(^{235}U^{16}O^{+}\times 137.88)$ ratio and mass bias fractionation by standard bracketing using $^{234}U^{16}O^{+}/^{235}U^{16}O^{+}$ isotope ratios measured in IRMM184 certified solution. This procedure has been validated on the IRMM184 certified solution measured systematically between successive samples.

VI.1.3.4 Plutonium measurement

Plutonium isotope concentrations were measured by a multi-collector ICP-MS ("Neptune Plus", Thermo-Fisher-Scientific., Bremen, Germany), which allows simultaneous measurements of ion beams, associated to a desolvating introduction system (Cetac "Aridus II"). This ICP-MS is equipped with high-efficiency cones ("Jet-cones", Thermo-Fischer-Scientific), which improves the sensitivity, with respect to conventional cones. Details of measurements protocol are described elsewhere (Jaegler et al., 2018). In brief, interferences and biases (mass bias, U hydride formation rates, peak tails and gain factors of the ion counters) were corrected by measurements of uranium certified reference materials, using the "standard bracketing" method. These correction factors were applied to a certified plutonium standard (CRM-128) for validation of the analytical procedure. Contribution of ^{244}Pu tracer isotopic impurities is

corrected according to the certificate of the reference material. Polyatomic interferences from PbO_2^+ and $PbAr^+$ are evaluated and corrected by measurements of a mono-elemental solution of Pb. Finally, isotopic ratios and concentrations are corrected for the average content of the two chemical blanks and for the decay of ^{241}Pu to March 15, 2011.

With these results and source signatures, contributions of each plutonium origin were deduced with a two-source mixing model as described elsewhere (Jaegler et al., 2018; Kelley et al., 1999).

VI.1.3.5 Estimation of FDNPP-derived ^{236}U concentration

FDNPP-derived ^{236}U concentration ($^{236}U_{FDNPP}$) can be estimated based on the FDNPP-derived total Pu concentration and the $^{236}U/(^{239}Pu+^{240}Pu+^{241}Pu+^{242}Pu)$ isotope ratio. This ratio is deduced from literature data (Nishihara et al., 2012): 0.46 $\pm$ 0.12 (2σ). Then, $^{236}U_{FDNPP}$ is determined by multiplying this ratio with the FDNPP-derived Pu concentration in the samples. Finally, as the natural U concentration can be found in the literature, the $^{236}U_{FDNPP}/^{238}U$ (i.e. the impact of the power plant on the natural U concentration) is estimated.

VI.1.4 Result and discussion

VI.1.4.1 Validation of uranium measurements on IRMM186 certified solution

Measurements on the uranium certified standard solution showed a good agreement with the certified value: the mean $^{236}U/^{238}U$ isotope ratios measured in the standard is (1.255 $\pm$ 0.023)$\times 10^{-7}$ and the certified ratio is (1.244 $\pm$ 0.017)$\times 10^{-7}$ (Figure VI.3). The measurement procedure was validated based on these results.

VI.1.4.2 Uranium measurements

Natural U concentrations in Japanese soils were estimated to 1.9 $\pm$ 1.2 μg/g (Yoshida et al., 2000; Yoshida et al., 1998). Unfortunately, uranium concentrations in the measured solutions are 4 orders of magnitude lower than this concentration, at the same levels than the chemical blanks, whereas concentrations in solution should have been of the same order of magnitude as the original soil samples. Obviously, ^{236}U was not detectable in these samples. Consequently no conclusion can be provided regarding the FDNPP-derived U deposition in this area.

The main explanation of this failure is the occurrence of problems during chemical purification processes. As samples were not spiked with a certified solution, the chemical yield cannot be estimated, but it would have been certainly extremely low in this case. So, it can be assumed that uranium has been lost during the chromatographic separation stages (eluted during the rinsing step) or remained in the chromatographic columns during elution stages. Uranium could also have remained in the beaker during the last recovery step, as more diluted HNO_3 than usually (0.05 M versus 0.33 M) was used to collect the uranium for ICP-MS measurements (this very diluted HNO_3 solution for final recovery was chosen according to a

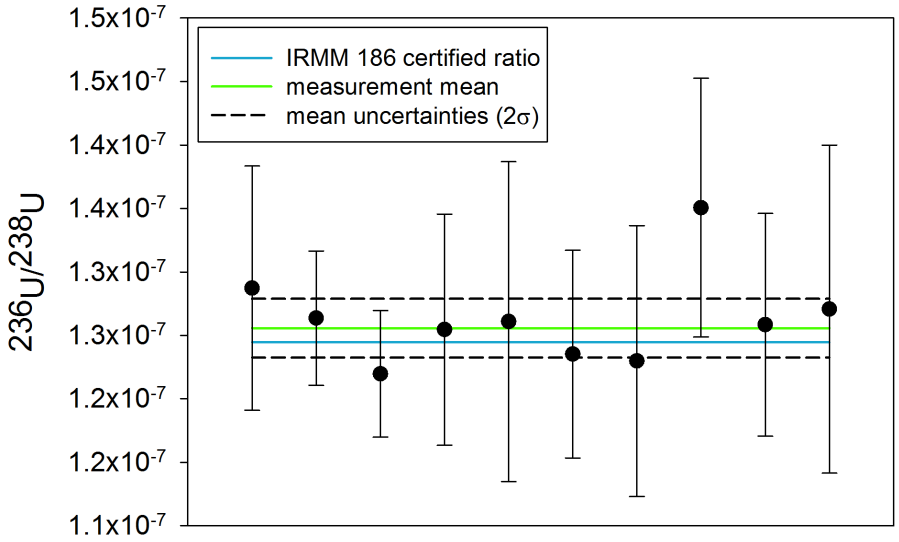


Figure VI.3 – $^{236}U/^{238}U$ isotope ratios determined in the IRMM184 standard. Horizontal blue line is the certified value for $^{236}U/^{238}U$ isotope ratio. Horizontal green line is the mean of the measurement in IRMM184 solution, black dashed line is the extended uncertainties with a coverage factor of 2.

preliminary studies which showed that this media minimised hydride formations). Therefore, it is possible that uranium was not completely dissolved during this process.

VI.1.4.3 Plutonium measurements

Plutonium isotope concentration measurements were also performed on the same samples. Plutonium isotopes ratios were determined (Table VI.1) and compared with the potential plutonium source signatures.

Table VI.1 – Plutonium isotopic ratios and concentrations in samples collected in ponds located at approximately 3 km from the FDNPP. Uncertainties are extended with a coverage factor of 2. ^{241}Pu isotope results were decay-corrected to March 15, 2011.

Label	^{137}Cs (Bq/g)		$^{240}Pu/^{239}Pu$		$^{241}Pu/^{239}Pu$		$^{242}Pu/^{239}Pu$		Total Pu concentration (fg/g)	
SUS-02	140.9	± 7.0	0.180	± 0.008	0.0039	± 0.0017	0.0058	± 0.0026	54.5	± 6.5
SUS-03	124.1	± 6.2	0.182	± 0.009	0.0032	± 0.0023	0.0051	± 0.0006	46.7	± 3.9
FZS-02	158.6	± 7.9	0.182	± 0.008	0.0050	± 0.0015	0.0048	± 0.0007	60.4	± 5.9
FZS-04	171.8	± 8.6	0.184	± 0.009	0.0049	± 0.0004	0.0045	± 0.0009	64.1	± 8.6

VI.1.4.4 Origin of plutonium

Plutonium isotopic ratios measured in these samples remained very close to those reported for the global fallout signature in the literature (Kelley et al., 1999; Muramatsu et al., 2003;

Yang et al., 2015; Zhang et al., 2010). Contributions of FDNPP to the plutonium contained in the samples were very low (mean 2.0 % $\pm$ 0.6 %, 2σ) and the maximum FDNPP-derived total Pu concentrations, deduced from these contributions, amounted to 1.2 $\pm$ 0.3 fg/g.

These results are very surprising, owing to the localisation of the samples collected very close from the FDNPP and the high ^{137}Cs activities measured by gamma spectrometry. It appears that plutonium releases from FDNPP did not lead to significant deposition of actinides in this area. Accordingly, it is also very likely that the FDNPP-derived uranium deposition in this area was also very low, as uranium and plutonium are strongly associated within the nuclear fuel, and, consequently, uranium would not be detectable in these samples. This can be demonstrated by the theoretical calculation of FDNPP-derived ^{236}U ($^{236}U_{FDNPP}$) concentration. With the deduced maximum FDNPP-derived total Pu concentration and the ^{236}U/Pu ratio, the maximum $^{236}U_{FDNPP}$ is estimated at 0.7 $\pm$ 0.2 fg/g. With a natural concentration of 1.9$\pm$1.2 μg/g (Yoshida et al., 2000; Yoshida et al., 1998), $^{236}U_{FDNPP}/^{238}$U can be estimated at (4.0 $\pm$ 2.7)$\times 10^{-10}$. This ratio remains in the same range as the global fallout signature (10^{-10} – 10^{-7}), and this calculation confirms that the FDNPP-derived uranium was not detectable in these samples.

VI.1.5 Conclusions and perspectives

The main objective of this work was to investigate the occurrence of potential uranium and plutonium releases during the FDNPP accident. However, the measurement of very low uranium concentrations in the Okuma Pond sediment samples analysed in this study likely indicates that uranium was lost during the chemical processing of these samples. As all samples have been consumed during the analyses, the full analytical procedure should be repeated with other sediment samples. Moreover, in order to investigate the geochemical behaviour of uranium in the environment after its potential deposition, uranium concentrations should also be measured in pond water. However, plutonium measurements indicated that actinide releases in this area were very limited, although the sampling point was located in the vicinity of the power plant.

Several hypotheses can be put forward to explain this surprising result:

- As the sampling campaign was conducted in 2016 and focused on the collection of bottom sediment in the ponds, it is likely than actinide releases from the FDNPP had already reached deeper levels in the sediment core. However, these ponds are relatively small (4,100 m^2 for Suzuuchi pond and 10,700 m^2 for Funasawa pond) and they drain highly contaminated areas (more than 100 Bg/g for ^{137}Cs activities, Table VI.1). During rainfall, runoff from the surrounding soils provided a highly contaminated source of material to the ponds (Wakiyama et al., 2010). Accordingly, if actinides were deposited in significant quantities in this area, they should have been detected during our experiment. Therefore, it can be concluded that the deposition processes of radiocesium and actinides are not similar in this area, with a significant deposition of radiocesium, although a very low (if any) deposition of actinides.

- As these ponds are located very close to the power plant (3.75 and 3.5 km, respectively), it is likely that the radioactive particles have not deposited within a close range from

the FDNPP. The deposition rate depends on the geometry and the size of the particles (Petroff et al., 2008): indeed, particles with a diameter comprised between 0.1 and 1 μm are transported further than the particles with a diameter lower than 0.1 μm or larger than 1 μm. It can be concluded that radiocesium and actinides are not transported and deposited with the same particle size fractions. Actinides may be contained in particles with a diameter comprised between 0.1 to 1 μm, which may have deposited further from the power plant, while radiocesium, a volatile element, was released in much larger quantities and was largely disseminated in the region.

- These ponds are located to the west/south-west of the FDNPP, and this location is not situated in the main axis of the radioactive pollution plume, which extends to the north-west of the FDNPP. This subtle difference may suggest that actinide deposition was much more constrained in space than the radiocesium deposits.

To confirm these hypotheses, additional analyses should be conducted on other samples, in the main axis of the pollution plume and a little further from the FDNPP (5 – 10 km). Furthermore, it would be very useful to determine the chemical yield, in order to check the efficiency of the chemical purification procedure. However, to avoid the contamination of the samples by the isotopic impurities found in the certified solution tracers, subsamples should be prepared after the dissolution, including one subsample for the plutonium measurements (adding ^{244}Pu as a chemical tracer), and a second subsample for uranium measurements (adding ^{233}U as a chemical tracer). In this way, plutonium impurities of the uranium tracer will not impact plutonium measurements and the chemical yield could be determined. Moreover, the morphology of the actinide particles should be investigated to confirm their capacity to be transported and deposited further from the power plant than expected.

Références Bibliographiques

Evrard, O., F. Pointurier, Y. Onda, C. Chartin, A. Hubert, H. Lepage, A. C. Pottin, I. Lefevre, P. Bonte, J. P. Laceby, and S. Ayrault (2014), "Novel insights into Fukushima nuclear accident from isotopic evidence of plutonium spread along coastal rivers", in: *Environmental Science & Technology* 48.*16*, pp. 9334–40, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es501890n, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25014620.

Jaegler, Hugo, Fabien Pointurier, Yuichi Onda, Amélie Hubert, J. Patrick Laceby, Maëva Cirella, and Olivier Evrard (2018), "Plutonium isotopic signatures in soils and their variation (2011-2014) in sediment transiting a coastal river in the Fukushima Prefecture, Japan", in: *Environmental Pollution* 240, pp. 167–176, ISSN: 0269-7491, DOI: https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.094, URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749117347875.

Kelley, J. M., L. A. Bond, and T. M. Beasley (1999), "Global distribution of Pu isotopes and ^{237}Np", in: *Science of The Total Environment* 237–238, pp. 483–500, ISSN: 0048-9697, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00160-6, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969799001606.

Muramatsu, Y., S. Yoshida, and A. Tanaka (2003), "Determination of Pu concentration and its isotope ratio in Japanese soils by HR-ICP-MS", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 255.*3*, pp. 477–480, ISSN: 0236-5731, DOI: 10.1023/A:1022515912265, URL: http://dx.doi.org/10.1023/A:1022515912265.

Nishihara, K., H. Iwamoto, and K. Suyama (2012), *Estimation of fuel compositions in Fukushima-Daiichi nuclear power plant (Date of access: 30/08/2018)*, URL: http://jolissrch-inter.tokai-sc.jaea.go.jp/pdfdata/JAEA-Data-Code-2012-018.pdf.

Petroff, Alexandre, Alain Mailliat, Muriel Amielh, and Fabien Anselmet (2008), "Aerosol dry deposition on vegetative canopies. Part I: Review of present knowledge", in: *Atmospheric Environment* 42.*16*, pp. 3625–3653, ISSN: 1352-2310, DOI: https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.043, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231007008205.

Sakaguchi, Aya, Peter Steier, Yoshio Takahashi, and Masayoshi Yamamoto (2014), "Isotopic Compositions of ^{236}U and Pu Isotopes in "Black Substances" Collected from Roadsides in Fukushima Prefecture: Fallout from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident", in: *Environmental Science & Technology* 48.*7*, pp. 3691–3697, ISSN: 0013-936X 1520-5851, DOI: 10.1021/es405294s.

Schneider, Stephanie, Stefan Bister, Marcus Christl, Mayumi Hori, Katsumi Shozugawa, Hans-Arno Synal, Georg Steinhauser, and Clemens Walther (2017), "Radionuclide pollution inside the Fukushima Daiichi exclusion zone, part 2: Forensic search for the "Forgotten" contaminants Uranium-236 and plutonium", in: *Applied Geochemistry* 85, pp. 194–200, ISSN: 0883-2927, DOI: https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.022, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292717300896.

Shinonaga, Taeko, Peter Steier, Markus Lagos, and Takehisa Ohkura (2014), "Airborne Plutonium and Non-Natural Uranium from the Fukushima DNPP Found at 120 km Distance a Few Days after Reactor Hydrogen Explosions", in: *Environmental Science & Technology* 48.*7*, pp. 3808–3814, ISSN: 0013-936X 1520-5851, DOI: 10.1021/es404961w.

Tanimizu, Masaharu, Naoki Sugiyama, Emmanuel Ponzevera, and Germain Bayon (2013), "Determination of ultra low ^{236}U/^{238}U isotope ratios by tandem quadrupole ICP-MS", in: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28, pp. 1372–1376, DOI: 10.1039/c3ja50145k.

Wakiyama, Y., Y. Onda, S. Mizugaki, H. Asai, and S. Hiramatsu (2010), "Soil erosion rates on forested mountain hillslopes estimated using ^{137}Cs and ^{210}Pbex", in: *Geoderma* 159.*1-2*, pp. 39–52, ISSN: 00167061, DOI: 10.1016/j.geoderma.2010.06.012.

Wakiyama, Yoshifumi, Alexei Konoplev, Toshihiro Wada, Tsugiko Takase, Ian Byrnes, Matthew Carradine, and Kenji Nanba (2017), "Behavior of ^{137}Cs in ponds in the vicinity of the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 178-179.*Supplement C*, pp. 367–376, ISSN: 0265-931X, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.07.017, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X16307044.

Xu, C., S. Zhang, Y. Sugiyama, N. Ohte, Y. F. Ho, N. Fujitake, D. I. Kaplan, C. M. Yeager, K. Schwehr, and P. H. Santschi (2016), "Role of natural organic matter on iodine and Pu distribution and mobility in environmental samples from the northwestern Fukushima Prefecture, Japan", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 153, pp. 156–166, ISSN: 1879-1700 (Electronic) 0265-931X (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvrad.2015.12.022, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26773510.

Yamamoto, M., A. Sakaguchi, S. Ochiai, T. Takada, K. Hamataka, T. Murakami, and S. Nagao (2014), "Isotopic Pu, Am and Cm signatures in environmental samples contaminated by the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 132, pp. 31–46, ISSN: 0265931X, DOI: 10.1016/j.jenvrad.2014.01.013.

Yang, Guosheng, Hirofumi Tazoe, and Masatoshi Yamada (2016), "Determination of ^{236}U in environmental samples by single extraction chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry", in: *Analytica Chimica Acta*, ISSN: 00032670, DOI: 10.1016/j.aca.2016.09.033.

Yang, Guosheng, Jian Zheng, Keiko Tagami, and Shigeo Uchida (2015), "Plutonium concentration and isotopic ratio in soil samples from central-eastern Japan collected around the 1970s", in: *Scientific Reports* 5, p. 9636, DOI: 10.1038/srep09636http://www.nature.com/articles/srep09636#supplementary-information, URL: http://dx.doi.org/10.1038/srep09636.

Yoshida, S., Y. Muramatsu, K. Tagami, S. Uchida, T. Ban-nai, H. Yonehara, and S. Sahoo (2000), "Concentrations of uranium and ^{235}U/^{238}U ratios in soil and plant samples collected around the uranium conversion building in the JCO campus", in: *Journal of environmental radioactivity* 50, pp. 121–172.

Yoshida, Satoshi, Yasuyuki Muramatsu, Keiko Tagami, and Shigeo Uchida (1998), "Concentrations of lanthanide elements, Th, and U in 77 Japanese surface soils", in: *Environment International* 24.*3*, pp. 275–286, ISSN: 0160-4120.

Zhang, Yongsan, Jian Zheng, Masatoshi Yamada, Fengchang Wu, Yasuhito Igarashi, and Katsumi Hirose (2010), "Characterization of Pu concentration and its isotopic composition in a reference fallout material", in: *Science of The Total Environment* 408.*5*, pp. 1139–1144, ISSN: 0048-9697, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.058, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969709011735.

Zheng, J., K. Tagami, Y. Watanabe, S. Uchida, T. Aono, N. Ishii, S. Yoshida, Y. Kubota, S. Fuma, and S. Ihara (2012b), "Isotopic evidence of plutonium release into the environment from the Fukushima DNPP accident", in: *Scientific Reports* 2, p. 304, ISSN: 2045-2322 (Electronic) 2045-2322 (Linking), DOI: 10.1038/srep00304, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22403743.

Chapitre VII

Caractérisation morphologique et isotopique de microparticules d'actinides dans la région de Fukushima

Chapitre VII

Caractérisation morphologique et isotopique de microparticules d'actinides dans la région de Fukushima

Dans les chapitres précédents, le marquage en actinides par les rejets consécutifs à l'accident de Fukushima sur les sols et dans les sédiments transitant dans les bassins versants côtiers japonais a été étudié. Ces analyses ont consisté en la mesure globale des échantillons, c'est-à-dire en la dissolution complète de ceux-ci puis la mesure de la solution obtenue, ne permettent pas d'étudier l'hétérogénéité du marquage. Il faut, pour cela, mettre en œuvre des techniques d'étude à l'échelle particulaire afin d'observer et de caractériser les microparticules porteuses d'actinides rejetées par la centrale.

Démarches entreprises :

Une étude préliminaire a été effectuée en échantillonnant de manière aléatoire sur un disque de carbone collant de la poussière prélevée sur le bord d'une route. En effet, plusieurs études ont montré que ces échantillons (appelés « black substances ») contiennent des niveaux de radioactivité particulièrement élevés (Sakaguchi et al., 2014; Yang et al., 2017). Cet échantillon a été prélevé en novembre 2015 dans la zone fortement contaminée en radiocésium par les retombées de la centrale, à 23 km au nord-est de la centrale.

Ces disques collants ont été observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB) afin de rechercher des particules d'uranium et de plutonium. Néanmoins, cette technique chronophage nécessite une durée longue et ne convient pas à l'analyse d'un échantillon macroscopique (plusieurs grammes). Par conséquent, seules des fractions infimes des échantillons ont pu être analysées, ce qui limite les probabilités de détecter des particules contenant des proportions significatives d'uranium. De plus, une fois localisée, il est impossible de prélever une particule d'intérêt à partir du disque collant. C'est pourquoi une méthodologie permettant de traiter des masses d'échantillons plus importantes a été mise en œuvre. Cette méthodologie comprend une étape de criblage qui a pour objectif d'identifier les différentes fractions de l'échantillon contenant une ou plusieurs particules d'intérêt et, ainsi, de restreindre l'analyse à ces fractions. À l'exception du ^{241}Pu, les isotopes de l'uranium et du plutonium émettent des particules α lors de leur désintégration, il est possible de localiser les actinides contenus dans les échantillons à partir d'expériences d'autoradiographie α. Pour cela, l'échantillon est mis en contact avec une plaque de polycarbonate (CR39) jouant le rôle de détecteur de particules alpha (*Solid State Nuclear Track Detector*). Les dommages entraînés par une particule α lors de son passage à travers le détecteur sont enregistrés. Après un certain temps, les enregistrements des traces se sont accumulés sur le détecteur au droit des particules marquées, formant des structures caractéristiques en forme d'étoiles dont le centre se situe à la verticale de la particule émettrice. Ces dernières peuvent ainsi être localisées avec une précision de l'ordre de quelques microns. La principale difficulté est due aux très faibles concentrations et aux faibles activités des

actinides dans les échantillons, ce qui entraîne de très longs temps de pose des échantillons au contact des détecteurs (entre deux mois et six mois de pose lors de ces expériences) afin de pouvoir mettre en évidence des clusters de traces alpha. De plus, une préparation rigoureuse est nécessaire afin 1) d'immobiliser l'échantillon, 2) maintenir le contact étroit entre l'échantillon et le détecteur et 3) de définir un système de coordonnées associées à des repères précis afin de localiser les particules repérées.

Après avoir identifié l'emplacement d'une particule, des techniques d'observations et de mesures à l'échelle microscopique sont nécessaires pour la caractérisation des échantillons comportant une quantité de matière très réduite. Pour cela, des observations au MEB ont été effectuées dans des aires limitées correspondant aux points d'origine des traces α, afin d'identifier les particules d'actinides et d'en déterminer les dimensions et la morphologie. De plus, des analyses réalisées avec le détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) associé au MEB permettent d'identifier les constituants élémentaires majeurs et mineurs (avec des limites de détection de quelques pourcents) des particules observées.

Enfin, à partir de l'activité enregistrée sur le détecteur, de l'ordre de grandeur de la masse et l'identification de l'actinide présent dans la particule mesurée par le MEB et le détecteur EDX, il est possible d'émettre des hypothèses sur la composition isotopique de la particule.

Finalement, la composition isotopique d'une particule d'uranium a également pu être mesurée par *Secondary Ion Mass Spectrometry* (SIMS). Cette composition isotopique peut donner des indications sur l'origine de la particule (naturelle ou provenant de la centrale de Fukushima).

Principaux résultats :

Lors des expériences d'autoradiographie α, 97 particules émettrices de particules α ont été détectées et localisées. Les calculs théoriques ont montré que les particules contenant du plutonium, c'est-à-dire celles rejetées par l'accident de Fukushima, sont plus actives et de plus petite taille que les particules d'uranium naturel. Les analyses par MEB ont donc été préférentiellement effectuées sur les particules qui ont formé le plus grand nombre de traces sur le détecteur. Ainsi, 28 observations par MEB ont été réalisées dans des aires restreintes de l'échantillon correspondant aux points d'origine des émissions α. Les analyses EDX ont mis en évidence diverses particules contenant les éléments zirconium, thorium et/ou uranium. Parmi ces particules, seules 4 sont majoritairement composées d'uranium, de tailles comprises entre 4 et 8 μm et correspondant à des traces α relativement denses.

Principales conclusions :

Des particules d'uranium identifiées par autoradiographie α ont été localisées précisément puis observées avec un MEB. Néanmoins, les calculs théoriques des tailles de particules basés sur les différentes hypothèses portant sur leur composition isotopique démontrent que les particules d'uranium ne contiennent pas de plutonium. Il ne s'agit donc pas de particules provenant du combustible MOx de la centrale. Cependant, il est impossible de déterminer si ces particules d'uranium correspondent à une particule d'origine naturelle (isotopie naturelle de l'uranium) ou à une particule provenant de la centrale de Fukushima (uranium légèrement enrichi, avec 2 % de ^{235}U, et contenant l'isotope ^{236}U avec une abondance comprise entre $3{,}14\times10^{-3}$ et $3{,}64\times10^{-3}$). L'une de ces particules a été analysée par SIMS : les résultats montrent

qu'il s'agit d'uranium d'origine naturelle. Cette étude n'a pas permis d'identifier formellement des particules émises par la centrale et il faudrait répéter l'étude sur une plus grande quantité de matière ou à partir d'un échantillon dans lequel la présence d'une concentration élevée d'actinides issus de la centrale de Fukushima a été mise en évidence. Néanmoins, ce travail a permis de démontrer que le protocole mis en œuvre est adapté à la détection et à l'analyse des microparticules d'actinides.

VII.1 Characterisation of actinide micro-particles in the Fukushima Prefecture, Japan

Hugo Jaegler[1], Fabien Pointurier[2], Yuichi Onda[3], Jaime Angulo-Mora[4], Nina Griffiths[4], Agnes Moureau[4], Anne-Laure Faure[2], Olivier Marie[2], Amélie Hubert[2], J. Patrick Laceby[1,5] & Olivier Evrard[1*]

[1]Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, LSCE/IPSL, UMR 8212 (CEA-CNRS-UVSQ), Université Paris-Saclay, F-91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France

[2]CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

[3]Center for Research in Isotopes and Environmental Dynamics (CRIED), University of Tsukuba, Tsukuba, Japan

[3]Den – Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif sur Yvette, France

[4]Laboratoire de RadioToxicologie, CEA, Université de Paris-Saclay, 91297 Bruyères-le-Châtel, France

[5]Environmental Monitoring and Science Division, Alberta Environment and Parks, 3115 – 12 Street NE Calgary, Alberta, Canada]

(*) Corresponding author (email address: olivier.evrard@lsce.ipsl.fr).

VII.1.1 Abstract

The Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant (FDNPP) released particles containing radionuclides including plutonium and uranium. These particles deposited on soils of North-eastern of Japan. Their occurrence may lead to induced the detection of trace levels of actinides from the nuclear fuels in environmental samples. After deposition on the soils, the particles released in the environment are exposed to erosion, dissolution and transport processes, which control their fate in the environment. We characterised actinide containing micro-particles identified in an active sample of "black substances", which are known to concentrate radionuclides, collected in Namie municipality. After deposition of a low quantity of sample (0.2 g) on polycarbonate disks, the positions of the α-emitting particles were first roughly localised with α-tracks detection. Then, a selection of restricted areas of the deposition disks containing the α-emitting particles were analysed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and characterised with an Energy Dispersive X-ray (EDX) detector. Four uranium particles that likely contained uranium emitted by the FDNPP were identified and characterised. One of these uranium particles was analysed by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), and the $^{235}U/^{238}U$ and $^{235}U/^{238}U$ isotope ratios measured in this particle were characteristic of naturally-occurring uranium. Further analyses are required to determine whether uranium particles originating from FDNPP were released in the environment. Although we failed to detect anthropogenic

uranium particles, our results demonstrate that α-tracks detection may provide a powerful technique to localise these particles.

VII.1.2 Introduction

During the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident, radionuclides were released in the environment. Most of these radionuclides were activation or fission products, like radioiodine or radiocesium. However, some authors have detected trace amounts of plutonium isotopes originating from the nuclear fuel in environmental samples collected in the vicinity of the power plant (Zheng et al., 2013). These results demonstrated the occurrence of actinide releases from the reactor core in the environment. However, very few studies demonstrated the presence of FDNPP-derived uranium in the environment due to difficulties to detect a very small input of anthropogenic uranium in addition to a relatively high concentration of naturally occurring uranium found in the Japanese soils (in the $\mu g.g^{-1}$ range) (Sakaguchi et al., 2014; Schneider et al., 2017; Shinonaga et al., 2014; Yang et al., 2016).

Several authors also demonstrated that actinides released after nuclear events are often contained in particles (Salbu, 2011). This was also demonstrated after the FDNPP accident (Satou et al., 2015; Schneider et al., 2013). Accordingly, the post-accidental fate of these actinides should be further investigated, as they can be dissolved, mobilized, transported or stored during erosion and transport processes (Salbu et al., 2018).

Several authors have already detected uranium particles in the environment (Abe et al., 2014; Furuki et al., 2017; Imoto et al., 2017; Ochiai et al., 2018). However, as radioactive micro-particles were detected by means of gamma-imaging plates through the emission of ^{137}Cs, to date, uranium has only been detected in very few particles and always as a minor constituent. Among these studies, only Imoto et al.(2017) carried out isotope ratio measurements by SIMS on two uranium particles, to determine the source of uranium in these samples. They found $^{235}U/^{235}U$ isotope ratios close to 0.03, characteristic of enriched nuclear fuel. They thereby confirmed that uranium originating from the FDNPP was found in these particles. Very precise and accurate isotopic analyses are required to quantify the sources of uranium, knowing that, due to the relatively high concentration of uranium found in Japanese soils (1.9 ± 1.2 $\mu g/g$, 2σ) (Yoshida et al., 2000; Yoshida et al., 1998), most of the detected uranium is certainly naturally-occurring uranium, with a natural uranium isotopic composition.

Nuclear track radiography has been used in numerous studies, and in particular in those conducted after the Chernobyl accident, to identify and extract "hot" radioactive particles from soil samples. These experiments consist in positioning a contaminated sample in close contact with a Solid State Nuclear Track Detector (SSNTD). Radioactive particles containing α-emitter radionuclides emit α-particles by radioactive decay. These α-particles damage the SSNTD located just above the particle, leaving characteristic tracks (so called α tracks) with characteristic star-shapes whose centre is found just above the α-emitting particle.

In the work describe here, to our best knowledge, the α-tracks detection technique is carried out for the first time on samples collected in Fukushima to directly localize actinide-bearing particles in samples collected in the vicinity of the FDNPP. Then, actinide-bearing particles were precisely localised, using Scanning Electron Microscopy (SEM) and analysed

using an Energy Dispersive X-ray (EDX) detector associated with the SEM to characterise the geometry and the main elemental composition of the particles. α-activities combined with the estimation of the size of particles provide a way to discriminate the natural uranium particles and anthropogenic particles that may contain plutonium. After identifying these particles, they will be analysed by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) to determine their isotope composition and confirm this hypothesis.

To maximize the probability to detect anthropogenic particles, this study was conducted on a "black substances" samples. After the FDNPP accident, several studies were performed on these samples, which are composed of aerosol and tire particles, asphalt, environmental residues like soil and lichen debris. "Black substances" are accumulated on the sides of the roads by wind and water erosion, and was shown to contain high quantities of radionuclides. This type of material was already investigated in previous research to characterise uranium and plutonium isotope ratios (Sakaguchi et al., 2014; Yang et al., 2017). Accordingly, this study applied the protocol described above on one of this type of materials.

VII.1.3 Methodology

VII.1.3.1 Sampling

The "black substance" sample was collected in November 2015 in the Ukedo River catchment. This road dust sample was collected along a route road located in the main radioactive plume, approximately 25 km to the northwest of FDNPP (GPS coordinates: N 37.553371; E 140.834940, see figure VII.1) in the Namie Municipality. The emitted radiation dose measured at the sampling location with a radiameter (LB123 D-H10, Berthold Technologies) exceeded 100 μSv/h. This sample was chosen because of its high activity that may generate these high radioactive dose rates and the property of fine road dust to concentrate radionuclides in general, and actinides in particular (Sakaguchi et al., 2014; Yang et al., 2017).

VII.1.3.2 Preliminary studies

Extremely low amounts of the sample (a few milligrams) were randomly collected with Sticky Carbon Tapes (SCT, n=14) dabbed onto walls of the vials. SCTs consist of double sided carbo-based electrically conductive and non-porous adhesive mounted on an aluminum holder. They are suitable for direct SEM and EDX analysis of small specimens. So SCTs were directly analysed by SEM (see below for details). This instrument is equipped with a software dedicated to the automatic detection of particles called Gun Shot Residue (GSR) to localise particles with high average atomic numbers within the sample. During this experiment, uranium particles were specifically searched. Due to its low concentration in uranium (in the per-mil to the percent range), plutonium would most probably not be detected. In previous studies, uranium was shown to be associated with Zn-Fe oxide (Imoto et al., 2017) or trapped in spherical SiO_2 particles (Furuki et al., 2017), so that particles of Fe and Zn or spherical particles of Si were also investigated in order to verify the cesium or uranium contamination of this type of matrices. After their localisation, uranium-bearing particles were analysed with an EDX detector associated with SEM and an X-ray mapping of the main elemental constituents of these particles were carried out.

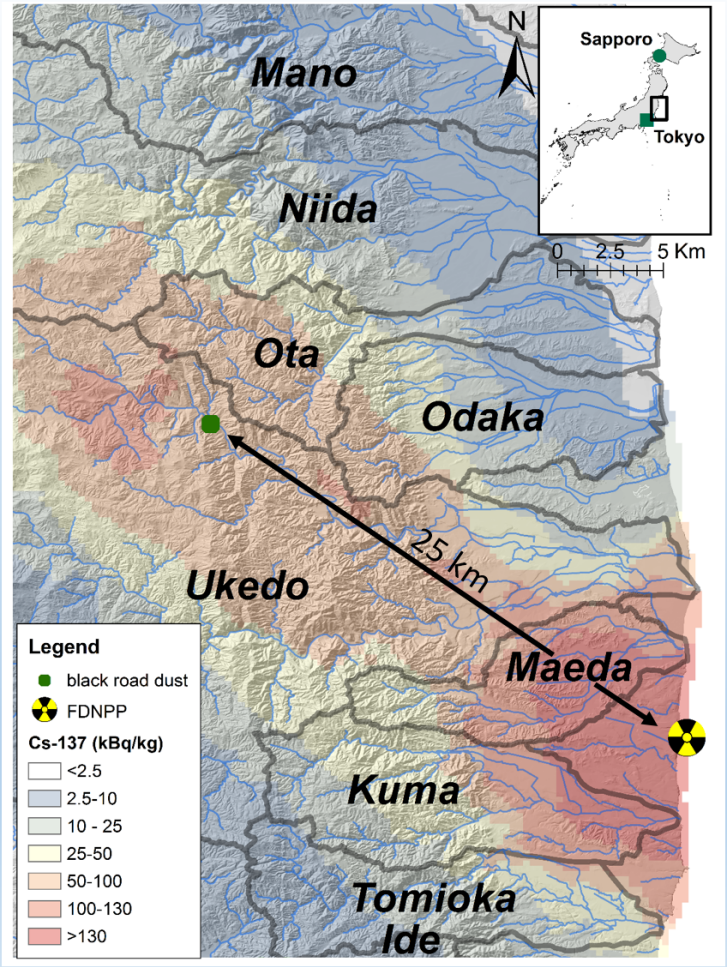


Figure VII.1 – Localisation of the sampling site of the black road dust sampling in the main radioactive pollution plume of Fukushima.

VII.1.3.3 Nuclear track radiography

In this study, the yield of the α-autoradiography experiments, i.e. the capability of the SSNTD to record the activity of particles, was first estimated through the deposition of a ^{242}Pu certified solution with different activities on a filter. SSNTD used is the TASTRAK™ detector (TASL, Ltd, Bristol, UK) with a density of 1.30 g/cm^3, a thickness of 500 μm and a cut-off angle of 20° for alpha particles. It was put in contact with the filter during 6, 10 and 11 weeks. The measured activities (i.e. numbers of α-tracks) on the SSNTD were compared to the ones of deposited solutions. Experiment yields cannot exceed 50 %, as only half of the α-particles are emitted upwards and will therefore impact the SSNTD.

Then, a thin sample layer was deposited on square polycarbonate support plates (n = 90) with collodion to ensure a perfect immobilisation of the sample during experiments. Sample support plates and SSNTD were welded and pierced together so that these holes would provide fiducial marks for characterising the location of α-emitting particles. SSNTD (CR-39) was positioned in close contact with the sample during 2, 4 and 6 months. Twenty SSNTD plates were revealed and observed after 2 months, twenty plates after 4 months and finally fifty plates after 6 months. At the end of each experiment, SSNTD was etched in a 6M NaOH solution at 80°C during 1 h so as to make α-tracks visible with an optical microscope. α-

track clusters were localised, SSNTD and plates were disassembled, α-emitting particles were localized thanks to the fiducial marks on both SSNTD and plates, and support plates that hold α-emitting particles were analysed by SEM.

So, knowing the number of α-tracks per cluster, it was possible to estimate the activity of the corresponding particle. It was hypothesized that: 1) all α-emitters had the same yield, 2) the samples were assumed to be composed of the following proportions of actinides (3 options):

Composition 1: natural uranium with 99.3 % of ^{238}U, 0.720 % of ^{235}U and 0.005 % of ^{234}U, which contain also α-emitter daughter nuclides of ^{235}U and ^{238}U-^{234}U decay chains ,

Composition 2: uranium nuclear fuel at the moment of the accident (Nishihara et al., 2012), with 98 % of ^{238}U, 2 % of ^{235}U and 0.01 % of ^{234}U (devoid of Pu)

Composition 3: MOx fuel with 2.5 % of plutonium (80 % of ^{239}Pu and 20 % of ^{240}Pu) and 97.5 % of uranium (98 % of ^{238}U, 2 % of ^{235}U and 0.01 % of ^{234}U).

Then, the number of atoms of actinide atoms in the particle (n_{act}) was estimated based on the number of α-tracks recorded on the SSNTD ($n_{\alpha\text{-tracks}}$) divided by the yield η, the time t (in second), a_i the atomic abundances of the α-emitters isotope i (which is an isotope of uranium or plutonium), and the λ_i the decay constant of α-emitters i (which is an isotope of uranium or plutonium):

$$n_{act} = \frac{n_{\alpha\text{-tracks}}}{\eta \times \Delta t \times \sum_i (a_i \times \lambda_i)}$$

As uranium is likely associated with dioxygen to constitute UO_2 in the particle, the mass of the particle is the mass of uranium plus twice the mass of oxygen. The equivalent diameter φ of the particle (assumed to be spherical) is therefore calculated as follows:

$$\varphi = \sqrt[3]{\frac{6 \times n_{\alpha\text{-tracks}} \times M_{UO2}}{\pi \times \rho \times \mathcal{A} \times \eta \times \Delta t \times \sum_i (a_i \times \lambda_i)}}$$

Where $\mathcal{A}$ is the Avogadro Number, ρ the density of UO_2 (10.97 g/cm^3), M_{UO2} the molar mass of UO_2.

VII.1.3.4 Scanning Electron Microscopy analyses

SEM is based on the interaction between an electron beam and the analysed sample. When electrons are interacting with the surface of the sample, secondary electrons and backscattered electrons are emitted. Secondary electrons reflect the surface topography of the sample, while backscattered electrons provide information about the sample density. In this study, the SEM (FEI Quanta 3D FEG) was used in low vacuum mode (60 Pa) to allow the analysis of non-conductive materials, with the use of backscattered electron detectors on a wide field (approximately 500 μm by 500 μm) to detect the particles more denser than an average atomic number of 20 (minimal detection size is 0.55 μm for uranium particle), which likely corresponds

to the radioactive particles. Among the detected particles, only those identified as "uranium particles" were analysed individually by EDX spectroscopy (EDAX Apollo SDD 10 mm2) for providing the chemical characterisation of the particles.

VII.1.3.5 Secondary Ions Mass Spectrometer measurements

For determining the isotopic composition of the particle, SIMS measurements were performed. Prior to SIMS analysis, a small part of the polycarbonate plate (square shape, 5 mm side) was cut around the theoretical position of the U-bearing particle. These subsamples that should include the particle were dissolved in ethanol overnight and deposited on a carbon plate with PolyIsoButylen acting as a sticky agent. Samples were heated in a furnace at 400°C for 30 min to dry the liquid deposition and eliminate any organic residue.

Details on the functionnement of the SIMS are described elswhere (Fauré et al., 2013). In brief, the SIMS instrument is a double focusing Cameca IMS 7f, equipped with a duoplasmatron (O_2^+) source. This primary beam was accelerated to 15 keV, whereas the secondary ions beam was acccelerated to 5 keV. The mass resolving power was set to 450 in order to obtain flat-top peak, which is required for conducting isotopic analyses. An Automatic Particle Measurement (APM) software allows an efficient detection of uranium particles, through the acquisition of ion images of $^{238}U^+$ in a series of 500 μm $\times$ 500 μm fields over the entire carbon plate. Ion images at m/z=233 and 234 were also recorded and used as indicators of isobaric interference levels in the sample. After APM data acquisition, microbeam measurements were performed on the selected individual particle. $^{234}U^+$, $^{235}U^+$, $^{236}U^+$ and $^{238}U^+$ isotopic intensities were measured to determine the precise isotopic compositions. Mass bias of these measurements was corrected through the measurement of certified particles and ^{236}U signal was corrected from ^{235}UH species. Ion images of $^{235}U^+$ and $^{238}U^+$ were also acquired for visualisation of the particle. In order to investigate the potential presence of plutonium isotope in the particle, a mass scan was also performed between ^{238}U and ^{242}Pu masses was also performed.

VII.1.4 Results and discussion

VII.1.4.1 Preliminary studies

On the 14 analysed SCTs used to collect minute amounts of sample, four uranium particles were detected by SEM. Pictures (photography, EDX spectra and elemental mappings are provided in Annexe B; Figure S1). The size of these particles ranged from 2 to 3 μm. These particles mainly contained C, O, Al, Si, U and Fe. Traces of Na, Mg, Y, Pb, Th, Ca, Ti, Co and Ni were also detected. However, no trace of Cs, Zn or Pu was detected. If present, these elements were therefore available in very low amounts, with concentrations typically below 1 %.

In the black substance sample investigated in this study, 9 FeZn particles were analysed, and the size of these particles was variable and ranged from 3.5 μm to 20 μm. Their shape was also heterogeneous: some particles were sharp and rough, while the others were completely spherical (see those examples provided on Figure S2, see Annexe B). They were mainly composed of C, O, Al, Si, Fe and Zn. Trace amounts of Na, Mg, P, S, K, Ca, Ti, Mn and Cu were also detected. However, no trace of Cs, Pu and U could be detected in these particles.

It should be noted that many spherical Si particles were observed. 20 of these were analysed (one example is provided on Figure S3, see Annexe B). The sizes of these particles ranged from 4 to 10 μm, and they were mainly composed of C, O, Al and Si. Traces of C, O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti and Mn were also detected. Again, no traces of U, Pu and Cs could be detected in these spherical Si particles.

This preliminary study confirms the presence of uranium particles in the samples collected in the vicinity of the FDNPP. However, if present, cesium and plutonium were available in very low amounts, below the detection limits of the EDX detector (approximately 1 %). Furthermore, it was impossible to determine the source of these uranium particles (FDNPP or naturally-occurring). Further analyses, including isotopic measurements, are required to confirm the sources of these particles. Unfortunately, the direct isotope analysis by SIMS on SCTs is not possible (because of the melting of the conductive glue under the primary ion beam). Moreover, micro-sampling of particles, which would be required to deposit them on a support material suitable for SIMS analysis (i.e. perfectly plane and conductive), is not possible on SCTs. Moreover, the automatic search of particles by means of GSR software is very time-consuming and ineffective to analyse relatively large amounts of sample (at least a few mg). Accordingly, nuclear track radiography experiments were performed to increase the quantity of analysed material and to conduct both morphological and elemental analysis by SEM/EDX, and isotope analysis by SIMS on the detected α-emitting particles.

VII.1.4.2 α-track radiography experiments

The yield of the α-track experiments was estimated to approximately 30 % with the ^{242}Pu certified solution. Accordingly, the yield correction factor η was set to 0.3 in the following calculations.

On the first 20 SSNTD plates (revealed after 2 months of exposure), 27 star-shape clusters were detected (Table VII.1).

Table VII.1 – Summary of particle detection and analysis after α-track radiography.

Time of exposition	Number of revealed SSNTD plates	Number of detected particles	Number of particles analysed by SEM and EDX
2 months	20	27	3
4 months	20	30	9
6 months	50	40	16
TOTAL	90	97	28

However, these clusters were characterised by the presence of less than 20 α-tracks (Figure 2, left). Only 3 clusters were composed of more than 100 α-tracks (Figure 2, right), with 104 (particle A), 118 (particle B) and 162 (particle C) α-tracks recorded on SSNTD, respectively. The size of these particles can be roughly estimated, through the emission of hypotheses on the based on the three hypotheses made on the composition of the particles (see the Methodology section):

Table VII.2 – Estimations of particles sizes, based on the hypotheses made on the composition of the particles. Hypothesis 1: natural uranium; hypothesis 2: FDNPP uranium fuel; hypothesis 3: FDNPP MOx fuel (see Methodology section).

	Composition 1			Composition 2			Composition 3		
Particle	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Number of α-tracks recorded	104	118	162	104	118	162	104	118	162
Theoretical equivalent diameter (μm)	5.3	5.5	6.1	5.2	5.4	6.0	0.53	0.55	0.61

These theoretical calculations demonstrated that, for a given activity, particles are smaller by one order of magnitude if plutonium is present in the particles.

After 4 months of exposure, 20 other SSNTD plates were revealed and observed. 30 α-tracks clusters were observed, among which 9 were particularly dense (in terms of number of α-tracks recorded on the SSNTD). Then, after 6 months of exposure, the last 50 SSNTD were revealed and observed: 40 α-track clusters were detected, among which 16 were particularly dense. Particles corresponding to the more radioactive clusters identified after the 4-month and 6-month exposure times were then observed and analysed by SEM.

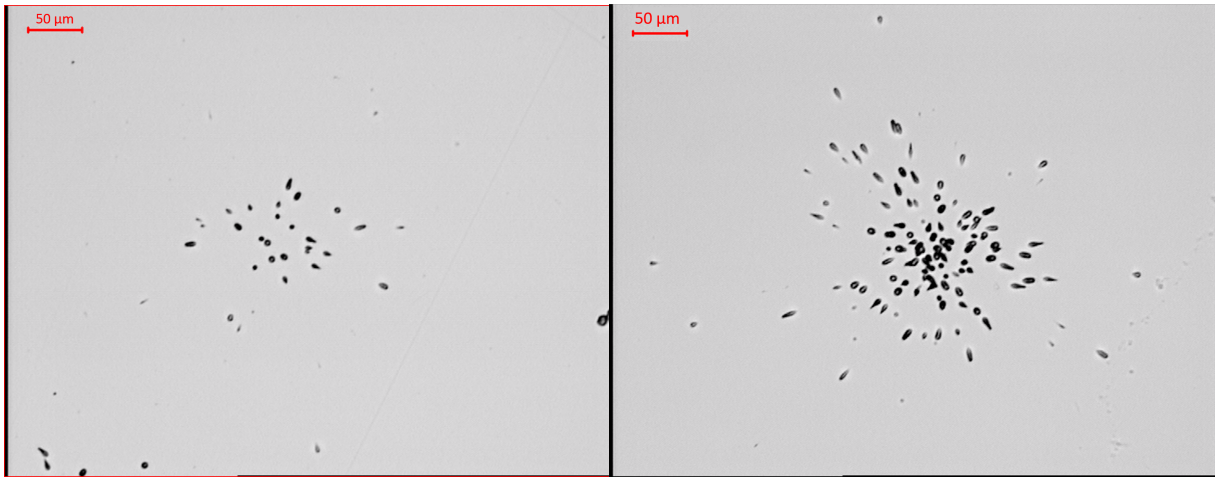


Figure VII.2 – Optical images of α-tracks clusters after 2 months of exposure. Left: example of a small cluster, with less than 20 α-tracks. Right: example of large cluster, with more than 100 α-tracks.

VII.1.4.3 SEM observation of particles

Four types of particles were observed by SEM: 1) 10 zircon particles ($ZrSiO_4$) with sizes (apparent mean diameter) ranging from 30 to 100 μm. It should be noted that α-tracks are not produced by Zr radioisotopes (^{96}Zr, $T_{1/2}$=2.0×10^{19} y, is only a β emitter), but by U and Th isotopes that are substituted to Zr in zircon. 2) 7 particles of thorite, composed by $ThSiO_4$, (mainly ^{232}Th, $T_{1/2} = 1.4 \times 10^{10}$ y) of approximately 20 μm. 3) 7 Monazite particles composed by (Ce, La, Nd, Pr)PO_4 with size ranging from 30 to 100 μm. Th is also present as a minor constituent and detected by EDX in these particles. 4) Finally, 4 uranium particles

were also detected. The sizes of these particles were estimated to approximately 4 μm for particle 1 (Figure VII.3), 4 μm for particle 2 (Figure VII.4), 6 μm for particle 3 (Figure VII.5) and 8 μm for particle 4 (Figure VII.6). Traces of Th, Si, O; Fe, Al and Y were also detected in the uranium particles.

VII.1.4.4 Composition and origin of uranium particles

With the activities calculated according to the α-tracks recorded on the SSNTD and based on the yield previously determined (about 30 %), the size of the uranium particles could be estimated. The number of α-tracks recorded on the SSNTD was 98 for particle 1 for a 4 month-exposure time, 53 for particle 2 for a 4 month-exposure time, 117 for particle 3 for a 6 month-exposure time and 76 for particle 4 for a 6 month-exposure time.

The three hypotheses made on the composition of the particles and described above were been tested again. Results are as follows:

Table VII.3 – Estimations of uranium particles sizes, based on the hypotheses made on the composition of the particles. Hypothesis 1: natural uranium; hypothesis 2: FDNPP uranium fuel; hypothesis 3: FDNPP MOx fuel (see Methodology section).

	Composition 1				Composition 2				Composition 3			
Particle number	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Exposure time (months)	4	4	6	6	4	4	6	6	4	4	6	6
Number of α-tracks recorded	98	53	117	76	98	53	117	76	98	53	117	76
Diameter (μm)	4.1	3.3	3.8	3.3	4.0	3.3	3.7	3.2	0.41	0.33	0.38	0.33

Compared with the sizes estimated based on the SEM observations (4, 4, 6 and 8 μm, respectively), the results suggest that these particles did not contain plutonium isotopes, as their activities would be higher or the particles would be smaller if it was so. However, it is not possible to conclude on the natural or the anthropogenic source of these uranium particles.

To further investigate this question, SIMS measurements were performed on particle 1. Other particles were not recovered after collodion dissolution and sample deposition onto graphite disks. After its detection by APM, an ion image was acquired (Figure VII.7). The isotopic composition was determined to $^{235}U/^{238}U = 0.00736 \pm 0.00017$ and $^{234}U/^{238}U = (5.37 \pm 0.83)\times10^{-5}$, after mass bias correction. These results demonstrated that this particle contained only natural uranium. Plutonium isotopes were investigated through the scanning of the particle from 239 to 242 atomic mass units. As expected, no plutonium isotope was detected in the particle (Figure VII.8). Unfortunately, the very high U hydride formation rate ($^{238}UH^+/^{238}U^+ = 3.10\times10^{-3}$) did not allow the determination of $^{235}U/^{238}U$ for values lower than 2×10^{-5}, and ^{236}U concentration was below the limit of detection. However, $^{236}U/^{238}U$ isotope ratios ranged from 10^{-15} to 10^{-7} in general environment. To measure the ^{236}U at such low levels, other analytical techniques should be performed, as laser-ablation ICP-MS (Boulyga et al., 2008; Konegger-Kappel et al., 2016) or Thermal Ionisation Mass Spectrometry (TIMS) (Shinonaga et al., 2012).

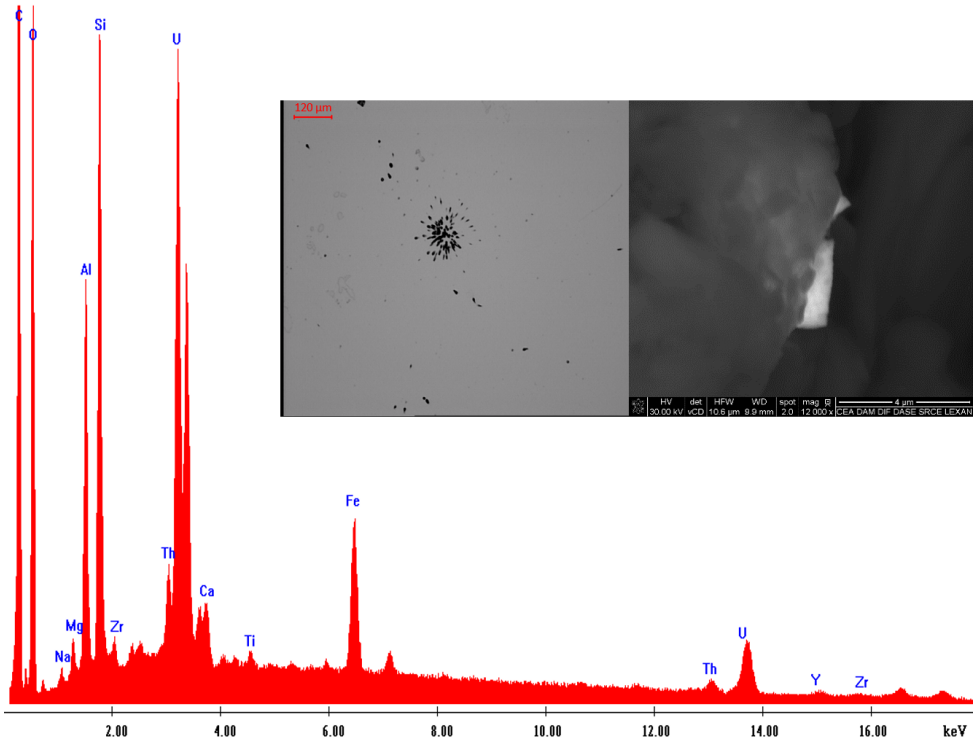


Figure VII.3 – Optical image of α-tracks recorded on SSNTD after a 4 month-exposure time, SEM image and associated EDX spectrum for particle #1.

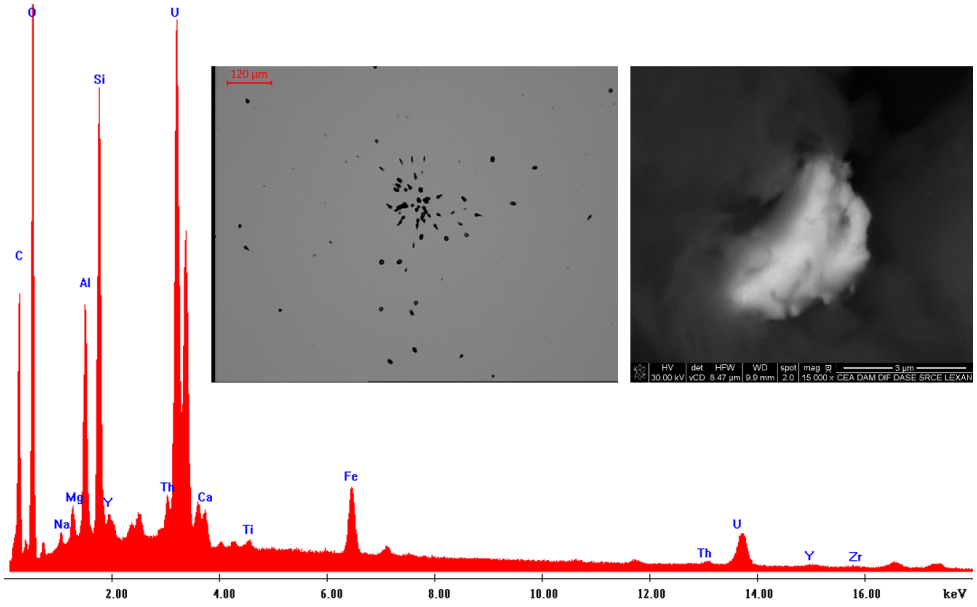


Figure VII.4 – Optical image of α-tracks recorded on SSNTD after a 4 month-exposure time, SEM image and associated EDX spectrum for particle #2.

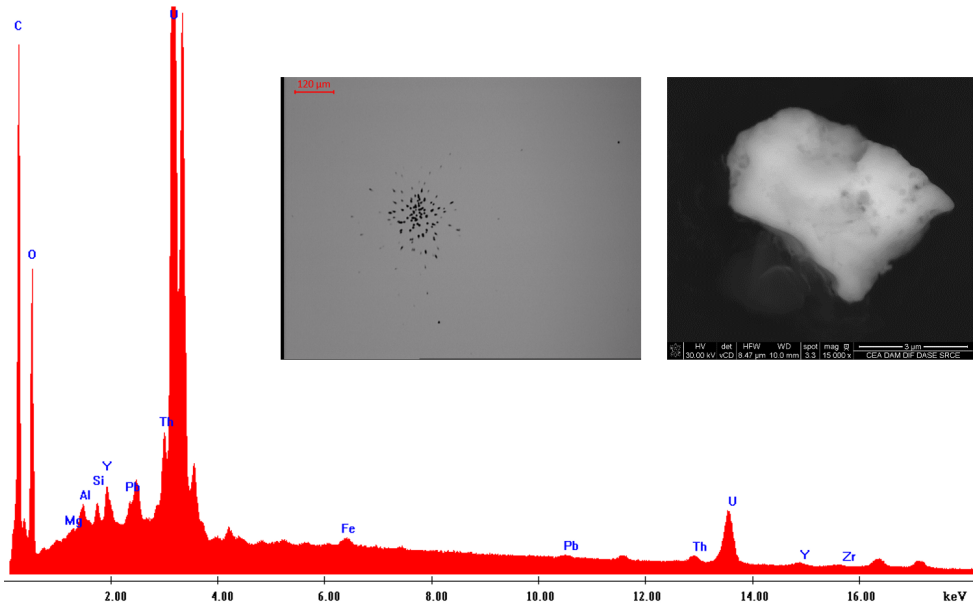


Figure VII.5 – Optical image of α-tracks recorded on SSNTD after a 6 month-exposure time, SEM image and associated EDX spectrum for particle #3.

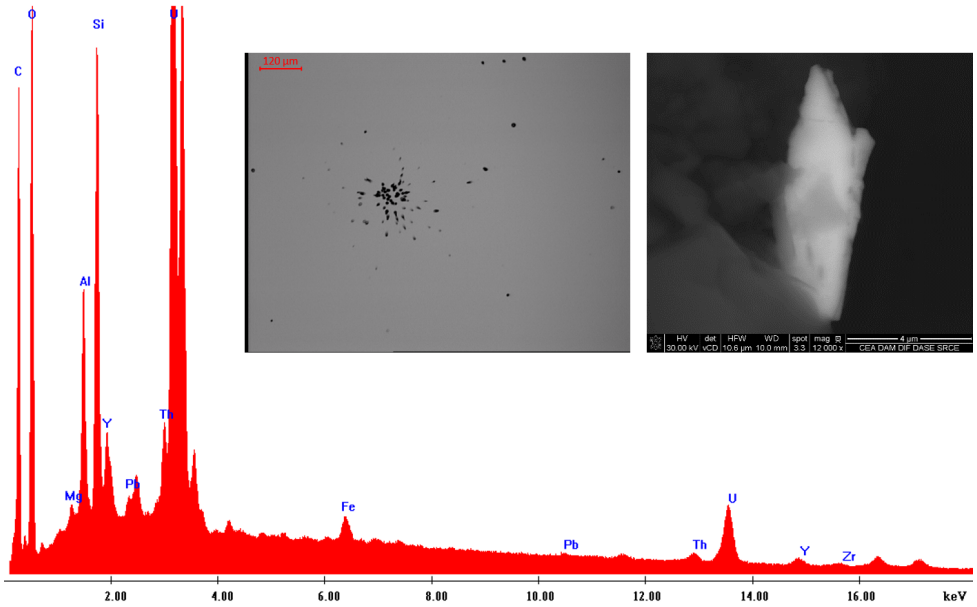


Figure VII.6 – Optical image of α-tracks recorded on SSNTD after a 6 month-exposure time, SEM image and associated EDX spectrum for particle #4.

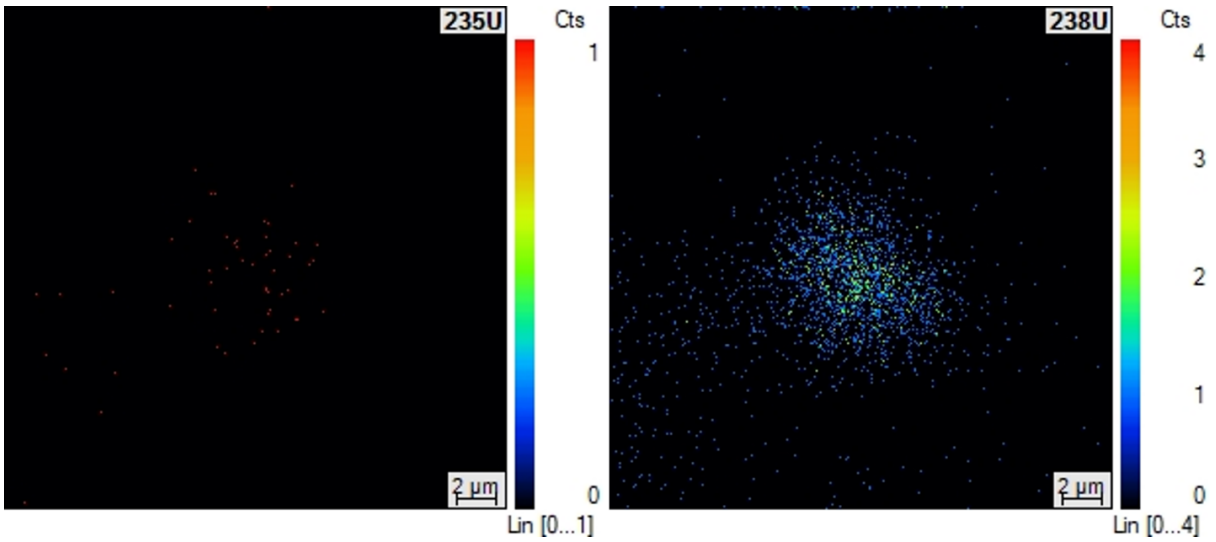


Figure VII.7 – Ion images at ^{235}U mass (left) and ^{238}U mass (right) obtained with an O_2^+ primary ion current of 250 pA and a raster size of 25 μm $\times$ 25 μm.

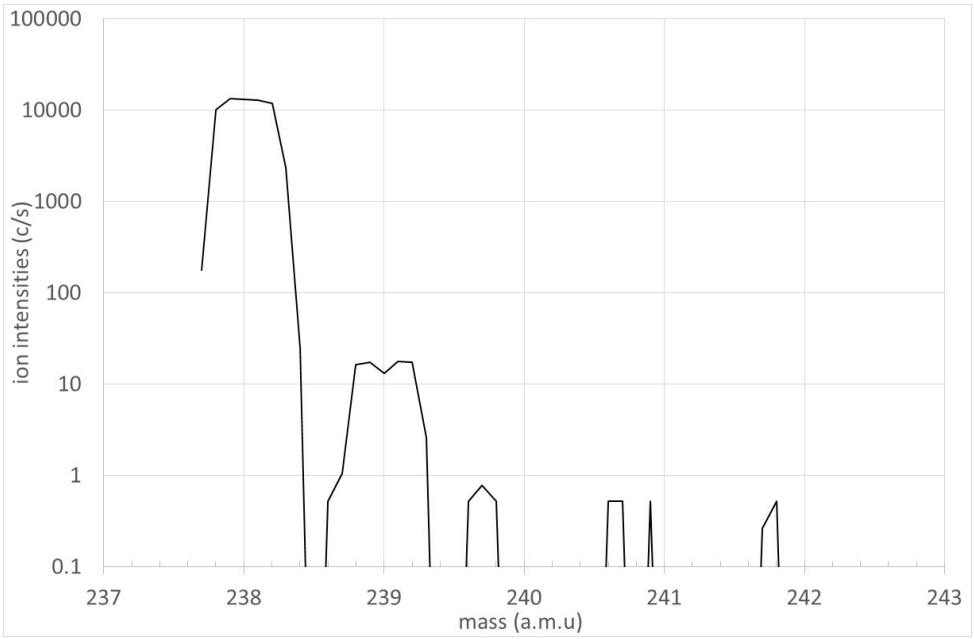


Figure VII.8 – Mass spectrum on the uranium particle at the plutonium isotope masses, obtained with an O_2^+ primary ion current of 250 pA and a raster size of 25 μm $\times$ 25 μm. Intensities at 239 atomic mass units is likely due to $^{238}UH^+$ species.

VII.1.5 Conclusions

An analytical methodology for providing the localization and the morphological, elemental and isotopic compositions of α-emitting actinide bearing particles was developed. α-emitting particles deposited along with numerous mineral matrix particles on polycarbonate plates, embedded in a collodion layer and covered with an SSNTD, were first localised by α-track experiments, then a selection of radioactive particles was observed by SEM, analysed with an EDX detector associated with the SEM and then transferred to a graphite disk for the measurement of isotope composition by SIMS. This methodology was applied to a road dust sample collected on the side of a road located 25 km away from the FDNPP.

The correlation between the number of α-tracks and the mean observed diameters of the corresponding particles measured by SEM led to the rejection of the hypothesis that these particles originated from MOx fuel. However, it does not provide discrimination between naturally-occurring and FDNPP-derived uranium. Only a few pure uranium particles were found in the samples, and only one of these particles could be analysed by SIMS for determining its isotopic composition, which was typical of natural uranium. To increase the probability to detect FDNPP-derived actinide particles, experiments should be performed on larger quantities of samples, i.e. at least a few tens of mg, and the method for transferring particles from polycarbonate plates to graphite disks for SIMS measurements should be improved in order to recover most of the uranium particles. Nevertheless, this study shows that uranium particles can be efficiently isolated from environmental samples and individually analysed by SEM, EDX detector and SIMS. Finally, it should be mentioned that another technique, through the coupling of ICP-MS to laser ablation, could allow the direct isotopic analysis on the polycarbonate plates, without the need to dissolve the collodion and to transfer the particles onto another support material. Unfortunately, this technique is not operational yet nor validated in the laboratory. Further measurements are needed on others α-emitting particles in order to detect uranium, and possibly plutonium, released by the FDNPP.

Références Bibliographiques

Abe, Y., Y. Iizawa, Y. Terada, K. Adachi, Y. Igarashi, and I. Nakai (2014), "Detection of uranium and chemical state analysis of individual radioactive microparticles emitted from the Fukushima nuclear accident using multiple synchrotron radiation X-ray analyses", in: *Analytical Chemistry* 86.*17*, pp. 8521–5, ISSN: 1520-6882 (Electronic) 0003-2700 (Linking), DOI: 10.1021/ac501998d, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25084242.

Boulyga, Sergei F. and Thomas Prohaska (2008), "Determining the isotopic compositions of uranium and fission products in radioactive environmental microsamples using laser ablation ICP–MS with multiple ion counters", in: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 390.*2*, pp. 531–539, ISSN: 1618-2650, DOI: 10.1007/s00216-007-1575-6, URL: https://doi.org/10.1007/s00216-007-1575-6.

Furuki, Genki, Junpei Imoto, Asumi Ochiai, Shinya Yamasaki, Kenji Nanba, Toshihiko Ohnuki, Bernd Grambow, Rodney C. Ewing, and Satoshi Utsunomiya (2017), "Caesium-rich microparticles: A window into the meltdown events at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant", in: *Scientific Reports* 7, p. 42731, ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/srep42731, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5309886/.

Imoto, Junpei et al. (2017), "Isotopic signature and nano-texture of cesium-rich micro-particles: Release of uranium and fission products from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant", in: *Scientific Reports* 7.*1*, p. 5409, ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/s41598-017-05910-z, URL: https://doi.org/10.1038/s41598-017-05910-z.

Konegger-Kappel, Stefanie and Thomas Prohaska (2016), "Spatially resolved analysis of plutonium isotopic signatures in environmental particle samples by laser ablation-MC-ICP-MS", in: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 408.*2*, pp. 431–440, ISSN: 1618-2650, DOI: 10.1007/s00216-015-8876-y, URL: https://doi.org/10.1007/s00216-015-8876-y.

Nishihara, K., H. Iwamoto, and K. Suyama (2012), *Estimation of fuel compositions in Fukushima-Daiichi nuclear power plant (Date of access: 30/08/2018)*, URL: http://jolissrch-inter.tokai-sc.jaea.go.jp/pdfdata/JAEA-Data-Code-2012-018.pdf.

Ochiai, Asumi, Junpei Imoto, Mizuki Suetake, Tatsuki Komiya, Genki Furuki, Ryohei Ikehara, Shinya Yamasaki, Gareth T. W. Law, Toshihiko Ohnuki, Bernd Grambow, Rodney C. Ewing, and Satoshi Utsunomiya (2018), "Uranium dioxides and debris fragments released to the environment with cesium-rich microparticles from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant", in: *Environmental Science & Technology*, ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/acs.est.7b06309, URL: https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06309.

Sakaguchi, Aya, Peter Steier, Yoshio Takahashi, and Masayoshi Yamamoto (2014), "Isotopic Compositions of ^{236}U and Pu Isotopes in "Black Substances" Collected from Roadsides in Fukushima Prefecture: Fallout from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident", in: *Environmental Science & Technology* 48.*7*, pp. 3691–3697, ISSN: 0013-936X 1520-5851, DOI: 10.1021/es405294s.

Salbu, Brit (2011), "Radionuclides released to the environment following nuclear events", in: *Integrated Environmental Assessment and Management* 7.*3*, pp. 362–364, ISSN: 1551-3793, DOI: 10.1002/ieam.232, URL: http://dx.doi.org/10.1002/ieam.232.

Salbu, Brit, Valery Kashparov, Ole Christian Lind, Rafael Garcia-Tenorio, Mathew P. Johansen, David P. Child, Per Roos, and Carlos Sancho (2018), "Challenges associated with the behaviour of radioactive particles in the environment", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 186, pp. 101–115, ISSN: 0265-931X, DOI: https://doi.org/10.1016/j.

jenvrad.2017.09.001, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X17303557.

Satou, Yukihiko, Keisuke Sueki, Kimikazu Sasa, Kouji Adachi, and Yasuhito Igarashi (2015), "First successful isolation of radioactive particles from soil near the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant", in: *Anthropocene*, ISSN: 2213-3054, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ancene.2016.05.001, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213305416300340.

Schneider, Stephanie, Stefan Bister, Marcus Christl, Mayumi Hori, Katsumi Shozugawa, Hans-Arno Synal, Georg Steinhauser, and Clemens Walther (2017), "Radionuclide pollution inside the Fukushima Daiichi exclusion zone, part 2: Forensic search for the "Forgotten" contaminants Uranium-236 and plutonium", in: *Applied Geochemistry* 85, pp. 194–200, ISSN: 0883-2927, DOI: https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.022, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292717300896.

Schneider, Stephanie, Clemens Walther, Stefan Bister, Viktoria Schauer, Marcus Christl, Hans-Arno Synal, Katsumi Shozugawa, and Georg Steinhauser (2013), "Plutonium release from Fukushima Daiichi fosters the need for more detailed investigations", in: *Scientific Reports* 3, p. 2988, DOI: 10.1038/srep02988, URL: http://dx.doi.org/10.1038/srep02988.

Shinonaga, Taeko, David Donohue, Helmut Aigner, Stefan Bürger, Dilani Klose, Teemu Kärkelä, Riitta Zilliacus, Ari Auvinen, Olivier Marie, and Fabien Pointurier (2012), "Production and Characterization of Plutonium Dioxide Particles as a Quality Control Material for Safeguards Purposes", in: *Analytical Chemistry* 84.*6*, pp. 2638–2646, ISSN: 0003-2700, DOI: 10.1021/ac202502z, URL: http://dx.doi.org/10.1021/ac202502z.

Shinonaga, Taeko, Peter Steier, Markus Lagos, and Takehisa Ohkura (2014), "Airborne Plutonium and Non-Natural Uranium from the Fukushima DNPP Found at 120 km Distance a Few Days after Reactor Hydrogen Explosions", in: *Environmental Science & Technology* 48.*7*, pp. 3808–3814, ISSN: 0013-936X 1520-5851, DOI: 10.1021/es404961w.

Yang, Guosheng, Hirofumi Tazoe, Kazuhiko Hayano, Kumiko Okayama, and Masatoshi Yamada (2017), "Isotopic compositions of ^{236}U, ^{239}Pu, and ^{240}Pu in soil contaminated by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident", in: *Scientific Reports* 7.*1*, p. 13619, ISSN: 2045-2322, DOI: 10.1038/s41598-017-13998-6, URL: https://doi.org/10.1038/s41598-017-13998-6.

Yang, Guosheng, Hirofumi Tazoe, and Masatoshi Yamada (2016), "Determination of ^{236}U in environmental samples by single extraction chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry", in: *Analytica Chimica Acta*, ISSN: 00032670, DOI: 10.1016/j.aca.2016.09.033.

Yoshida, S., Y. Muramatsu, K. Tagami, S. Uchida, T. Ban-nai, H. Yonehara, and S. Sahoo (2000), "Concentrations of uranium and ^{235}U/^{238}U ratios in soil and plant samples collected around the uranium conversion building in the JCO campus", in: *Journal of environmental radioactivity* 50, pp. 121–172.

Yoshida, Satoshi, Yasuyuki Muramatsu, Keiko Tagami, and Shigeo Uchida (1998), "Concentrations of lanthanide elements, Th, and U in 77 Japanese surface soils", in: *Environment International* 24.*3*, pp. 275–286, ISSN: 0160-4120.

Conclusions générales, discussion et perspectives

Conclusions générales, discussion et perspectives

L'accident de la centrale de Fukushima Dai-ichi en mars 2011 a conduit au rejet de nombreux radionucléides, dont certains se sont ensuite déposés à la surface des sols des bassins-versant côtiers du nord-est du Japon. La grande majorité des éléments rejetés est constituée de produits d'activation ou de produits de fission, qui ont été largement étudiés après l'accident. Par contre, peu de d'études ont porté sur les actinides, qui ont été classés parmi les « radionucléides oubliés » dans plusieurs synthèses récentes de la littérature (Schneider et al., 2017; Steinhauser, 2014). Pourtant, l'émission de plutonium lors de l'accident a été démontrée très rapidement après celui-ci (MEXT, 2011). Des traces de plutonium ont également été détectées dans des échantillons environnementaux prélevés à une distance pouvant atteindre plusieurs dizaines kilomètres de la centrale accidentée (Evrard et al., 2014; Zheng et al., 2013). Les isotopes du plutonium et de l'uranium présentent des durées de vies (d'une décennie à quelques milliards d'années) beaucoup plus longues que la majorité des produits d'activation ou de fission qui ont été émis. Ainsi, avec une demi-vie de 30 ans, seul le ^{137}Cs dépasse 3 ans de période radioactive (Shozugawa et al., 2012). Bien que rejetés en faibles quantités, ces radioisotopes constituent donc une source de radioactivité à long terme dans l'environnement de la région. Si leur impact radiologique est indéniablement négligeable, les marquages en plutonium et en uranium sont particulièrement intéressants à étudier car, en se fixant aux particules du sol ou présents sous forme de fragments micrométriques, ils peuvent constituer d'excellents traceurs des sédiments contaminés. De plus, leur rémanence dans l'environnement sous forme particulaire est susceptible d'être beaucoup plus longue que celle des substances présentes sous forme dissoute.

Par ailleurs, dans le contexte topographique et climatique particulier du Japon, les bassins versants montagneux sur les sols desquels ces actinides ont pu se déposer sont exposés chaque année à d'intenses évènements hydrologiques (dont les crues produites par les typhons). Ceux-ci génèrent l'érosion des sols et des épisodes de transfert sédimentaire en rivière. Ces derniers sont associés à de forts enjeux sociétaux avec une politique de retour des habitants évacués en 2011 qui sont invités à réintégrer leur domicile depuis le printemps 2017. Dans ce contexte, il est très important d'étudier le devenir des actinides dans cette région, car ils pourraient être redistribués par les phénomènes de transport hydro-sédimentaire depuis leur zone de dépôt initiale, vers des zones relativement épargnées par les retombées de 2011. En ce qui concerne les actinides, il faut en particulier être capable de discriminer les isotopes rejetés par la centrale lors de l'accident de ceux qui étaient déjà présents dans l'environnement, naturellement ou suite aux retombées globales des essais nucléaires atmosphériques. L'uranium, en particulier, comporte un isotope, le ^{236}U, dont l'abondance naturelle dans l'environnement est extrêmement faible,

mais qui est produit en quantités significatives dans les réacteurs des centrales nucléaires. Sa détection dans l'environnement permettrait donc, le cas échéant, de mettre en évidence un rejet d'uranium anthropique. Lors de cette thèse, la redistribution des isotopes de l'uranium et du plutonium rejetés par la centrale de Fukushima Dai-ichi a été étudiée à travers l'analyse d'échantillons de sols et de sédiments de rivières des bassins versants de la Mano, puis de la Niida. Pour répondre à cette problématique, plusieurs prérequis ont été nécessaires.

Les signatures des rapports isotopiques caractérisant les retombées globales associées aux essais atmosphériques proviennent classiquement de données de la littérature déterminées à partir d'analyses effectuées sur des échantillons de sols prélevés à travers le globe. Ces rapports pouvant présenter des variations locales, il a donc fallu tout d'abord caractériser les rapports isotopiques des retombées globales pour la région de Fukushima, par l'analyse d'échantillons de sols (n=4) prélevés avant l'accident. Les résultats suggèrent que *la signature locale des retombées globales du plutonium dans la région de Fukushima présente une hétérogénéité relativement importante* par rapport aux données de la littérature. Cette signature n'a pas pu être déterminée pour les isotopes de l'uranium, en raison des trop faibles concentrations du ^{236}U dans les sols.

Le dépôt du plutonium sur les sols des deux bassins versants étudiés (n=11) a ensuite été caractérisé. Les résultats obtenus montrent que *le plutonium s'est déposé globalement selon un agencement spatial similaire à celui du radiocésium*, en suivant la forme du panache de pollution radioactive généré par les retombées de ^{134}Cs et ^{137}Cs. Cependant, *une hétérogénéité locale de ces rapports isotopiques a pu être mise en évidence* dans le cadre de cette thèse, ce qui suggère que le plutonium s'est déposé sous forme de particules radioactives discrètes.

Ensuite, les rapports isotopiques et les concentrations en plutonium et en uranium ont été déterminés dans des échantillons (n=7) le long d'une carotte sédimentaire prélevée dans le réservoir du barrage de la Mano. Ces résultats ont permis de mettre en évidence *l'évolution temporelle de l'impact des rejets en plutonium* par la centrale. Si, à la base de la carotte, on retrouve des valeurs correspondant à la signature locale des retombées globales, les rapports isotopiques du plutonium identifiés dans les couches de sédiments supérieures montrent une nette augmentation qui peut être expliquée par l'érosion des sols contaminés par l'accident, puis par le transport du plutonium provenant de la centrale de Fukushima dans le réservoir par les événements hydro-sédimentaires qui se sont produits entre 2011 et 2015. Les rapports isotopiques diminuent dans les sédiments déposés le plus récemment, ce qui montre que les sédiments transportés plus tardivement sont moins marqués par les retombées de l'accident. Les analyses de l'uranium n'aboutissent pas aux mêmes conclusions, car les rapports $^{236}U/^{238}U$ déterminés dans la carotte sédimentaire sont très faibles sur tout le profil, même s'ils sont en légère augmentation depuis les sédiments des couches les plus anciennes vers les dépôts les plus récents. Ces résultats sont difficiles à interpréter car cette augmentation peut être due à une hétérogénéité des rapports $^{236}U/^{238}U$ dans les sédiments déposés au fil du temps, mais les hypothèses les plus vraisemblables sont celles d'un trop *faible apport de ^{236}U par la centrale*, qui serait ainsi indétectable par rapport au rapport $^{236}U/^{238}U$ issu des retombées globales des essais nucléaires atmosphériques ou bien au fait que l'uranium ne présente pas la même dynamique géochimique dans l'environnement que le plutonium ou le radiocésium. Néanmoins, ces résultats permettent de caractériser la signature des retombées globales dans la région étudiée, relativement peu mesurée et très peu contrainte dans la littérature.

Ainsi, les concentrations et rapports isotopiques du plutonium ont été déterminés dans les sédiments de la rivière Niida en quatre localisations différentes à trois moments différents (n=12) (novembre 2011, novembre 2013 et novembre 2014), afin de mettre en évidence l'évolution spatiale et temporelle du marquage en plutonium. Grâce à la mesure des rapports isotopiques en plutonium, en particulier du rapport $^{241}Pu/^{239}Pu$, les fractions du plutonium contenu dans les échantillons analysés provenant respectivement de la centrale de Fukushima Dai-ichi et des retombées globales ont pu être déterminées. Globalement, les rapports isotopiques mesurés se rapprochent de ceux des retombées globales, ce qui correspond à une diminution avec le temps des concentrations du plutonium émis dans l'environnement suite à l'accident. Ceci illustre *l'érosion progressive et le transport des sédiments contaminés par la rivière lors des épisodes de crues*. Une exception est cependant observée au point de prélèvement situé le plus en amont du bassin de la Niida, où les rapports isotopiques augmentent. Cette augmentation est probablement due à *la remobilisation de matériaux contaminés* provenant de zones situées davantage en amont lors des typhons et des crues associées, ou encore de zone impactées par les travaux de décontamination. *Un export préférentiel du plutonium provenant de Fukushima* par rapport à celui des retombées globales des essais atmosphériques a également été observé. Celui-ci est dû au fait que le marquage par les rejets de la centrale est plus récent et qu'il s'est fixé à la surface des sols qui n'ont pas été travaillés et cultivés après l'accident de 2011. Ainsi, il a pu être préférentiellement érodé et transporté lors des événements pluvieux.

Le comportement de l'uranium a été étudié dans des échantillons de sédiments d'étangs (n=4) situés à environ 3 km de la centrale. Malheureusement, des problèmes survenus lors des étapes de préparation radiochimique ont empêché la mesure de l'uranium. Cependant, les résultats des mesures de plutonium dans les mêmes échantillons montrent un marquage très faible en plutonium de la centrale, ce qui est particulièrement surprenant au vu de la localisation des étangs à proximité de la centrale et les activités élevées en radiocésium des mêmes échantillons. Ces résultats suggèrent que *les phénomènes de transport avant le dépôt au sol des actinides sont relativement différents de ceux du ^{137}Cs*, ce qui peut être dû à leurs caractéristiques physiques (composition, morphologie, dimension,...) et leur mode de dispersion. En effet, le césium est un élément volatil, tandis que les actinides (sous formes d'oxydes d'uranium et de plutonium) sont des éléments non-volatils, vraisemblablement portés en totalité par des microparticules.

La caractérisation de ces microparticules a donc été effectuée dans la dernière partie de ces travaux, dans un échantillon de poussières prélevé au bord d'une route, un type de matériau connu pour fixer et concentrer les radionucléides. Pour cela, des techniques de criblage par détection des particules-α émises lors de la désintégration naturelle des actinides contenus dans les particules ont été effectuées. Ces expériences d'autoradiographie-α nécessitent cependant des durées d'exposition très longues en raison des faibles concentrations et des faibles activités des actinides présents dans l'échantillon analysé. Après localisation, les particules contenant des actinides ont été observées avec un microscope électronique à balayage et analysées grâce au détecteur de rayons X à dispersion en énergie (EDX) associé au microscope. Ces analyses renseignent sur la forme géométrique et la composition élémentaire des particules observées. *Plusieurs particules d'uranium ont pu être observées.* Cependant, pour déterminer l'origine des particules – naturelle ou rejetées par la centrale – il est nécessaire d'effectuer des analyses isotopiques à l'échelle particulaire. Pour cela, une particule d'uranium a pu être mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse à ions secondaires (SIMS). Les résultats démontrent *une origine naturelle de la particule d'uranium analysée*. Afin de mettre en évidence une particule

provenant de la centrale, il faudrait donc analyser davantage de particules d'uranium, par criblage d'une plus grande quantité de matière, ou étudier un échantillon contenant une proportion importante de plutonium provenant de la centrale. Néanmoins, ces travaux ont permis de développer une technique qui permet détecter des particules d'actinides dans des échantillons environnementaux, puis d'obtenir leur morphologie et leurs compositions élémentaire et isotopique.

Globalement, cette étude a donc permis de démontrer que le marquage en plutonium issu de la centrale et intégré à la matière transitant dans les bassins versants de la Niida et de la Mano a fortement diminué entre 2011 et 2014. Ces transferts sont contrôlés par l'érosion des sols contaminés lors de phénomènes pluvieux (notamment les typhons) et le transport des sédiments dans les rivières qui est particulièrement intense lors des crues (Figure 1). Néanmoins, les résultats montrent également que cette redistribution est contrôlée par d'autres paramètres, comme des facteurs anthropiques avec les travaux de décontamination. Cette redistribution est globalement similaire à celle du radiocésium, mais des différences peuvent être observées localement, probablement en raison de l'hétérogénéité qui résulte de la forme particulaire du marquage. Comme le plutonium est probablement intégré sous forme d'impuretés dans le combustible d'UO_2 irradié ou de composés minoritaires dans le combustible MOx, il est très probable que l'uranium et le plutonium soient restés liés après leur émission lors de l'accident. L'absence de détection de l'uranium de Fukushima montrerait alors que les concentrations en actinides rejetés par la centrale sont très faibles et représentent des proportions bien inférieures à celles déjà présentes dans l'environnement avant l'accident. Dans le cas du plutonium, les rejets sont détectables principalement par l'isotope ^{241}Pu. En revanche, les proportions d'uranium naturel et des retombées globales sont trop importantes pour détecter les apports d'uranium de la centrale.

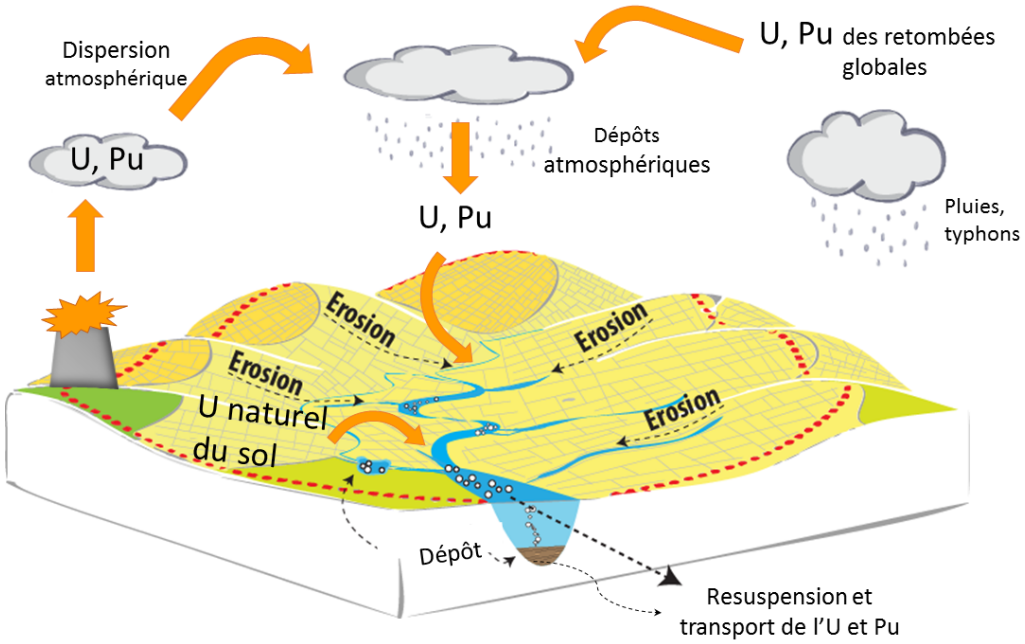


FIGURE 1 – Schéma de la dispersion des actinides dans un bassin versant de la région de Fukushima.

Au cours de ces travaux de thèse, les principales difficultés rencontrées sont dues aux très faibles concentrations des éléments d'intérêt au sein d'une matrice complexe telle qu'un

échantillon de sol ou de sédiment. Il a donc fallu mettre en œuvre des procédures de préparation spécifique des échantillons avant leur mesure, afin de séparer, purifier et concentrer les analytes. Ces préparations radiochimiques sont longues, et une attention particulière doit être portée à la « propreté » des expérimentations afin de minimiser et, si possible, d'éviter les contaminations externes ou croisées. En effet, lorsque les analytes sont à l'état d'ultra-traces comme les actinides dans les échantillons analysés au cours de ces travaux, une contamination, même infime, peut entrainer des erreurs très importantes dans les résultats.

De plus, en raison des très faibles concentrations des éléments analysés, les spectromètres de masse utilisés doivent présenter des rendements de mesure extrêmement élevés. Dans le cas du plutonium, l'instrument de mesure utilisé, un ICP-MS multi-collection de dernière génération permet d'obtenir des limites de détection de quelques femtogrammes (1 fg = 10^{-15} g), au prix cependant de calculs complexes de corrections de biais et d'interférences. De plus, dans le cas de l'uranium, les très fortes disparités entre les abondances des différents isotopes de ce radioélément ont nécessité l'utilisation d'une technologie particulière (ICP-MS/MS), ainsi que la mise au point d'une méthodologie d'analyse associée, qui permettent de réduire le pied de pic de l'isotope le plus abondant (^{238}U) sur les masses adjacentes et, en particulier, celle du ^{236}U. Pour atteindre les performances analytiques requises pour la mesure d'ultra-traces de plutonium et d'uranium, ces instrumentations nécessitent des étapes de réglages et d'optimisation. De plus, les mesures des solutions-échantillons après préparation radiochimiques doivent être encadrées par de nombreuses mesures de solutions d'étalons certifiés afin de déterminer et de valider les facteurs de corrections des différentes interférences et biais qui se manifestent lors des mesures, ainsi que de solutions de rinçage afin de supprimer les effets mémoire. Tout ceci augmente considérablement la durée des analyses.

Ces très longues étapes de préparation radiochimique et de réglage et d'optimisation des performances des spectromètres de masse réduisent de facto le nombre d'échantillons qui peuvent être analysés. Ainsi, les résultats sur lesquels sont basées les observations et conclusions présentées dans ce manuscrit proviennent de l'analyse d'un nombre relativement limité d'échantillons (n=38) (Figure 2). Toutefois, il est important de mentionner que de nombreux échantillons ont été analysés à plusieurs reprises, généralement en raison de problèmes de contaminations lors des processus de préparation des échantillons. Ceci a amené à devoir constamment améliorer les protocoles de radiochimie. De plus, certains résultats n'ont pas été présentés dans ce manuscrit, comme ceux portant sur la migration potentielle du plutonium dans un profil de sol qui présentaient des résultats incohérents, vraisemblablement dus à une contamination en plutonium lors de la préparation radiochimique identifiée grâce à l'analyse des blancs chimiques. De plus, une expérience portant sur les effets des processus de chimie sur des solutions certifiées en uranium n'a pas non plus été exploitée (Tableau 1). Enfin, même si elle aurait été souhaitable, la répétition des analyses sur certains échantillons n'a pas toujours été possible, car la matière disponible a souvent été épuisée.

Enfin, les concentrations et les rapports isotopiques du plutonium déduits des résultats des mesures sont très variables, certainement en raison de la forme particulaire sous laquelle cet actinide a été transporté et déposé, ce qui a généré un dépôt hétérogène dans l'environnement. De plus, de nombreuses conditions locales contrôlent également l'évolution des concentrations en actinides dans les sols et les sédiments. Il est donc difficile d'en tirer des interprétations générales en raison de l'hétérogénéité du marquage et des nombreux paramètres qui n'ont pas pu être étudiés, notamment la morphologie, les dimensions, la composition physico-chimique,

TABLE 1 – Récapitulatif du nombre d'échantillons analysés, du nombre de répétitions des procédures effectuées pour chaque analyse et du nombre de mesures effectuées sur les échantillons.

Analyse	Nombre d'échantillons par analyse	Préparations radiochimiques pour chaque analyse	Mesures pour chaque analyse
Downstream Zone 2	3	1	1
Fractions insolubles	3	1	1
Downstream Zone 1	3	1	1
Upstream Zone 1	3	1	1
Traceur U	3	1	1
Echantillons certifiés en Pu	2	1	1
Carotte Mano Dam	7	2	3
Sols de la Niida	7	2	2
Profil de sol	8	2	2
Sols avant accident	6	2	2
Sols de la Mano	8	2	2
Sédiments d'étangs	6	2	1
Etalons U	4	1	1
TOTAL	63	19	19

ainsi que la cinétique de dissolution des particules de combustibles nucléaires (initialement UO_2 et/ou MOx plus ou moins irradiés) émises par l'accident.

Enfin, la caractérisation des particules potentiellement émises par la centrale n'a pas pu être étudiée de manière exhaustive, notamment par des mesures isotopiques réalisées après radiochimie puis mesure par ICP-MS, alors qu'il s'agit d'un point clé pour la compréhension du devenir des actinides émis par l'accident de Fukushima. En effet, la plupart des analyses réalisées lors de ces travaux de thèse ont consisté en la dissolution d'une quantité macroscopique d'échantillon (environ 5 g) puis en une mesure isotopique qui fournit ainsi une composition isotopique moyenne sur la totalité de l'échantillon analysé. Si la prise d'essai est trop grande, l'hétérogénéité induite par les particules ne transparaitra pas dans les résultats. A contrario, si la prise d'essai est trop faible, il est possible de passer à côté du marquage. Pour localiser et caractériser les microparticules d'actinides, des expériences d'autoradiographie-α ont été effectuées, ce qui n'avait pas encore été réalisé à ce jour sur des échantillons provenant de la région de Fukushima. Ces expériences, très exploratoires, ont dû être recommencées plusieurs fois, afin d'améliorer le protocole de localisation et de criblage des particules émettrices. De plus, si l'observation de particules par MEB est une technique bien maîtrisée au laboratoire du CEA/DAM, les analyses des isotopes du plutonium par SIMS à partir d'une matrice constituées principalement de particules minérales sont novatrices.

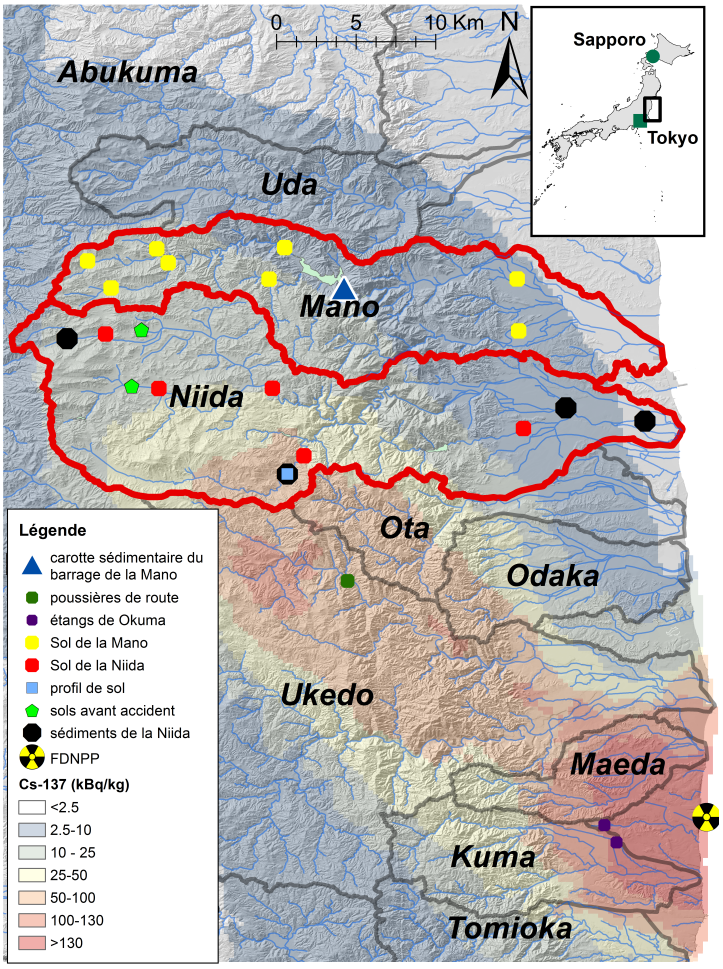


FIGURE 2 – Localisation des sites de prélèvements des échantillons analysés lors de ces travaux.

La principale limite de cette étude aura donc été le nombre limité d'échantillons analysés, à cause des longues durées de préparations et d'analyses. Pourtant, pour pouvoir garantir la représentativité spatio-temporelle des résultats, l'étude de phénomènes hétérogènes comme la dispersion, le dépôt et l'évolution du marquage en actinides dans l'environnement nécessiterait l'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons, afin de pouvoir établir des conclusions à partir de davantage de données.

Dans les futures études qui porteront sur les conséquences environnementales des rejets d'actinides lors de l'accident de la centrale de Fukushima, d'autres échantillons devraient donc être analysés. D'après les résultats obtenus dans ces travaux de thèse, les échantillons de ces études devraient être prélevés dans la zone fortement contaminée, dans l'axe principal du panache des retombées radioactives en ^{137}Cs. Dans le bassin de l'Ukedo, par exemple, le réservoir du barrage d'Ogaki est situé à moins de 20 km de la centrale. Il s'agit du plus grand barrage drainant la zone la plus fortement contaminée avec de très fortes concentrations en ^{137}Cs mesurées dans les sédiments accumulés dans le réservoir (plus de 1000 kBq/kg juste après l'accident) (Kurikami et al., 2014). De plus, ce barrage est particulièrement bien instrumenté et échantillonné par rapport aux autres ouvrages hydrauliques de la région. Une collaboration a été tentée avec la JAEA (*Japan Atomic Energy Agency*) qui coordonne les recherches menées dans cette zone, mais elle n'a malheureusement pas pu être concrétisée pendant ces travaux de thèse.

Dans le cadre de l'étude du marquage en uranium provenant de l'accident dans des sédiments collectés dans les étangs proches de la centrale, il serait intéressant d'analyser des échantillons d'eau prélevés dans ces étangs, en plus des sédiments, afin d'évaluer l'hypothèse selon laquelle l'uranium émis par la centrale serait partiellement ou totalement dissout. Le transport des masses d'eau étant beaucoup plus rapide que le transport sédimentaire, il est probable que l'uranium anthropique éventuellement présent dans l'eau des rivières ait été évacué rapidement vers l'Océan Pacifique. Il faudrait donc analyser en priorité des échantillons prélevés rapidement après l'accident ou des eaux stagnantes telles que celles que l'on trouve dans les étangs.

Enfin, les expériences sur les particules d'actinides menées lors de cette thèse n'ont pas été totalement fructueuses puisqu'aucune particule provenant de la centrale n'a pu être caractérisée. La méthodologie employée peut néanmoins être améliorée afin de pouvoir traiter une plus grande quantité de matière. Par exemple, l'utilisation d'un logiciel de recherche automatique de clusters de traces α sur les détecteurs solides de traces nucléaires offrirait un gain de temps intéressant pour l'analyse d'un grand nombre de plaques. Toutefois, l'amélioration la plus importante serait celle des étapes de transfert des particules des supports en polycarbonates sur les disques de carbone pour les mesures SIMS. En effet, le prélèvement des particules présentes sur une petite surface du disque de polycarbonate (dont la ou les particules repérées par leurs traces α), la dissolution du collodion qui fixe les particules et le nouveau dépôt sur le disque de carbone conducteur adéquat pour les mesures par SIMS – toutes des étapes de manipulations délicates – constituent autant de risques de perte possible de la ou des particules repérées. Pour s'affranchir de toutes ces étapes et des risques de perte associés, il serait intéressant d'effectuer des mesures isotopiques par couplage d'un ICP-MS avec un dispositif d'ablation laser. En effet, cette technique permet de s'affranchir de toutes les étapes de préparation de l'échantillon et ainsi de mesurer directement les concentrations isotopiques de l'uranium et du plutonium à l'échelle particulaire. Néanmoins, cette technique est encore en développement au laboratoire.

Finalement, cette étude a concerné un cadre très restreint des conséquences environnementales de l'accident de Fukushima : le transport sédimentaire dans les rivières. Néanmoins, les bassins versants les plus contaminés sont montagneux et majoritairement recouverts de forêts. La dynamique des sols contaminés par les radionucléides dans les forêts est certainement différente de celle des sédiments contaminés dans les rizières. Après l'exportation rapide dans les rivières des radionucléides fixés à la surface des rizières et leur décontamination, la forêt va devenir la source principale de la radioactivité induite par les rejets de l'accident (Laceby et al., 2016). Plus généralement, il est important d'étudier tous les compartiments qui ont été contaminés en radionucléides (Figure 3). Ainsi, les transferts forêts/sols, les transferts à la biosphère (végétale et animale) ainsi que les transferts vers les eaux souterraines et directement vers les eaux de surfaces constituent autant de modes de transports des éléments radioactifs qui devraient également être caractérisés et qui permettent le suivi du transport de matières dans l'environnement.

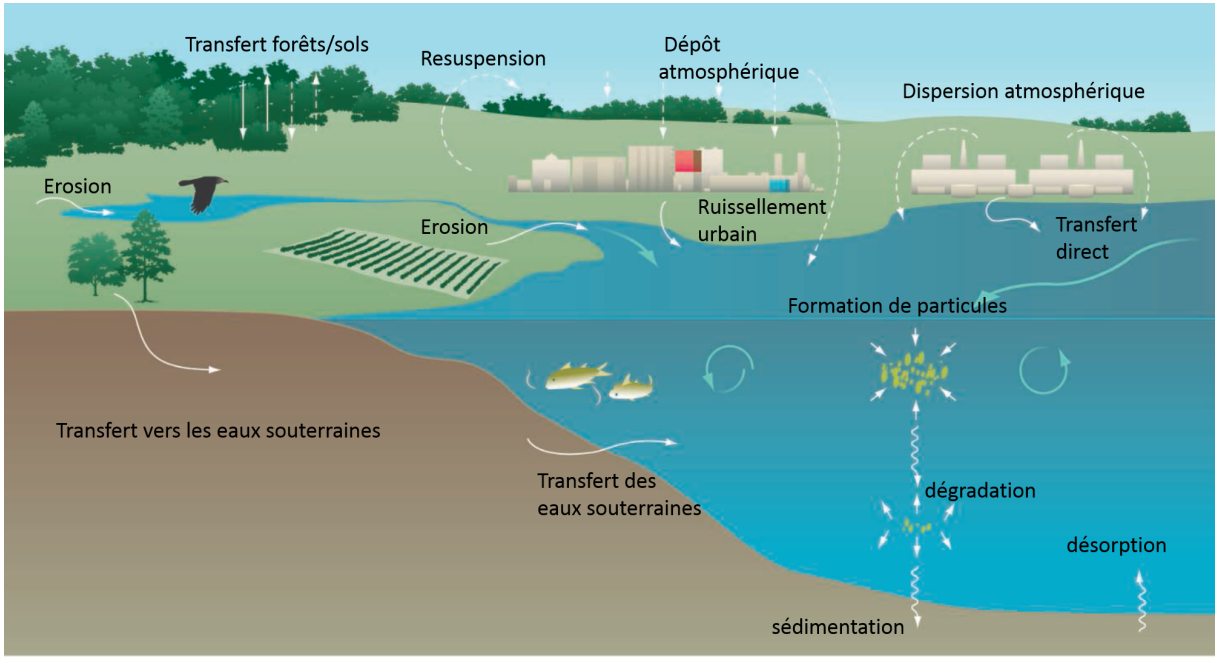


FIGURE 3 – Schéma du contexte général de l'étude. Les modes de dispersion, d'interaction et de réactivités des radionucléides dans l'environnement sont très nombreux après un accident affectant une centrale nucléaire. Modifié d'après Yoshida et al. (2012).

Références Bibliographiques

Evrard, O., F. Pointurier, Y. Onda, C. Chartin, A. Hubert, H. Lepage, A. C. Pottin, I. Lefevre, P. Bonte, J. P. Laceby, and S. Ayrault (2014), "Novel insights into Fukushima nuclear accident from isotopic evidence of plutonium spread along coastal rivers", in: *Environmental Science & Technology* 48.*16*, pp. 9334–40, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es501890n, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25014620.

Kurikami, Hiroshi, Akihiro Kitamura, Satoru Thomas Yokuda, and Yasuo Onishi (2014), "Sediment and ^{137}Cs behaviors in the Ogaki Dam Reservoir during a heavy rainfall event", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 137, pp. 10–17, ISSN: 0265-931X, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.06.013, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X14001775.

Laceby, J. P., S. Huon, Y. Onda, V. Vaury, and O. Evrard (2016), "Do forests represent a long-term source of contaminated particulate matter in the Fukushima Prefecture?", in: *Journal of Environmental Management* 183.*Pt 3*, pp. 742–753, ISSN: 1095-8630 (Electronic) 0301-4797 (Linking), DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.09.020, URL: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27647133.

MEXT (2011), *Results of the Nuclide Analysis of Plutonium and Strontium by MEXT*.

Schneider, Stephanie, Stefan Bister, Marcus Christl, Mayumi Hori, Katsumi Shozugawa, Hans-Arno Synal, Georg Steinhauser, and Clemens Walther (2017), "Radionuclide pollution inside the Fukushima Daiichi exclusion zone, part 2: Forensic search for the "Forgotten" contaminants Uranium-236 and plutonium", in: *Applied Geochemistry* 85, pp. 194–200, ISSN: 0883-2927, DOI: https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.022, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292717300896.

Shozugawa, Katsumi, Norio Nogawa, and Motoyuki Matsuo (2012), "Deposition of fission and activation products after the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident", in: *Environmental Pollution* 163, pp. 243–247, ISSN: 02697491, DOI: 10.1016/j.envpol.2012.01.001.

Steinhauser, G. (2014), "Fukushima's forgotten radionuclides: a review of the understudied radioactive emissions", in: *Environmental Science & Technology* 48.*9*, pp. 4649–63, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es405654c, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24754713.

Yoshida, N. and J. Kanda (2012), "Tracking the Fukushima Radionuclides", in: *Science* 336.*6085*, pp. 1115–1116, ISSN: 0036-8075 1095-9203, DOI: 10.1126/science.1219493.

Zheng, J., K. Tagami, and S. Uchida (2013), "Release of plutonium isotopes into the environment from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident: what is known and what needs to be known", in: *Environmental Science & Technology* 47.*17*, pp. 9584–95, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/es402212v, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23899337.

Annexe A

Chapitre II

Annexe A

Chapitre II

Dans les tableaux ci-dessous, sont présentés des exemples tirés de la littérature des modes opératoires possibles des différentes étapes de radiochimie nécessaire à la préparation des échantillons pour la mesure de leur contenu en plutonium et uranium.

	(Bu et al. 2013)	(Liao et al., 2008)	(Ketterer et al., 2004)	(Wendel et al., 2015)	(Lee et al., 2005)	(Boulyga et al., 2003)
Nature et masse des échantillons	5 g de sol ; 25 g de lichen	0,5 – 2 g sédiment	1-50 g d'échantillons de carotte de sol de l'Arizona	10 -25 g de sol	Matériel de référence IAEA -385 : sédiments océaniques (masse non précisée)	2 g de sol
Température	475°C	600°C	600°C	500°C	550°C	105°C puis 600°C
Durée	48h	6h	-	Toute une nuit	Toute une nuit	24h puis 1h

Tableau 1 : Exemples de température de durées de l'opération de calcination

	(Liao et al., 2008)	(Ketterer et al., 2004)	(Nygren et al., 2003)	(Muramatsu et al., 2003)	(Momoshima et al., 1997)	(Miura et al., 2001)	(Zheng et al., 2004)	(Oktay et al., 2000)	(Yamamoto et al., 2012)	(Bu et al., 2013)
Nature et masse des échantillons	0,5 – 2 g sédiments de matériels standard de l'AIEA et du NIST	1-50 g d'échantillons de carotte de sol de l'Arizona	0,2 à 2 g de matériel de référence IAEA-385 et 300 : sédiments océaniques et AIEA-Soil6 : sol	1 - 10 g de terres provenant de champs et forêts	Sédiment marin, sol de surface, aiguilles de pin (masses non précisée)	0,5 – 10 g de sédiment marin (IAEA-135) et sol de forêts	10 g de sédiments marins au Japon	8-10 g de sédiments de rivière	20-70 g de sols	2,0 g de sédiment de sol de surface
Méthode de Dissolution	50 mL HNO_3 8M; chauffage 200°C pendant 4h ; filtration ; puis chauffage jusqu'à obtention d'une pâte ; ajout de HNO_3 concentré pour dissoudre la pâte puis dilution de l'acide avec de l'eau dé-ionisée	2-5 mL de HNO_3 16M par gramme d'échantillon ; chauffage à 75°C pendant 16-24h ; filtration ; ajout $NaNO_2$ (0,02 g par ml de solution)	HNO_3 8M pendant 3h avec chauffage à 200°C ; filtration ; le résidu est repris 2x 30 min avec HNO_3 8M ; évaporation à sec et reprise avec HNO_3 3M	30 - 80 ml HNO_3 8M ; chauffage à 180 - 200°C pendant 5h ; filtration ; répétition de l'attaque HNO_3 pendant 30 min puis filtration ; évaporation à sec puis reprise en milieu nitrique ; ajout de $NaNO_2$	première attaque avec 50 mL HNO_3 8M ; chauffage pendant 2h ; filtration ; le résidu est attaqué une deuxième fois avec 50 mL HNO_3 8M ; évaporation puis ajout 20 mL HNO_3 8M et 0,2 mL H_2O_2 ; évaporation à sec	Ajout de 50 mL HNO_3 8M aux échantillons et chauffage à 180°C pendant 2h ; filtration ; le filtrat est ajusté à 200 mL HNO_3 8M / $NaNO_2$ 0,03M	Attaque HNO_3 8M (au moins 5 fois la masse de l'échantillon) ; chauffage à 180 – 200°C pendant 3 h ; filtration ; le filtrat est attaqué une 2^e fois avec HNO_3 concentré sur plaque chauffante ; ajout de $NaNO_2$ 0,2M avant séparation	Attaque HCl 6M à chaud 3 fois. Les solutions formées par chaque attaque sont combinées avant l'étape de séparation	Deux attaques HNO_3 concentré avec H_2O_2 sur plaque chauffante.	Attaque avec 20 mL HNO3 concentré sur plaque chauffant à 180-200°C pendant au moins 4h.

Tableau 2 : Résumé des modes opératoires de l'étape de dissolution pour la méthode de dissolution par attaques avec un acide en milieu ouvert.

	(Zheng and Yamada, 2006b)	(Lee et al., 2005)	(Boulyga et al., 2003)	(Wendel et al., 2015)	(Sturup et al., 1998)	(Yamamoto et al., 1999)	(Kenna, 2002)	(Shinonaga et al., 2008)
Nature et masses des échantillons	0,03 - 5 g sédiment	Matériel de référence IAEA - 385 : sédiments océaniques (masse non précisée)	2 g de sol de Biélorussie	10 -25 g d'échantillons de sols de surface	Sédiments continentaux ; sédiment de rivières ; sédiments et eau de mer IAEA-300 et 381. (Masses non précisée)	20-40 g de sol du Kazakhstan	5-10 g de sédiments de rivière et de sédiments de matériels standards SRM et AIEA	10-14 g sédiments marins
Méthode de dissolution	4 mL HNO_3 + 2 mL $HClO_4$ + 2 mL HF + chauffage à 180-200° ; 3 mL $HClO_4$ 70% ; 2 mL HNO_3 et évaporation ; 20 mL HNO_3 + 0,3 g $NaNO_2$	Chauffage avec HNO_3 2M; ajout de HF + HNO_3 + HCl ; co-precipitation avec $Fe(OH)_2$; ajout de 1-4 mL N_2H_4/H_2O ; 30 mL HNO_3 ; 5 g $NaNO_2$; 70 mL 65-70% HNO_3	20 mL HNO_3 puis 20 mL HCl ; attaque du résidu avec HF puis $HClO_4$ puis HNO_3 7,5M puis filtration. Ajout de 2 ml NH_2OH HCl + 5 mL $NaNO_2$ 8M puis chauffage à 90°C	Dissolution avec de l'eau régale pendant 6h ; filtration ; évaporation	Attaque à l'eau régale ; évaporation à sec ; dissolution dans HCl 9M	Attaque acide avec • HNO_3 concentré et H_2O_2 • HNO_3 10M et HF 0,1M puis $HClO_4$	Série d'attaques acides : HF-eau régale ; HCl et H_2O_2 30% ; HNO_3 concentré. Entre les 3 types d'attaques : chauffage à sec ; co-précipitation LaOH ; centrifugation ; le précipité est dissous avec HNO3 concentré	Décomposition avec HF 48% et chauffage à sec ; ajout H_3BO_3 et deuxième attaque à l'eau régale ; chauffage à sec ; ajout HNO3 15 M et chauffage à sec ; ajout 100 mL HNO_3 1M et centrifugation le résidu est attaqué avec HNO_3 8M et centrifugé à nouveau, les deux solutions HNO_3 obtenues sont ajusté à 8M

Tableau 3 : Résumé des modes opératoires permettant une dissolution totale par attaques avec des mélanges d'acides

	(Lindahl et al., 2010)	(Boulyga and Heumann, 2006)	Bu et al. 2013	(Varga et al., 2007)	(Xu et al., 2015)	(Evans et al., 2003)
Nature et masse des échantillons	0,5 – 0,9 g de coraux	2 g d'échantillon de sols	5 g d'échantillon de sol ; 25 g de lichen	0,5 - 3 g d'échantillon de sol	10 g de sédiments de carottes	1g aliments (viande, lait, chou)
Méthode de dissolution	Chauffage à 120°C dans des bombes de Téflon avec mélange 3:1 HNO_3 concentré HCl ; après dissolution ajout de quelques gouttes H_2O_2 et évaporation à sec ; attaque du résidu avec HNO_3 1M puis filtration ; co-précipitation du Pu avec $Fe(OH)_3$ puis centrifugation ; le précipité est dissout avec HNO_3 8M et 0,5 g $NaNO_2$ est ajouté	microondes avec mélange HNO_3 / HF ; évaporation ; reprise du résidu avec $HClO_4$ concentré ; évaporation ; résidu repris dans HCl 8M	25 mL HNO_3 16M + 4 mL H_2O_2 30% ; micro-ondes ; filtration	10 mL HNO_3 + microondes ; chauffage 175°C pendant 15 min ; filtration ; 1 mL $Ca(NO_3)_2$; chauffage ; 5 mL HF ; centrifugation ; 15 mL HNO_3 4M + 50 mg H_3BO_3 ; ajout de 2 mL sulphamate ferreux + 200 mg acide ascorbique	Après calcination, transfert dans des bombes de Téflon avec HNO_3 et HCl concentrés pendant toute une nuit à 85°C ; centrifugation ; la solution est évaporée à sec ; ajout 0,5 mL $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,2 mg/L afin d'ajuster le Pu(III) puis ajout de 0,25 g $NaNO_2$ pour stabiliser la valence (IV)	Comparaison de deux types de microondes : l'un dont les récipients sont en téflon et l'autre en quatrz. 0.5 g d'échantillon sont mélangé avec 5g d'HNO3 concentré. Microondes pendant 1 h ; transfert dans un bécher et évaporation à sec. Pour changer toute la fraction Pu au degré d'oxidation IV, la solution est oxydée avec un mélange d'acide HNO3 concentré et d'H2O2.

Tableau 4 : Résumé des modes opératoires permettant une dissolution assistée par microondes.

	(Smith et al., 1995)	(Croudace et al., 1998)	(Nygren et al., 2003)	(Stricklin et al., 2002)	(Maxwell and Culligan, 2006)
Nature et masse des échantillons	20 g d'échantillons de sols (matériel standard de référence NIST et échantillons de sols du Environmental Monitoring Laboratory)	5 g de 700 échantillons de sols et de sédiments du Royaume-Uni	0,2 à 2 g de matériel de référence IAEA-385 et 300 : sédiments océaniques et AIEA-Soil6 : sol	1 g du matériau de référence AIEA soil-6	échantillons de sols et sédiments 5 - 10 g
fusion alcaline	chauffage 510°C ; ajout de 4 fois la masse d'échantillon en NaOH solide ; mélange ; ajout de traceurs ; chauffage à 750°C pendant 2h30 ; 100 mL d'eau + 2 mL de solution réductrice ; agitation 1h ; séparation avec $Fe(OH)_3$, précipitation par centrifugation ; lavage du précipité avec 0,5 M NaOH et de l'eau. Dissolution de $Fe(OH)_3$ dans 50 mL de 6M HCl puis dilution dans 50 mL de 2M HCl ; ajout d'acide ascorbique 0,8M puis de polyéthylène glycol 0,002M pour la floculation de la silice ; séparation par centrifugation.	Mélange de 7 g de 80% de métaborate de lithium et de 20% de tétraborate de lithium avec 5 g de sol calciné ; chauffage à 1200°C dans des récipients Pt/Au pendant 30 min ; acidification du mélange par HNO_3 concentré ; ajout de 1 mL de polyéthylène glycol comme agent floculant de la silice ; chauffage à 40°C et agitation pendant 4h ; filtration pour éliminer la silice et l'acide borique.	Les échantillons sont mélangés avec $LiBO_2$: LiB_4O_7 (4:1) ; transfert dans un récipient carbone avec 0,2 mL de traceur ^{242}Pu ; fusion pendant 10 - 20 min ; transfert du mélange fondus dans un bécher en verre de 100 mL 1,4 M HNO_3 par g d'échantillon est ajouté ; chauffage et agitation pendant environ 20 min. Floculation de la silice avec du polyéthylène glycol ; chauffage pour permettre l'évaporation d'au moins la moitié de la solution puis séparation par centrifugation.	mélange avec 3 g de borate de lithium : tétraborate de lithium : nitrate de sodium dans les proportions 20 : 5 : 1 dans un creuset en platine ; chauffage à 1100°C pendant 10 min ; dissolution du mélange fondu avec HNO_3 2,5% ou 5% à 200°C ; Refroidissement rapide dans un bain de glace ; ajout d'HF concentré et d'acide ascorbique	chauffage 550°C pendant 4h au moins ; ajout HNO_3 concentré chaud, 5 mL HCl concentré , 10 mL HF ; chauffage à sec ; 5 mL HNO3 conc et 5 mL HF concentré et chauffage à sec x2 ; 5 mL HNO_3 concentré et chauffage à sec x2 ; transfert dans un creuset en zirconium ; 15 g NaOH ; chauffage 600°C pendant 20 min ; 125 g $Fe(NO_3)_3$ + 5 mL $TiCl_4$ 20% + 1 mL $Ba(NO_3)_2$ 10% (complexe les carbonates) + 7 mg $CsNO_3$ dans un tube à centrifuger ; centrifugation 3500 rpm pendant 5 min ; le surnageant est éliminé ; le solide restant est dissout dans 60 mL HCl 1,5M ; dilution pour 170 mL HCl 0,01M ; 2 mg $CsNO_3$ + 10 mL $TiCl_4$ 20% ; 22 mL HF 28M ; refroidit puis centrifugé ; le solide est dissout avec 5 mL HNO_3 3M - H_3BO_3 0,25M + 6 mL HNO_3 7M + 7.5 mL $Al(NO_3)_3$ 2M

Tableau 5 : Résumé des modes opératoires permettant une dissolution par fusion alcaline.

	(Varga et al., 2007)	Bu et al. 2013	(Lee et al., 2005)	(Kenna, 2002)
Nature et masse d'échantillon	0,5 - 3 g d'échantillon de sol	5 g d'échantillon de sol ; 25 g de lichen	Matériel de référence IAEA -385 : sédiments océaniques (masse non précisée)	5-10 g de sédiments de rivière et de sédiments de matériels standards SRM et AIEA
Dissolution et séparation chimique	10 mL HNO_3 + microondes ; chauffage 175°C 15 min ; filtration ; 1 mL $Ca(NO_3)_2$; chauffage ; 5 mL HF ; centrifugation ; ajout de 15 mL HNO_3 4 M + 50 mg H_3BO_3 ; ajout de 2 mL sulphamate ferreux + 200 mg acide ascorbique	25 mL HNO_3 16M + 4 mL H_2O_2 30% + microondes + filtration ; 150 mL CaF2 pour la co-précipitation ; 12 mL HF ; 5 mL $Ca(NO_3)_2$ 1.5M; centrifugation; 20 mL HNO_3 + 0,6 g acide borique	HNO_3 2M et chauffage ; HF + HNO_3 + HCl ; co-précipitation avec le fer ; 1-4 mL $N_2H_4H_2O$; 30 mL HNO_3 ; 5 g $NaNO_2$; 70 mL HNO_3 65-70%	Série d'attaques acides : HF-eau régale ; HCl et H_2O_2 30% ; HNO_3 concentré. Entre les 3 types d'attaques : chauffage à sec ; co-précipitation LaOH ; centrifugation ; le précipité est dissous avec HNO3 concentré

Tableau 6 : Résumé des modes opératoires permettant une séparation du plutonium ou de l'uranium par co-précipitation.

	(Nygren et al., 2003)	(Liao et al., 2008)	(Zheng et al., 2004)	(Zheng and Yamada, 2006a)	(Lee et al., 2005)	(Bu et al., 2014)	(Muramatsu et al., 2003)	(Muramatsu et al., 2003)	(Bu et al., 2017)
Type de résine	Bio-Rad AG1-X8	Bio-Rad AG1-X8 2,5 mL (mesh 100-200) puis AG-MP-1M 2,5 mL (mesh 100-200)	Bio-Rad AG1-X8 11 x 1,0 cm (mesh 100-200) puis AG-MP-1M 2,5 mL (mesh 100-200)	Bio-Rad AG1-X8 2,5 mL (mesh 100-200) puis AG 1-X8 10x0,7 cm (mesh 100–200)	Bio-Rad AG1-X8 10 mL (mesh 100-200)	Dowex 1X8 2,5 mL puis Dowex 1X8 2,5 mL	Dowex 1X8 2 mL	AG MP-1M 2 mL (mesh 50-100)	2 colonnes Dowex 1X8 2,5 mL
Eluant du plutonium	• HEDPA • HCl/NH_4I	50 mL HCl/NH_4I puis 10 mL HBr	HCl 6M/HF 0,26M puis HCl/NH_4I 5%	HCl/$NH_4$1 5%	HCl/NH_4I	HCl/NH_4I puis HBr	HCl/NH_4I	HBr concentré	HCl/NH_4I puis HBr concentré

Tableau 7 : Types de résines et d'éluants mentionnés dans les différents articles présentant une séparation du plutonium par chromatographie d'échange anionique.

	(Quinto et al., 2009)	(Sakaguchi et al., 2004)	(Lee et al., 2008)	(Armstrong et al., 2014)
Type de résine	Dowex 1X2 (100 – 200 µm) puis une deuxième colonne Dowex 1-2 (100-200 µm) après séparation du fer par extraction liquide-liquide	Dowex 1X8 (100 - 200 mesh)	Bio Rad AG1X8 (100 – 200 mesh)	AG1X4 (100 - 200 mesh)
Eluant de l'uranium	HNO_3 7,2 M pour la première colonne puis HCl 0,1M pour la seconde	HCl 2M	HCl 0,01M	HCl 0,12 M

Tableau 8 : Types de résines et d'éluants mentionnés dans les différents articles présentant une séparation de l'uranium par chromatographie d'échange anionique.

	(Nygren et al., 2003)	Bu et al. 2013	(Varga et al., 2007)	(Ketterer et al., 2004)	(Boulyga et al., 2003)	(Boulyga et al., 2003)	(Zoriy et al., 2004)
Type de résine	• UTEVA + TRU (1mL chacune) • TEVA (1mL)	TEVA 5mL	UTEVA + TRU 1,4 mL chacune	TEVA 1-2 mg par mL de solution échantillon	TEVA 30 mg	TEVA (volume non précisé)	0,2 g TEVA
Eluant du plutonium	• HEDPA • Ammonium oxalate • HCl/NH_4I	HCl 0,02M	Ammonium bioxalate 0,1 M	Ammonium oxalate 0,05 M	Ammonium oxalate 0,05 M	2 mL HCl 0,1M – HF 0,05M – $TiCl_4$ 0,03M	3 x 5 mL HF 0,05M + HNO_3 0,05M

Tableau 9 : Types de résine et d'éluant pour les différents articles présentant une séparation du plutonium par chromatographie d'extraction

	(Ketterer et al., 2002)	(Lloyd et al., 2009)	(Murphy et al., 2015)	(Christl et al., 2013)	(Qiao et al., 2017)	(Tagami and Uchida, 2004)	(Yang et al., 2016)
Type de résine	UTEVA	UTEVA	UTEVA	UTEVA	UTEVA	TEVA	DGA
Eluant de l'uranium	Ammonium oxalate 0,05M	HCl 0,6M	HCl 1M	HNO_3 0,02M	HCl 0,025 M	HCl 1M	HNO_3 0,1M

Tableau 10 : Types de résine et d'éluant pour les différents articles présentant une séparation de l'uranium par chromatographie d'extraction

Références Bibliographiques

Armstrong, Christopher R., Brian W. Ticknor, Gregory Hall, and James R. Cadieux (2014), "Rapid separation and purification of uranium and plutonium from dilute-matrix samples", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 300.*2*, pp. 859–866, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1007/s10967-014-3070-9, URL: https://doi.org/10.1007/s10967-014-3070-9.

Boulyga, Sergei F. and Klaus G. Heumann (2006), "Determination of extremely low $^{236}U/^{238}U$ isotope ratios in environmental samples by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry using high-efficiency sample introduction", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 88.*1*, pp. 1–10, ISSN: 0265-931X, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2005.12.007, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X05003292.

Boulyga, Sergei F., Myroslav Zoriy, Michael E. Ketterer, and J. Sabine Becker (2003), "Depth profiling of Pu, 241Am and ^{137}Cs in soils from southern Belarus measured by ICP-MS and [small alpha] and [gamma] spectrometry", in: *Journal of Environmental Monitoring* 5.*4*, pp. 661–666, ISSN: 1464-0325, DOI: 10.1039/B303621A, URL: http://dx.doi.org/10.1039/B303621A.

Bu, W., J. Zheng, T. Aono, K. Tagami, S. Uchida, J. Zhang, M. C. Honda, Q. J. Guo, and M. Yamada (2013), "Vertical distributions of plutonium isotopes in marine sediment cores off the Fukushima coast after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident", in: *Biogeosciences* 10.*4*, pp. 2497–2511, ISSN: 1726-4189, DOI: 10.5194/bg-10-2497-2013, URL: http://www.biogeosciences.net/10/2497/2013/.

Bu, W., J. Zheng, Q. Guo, T. Aono, K. Tagami, S. Uchida, H. Tazoe, and M. Yamada (2014), "Ultra-trace plutonium determination in small volume seawater by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry with application to Fukushima seawater samples", in: *Journal of Chromatography A* 1337, pp. 171–8, ISSN: 1873-3778 (Electronic) 0021-9673 (Linking), DOI: 10.1016/j.chroma.2014.02.066, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24636561.

Bu, Wenting, Jian Zheng, Qiuju Guo, Detao Xiao, and Tatsuo Aono (2017), "Determination of Pu isotopes in sediment and soil samples by SF-ICP-MS: an improved anion-exchange procedure for Pu separation", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 314.*3*, pp. 2417–2423, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1007/s10967-017-5618-y, URL: https://doi.org/10.1007/s10967-017-5618-y.

Christl, Marcus, Johannes Lachner, Christof Vockenhuber, Ingo Goroncy, Jürgen Herrmann, and Hans-Arno Synal (2013), "First data of Uranium-236 in the North Sea", in: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 294, pp. 530–536, ISSN: 0168-583X, DOI: https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.07.043, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X12005502.

Croudace, Ian, Phillip Warwick, Rex Taylor, and Stephen Dee (1998), "Rapid procedure for plutonium and uranium determination in soils using a borate fusion followed by ion-exchange and extraction chromatography", in: *Analytica Chimica Acta* 371.*2–3*, pp. 217–225, ISSN: 0003-2670, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00353-5, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267098003535.

Evans, P., S. Elahi, K. Lee, and B. Fairman (2003), "A rapid and accurate method for the determination of plutonium in food using magnetic sector ICP-MS with an ultra-sonic

nebuliser and ion chromatography", in: *Journal of Environmental Monitoring* 5.*1*, pp. 175–179, ISSN: 1464-0325, DOI: 10.1039/B209956J, URL: http://dx.doi.org/10.1039/B209956J.

Kenna, Timothy C. (2002), "Determination of plutonium isotopes and neptunium-237 in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with total sample dissolution", in: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17.*11*, pp. 1471–1479, ISSN: 02679477 13645544, DOI: 10.1039/b205001c.

Ketterer, M. E., Kevin M. Hafer, C.L. Links, C.S. Royden, and W.J. Hartsock (2002), "Anthropogenic ^{236}U at Rocky Flats, Ashtabula river harbor, and Mersey estuary: three case studies by sector inductively coupled plasma mass spectrometry", in: *Journal of Environmental Radioactivity* 67, pp. 191–206, DOI: 10.1016/S0265-931X(02)00186-8.

Ketterer, Michael E., Kevin M. Hafer, Carolyn L. Link, Douglas Kolwaite, Jennifer Wilson, and Jerzy W. Mietelski (2004), "Resolving global versus local/regional Pu sources in the environment using sector ICP-MS Presented at the 2003 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Garmisch-Partenkirchen, Germany, January 12th 17, 2003", in: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19.*2*, p. 241, ISSN: 0267-9477 1364-5544, DOI: 10.1039/b302903d.

Lee, S. H., J. La Rosa, J. Gastaud, and P. P. Povinec (2005), "The development of sequential separation methods for the analysis of actinides in sediments and biological materials using anion-exchange resins and extraction chromatography", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 263.*2*, pp. 419–425, ISSN: 0236-5731, DOI: 10.1007/s10967-005-0603-2, URL: http://dx.doi.org/10.1007/s10967-005-0603-2.

Lee, S. H., P. P. Povinec, E. Wyse, and M. A. C. Hotchkis (2008), "Ultra-low-level determination of ^{236}U in IAEA marine reference materials by ICPMS and AMS", in: *Applied Radiation and Isotopes* 66.*6-7*, pp. 823–828, DOI: 10.1016/j.apradiso.2008.02.020, URL: https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-43049090399&doi=10.1016/j.apradiso.2008.02.020&partnerID=40&md5=76ae3dbf99ddca8fdddb7ebea5ff29da.

Liao, Haiqing, Jian Zheng, Fengchang Wu, Masatoshi Yamada, Mingguang Tan, and Jianmin Chen (2008), "Determination of plutonium isotopes in freshwater lake sediments by sector-field ICP-MS after separation using ion-exchange chromatography", in: *Applied Radiation and Isotopes* 66.*8*, pp. 1138–1145, ISSN: 0969-8043, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.01.001, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804308000055.

Lindahl, P., M. Keith-Roach, P. Worsfold, M. S. Choi, H. S. Shin, and S. H. Lee (2010), "Ultra-trace determination of plutonium in marine samples using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry", in: *Analytica Chimica Acta* 671.*1-2*, pp. 61–9, ISSN: 1873-4324 (Electronic) 0003-2670 (Linking), DOI: 10.1016/j.aca.2010.05.012, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20541644.

Lloyd, N. S., S. R. N. Chenery, and R. R. Parrish (2009), "The distribution of depleted uranium contamination in Colonie, NY, USA", in: *Science of The Total Environment* 408.*2*, pp. 397–407, ISSN: 0048-9697, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.024, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969709008687.

Maxwell, L. S. and K. B. Culligan (2006), "Rapid column extraction method for actinides in soil", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 270.*3*, pp. 699–704, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1007/s10967-006-0449-2, URL: http://dx.doi.org/10.1007/s10967-006-0449-2.

Miura, T., S. Oikawa, T. Kishimoto, S. Banba, and T. Morimoto (2001), "Rapid Separation of Plutonium in Environmental Samples Using an Anion Exchange Resin Disk", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 250.*3*, pp. 449–452, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1023/a:1017936703216, URL: http://dx.doi.org/10.1023/A:1017936703216.

Momoshima, N., H. Kakiuchi, Y. Maeda, E. Hirai, and T. Ono (1997), "Identification of the contamination source of plutonium in environmental samples with isotopic ratios determined by inductively coupled plasma mass spectrometry and alpha-spectrometry", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 221.*1*, pp. 213–217, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1007/bf02035270, URL: http://dx.doi.org/10.1007/BF02035270.

Muramatsu, Y., S. Yoshida, and A. Tanaka (2003), "Determination of Pu concentration and its isotope ratio in Japanese soils by HR-ICP-MS", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 255.*3*, pp. 477–480, ISSN: 0236-5731, DOI: 10.1023/A:1022515912265, URL: http://dx.doi.org/10.1023/A:1022515912265.

Murphy, Melissa J., Michaela B. Froehlich, L. Keith Fifield, Simon P. Turner, and Bruce F. Schaefer (2015), "In-situ production of natural ^{236}U in groundwaters and ores in high-grade uranium deposits", in: *Chemical Geology* 410, pp. 213–222, ISSN: 0009-2541, DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.06.024, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254115003125.

Nygren, Ulrika, Ilia Rodushkin, Calle Nilsson, and Douglas C. Baxter (2003), "Separation of plutonium from soil and sediment prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry", in: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18.*12*, pp. 1426–1434, ISSN: 0267-9477, DOI: 10.1039/B306357G, URL: http://dx.doi.org/10.1039/B306357G.

Oktay, S. D., P. H. Santschi, J. E. Moran, and P. Sharma (2000), "The 129-iodine bomb pulse recorded in Mississippi River Delta sediments: results from isotopes of I, Pu, Cs, Pb, and C", in: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64.*6*, pp. 989–996, ISSN: 0016-7037, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00364-6, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703799003646.

Qiao, Jixin, Peter Steier, Sven P. Nielsen, Xiaolin Hou, Per Roos, and Robin Golser (2017), "Anthropogenic ^{236}U in Danish Seawater: Global Fallout vs. Reprocessing Discharge", in: *Environmental Science & Technology*, ISSN: 0013-936X, DOI: 10.1021/acs.est.7b00504, URL: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.7b00504.

Quinto, F., P. Steier, G. Wallner, A. Wallner, M. Srncik, M. Bichler, W. Kutschera, F. Terrasi, A. Petraglia, and C. Sabbarese (2009), "The first use of ^{236}U in the general environment and near a shutdown nuclear power plant", in: *Applied Radiation and Isotopes* 67.*10*, pp. 1775–1780, ISSN: 0969-8043, DOI: https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.05.007, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804309004072.

Sakaguchi, A, M Yamamoto, T Shimizu, and S Koshimizu (2004), "Geochemical record of U and Th isotopes in bottom sediments of Lake Kawaguchi at the foot of Mt. Fuji, Central Japan", in: *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* 262.*3*, pp. 617–628, ISSN: 0236-5731.

Shinonaga, Taeko, Helmuth Aigner, Dilani Klose, Peter Spinder, Heinz Fröschl, and David Donohue (2008), "Recommended Values of ^{239}Pu, ^{240}Pu and $^{239+240}$Pu Concentrations in Reference Material IAEA-315 (Marine Sediment) Estimated by Thermal Ionisation Mass Spectrometry, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Alpha Spectrometry", in: *Geostandards and Geoanalytical Research* 32.*1*, pp. 93–101, ISSN: 1751-908X, DOI: 10.1111/j.1751-908X.2008.00876.x, URL: http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-908X.2008.00876.x.

Smith, L. L., J. S. Crain, J. S. Yaeger, E. P. Horwitz, H. Diamond, and R. Chiarizia (1995), "Improved separation method for determining actinides in soil samples", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 194.*1*, pp. 151–156, ISSN: 0236-5731, DOI: 10.1007/BF02037621, URL: http://dx.doi.org/10.1007/BF02037621.

Stricklin, D.L., Tjärnhage A., and Ulrika Nygren (2002), "Application of low energy gamma-spectrometry in rapid actinide analysis for emergency preparedness", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 251, pp. 69–74.

Sturup, Stefan, Henning Dahlgaard, and Steffen Chen Nielsen (1998), "High resolution inductively coupled plasma mass spectrometry for the trace determination of plutonium isotopes and isotope ratios in environmental samples", in: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13.*12*, pp. 1321–1326, ISSN: 0267-9477, DOI: 10.1039/A806408C, URL: http://dx.doi.org/10.1039/A806408C.

Tagami, K. and S. Uchida (2004), "Use of TEVA resin for the determination of U isotopes in water samples by Q-ICP-MS", in: *Applied Radiation and Isotopes* 61.*2–3*, pp. 255–259, ISSN: 0969-8043, DOI: http://doi.org/10.1016/j.apradiso.2004.03.055, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804304001150.

Varga, Zsolt, Gergely Surányi, Nóra Vajda, and Zsolt Stefánka (2007), "Determination of plutonium and americium in environmental samples by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry and alpha spectrometry", in: *Microchemical Journal* 85.*1*, pp. 39–45, ISSN: 0026265X, DOI: 10.1016/j.microc.2006.02.006.

Wendel, C. C., L. Skipperud, O. C. Lind, E. Steinnes, S. Lierhagen, and B. Salbu (2015), "Source attribution of Pu deposited on natural surface soils", in: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 304.*3*, pp. 1243–1252, ISSN: 1588-2780, DOI: 10.1007/s10967-015-3963-2, URL: http://dx.doi.org/10.1007/s10967-015-3963-2.

Xu, C., S. Zhang, D. I. Kaplan, Y. F. Ho, K. A. Schwehr, K. A. Roberts, H. Chen, N. DiDonato, M. Athon, P. G. Hatcher, and P. H. Santschi (2015), "Evidence for Hydroxamate Siderophores and Other N-Containing Organic Compounds Controlling ^{239,240}Pu Immobilization and Remobilization in a Wetland Sediment", in: *Environmental Science & Technology* 49.*19*, pp. 11458–67, ISSN: 1520-5851 (Electronic) 0013-936X (Linking), DOI: 10.1021/acs.est.5b02310, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26313339.

Yamamoto, M. et al. (2012), "An early survey of the radioactive contamination of soil due to the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident, with emphasis on plutonium analysis", in: *Geochemical Journal* 46.*4*, pp. 341–353, DOI: 10.2343/geochemj.2.0215.

Yang, Guosheng, Hirofumi Tazoe, and Masatoshi Yamada (2016), "Determination of ^{236}U in environmental samples by single extraction chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry", in: *Analytica Chimica Acta*, ISSN: 00032670, DOI: 10.1016/j.aca.2016.09.033.

Zheng, J. and M. Yamada (2006a), "Inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry with a high-efficiency sample introduction system for the determination of Pu isotopes in settling particles at femtogram levels", in: *Talanta* 69.*5*, pp. 1246–53, ISSN: 1873-3573 (Electronic) 0039-9140 (Linking), DOI: 10.1016/j.talanta.2005.12.047, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18970710.

Zheng, J., M. Yamada, Z. Wang, T. Aono, and M. Kusakabe (2004), "Determination of plutonium and its isotopic ratio in marine sediment samples using quadrupole ICP-MS with the shield torch system under normal plasma conditions", in: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 379.*3*, pp. 532–9, ISSN: 1618-2642 (Print), DOI: 10.1007/s00216-004-2626-x, URL: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15118798.

Zheng, Jian and Masatoshi Yamada (2006b), "Determination of U isotope ratios in sediments using ICP-QMS after sample cleanup with anion-exchange and extraction chromatography", in: *Talanta* 68.*3*, pp. 932–939, ISSN: 0039-9140, DOI: https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.06.065, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003991400500398X.

Zoriy, M. V., C. Pickhardt, P. Ostapczuk, R. Hille, and J. S. Becker (2004), "Determination of Pu in urine at ultratrace level by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry", in: *International Journal of Mass Spectrometry* 232.*3*, pp. 217–224, ISSN: 1387-3806, DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2004.01.006, URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387380604000417.

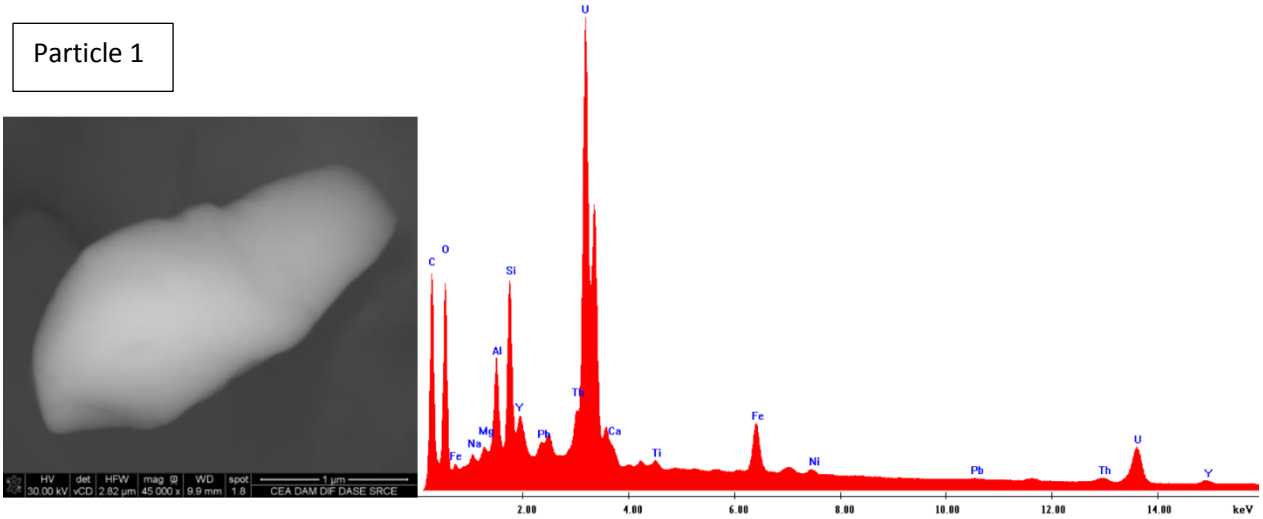
Annexe B

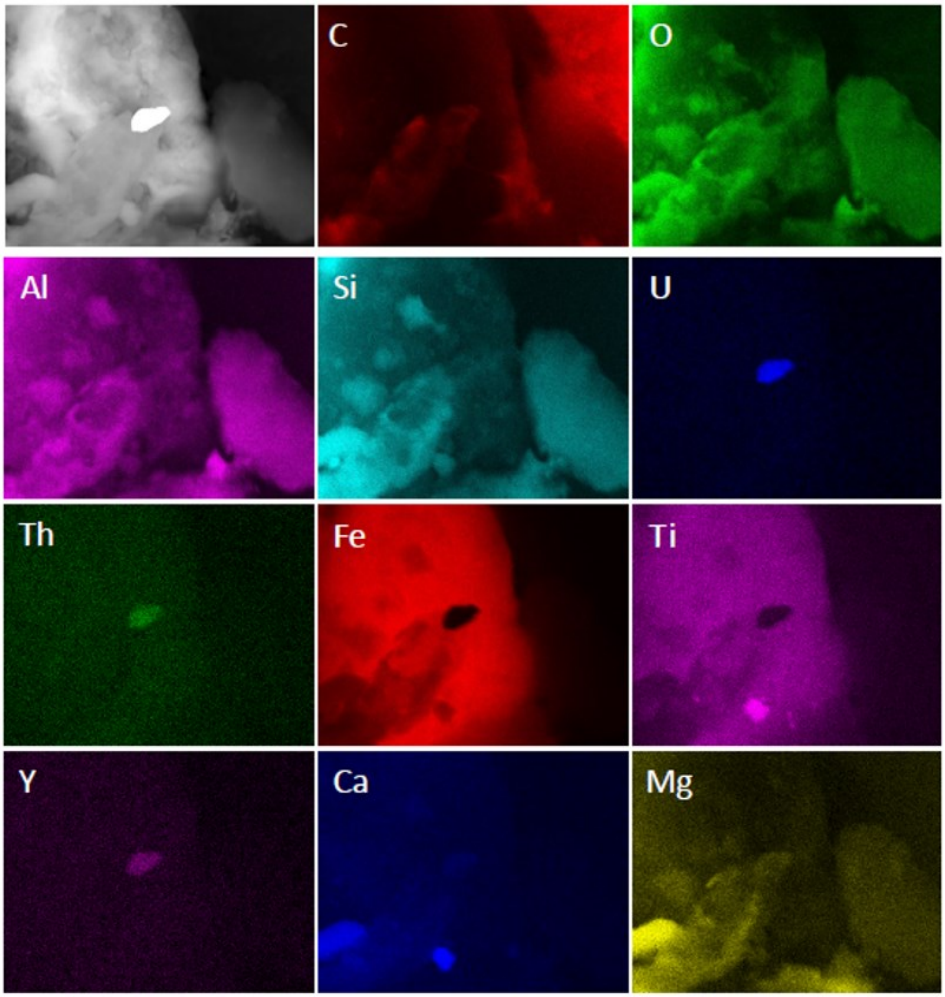
Chapitre VII

Annexe B

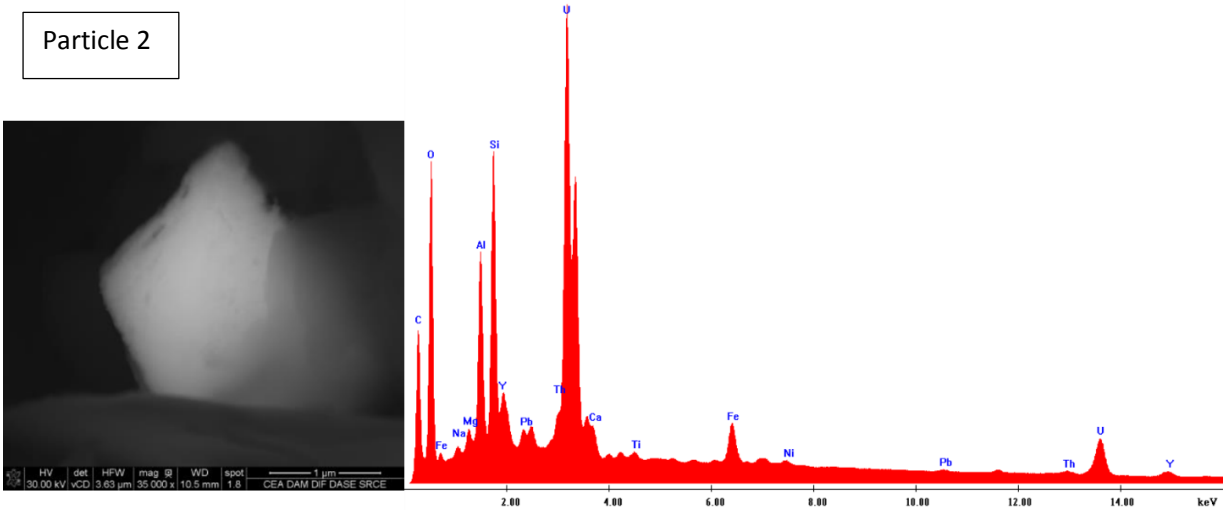
Chapitre VII

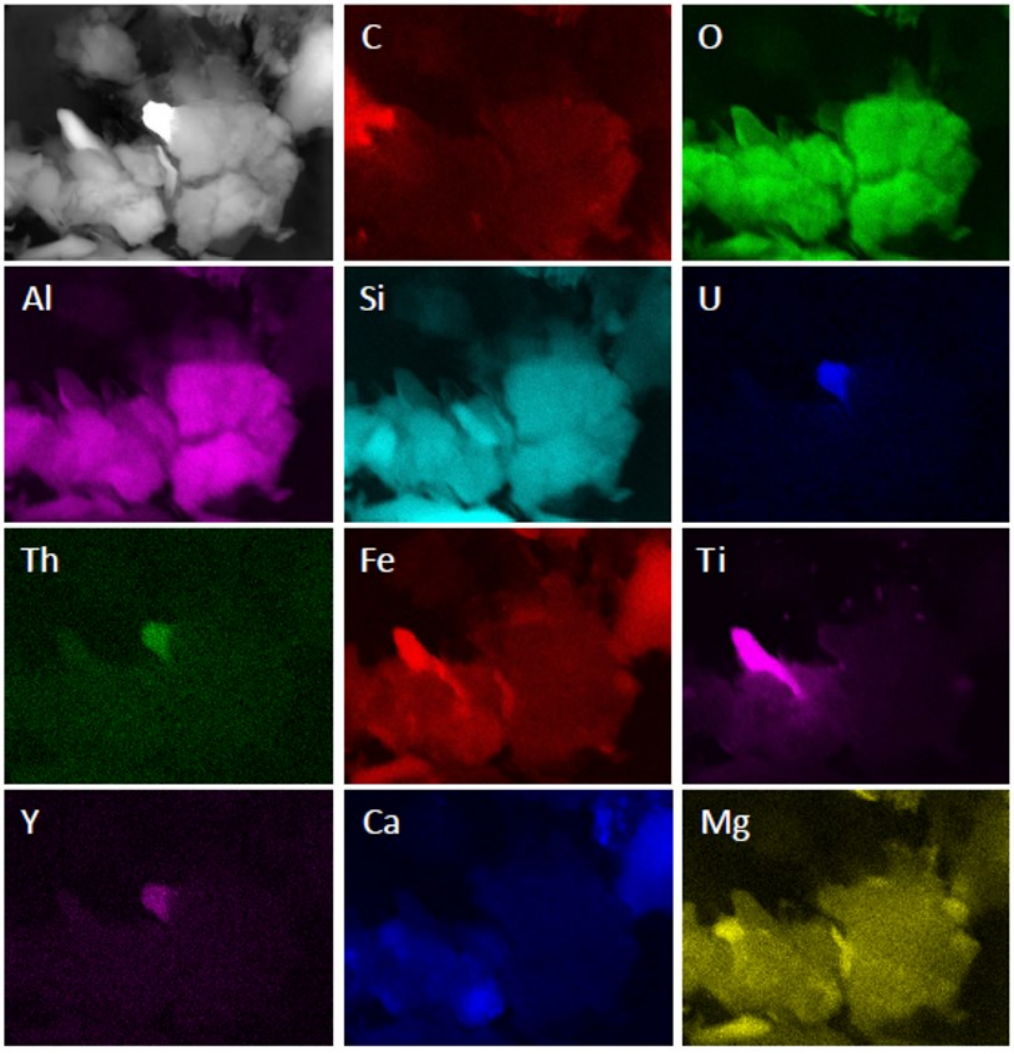
Particle 1



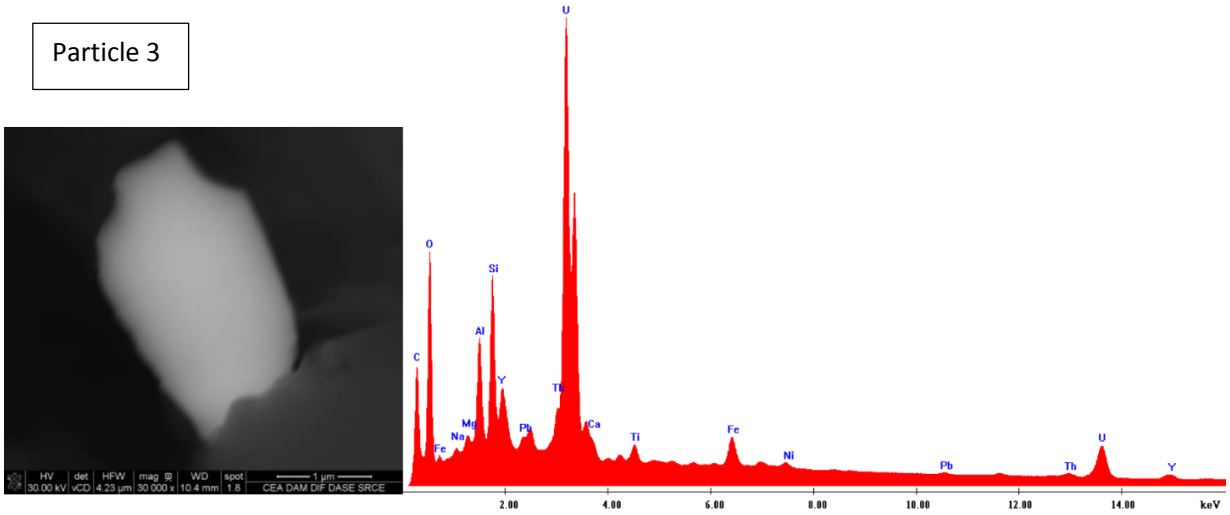


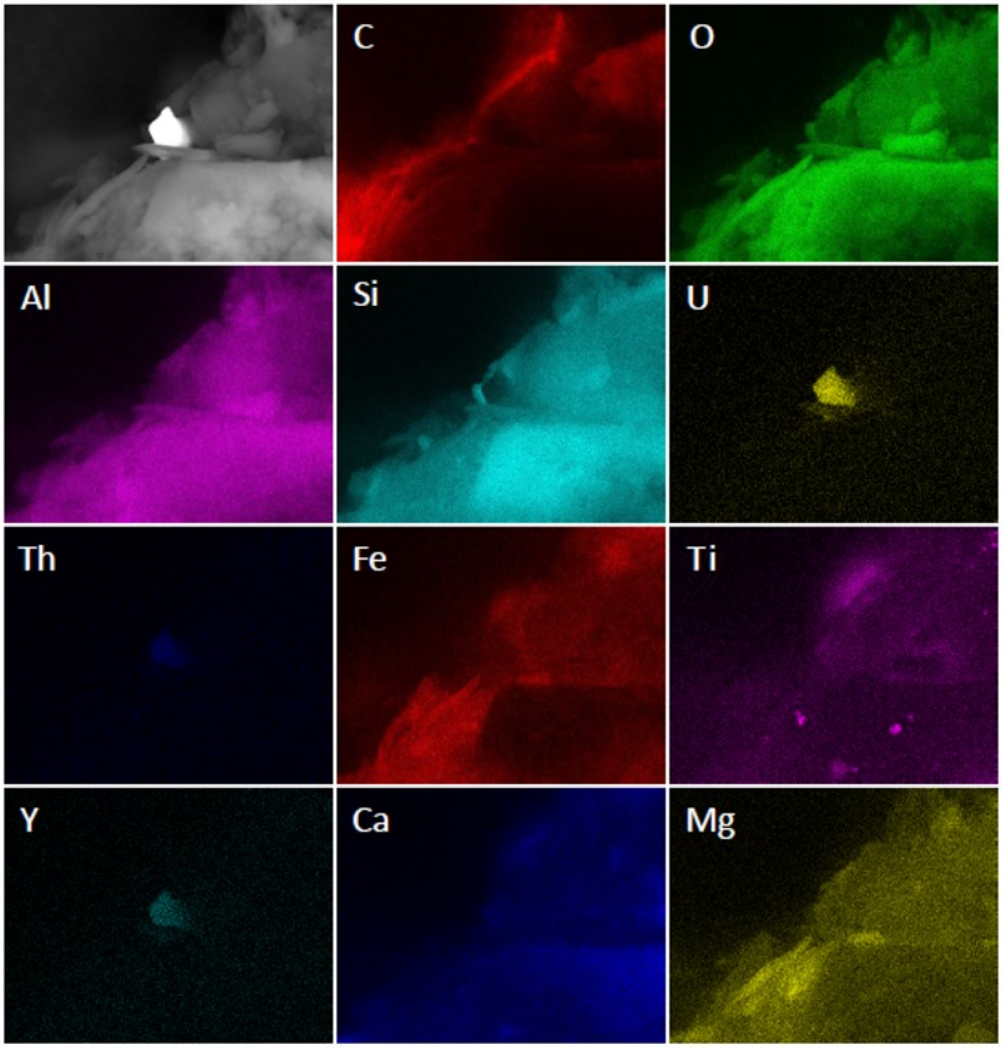
Particle 2


U
O
Si
Al
C
Y
Th
Mg
Na
Fe
Pb
Ca
Ti
Fe
Ni
U
Pb
Th
Y
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00
12.00
14.00
keV


C
O
Al
Si
U
Th
Fe
Ti
Y
Ca
Mg

Particle 3


U
O
Si
Al
C
Y
Th
Mg
Na
Pb
Ca
Ti
Fe
Ni
Pb
Th
U
Y
Fe
HV
30.00 kV
det
vCD
HFW
4.23 µm
mag
30 000 x
WD
10.4 mm
spot
1.8
1 µm
CEA DAM DIF DASE SRCE
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00
12.00
14.00
keV


C
O
Al
Si
U
Th
Fe
Ti
Y
Ca
Mg

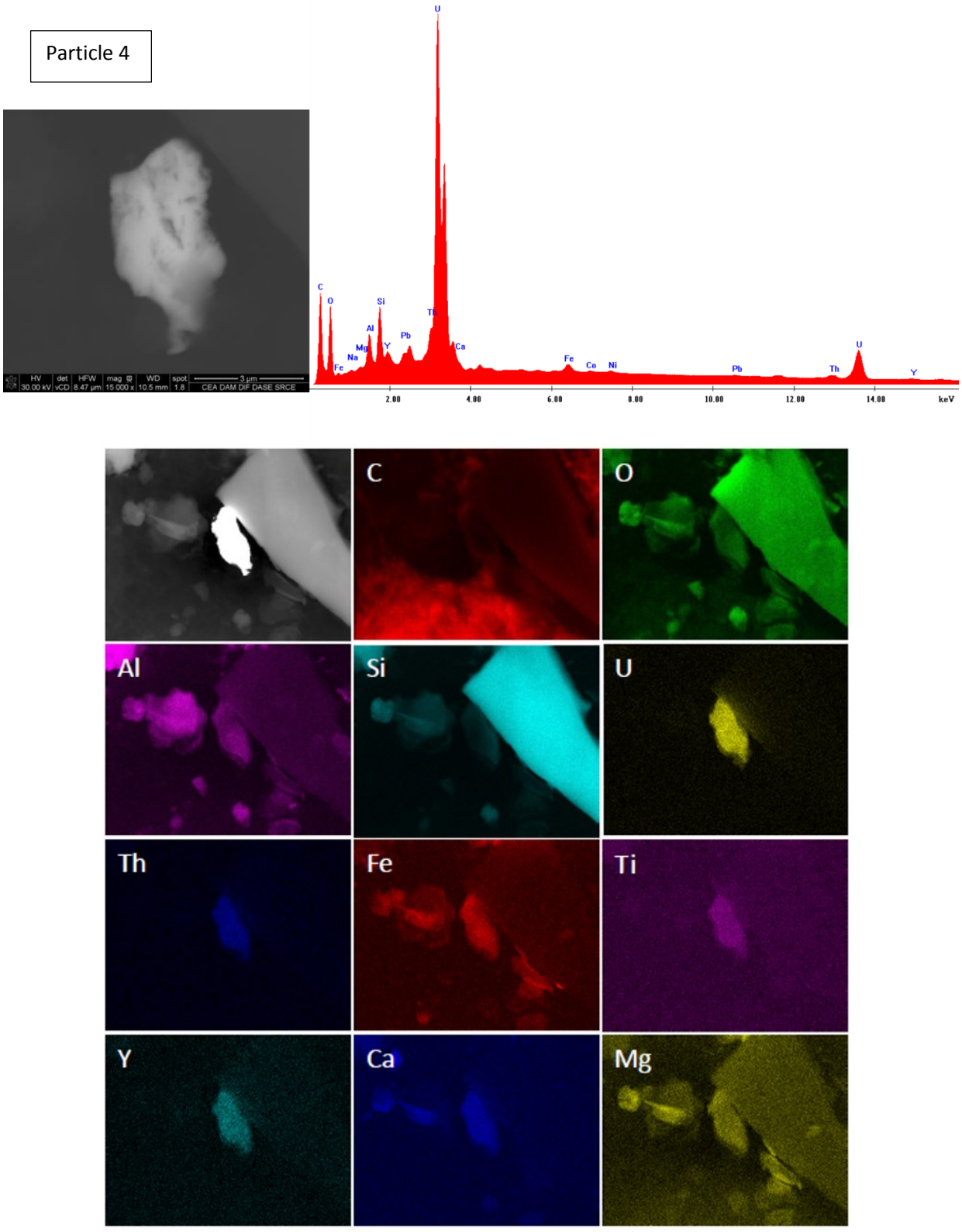


Figure S1: photography of SEM observation of the 4 uranium particles, associated EDX analyse spectra and elemental X-ray cartography.

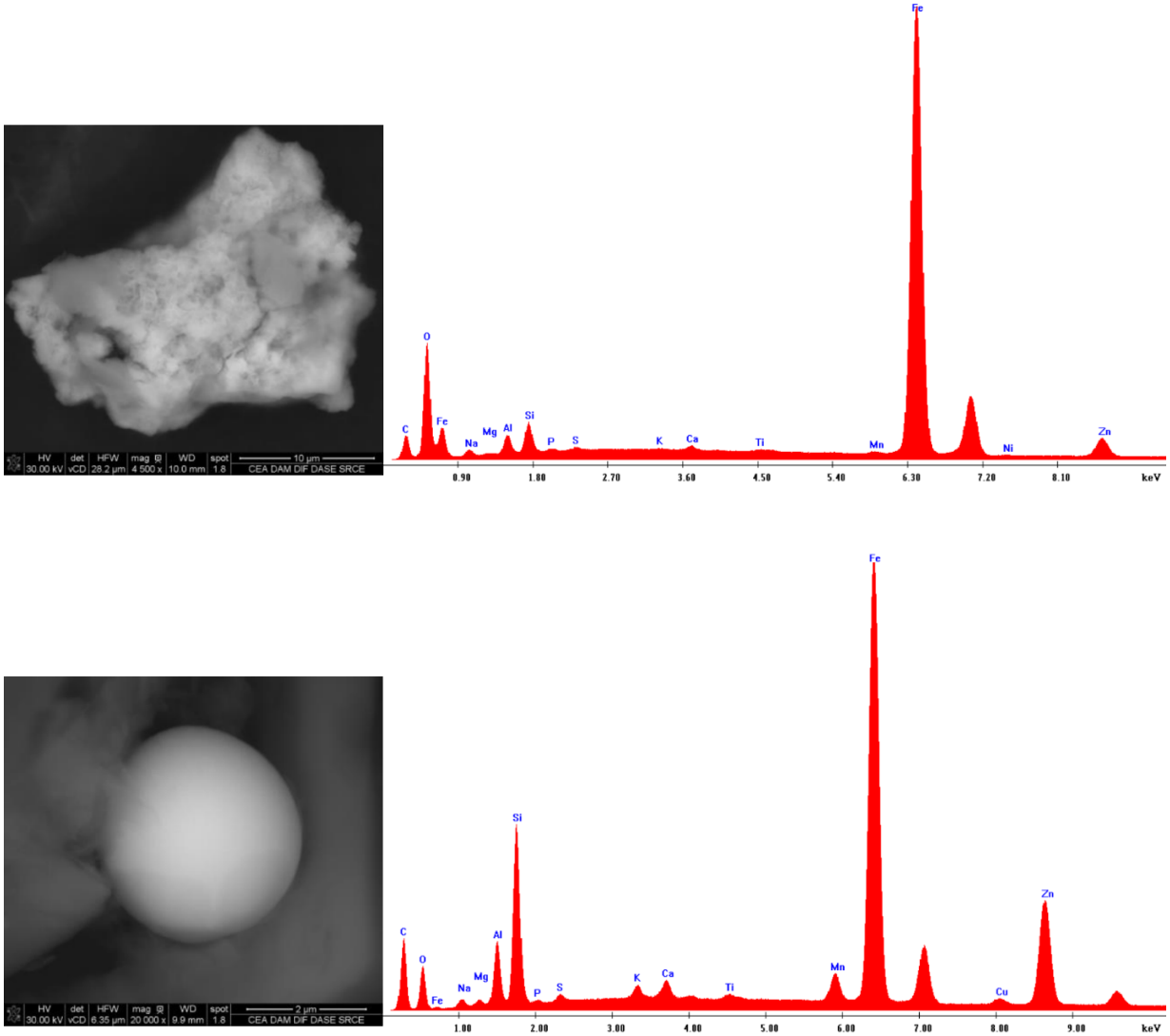


Figure S2: Examples of photography of SEM observation of FeZn particles and associated EDX analyse spectra

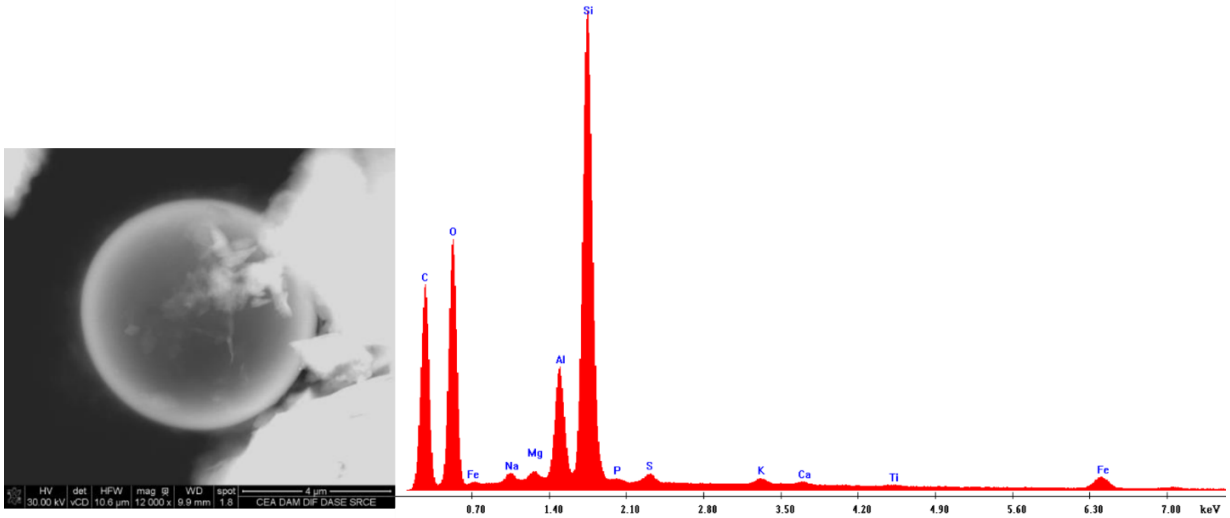


Figure S3: Example of photography of spherical Si particle and associated EDX analyse spectra

université PARIS-SACLAY | ÉCOLE DOCTORALE Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)

Titre : Redistribution des isotopes de l'uranium et du plutonium présents à l'état d'ultra-traces dans les sédiments des fleuves côtiers drainant le panache radioactif de Fukushima

Mots clés : Accident de Fukushima Dai-ichi ; traçage sédimentaire ; mesures isotopiques ; ICP-MS, actinide ; identification des sources

Résumé : L'accident de la centrale de Fukushima Dai-ichi en 2011 a conduit au dépôt d'ultra-traces d'uranium et de plutonium sur les sols des bassins versants côtiers du nord-est du Japon, s'ajoutant à l'uranium naturel et au plutonium issu des retombées globales des essais nucléaires atmosphériques, déjà présents avant l'accident. La contribution relative de ces différentes sources peut être quantifiée à partir de la mesure précise de leur composition isotopique et à la détermination précise des signatures isotopiques locales antérieures à l'accident grâce aux données bibliographiques et à l'analyse d'une carotte sédimentaire prélevée dans un réservoir de barrage. Ainsi, l'analyse d'échantillons de sols prélevés après 2011 montre que la distribution spatiale des dépôts initiaux de plutonium est globalement similaire à celle du radiocésium. De plus, si le marquage en uranium de la centrale n'a pas été observé, le plutonium issu de l'accident a été mis en évidence et quantifié dans tous les échantillons de sédiments (de rivières) analysés, démontrant que le plutonium provenant de la centrale est plus rapidement exporté vers l'Océan Pacifique que celui qui provient des essais atmosphériques. Par ailleurs, des microparticules portant le plutonium ont été localisées puis caractérisées précisément (taille, morphologie, composition chimique). De manière générale, ces travaux ont fourni des données originales sur le devenir des actinides dans l'environnement de Fukushima.

Title : Redistribution of ultra-traces of uranium and plutonium isotopes in sediment transiting rivers draining the radioactive contamination plume of Fukushima

Keywords : FDNPP accident; sedimentary fingerprinting; isotopic measurements; ICP-MS; actinide; source identification

Abstract: The 2011 Fukushima Dai-ichi accident led to the deposition of uranium and plutonium at ultra-trace levels on coastal catchments in northeastern Japan, in addition to the natural uranium and plutonium from the global fallout of the atmospheric nuclear tests, already present before the accident. The relative contribution of these different sources can be quantified from the precise measurement of their isotopic composition and the precise determination of local isotopic signatures prior to the accident through the compilation of literature data and the analysis of a sediment core collected in a dam reservoir. Furthermore, the analysis of soil samples collected after 2011 shows that the spatial distribution of the initial plutonium deposits is roughly similar to that of radiocaesium. In addition, if the presence of uranium originating from the plant was not confirmed, the plutonium rejected by the accident was identified and quantified in all the river sediment samples analyzed, showing that the plutonium originating from the plant is more quickly exported to the Pacific Ocean than that originating from the global atmospheric tests. In addition, plutonium bearing micro particles were localized and then precisely characterized (size, morphology, chemical composition). Overall, this work provided original data on the fate of actinides in the Fukushima environment.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France