

## Table des matières

|  |    |
|--|----|
| Remerciements .....  | 11 |
| Introduction générale.....   | 33 |
| <i>Contexte</i> .....  | 33 |
| <i>Objectifs et démarche</i> .....   | 37 |
| <i>Plan du manuscrit</i> .....   | 38 |
| <i>Bilan</i> .....   | 40 |
| <i>Bibliographie :</i> .....   | 43 |
| Chapitre I Contexte de l'étude .....   | 49 |
| I.1 Les actinides : utilisations dans l'industrie nucléaire et émissions dans l'environnement.....   | 49 |
| I.1.1 L'uranium.....   | 50 |
| I.1.2 Le plutonium et le MOX.....  | 56 |
| I.1.3 Les réacteurs nucléaires .....   | 59 |
| I.1.4 Les émissions d'actinides dans l'environnement.....  | 61 |
| I.2 Accident de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-Ichi.....   | 66 |
| I.2.1 Les causes de l'accident .....   | 66 |
| I.2.2 Le déroulement de l'accident .....   | 67 |
| I.2.3 Emission de particules radioactives contenant du combustible nucléaire .....   | 69 |
| I.2.4 Estimation et localisation des rejets des radionucléides .....   | 71 |
| I.3 Mise en évidence des actinides émis par l'accident de FDNPP à partir de l'analyse globale d'échantillons environnementaux .....                            | 73 |
| I.3.1 Intérêt de la mesure des actinides .....   | 73 |
| I.3.2 Synthèse bibliographique de la détection de l'U et du Pu en analyses globales dans des échantillons environnementaux prélevés à proximité de FDNPP ..... | 74 |
| I.3.3 Résultats de mesures isotopiques de l'U et du Pu issues de la littérature .....  | 78 |
| I.4 Détection et caractérisation des particules radioactives émises par l'accident de la centrale de Fukushima .....   | 80 |
| I.4.1 Intérêt de la caractérisation des particules radioactives.....   | 80 |

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| I.4.2       | Synthèse bibliographique des méthodologies de détection et de caractérisation de particules radioactives .....                     | 81  |
| I.4.3       | Synthèse bibliographique des caractéristiques morphologique et élémentaire des particules.....                                     | 92  |
| I.4.4       | Analyses particulaires : la clef vers la compréhension des scénarios de fusion des cœurs des réacteurs.....                        | 98  |
| I.5         | Conclusion.....  | 103 |
|             | Bibliographie :.....   | 105 |
| Chapitre II | Sites d'étude, échantillonnage, méthodes analytiques utilisées.....  | 119 |
| II.1        | Caractérisation des sites d'étude.....   | 119 |
| II.1.1      | Evolution de la contamination des bassins versants côtiers de la préfecture de Fukushima   | 119 |
| II.1.2      | Démarche de l'étude.....   | 121 |
| II.2        | Préparation des échantillons.....  | 124 |
| II.2.1      | Analyses globales .....  | 124 |
| II.2.2      | Analyses particulaires.....  | 124 |
| II.3        | Caractérisation globale du plutonium.....  | 125 |
| II.3.1      | Radiochimie du plutonium .....   | 125 |
| II.3.2      | Mesures isotopiques du plutonium par spectrométrie de masse à plasma créé par couplage inductif multi-collection (MC-ICP-MS) ..... | 128 |
| II.4        | Méthodes de localisation et d'isolement des particules contenant des actinides   |     |
|             | 131  |     |
| II.4.1      | Méthodes de localisation des particules .....  | 131 |
| II.4.2      | Méthode d'isolement des particules.....  | 135 |
| II.5        | Méthodes de caractérisations morphologique et élémentaire des particules.....  | 135 |
| II.5.1      | Microscope Electronique à Balayage - Spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS) .....                               | 135 |
| II.5.2      | Rayonnement Synchrotron.....   | 136 |
| II.6        | Caractérisation isotopique des particules contenant des actinides .....  | 138 |
| II.6.1      | Présentation du Spectromètre de Masse à Ions Secondaires (SIMS) .....  | 138 |
| II.6.2      | Méthode de caractérisation isotopique de l'U et Pu/MOX .....   | 140 |

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| II.7         | Conclusion.....  | 140 |
| II.8         | Bilan .....  | 141 |
|              | Bibliographie .....  | 143 |
| Chapitre III | Evolution du plutonium dans les bassins versants de l'Ukedo et de Takase de 2013 à 2020 (Fukushima, Japon).....  | 149 |
| III.1        | Temporal evolution of plutonium concentrations and isotopic ratios in the Ukedo - Takase Rivers draining the Difficult-To-Return Zone in Fukushima, Japan (2013–2020). 152 |     |
| III.1.1      | Abstract .....   | 152 |
| III.1.2      | Introduction.....  | 153 |
| III.1.3      | Materials and methods .....  | 155 |
| III.1.4      | Results and discussion.....  | 158 |
| III.1.5      | Conclusion.....  | 169 |
| III.1.6      | Acknowledgements .....   | 170 |
| III.2        | Supplementary materials .....  | 170 |
| III.3        | Bilan.....   | 175 |
|              | Bibliographie .....  | 177 |
| Chapitre IV  | Développement de méthodes de localisation et d'isolement des particules issues de FDNPP 185  |     |
| IV.1         | Comparison of techniques to localise U-bearing particles in environmental samples 185  |     |
| IV.1.1       | Synthèse .....   | 186 |
| IV.1.2       | Abstract.....  | 188 |
| IV.1.3       | Introduction .....   | 189 |
| IV.1.4       | Material and methods.....  | 190 |
| IV.1.5       | Results and discussion .....   | 195 |
| IV.1.6       | Conclusions .....  | 205 |
| IV.1.7       | Acknowledgements.....  | 205 |
| IV.2         | Supplementary materials .....  | 206 |
| IV.3         | Développement de méthodes d'isolement des particules.....  | 207 |
| IV.3.1       | Micro-prélèvement de la particule d'intérêt.....   | 208 |

|   |   |     |
|---|---|-----|
| IV.3.2  | Dépôt de la particule pour analyse par SIMS.....  | 208 |
| IV.3.3  | Fixation des particules sur pointe tungstène pour la réalisation des analyses par rayonnement synchrotron.....                                | 209 |
| IV.4  | Conclusion .....  | 210 |
| IV.5  | Bilan.....  | 211 |
|   | Bibliographie .....   | 213 |
| Chapitre V Développement d'une méthode de caractérisation isotopique U/Pu par Spectrométrie de Masse à Ions Secondaires (SIMS) .....  |   | 221 |
| V.1   | $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratio measurements in micrometric Pu and MOX particles using Secondary Ion Mass Spectrometry ..... | 223 |
| V.1.1   | Abstract.....   | 224 |
| V.1.2   | Introduction.....   | 225 |
| V.1.3   | Materials, sample preparation and instrumental settings .....   | 228 |
| V.1.4   | Results and discussion.....   | 231 |
| V.1.5   | Conclusion.....   | 240 |
| V.1.6   | Acknowledgements .....  | 241 |
| V.1.7   | Author contributions.....   | 241 |
| V.2   | Supplementary materials .....   | 242 |
| V.3   | Bilan.....  | 243 |
|   | Bibliographie .....   | 245 |
| Chapitre VI Caractérisation de particules issues de sols de la ville d'Okuma (Fukushima, Japon) par rayonnement synchrotron avec la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL |   | 253 |
| VI.1  | Préparation des échantillons .....  | 253 |
| VI.2  | Configuration de la ligne de lumière MARS .....   | 254 |
| VI.3  | Analyse des particules.....   | 256 |
| VI.4  | Optimisation des expérimentations.....  | 259 |
| VI.4.1  | Optimisation de la géométrie des échantillons .....   | 259 |
| VI.4.2  | Optimisation de la configuration de la ligne de lumière.....  | 259 |
| VI.5  | Conclusion .....  | 261 |

|  |     |
|--|-----|
| VI.6 Bilan.....  | 262 |
| Bibliographie .....                                    | 265 |
| Discussion générale, conclusions et perspectives ..... | 271 |
| <i>Bilan</i> .....                                     | 279 |
| Bibliographie :.....                                   | 281 |
| Ma thèse en quelques chiffres .....                    | 287 |
| Annexe A Portoir BeaQuant® .....                       | 293 |
| Annexe B Projets synchrotron SOLEIL 20201323 .....     | 294 |
| Annexe C Projet synchrotron SOLEIL 20210795.....       | 297 |
| Annexe D Projet synchrotron SOLEIL 20220612 .....      | 300 |
| Annexe E Projet ESRF ID11 – ID16 2022.....             | 303 |

## Table des illustrations

|   |    |
|---|----|
| Figure 1 : <b>a)</b> Extension du panache principal de radiocésium défini par l'activité en $^{134+137}\text{Cs}$ .<br><b>b)</b> Evolution des zones de restriction et d'évacuation de 2011 à 2012. Figure issue de Chartin et al. (2013) .....   | 35 |
| Figure 2 : Représentation schématique des différentes contributions en actinides et de leur transport sur le territoire japonais. ....  | 36 |
| Figure I-1 : Tableau périodique des éléments de Mendeleïev. Les actinides sont représentés en rose. L'uranium et le plutonium qui sont les deux éléments d'intérêt dans cette thèse sont indiqués en rouge et blanc.....  | 50 |
| Figure I-2 : Chaîne de désintégration des $^{235}\text{U}$ et $^{238}\text{U}$ . Les désintégrations sont essentiellement $\alpha$ et $\beta^-$ ( $\gamma$ ). ....  | 51 |
| Figure I-3 : Répartition géographique des principales ressources en uranium (en milliers de tonnes) ; en jaune sont présentées les ressources exploitées par la compagnie française Orano mines (CEA, 2022).....  | 53 |
| Figure I-4 : Présentation des étapes de transformation du minerai en concentré minier. .  | 53 |
| Figure I-5 : Schéma de fonctionnement d'un réacteur de type BWR.....  | 60 |
| Figure I-6 : Carte des essais nucléaires atmosphériques réalisés dans le monde entre 1945 et 1966 d'après les données du rapport UNSCEAR, (2000). Les cercles représentent la puissance cumulée pour chaque site, leur taille est proportionnelle à la puissance. Carte réalisée par Ohtsuka et al. (2019). ..... | 62 |
| Figure I-7 : Carte de localisation de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-Ichi et de l'épicentre du Tohoku Oki (Référentiel géographique WGS84). ....  | 67 |
| Figure I-8 : Schéma montrant les principes des dépôts humides et secs.....  | 72 |
| Figure I-9 : Carte montrant les régions impactées par les principaux épisodes de contamination, associés au dépôt de $^{137}\text{Cs}$ mesuré. Cette carte est issue des travaux de Mathieu et al. (2018). .....  | 72 |
| Figure I-10 : Répartition des dépôts liés à l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima en milieu continental, d'après les données de Onda et al. (2020). ....   | 73 |
| Figure I-11 : Principales étapes de l'analyse des échantillons dans le cadre d'analyses globales.....   | 74 |
| Figure I-12 : Présentation des étapes nécessaires pour analyser et déterminer la source d'une particule radioactive.....  | 81 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure I-13 : Schéma d'un ERLM avec identification des différentes couches le composant.  | 83  |
| Figure I-14 : Schéma du protocole de localisation des particules contenant du radio-Cs utilisé et publié par Futagami et al. (2020). ....   | 84  |
| Figure I-15 : Schéma du couplage scintillateur - caméra avec SiPM (d'après Morishita et al., 2014).....   | 85  |
| Figure I-16 : Photographie du système de micro-prélèvement MEB utilisé par Martin et al. (2016). ....   | 87  |
| Figure II-1 : Evolution des zones à accès restreint dans la préfecture de Fukushima de 2012 à 2017 d'après Asanuma-Brice (2017).....  | 120 |
| Figure II-2 : Carte de localisation des points d'échantillonnage (ronds rouges) dans la ville d'Okuma avec la répartition de l'activité en césium suite aux retombées au sol en mars 2011. ....   | 122 |
| Figure II-3 : Carte de localisation du bassin versant de l'Ukedo et des points d'échantillonnage (disques verts) avec la répartition de l'activité en césium initiale (mars 2011) au sol. ....  | 123 |
| Figure II-4 : Répartition de l'occupation des sols pour les sous-bassins versants A. de l'Ukedo, et, B. de Takase, d'après les données de Nakanishi et al. (2021). ....   | 124 |
| Figure II-5 : Schéma du dépôt des particules sur les disques de Lexan®. Méthode employée pour le traitement des échantillons de sédiments prélevés à Okuma et les laisses de crues. ....  | 125 |
| Figure II-6 : Protocole simplifié de séparation et purification du plutonium d'après le protocole de Jaegler et al. (2019).....   | 126 |
| Figure II-7 : Schéma de l'ICP-MS multi-collection couplé à un désolvateur (Jaegler, 2018). Les flèches jaunes représentent le sens de transfert des ions.....   | 129 |
| Figure II-8 : Schéma du protocole de préparation et révélation de la méthode des traces de fission. ....  | 132 |
| Figure II-9 : Schéma issu du travail de recherche de Donnard et al. (2009) représentant le principe de fonctionnement du multiplicateur d'ionisation parallèle (PIM) intégré dans le détecteur gazeux à micro-modèle du BeaQuant® ..... | 133 |
| Figure II-10 : Schéma du synchrotron et structure d'une ligne de lumière (SOLEIL, 2017). ....   | 137 |
| Figure II-11 : Schéma du synchrotron SOLEIL avec ses différentes lignes de lumières (SOLEIL, 2019b). ....   | 138 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure II-12 : Schéma du SG-SIMS 7f de Cameca (d'après un document Cameca).....  | 139 |
| Figure III-1: Background $^{137}\text{Cs}$ level map in soils of the Fukushima Prefecture after Kato and Onda, (2018) with location of the Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant, the investigated river catchments, the location of the sediment lag deposit samples (blue dot), and the Difficult-to-return Zone.....   | 156 |
| Figure III-2: Sketch illustrating the Pu concentration variations (all values were decay-corrected to March 2021) along the continent-to-ocean continuum. a. (Jaegler et al., 2018) ; b. (Evrard et al., 2014) ; c. (Cao et al., 2016) ; d. (Men et al., 2018) ; e. (Oikawa et al., 2015) ; f. (Bu et al., 2015b) ; g. (Schneider et al., 2013).....   | 159 |
| Figure III-3: Evolution of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratios between 2013 – 2020 in the <b>(A)</b> Ukedo River sediment and <b>(B)</b> the Takase River sediment. The grey line corresponds to the mean of the global fallout signature in the northern hemisphere (Kelley et al., 1999). The orange lines correspond to the estimated source values of the FDNPP reactors (Nishihara et al., 2012). All uncertainties are combined expanded uncertainties with a confidence level of 95%.....   | 162 |
| Figure III-4: $^{137}\text{Cs}$ activity concentrations, D10 - D50 – D90, SSA, C/N and $\delta^{13}\text{C}$ analysed in this study. <b>A.</b> Results for the Ukedo River sediment, and <b>B.</b> for the Takase River sediment. Main typhoons that occurred during this period are reported (Evrard et al., 2020; Laceby et al., 2016a). The mean daily rainfall is plotted for the station litate (37.665N, 140.727E).....  | 164 |
| Figure III-5: Significant Pearson (linear; upper part) and Spearman (non-linear; lower part) correlation matrices between radionuclide and sediment properties above 0.5, for <b>(A)</b> Ukedo river ( $n = 12$ ) and <b>(B)</b> Takase river ( $n = 10$ ). The highest correlation and anti-correlation value between both modes (i.e., linear and non-linear) are indicated with a coloured circle. ....   | 167 |
| Figure III-6: Sampling locations and Pu concentrations from previous studies.....  | 173 |
| Figure III-7: Mean proportions of the different particle size classes in Ukedo River and Takase River sediment collected between 2013 and 2020. (Clays < 2 $\mu\text{m}$ ; Fine silts 2 – 20 $\mu\text{m}$ ; Coarse silts 20 – 50 $\mu\text{m}$ ; Fine sands 50 – 200 $\mu\text{m}$ ; Coarse sands 200 – 2000 $\mu\text{m}$ ; Coarse elements > 2000 $\mu\text{m}$ ).....  | 174 |
| Figure IV-1: Background $^{137}\text{Cs}$ level map in soils of the Fukushima prefecture after Chartin et al. (2013) with location of the Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant (FDNPP, black square) and the investigated sediment sample (yellow triangle).....   | 191 |
| Figure IV-2: Graphical representation of theoretical calculation results for $\eta_\alpha \times \eta'_\alpha = 1$ (high transmission) expressed as the number of detected $\alpha\text{T}/\text{FT}$ plotted against particle size, particle composition and technique used, with logarithmic scales for both axes. <b>A.</b> HEU 40 %; <b>B.</b> Natural U mineral; <b>C.</b> Irradiated U from the FDNPP reactor 3; <b>D.</b> MOx of the FDNPP reactor 3 (for graphs <b>C</b> and <b>D</b> the burnup average values determined by Nishihara et al. (2012) are considered). |     |

Colored solid line represent results for IP, colored dashed line represent results for BeaQuant®, colored dot line represent results for FT. These same black lines represent the detection limits of each method in our analytical conditions (see Table IV-1). Results for  $\eta_\alpha \times \eta'_\alpha = 0.1$  (medium transmission) and  $\eta_\alpha \times \eta'_\alpha = 0.01$  (low transmission) are given in Figure IV-9 (supplementary materials)..... 198

Figure IV-3: Images of large FT clusters (more than 30 tracks) observed for HEU MP sample disks and Okuma sample disks. Observations were made with a binocular loupe ( $\times 6.5$ ).... 199

Figure IV-4: **A.** Autoradiography image of the IP1 without correction; **B.** Autoradiography image of the IP2 without correction; **C.** Autoradiography image after processing which allowed localising significant clusters of pixels. Yellow dots correspond to clusters of pixels above DL. .... 200

Figure IV-5: Comparison between FT and IP results for disks 20B20 (**A**), 20B16 (**B**), and 20B2 (**C**). Star shapes correspond to the location of FT clusters and blue points correspond to clusters of pixels detected by IP (reading with a resolution of 150 dpi (169  $\mu\text{m}$ ))..... 201

Figure IV-6: Comparison between FT and BeaQuant® results ( $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ ). **A.** HEU MP sample; **B.** Okuma disk 20B2; **C.** Okuma disk 20B16; D: Okuma disk 20B20. Purple star shapes correspond to the location of FT clusters and coloured pixels correspond to counts detected with the BeaQuant® ..... 202

Figure IV-7: SEM images and EDS spectra of the three particles that produces large clusters (**A<sub>1</sub>**, **A<sub>2</sub>**, **B<sub>1</sub>**, **B<sub>2</sub>**, **C<sub>1</sub>** and **C<sub>2</sub>**), and an overlay map of FT and  $\beta$ - $\gamma$  detection by IP (**A<sub>3</sub>**, **B<sub>3</sub>**) are presented. **A<sub>1</sub>.** SEM image of the particle of the disk 20B2; **A<sub>2</sub>.** EDS spectrum of the particle of the 20B2 disk; **B<sub>1</sub>.** SEM image of the zircon of disk 20B16; **B<sub>2</sub>.** EDS spectrum of zircon of the disk 20B16; **C<sub>1</sub>.** SEM image of the zircon of the disk 20B20; **C<sub>2</sub>.** EDS spectrum of zircon of the disk 20B20. Red stars represent the spots where EDS spectra were performed..... 203

Figure IV-8: Superimposition of the localisation FT and  $\beta$ - $\gamma$  cluster respectively for disks 20B2 and 20B16 (**A** and **B**). Light blue stars represent FT clusters..... 204

Figure IV-9: Scheme of imaging plate experiments..... 206

Figure IV-10: Graphical representation of theoretical calculation results for products **A.**  $\eta_\alpha \times \eta'_\alpha = 0.1$  (medium transmission) and **B.**  $\eta_\alpha \times \eta'_\alpha = 0.01$  (low transmission) expressed as the number of alpha/FT detected as a function of particle size, composition and technique used, at logarithmic scale. Colored solid line represent results for IP, colored dashed line represent results for BeaQuant®. These same black lines represent the detection limits of each method in our analytical conditions. Green line is for MOx of the FDNPP reactor 3; Orange line is for Irradiated U of the FDNPP reactor 3; Pink line is for HEU 40%; Blue line is for Natural U mineral. .... 206

Figure IV-11: D: BeaQuant® results after the application of low amplitude filter **A**. Quality control disk 19A33; Fukushima samples; **B**. 20B2 (two acquisitions) and **C**. 20B16; **D**. Blank and IAEA-472 samples..... 207

Figure IV-12: Schéma du système de repérage utilisé pour la méthode des traces de fission. Les points de repère sont représentés par les petits cercles. **A**. Disque de traces de fission, les tirets représentent les clusters de traces de fission ; **B**. Disque échantillon, les points marrons représentent les particules de sol, les points roses et bleus représentent les particules contenant des actinides..... 208

Figure IV-13 : Etapes de micro-prélèvement des particules pour la réalisation des analyses par SIMS..... 209

Figure IV-14 : Schéma du principe d'isolement des particules par fixation sur une pointe en tungstène. **A**. Pointe humectée avec la colle UV ; **B**. Micromanipulation de la particule enrobée de collodion, la pointe enduite de colle exerce une pression pour maintenir la particule ; **C**. Polymérisation de la colle par irradiation avec la lampe UV pendant quelques minutes ; **D**. La particule est fixée sur la pointe de tungstène. .... 210

Figure V-1: **A**. UC/U; **B**. UO/U; **C**. UH/U, UH<sub>2</sub>/U and UOH/U ion intensity ratios for UF<sub>4</sub> and U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> particles. Measurements were carried out with a chamber pressure between 1.2 x 10<sup>-9</sup> and 6.7 x 10<sup>-9</sup> mbar..... 232

Figure V-2: <sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu isotopic ratios measured on individual CMX-6 particles in November 2020 (blue circles), in February 2021 (orange triangles) and in July 2021 (yellow squares). Expanded uncertainties are given for a 95% confidence level. The red line corresponds to the expected value. The red dashed lines correspond to the upper and lower uncertainties of the expected value..... 234

Figure V-3: <sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu isotopic ratios measured for individual UKMOX-010 (yellow squares) and UKMOX-100 (blue points) particles. Expanded uncertainties are given with a 95% confidence level. The red line corresponds to the reference value..... 236

Figure V-4: Average RSF <sup>239</sup>Pu/<sup>238</sup>U measured with the <sup>235</sup>U/<sup>239</sup>Pu (blue point) and with the <sup>236</sup>U/<sup>240</sup>Pu (yellow circles) radio-chronometers. Expanded uncertainties are given with a 95 % confidence level. <sup>236</sup>U/<sup>240</sup>Pu isotopic ratio was not measured during the November 2020 analytical session. .... 239

Figure V-5: <sup>239</sup>Pu/<sup>238</sup>U isotopic ratios measured in individual particles from (**A<sub>1</sub>**) UKMOX-010 sample (yellow squares), and (**B<sub>1</sub>**) UKMOX-100 sample (blue points). Individual expanded uncertainties are given with a 95% confidence level. The red line corresponds to the reference value. The yellow and blue lines correspond to the averages of the measured ratios for both samples. The coloured dashed lines correspond to the expanded uncertainties on the average

ratio.  $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$  isotopic ratios (normalized to the highest ratio) plotted against the sputtering time for three UKMOX-010 particles (**A<sub>2</sub>**), and for three UKMOX-100 particles (**B<sub>2</sub>**)..... 240

Figure V-6: Particle isolation technique. **A.** Fission track observation under optical microscope (x 6.5); **B.** Fixing particle on the micro handled tip under optical microscope and deposit on a carbon planchet; C. particle observation SEM..... 242

Figure V-7:  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotopic ratios measured for individual UKMOX-010 (yellow squares) and UKMOX-100 (blue points) particles. Expanded uncertainties are given with a 95% confidence level. The red line corresponds to the reference value..... 242

Figure VI-1 : **A.** Photographie du support contenant les particules avec leur premier confinement ; **B.** Support avec le second confinement fixé..... 254

Figure VI-2 : Vue d'ensemble de l'optique de micro-focalisation de la ligne MARS exploitant la géométrie Kirkpatrick-Baez..... 255

Figure VI-3 : Photographies : **A.** de la configuration de la zone expérimentale de la ligne MARS pour la caractérisation des particules de sol ; **B.** Alignement d'une particule avec le faisceau de rayons X..... 256

Figure VI-4 : **A.** Image MEB de la particule #2; **B.** Image de la particule par tomographie plein champ à contraste de phase; **C.** Cartographie XRF globale à 4,5 keV (énergie de fluorescence du Ca) par sélection sur le spectre en énergie; **D.** Cartographie focalisée sur la zone d'intérêt à 4,9 keV (énergie de fluorescence du Cs); **E.** Spectre de fluorescence dans la gamme d'énergie 3,5 à 6 keV (intervalle permettant de mettre en évidence le Cs)..... 258

Figure VI-5 : Schéma de l'enceinte à atmosphère contrôlée..... 260

Figure 64: SEM observation of microparticles containing uranium from a Fukushima sediment sample (Okuma 7). A. Presence of actinide revealed by fission tracks; B. Presence of actinide revealed by SEM-EDS..... 294

Figure 65: Microparticles EDS spectrum..... 295

Figure 66: A. SEM image of the microparticle #2; B. Full field image of the particle; C. Global X-ray fluorescence mapping at 4.5 keV (Ca X-ray fluorescence energy) by selection on the total energy spectrum; D. Focused mapping on the location of interest at 4.9 keV (Cs X-ray fluorescence energy); E. X-ray fluorescence spectrum in the 3.5 - 6 keV range showing the occurrence of Cs. .... 297

Figure 67: A. SEM image of the microparticle #2; B. Full field image of the particle; C. Global X-ray fluorescence mapping at 4.5 keV (Ca X-ray fluorescence energy) by selection on the total energy spectrum; D. Focused mapping on the location of interest at 4.9 keV (Cs X-ray fluorescence energy); E. X-ray fluorescence spectrum in the 3.5 - 6 keV range showing the occurrence of Cs. .... 300

|  |    |
|--|----|
| Tableau I-1 : Abondance naturelle des différents isotopes de l'uranium.....  | 51 |
| Tableau I-2 : Exemples d'applications militaires et civiles de l'uranium appauvri d'après Cantaluppi and Degetto, (2000).....  | 55 |
| Tableau I-3 : Applications militaires et civiles de l'uranium enrichi en fonction de son taux d'enrichissement d'après Von Hippel, (2016).....   | 55 |
| Tableau I-4 : Périodes de demi-vie en années (Sakaguchi and Steinhauser, 2019) et sources des différents isotopes du Pu .....  | 57 |
| Tableau I-5 : Rapports isotopiques permettant la discrimination des sources de plutonium dans les échantillons environnementaux. D'après les valeurs de J. Igarashi et al. (2019) mesurées dans des sols japonais.....   | 58 |
| Tableau I-6 : Synthèse des rapports atomiques $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ des sources suivantes à la date d'acquisition des données des publications : Mururoa (Chiappini et al., 1999), Semipalatinsk (P Thakur et al., 2017; Yamamoto et al., 2002), Lop Nor (Bu et al., 2015; P Thakur et al., 2017), Iles Marshall (Muramatsu et al., 2001), Nagasaki (P. Thakur et al., 2017), Tchernobyl (Froehlich et al., 2019), Fukushima (Nishihara et al., 2012), Palomarès (Jiménez-Ramos et al., 2007), Thulé (Eriksson et al., 2008; Lind et al., 2005), Retombées globales hémisphère Nord (Kelley et al., 1999)..... | 66 |
| Tableau I-7 : Quelques rapports isotopiques atomiques théoriques des différents réacteurs au moment de l'accident après simulation de Nishihara et al. (2012).....   | 69 |
| Tableau I-8 : AMAD des particules contenant du radiocésium à Tsukuba à différentes périodes d'après les données de Doi et al. (2013) .....   | 70 |
| Tableau I-9 : Estimation des activités rejetées par isotopes (NERH, 2011; Yamamoto, 2015). ....  | 71 |
| Tableau I-10 : Présentation des rapports atomiques $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ obtenus dans la littérature pour des échantillons de sol, de sédiment, de filtre ou encore des black substances. <b>a.</b> (Oikawa et al., 2015) ; <b>b.</b> (Yang et al., 2017) ; <b>c.</b> (Jaegler, 2018) ; <b>d.</b> (Yamamoto et al., 2014) ; <b>e.</b> (Schneider et al., 2013) ; <b>f.</b> (Zheng et al., 2012b).....  | 78 |
| Tableau I-11 : Présentation des rapports atomiques de l'uranium obtenus dans la littérature dans des échantillons de sols et de sédiments. <b>a.</b> (Shibahara et al., 2016; Shinonaga et al., 2014) ; <b>b.</b> (Buchholz et al., 2007) ; <b>c.</b> (Nishihara et al., 2012) ; <b>d.</b> (Jaegler et al., 2019a) ; <b>e.</b> (Schneider et al., 2017).....   | 79 |
| Tableau I-12 : Avantages et inconvénients de la caractérisation isotopique globale des échantillons environnementaux dans le cas de l'accident de FDNPP. ....  | 79 |

|  |     |
|--|-----|
| Tableau I-13 : Présentation des avantages et inconvénients des méthodes de localisation des particules émises lors de l'accident de FDNPP. ....  | 86  |
| Tableau I-14 : Présentation des avantages et inconvénients des méthodes d'isolement des particules issues de l'accident de FDNPP.....  | 89  |
| Tableau I-15 : Résumé des particules de type "A" et "B". Références : <b>1</b> Miura et al., 2020 ; <b>2</b> Satou et al., 2018 ; <b>3</b> Y. Igarashi et al., 2019. ....  | 95  |
| Tableau II-1 : Avantages et inconvénients des méthodes de localisation des particules radioactives.....  | 134 |
| Tableau III-1 : Plutonium concentrations and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratios measured in lag deposit samples collected in the Ukedo River and Takaser River from 2013 to 2020. The grey cell corresponds to the value obtained on a sample already analysed by a previous study. N.M. corresponds to sample not measured. All uncertainties are combined expanded uncertainties with a confidence level of 95 %. ....  | 161 |
| Tableau III-2 : Chemical efficiency and Pu concentrations in process blanks for each analytical batch with a confidence level of 95 % (coverage factor of 2). ....   | 170 |
| Tableau III-3 : $^{239}\text{Pu}$ , $^{240}\text{Pu}$ , $^{241}\text{Pu}$ , $^{242}\text{Pu}$ concentrations in all analysed samples with a confidence level of 95 % (coverage factor of 2). ....  | 172 |
| Tableau IV-1: Results obtained with the three-localisation methods tested in this study. "/" corresponds to sample not analysed. For IP and BeaQuant® values of background noises and detection limits reported here are the averages for all of our experiments for all samples. Background noises and detection limits for the FT, IP and BeaQuant® methods are expressed in number of fission tracks observed per cluster, number of $\alpha$ -tracks observed per cluster, and counts per pixel, respectively..... | 199 |
| Tableau IV-2 : <b>a.</b> Mass ratios of U, Pu and Cs in FDNPP reactors 10 years after the accident (Nishihara et al., 2012); <b>b.</b> (Zhang et al., 2010).....   | 206 |
| Tableau V-1 : Reference isotopic atomic ratio of samples with 2-sigma expanded uncertainties. $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomic ratios are decay-corrected to the date of the analytical sessions. ....   | 229 |
| Tableau V-2 : IMS-7f micro beam settings used for the studies described in this article.   | 231 |
| Tableau V-3 : Average $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomic ratios measured on pure Pu particles from CMX-6 during three analytical sessions. Expanded uncertainties are given with a coverage factor of 2 (confidence level of 95 %). Corresponding ratios without $^{239}\text{PuH}$ correction are also given. Values in parentheses below the atomic ratios are the relative difference with the expected ratio.....  | 235 |

|  |     |
|--|-----|
| Tableau V-4 : Average $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratios measured for MOX particles.<br>Expanded uncertainties are given with a coverage factor of 2 (confidence level of 95 %).<br>$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratios without U and Pu hydrides correction are also given. Values in parenthesis below the atomic ratios are the relative difference with respect to the reference value..... | 237 |
| Tableau VI-1 : Caractéristiques et résultats des particules analysées.....   | 257 |





# **Introduction générale**



# Introduction générale

---

## Contexte

Le 11 mars 2011, à 14h46, a lieu le *Great East Japan Earthquake*, un séisme de magnitude 9,0 dont l'épicentre se trouve à une centaine de kilomètres des côtes de l'île d'Honshu. La localisation de l'épicentre couplée à l'énergie générée par le séisme conduit au déplacement d'une importante masse d'eau formant un tsunami. Le tsunami déferle sur les côtes japonaises avec une amplitude d'environ 15 m, et submerge les terres sur plusieurs kilomètres. La préfecture de Miyagi est la plus touchée par ces événements. La centrale nucléaire de Fukushima Dai-Ichi (FDNPP), située sur la côte, est inondée malgré la présence d'un mur de prévention contre les tsunamis. Le séisme coupe les réacteurs qui passent alors sur les générateurs de secours. Ces derniers sont mis hors service lorsque la centrale est inondée. L'arrêt des systèmes de refroidissement conduit à une hausse de la température et de la pression en hydrogène au sein des réacteurs. La surpression à l'intérieur des réacteurs entraîne l'ouverture des soupapes de décompression libérant alors de l'hydrogène et des éléments radioactifs volatils dans les bâtiments. L'hydrogène étant explosif au contact de l'air, cette émission produit des explosions d'hydrogène dans les réacteurs 1 et 3, des incendies se déclenchent dans le réacteur 2 endommageant le bâti, mais aussi les structures autour du combustible (NEA, 2015; Yamamoto, 2015). L'ensemble de ces événements a conduit au rejet d'une quantité non-négligeable de produits de fission, d'activation et potentiellement de substances radioactives provenant du combustible dans l'environnement.

Les principaux radionucléides rejétés dans l'environnement sous forme dissoute ou particulaire lors de l'accident de FDNPP sont les isotopes radioactifs d'éléments volatils et de gaz rares tels que le  $^{131}\text{I}$ , le  $^{132}\text{Te}$ , le  $^{85}\text{Kr}$ , le  $^{133}\text{Xe}$ , le  $^{90}\text{Sr}$ , le  $^{134}\text{Cs}$  et le  $^{137}\text{Cs}$ . La plupart d'entre eux ont de courtes demi-vies, le plus souvent inférieures à 2 ans. Toutefois, le  $^{137}\text{Cs}$  ayant une demi-vie de 30 ans, il est de loin le principal responsable de la radioactivité rémanente des régions contaminées. De plus, lors de l'accident, les réacteurs 1, 2, et, 3 ont été endommagés par l'arrêt des systèmes de refroidissement, ce qui a conduit au rejet de quantités limitées d'éléments de combustibles avec 3,9 MBq (1MBq =  $10^6$  Bq) d' $\text{U}$  et 0,023 TBq (1TBq =  $10^{12}$  Bq) de  $^{239+240}\text{Pu}$  (Sakaguchi et al., 2014). Les réacteurs 1 et 2 de FDNPP contiennent du combustible de type  $\text{UO}_2$ . Au cours du fonctionnement du réacteur, le combustible se charge progressivement en plutonium formé par capture neutronique de l'isotope  $^{238}\text{U}$  de l'uranium, jusqu'à une teneur de l'ordre de 1% pour le combustible usé ( $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U} = 0,005$  (Nishihara et al., 2012)), ainsi qu'en d'autres actinides mineurs à l'état de traces (isotopes de l'américium, du curium, etc.) et en produits de fission ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{131}\text{I}$ , etc.). Le réacteur 3 contient, quant à lui, une part plus importante de plutonium puisqu'il est composé de « MOX » (Mixte Oxydes

d'uranium et de plutonium), c'est-à-dire d'une matrice UO<sub>2</sub> contenant environ 3,9 % d'oxyde de plutonium (PuO<sub>2</sub>) (Nishihara et al., 2012). En raison des dommages subis par ces réacteurs lors de l'accident, il est possible de retrouver des traces d'actinides comme <sup>235</sup>U, <sup>238</sup>U, <sup>239</sup>Pu, <sup>240</sup>Pu, <sup>241</sup>Pu et <sup>241</sup>Am, etc., dans l'environnement autour de la centrale. Les différences de compositions élémentaires et isotopiques entre les combustibles jouent le rôle « d'empreinte digitale » des réacteurs permettant d'identifier et de discriminer les sources des rejets. Bien que ces radio-isotopes ne soient rejetés qu'à l'état d'ultra-traces, ils n'en sont pas pour autant négligeables. Leur demi-vie pouvant aller de quelques décennies au million d'années cela permet d'utiliser ces radioisotopes comme traceurs pour l'étude des transferts de matière dans l'environnement.

Après l'accident, les mesures et les modélisations atmosphériques ont mis en évidence (1) que l'activité totale des radioéléments rejetés était d'environ 520 PBq (1 PBq = 10<sup>15</sup> Bq) en excluant les gaz nobles (Steinhauser et al., 2014), (2) qu'environ 80 % des rejets dus à l'accident se sont déposés dans l'océan Pacifique (Onda et al., 2020), et (2) que 15 à 20 % se sont déposés sur l'île principale d'Honshu (Mathieu et al., 2018; MEXT, 2011; Morino et al., 2013), soit environ 10 PBq de <sup>137</sup>Cs et de l'ordre de 1 GBq à 3,5 GBq de <sup>239+240</sup>Pu, dans la préfecture de Fukushima (Onda et al., 2020; Schneider et al., 2013; Shinonaga et al., 2014; Yamamoto et al., 2014; Zheng et al., 2013). A partir des mesures d'activités réalisées sur le terrain suite à l'accident, une large zone de restriction a été mise en place autour de la centrale accompagnée de l'évacuation de la population. Cette zone de restriction a évolué au cours du temps, notamment suite à la baisse de la radioactivité due à la décroissance radioactive et aux phases successives de décontamination des sols (Evrard et al., 2019). Onze ans plus tard, la zone de retour difficile couvre encore 371 km<sup>2</sup>, soit 2,7 % de la préfecture de Fukushima (Fukushima Prefectural Government, 2019). Il convient de noter que la délimitation de cette zone et sa réouverture sont basées sur les mesures d'activité en <sup>134+137</sup>Cs.

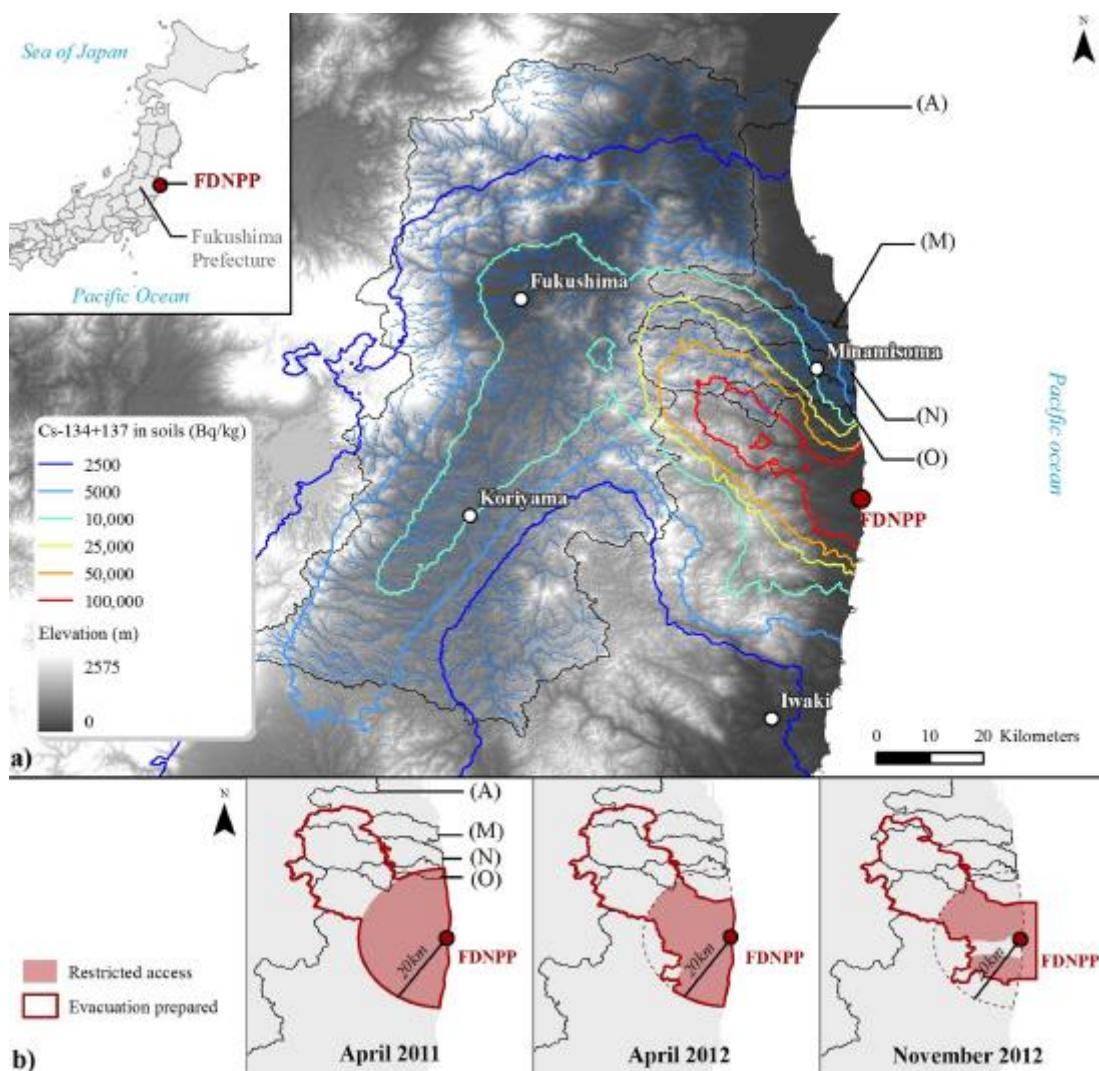


Figure 1 : **a)** Extension du panache principal de radiocésium défini par l'activité en  $^{134+137}\text{Cs}$ . **b)** Evolution des zones de restriction et d'évacuation de 2011 à 2012. Figure issue de Chartin et al. (2013)

Aujourd’hui encore, la majeure partie des études portant sur les actinides, dont la plupart ont été menées depuis 2012, présentent des résultats à l’échelle globale du sol et très peu à l’échelle particulaire. Les analyses globales sont effectuées à partir d’une quantité pondérable de sédiment ou de sol (généralement de l’ordre de quelques grammes). Elles permettent d’obtenir la signature isotopique moyenne intégrant l’ensemble des termes sources (essentiellement les retombées globales des essais thermonucléaires atmosphériques, les émissions de FDNPP et – dans le cas de l’uranium – les minéraux associés aux formations géologiques naturelles) (Figure 2). Cependant, pour mettre en évidence de manière spécifique les rejets en uranium et/ou plutonium de FDNPP, y compris l’identification du réacteur d’origine, et ainsi les distinguer des autres sources d’actinides dans l’environnement (essais thermonucléaires, composante naturelle du sol dans le cas de l’uranium), il est nécessaire d’effectuer l’analyse au niveau de la particule qui porte les fragments de combustible. Les

analyses particulières consistent à caractériser au niveau isotopique, mais également élémentaire, et structural, une particule radioactive susceptible de contenir du combustible, dans un sol ou un sédiment (Figure 2). Ces études se sont développées à partir de 2013 notamment à partir des travaux de Adachi et al. (2013).

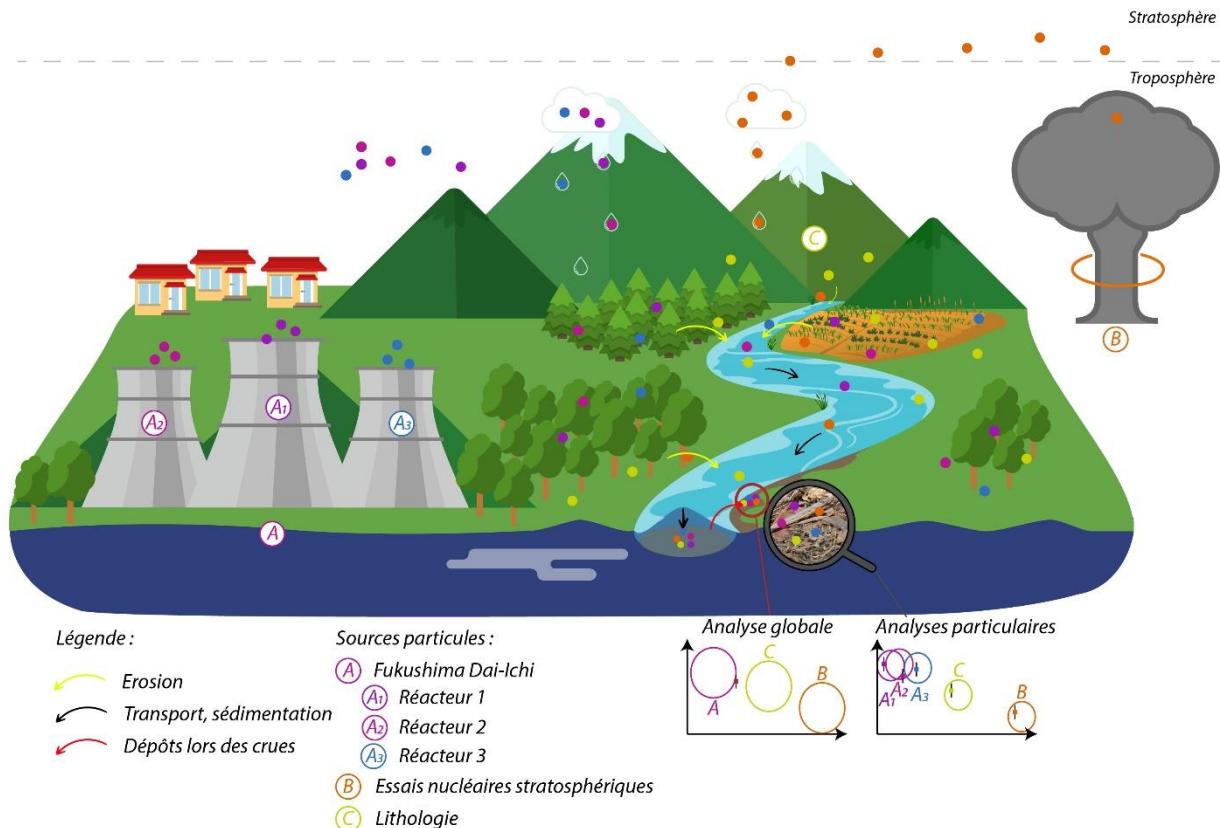


Figure 2 : Représentation schématique des différentes contributions en actinides et de leur transport sur le territoire japonais.

Cependant, l'identification et la caractérisation complète des particules contenant des fragments de combustible de FDNPP dans des sols ou sédiments se heurtent aux difficultés suivantes :

(1) La nature du sol japonais ; il s'agit d'un sol volcanique naturellement riche en uranium, ce qui implique la présence de particules minérales contenant des actinides d'occurrence naturelle (uranium, thorium) et leurs descendants radioactifs ; cela occasionne également des difficultés lors de la localisation des particules contenant des actinides issus de FDNPP par la détection des émissions  $\alpha$  ou de nucléides fissiles ( $^{235}\text{U}$ ) ;

(2) Les faibles activités des actinides rejetés et déposés à la surface des sols et sédiments lors de l'accident par rapport aux autres radionucléides issus de FDNPP (en particulier le  $^{137}\text{Cs}$ ), font qu'il est difficile de les détecter dans le bruit de fond ambiant ;

(3) La manière dont les actinides sont incorporés dans les particules, vraisemblablement sous forme d'inclusions dans des particules composées d'éléments de la structure des réacteurs (béton, métaux, matériaux isolants, etc.) et des gaines du combustible (Furuki et al., 2017; Martin et al., 2016; Ochiai et al., 2018), qui peut compliquer leur détection ;

(4) La nécessité d'extraire les particules de la matrice minérale, ou *a minima* de les séparer des particules de sols ou de sédiments, afin de les analyser spécifiquement, sans interférences ou biais dus à la matrice ;

(5) Les masses extrêmement faibles des isotopes de l'uranium et du plutonium attendues dans les particules radioactives (de l'ordre de l'attogramme, soit  $10^{-18}$  g, ou du femtogramme, soit  $10^{-15}$  g) qui sont à la limite des capacités des instruments disponibles au laboratoire.

## *Objectifs et démarche*

Ce travail de thèse s'articule autour de deux axes ; le premier consiste à développer des méthodes analytiques pour localiser, isoler et caractériser les particules émises lors de l'accident de FDNPP, le second consiste à étudier la nature et l'évolution temporelle du marquage environnemental en actinides provenant de FDNPP.

Ainsi, le premier objectif de la thèse est de développer des méthodes de localisation, d'isolement et de caractérisation des particules contenant des actinides dans des sols et sédiments provenant de la préfecture de Fukushima. En particulier, il est nécessaire de développer une méthode de mesure simultanée des compositions isotopiques de l'uranium et du plutonium à l'échelle particulaire afin d'identifier le réacteur d'origine de la particule. De plus, des méthodes de caractérisation élémentaire et structurale, dans certains cas en adaptant à nos besoins des méthodes utilisées dans la biologie et la prospection minière, sont également évaluées et testées.

Le deuxième objectif de la thèse est d'étudier la nature des particules de FDNPP contenant des actinides transitant dans deux zones d'intérêt en mettant en application les méthodes d'analyse développées au cours de ce travail de thèse ainsi que des méthodes préexistantes au laboratoire :

- La zone de restriction proche de FDNPP avec des échantillons dont l'activité en  $^{137}\text{Cs}$  est de l'ordre du kBq, provenant de la ville d'Okuma, à quelques kilomètres à peine de FDNPP. Ces échantillons sont utilisés pour les développements analytiques afin d'augmenter les probabilités de détection des particules contenant des actinides, en admettant que les échantillons les plus actifs en  $^{137}\text{Cs}$  sont aussi ceux qui contiennent le plus de fragments de combustible irradié.

- Un bassin versant (Ukedo) à partir de prélèvements de dépôts de sédiments de crue réalisés aux exutoires des rivières Ukedo et Takase une à deux fois par an (printemps et/ou automne) de 2013 à 2020 en mettant en application les méthodes d'analyse développées dans ce travail de thèse. Ces caractérisations doivent également permettre de mettre en évidence une éventuelle évolution de la composition et de la structure de ces particules au cours du temps. Pour cela, des échantillons de laisses de crues ont été prélevés dans le bassin versant de l'Ukedo. Ce bassin versant se situe à environ 8 km de FDNPP. L'intérêt de ce bassin versant est qu'il comporte un gradient d'activités en radiocésium variable en fonction de l'affluent par lequel il est drainé : la rivière Takase draine la partie sud du bassin versant dont l'activité massique en  $^{137}\text{Cs}$  est plus faible, tandis que la rivière Ukedo draine la partie nord du bassin versant, qui présente la plus forte activité en  $^{137}\text{Cs}$ . L'étude des rivières de ce bassin versant permet d'investiguer les paramètres de contrôle de l'évolution de la concentration en plutonium à l'exutoire. Une caractérisation préliminaire de la teneur en plutonium de ces sédiments de laisses de crue a été réalisée par analyse globale afin de : (1) caractériser l'évolution de la concentration et des sources de plutonium au cours du temps, et (2) sélectionner au mieux les échantillons pour lesquels il est le plus pertinent de réaliser des analyses particulières.

Enfin, des particules contenant des actinides sont recherchées dans des échantillons du bassin versant présentant les teneurs globales en plutonium les plus élevées. Les particules sont ensuite localisées, isolées et caractérisées aux niveaux élémentaires et isotopiques afin d'en déduire leur réacteur d'origine et d'obtenir des informations relatives à leurs mécanismes de formation et à leur devenir dans l'environnement.

## *Plan du manuscrit*

Ce manuscrit se compose de six chapitres dont l'articulation est résumée ci-dessous :

Dans le **chapitre I**, je décrirai les actinides et, plus spécifiquement, l'uranium et le plutonium, leurs applications civiles et militaires, et leurs principales sources d'émissions dans l'environnement. Il présentera ensuite le déroulement de l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-Ichi et les rejets de radionucléides dans l'environnement que cela a généré. Enfin, il se terminera par un état de l'art des techniques et méthodes aux échelles globales et particulières des actinides, ainsi que de l'utilisation des actinides en tant que traceur des mouvements sédimentaires. Les conditions de formation des particules au sein des réacteurs et le devenir des radionucléides dans l'environnement seront aussi présentés.

Dans le **chapitre II**, j'exposerai, dans un premier temps, les sites d'études, puis la méthode d'analyse des échantillons à l'échelle globale permettant de quantifier le plutonium et d'en

déterminer la composition isotopique du plutonium. Plus précisément, je présenterai les méthodes d'analyse des échantillons à l'échelle particulaire mises en œuvre au cours de cette thèse, soit : les méthodes de préparation des échantillons particulaires, de localisation et d'isolement, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation élémentaire, morphologique et isotopiques des particules.

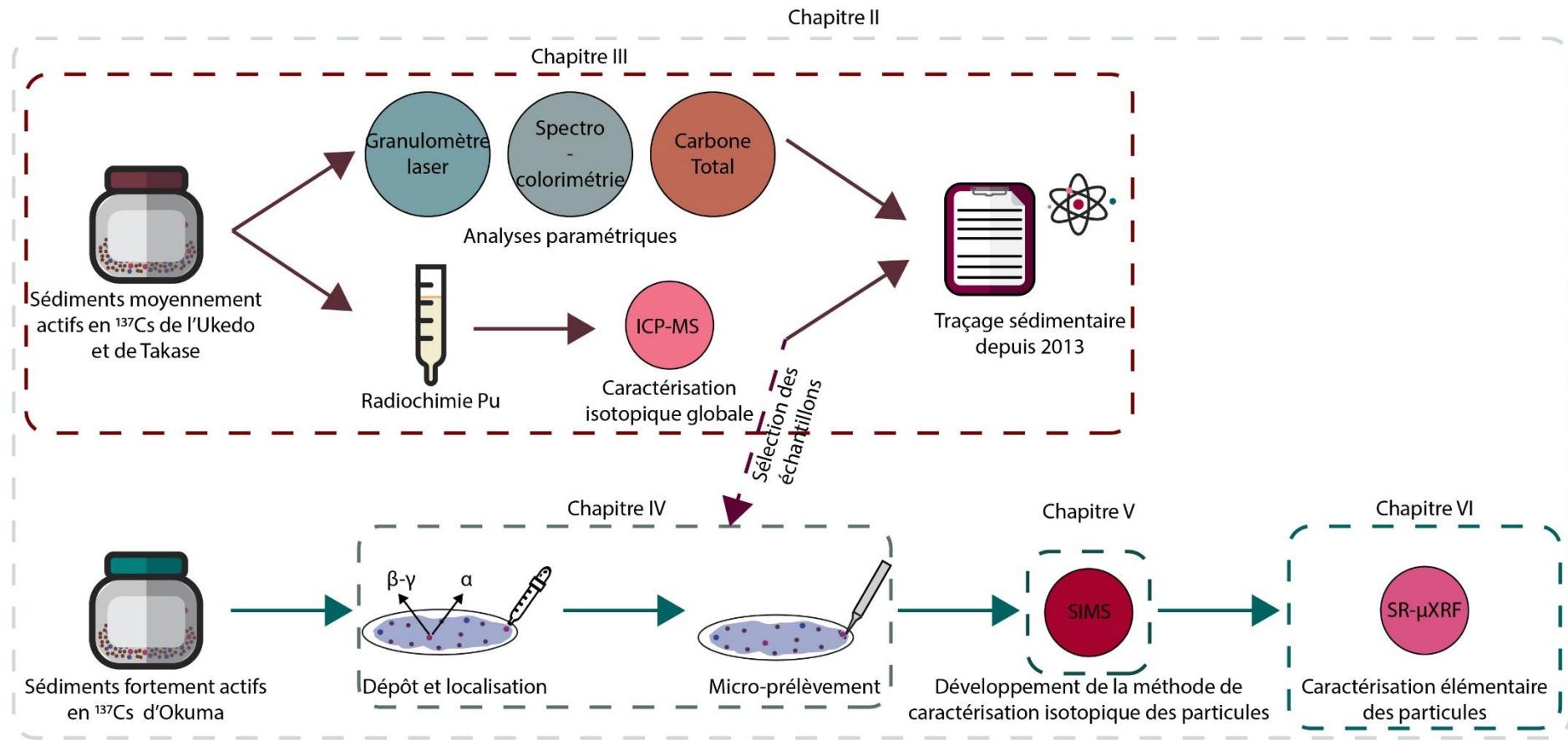
Le **chapitre III** sera consacré à la détermination des signatures isotopiques en plutonium des laisses de crues à l'exutoire des rivières Ukedo et Takase de 2013 à 2020. Ces résultats permettront de comprendre les paramètres associés au transport du plutonium dans ces rivières. Ces résultats font l'objet d'une publication en cours de rédaction.

Dans le **chapitre IV**, je présenterai une comparaison des méthodes de localisation des particules mises en œuvre au cours de cette thèse. Ces résultats font l'objet d'une publication parue dans la revue *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Les méthodes d'isolement des particules seront aussi exposées.

Je décrirai dans le **chapitre V**, les méthodes de caractérisation isotopique du plutonium dans des particules d'oxyde de plutonium et de MOX, et de quantification du plutonium par Spectrométrie de Masse à Ions Secondaires développée au cours de cette thèse. Ces résultats font l'objet d'une publication parue dans la revue *Talanta*.

Enfin, le **chapitre VI** sera consacré aux premiers résultats de la caractérisation par rayonnement synchrotron d'une particule provenant d'un échantillon prélevé dans la ville d'Okuma, et, aux développements réalisés pour parvenir à cette caractérisation.

Pour finir, ce manuscrit se clôturera par une discussion générale des résultats obtenus aussi bien sur la thématique de l'évolution de la concentration en plutonium au cours du temps dans le bassin versant de l'Ukedo que sur le devenir des particules contenant des actinides dans l'environnement. Cette discussion sera suivie d'une conclusion générale et d'une présentation des perspectives dégagées par cette étude des particules contenant des actinides et issues de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-Ichi.

*Bilan*





## Bibliographie :

- Adachi, K., Kajino, M., Zaizen, Y., Igarashi, Y., 2013. Emission of spherical cesium-bearing particles from an early stage of the Fukushima nuclear accident. *Sci. Rep.* 3, 2554. <https://doi.org/10.1038/srep02554>
- Chartin, C., Evrard, O., Onda, Y., Patin, J., Lefèvre, I., Ottlé, C., Ayrault, S., Lepage, H., Bonté, P., 2013. Tracking the early dispersion of contaminated sediment along rivers draining the Fukushima radioactive pollution plume. *Anthropocene* 1, 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2013.07.001>
- Evrard, O., Laceby, J.P., Nakao, A., 2019. Effectiveness of landscape decontamination following the Fukushima nuclear accident: a review. *SOIL* 5, 333–350. <https://doi.org/10.5194/soil-5-333-2019>
- Fukushima Prefectural Government, 2019. Transition of evacuation designated zones - 福島県ホームページ [WWW Document]. URL <https://www.pref.fukushima.lg.jp/site/portal-english/en03-08.html> (accessed 9.4.22).
- Furuki, G., Imoto, J., Ochiai, A., Yamasaki, S., Nanba, K., Ohnuki, T., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2017. Caesium-rich micro-particles: A window into the meltdown events at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Sci. Rep.* 7, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep42731>
- Martin, P.G., Griffiths, I., Jones, C.P., Stitt, C.A., Davies-Milner, M., Mosselmans, J.F.W., Yamashiki, Y., Richards, D.A., Scott, T.B., 2016. In-situ removal and characterisation of uranium-containing particles from sediments surrounding the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 117, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.12.010>
- Mathieu, A., Kajino, M., Korsakissok, I., Périllat, R., Quélo, D., Quérel, A., Saunier, O., Sekiyama, T.T., Igarashi, Y., Didier, D., 2018. Fukushima Daiichi-derived radionuclides in the atmosphere, transport and deposition in Japan: A review. *Appl. Geochem.* 91, 122–139. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.002>
- MEXT, 2011. Results of the Fourth Airborne Monitoring Survey by MEXT.
- Morino, Y., Ohara, T., Watanabe, M., Hayashi, S., Nishizawa, M., 2013. Episode Analysis of Deposition of Radiocesium from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident. *Environ. Sci. Technol.* 47, 2314–2322. <https://doi.org/10.1021/es304620x>
- NEA, 2015. Benchmark Study of the Accident at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (BSAF Project) - Phase I Summary Report.
- Nishihara, K., Iwamoto, H., Suyama, K., 2012. Estimation of fuel compositions in Fukushima-Daiichi nuclear power plant.
- Ochiai, A., Imoto, J., Suetake, M., Komiya, T., Furuki, G., Ikehara, R., Yamasaki, S., Law, G.T.W., Ohnuki, T., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2018. Uranium Dioxides and Debris Fragments Released to the Environment with Cesium-Rich Microparticles from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Environ. Sci. Technol.* 52, 2586–2594. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06309>
- Onda, Y., Taniguchi, K., Yoshimura, K., Kato, H., Takahashi, J., Wakayama, Y., Coppin, F., Smith, H., 2020. Radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant in terrestrial systems. *Nat. Rev. Earth Environ.* 1, 644–660. <https://doi.org/10.1038/s43017-020-0099-x>
- Sakaguchi, A., Steier, P., Takahashi, Y., Yamamoto, M., 2014. Isotopic Compositions of  $^{236}\text{U}$  and Pu Isotopes in "Black Substances" Collected from Roadsides in Fukushima Prefecture: Fallout from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident. *Environ. Sci. Technol.* 48, 3691–3697. <https://doi.org/10.1021/es405294s>

Schneider, S., Walther, C., Bister, S., Schauer, V., Christl, M., Synal, H.-A., Shozugawa, K., Steinhauser, G., 2013. Plutonium release from Fukushima Daiichi fosters the need for more detailed investigations. *Sci. Rep.* 3, 2988. <https://doi.org/10.1038/srep02988>

Shinonaga, T., Steier, P., Lagos, M., Ohkura, T., 2014. Airborne Plutonium and non-natural Uranium from the Fukushima DNPP found at 120 km distance a few days after reactor hydrogen explosions. *Environ. Sci. Technol.* 48, 3808–3814. <https://doi.org/10.1021/es404961w>

Steinhauser, G., Brandl, A., Johnson, T.E., 2014. Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts. *Sci. Total Environ.* 470–471, 800–817. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.029>

Yamamoto, M., 2015. Overview of the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident, with amounts and isotopic compositions of the released radionuclides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303, 1227–1231. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3639-3>

Yamamoto, M., Sakaguchi, A., Ochiai, S., Takada, T., Hamataka, K., Murakami, T., Nagao, S., 2014. Isotopic Pu, Am and Cm signatures in environmental samples contaminated by the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *J. Environ. Radioact.* 132, 31–46. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.01.013>

Zheng, J., Tagami, K., Uchida, S., 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. *Environ. Sci. Technol.* 47, 9584–9595. <https://doi.org/10.1021/es402212v>





# **Chapitre I**

## **Contexte de l'étude**



# **Chapitre I**

## **Contexte de l'étude**

---

Les rejets de radionucléides artificiels dans l'environnement ont commencé en 1945 à Alamogordo au Nouveau Mexique (USA) avec la bombe *Little Boy* et se sont poursuivis jusqu'en 1980 (sur le site de Lop Nor, en Chine) en incluant les bombes atomiques d'Hiroshima et Nagasaki (Japon), et les essais atmosphériques (Yamamoto, 2015) principalement réalisés dans le Pacifique. Depuis, les rejets de radioéléments sont principalement liés aux accidents impliquant des armes (Thule, Palomarès) ou affectant des centrales nucléaires, principalement à Three-Miles-Island (USA), Tchernobyl (Ukraine) et Fukushima (Japon), et aux usines de traitement du combustible.

Au cours de ce chapitre, nous décrirons l'utilisation de l'uranium et du plutonium dans l'industrie nucléaire. Une attention particulière sera portée sur les événements ayant conduit à l'émission de ces deux éléments dans l'environnement. Dans le cadre de ma thèse, je me suis concentrée sur l'accident de Fukushima, et tout particulièrement sur les émissions de particules contenant des fragments de combustible nucléaire. La chronologie de cet accident est présentée dans ce chapitre, ainsi que l'état de l'art des méthodes utilisées pour détecter et caractériser les actinides dans des échantillons de sols et de sédiments, par analyses globale et particulière, et les principales avancées dans ce domaine.

### I.1 Les actinides : utilisations dans l'industrie nucléaire et émissions dans l'environnement

Les actinides forment une série à part dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev (Figure I-1), parmi lesquels se trouve l'uranium et le plutonium. Certains des isotopes de l'uranium et du plutonium possèdent des noyaux fertiles et/ou fissiles utilisés dans l'industrie du nucléaire civil et militaire pour leurs propriétés.

Les noyaux fertiles ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ), à l'issue d'une interaction avec un neutron d'énergie adéquate, produisent par capture neutronique et plusieurs désintégrations  $\beta$ , des noyaux fissiles (IRSN, 2021).

Les noyaux fissiles ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ) sont fractionnés et forment de plus petits noyaux lors de l'interaction avec des neutrons (IRSN, 2021). Le  $^{235}\text{U}$  et le  $^{239}\text{Pu}$  fissionnent principalement lorsqu'ils sont bombardés par des neutrons thermiques. Le  $^{238}\text{U}$  est également fissile, mais lorsqu'il interagit avec des neutrons rapides, beaucoup plus énergétiques. Ces réactions sont plus ou moins efficaces selon l'énergie des neutrons.

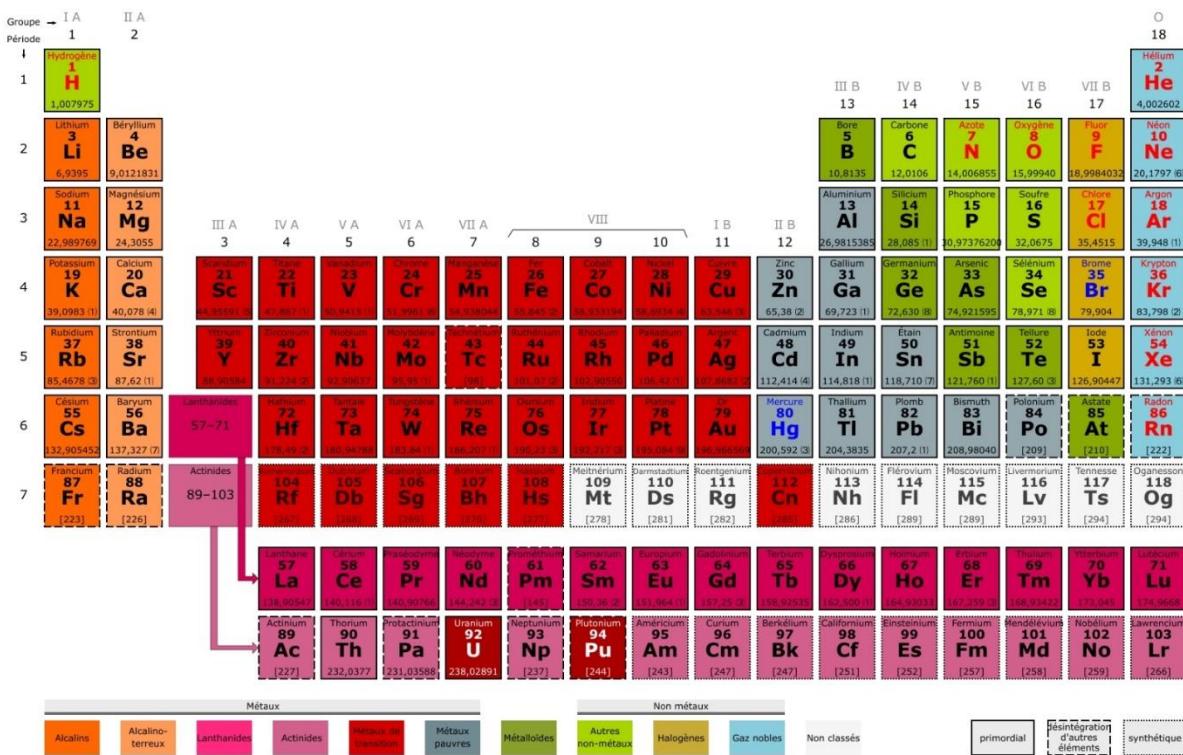


Figure I-1 : Tableau périodique des éléments de Mendeleïev. Les actinides sont représentés en rose. L'uranium et le plutonium qui sont les deux éléments d'intérêt dans cette thèse sont indiqués en rouge et blanc.

## I.1.1 L'uranium

### I.1.1.i Présentation générale de l'uranium

L'uranium est l'élément chimique de masse atomique 92. Il possède 20 isotopes radioactifs avec des demi-vie variables. Seuls trois de ces isotopes sont présents à l'état naturel ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ , et  $^{238}\text{U}$ ), avec des abondances très contrastées (CEA, 2017) (Tableau I-1). L'uranium 238 est un noyau fertile, alors que l'isotope 235 est fissile, ils sont donc utilisables pour un large spectre d'applications, le plus utilisé étant le 235. Dans le cas présent, il est important de noter que les isotopes de l'uranium sont tous des émetteurs  $\alpha$  de faible énergie. Les chaînes de désintégration des  $^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}$  sont présentées en Figure I-2.

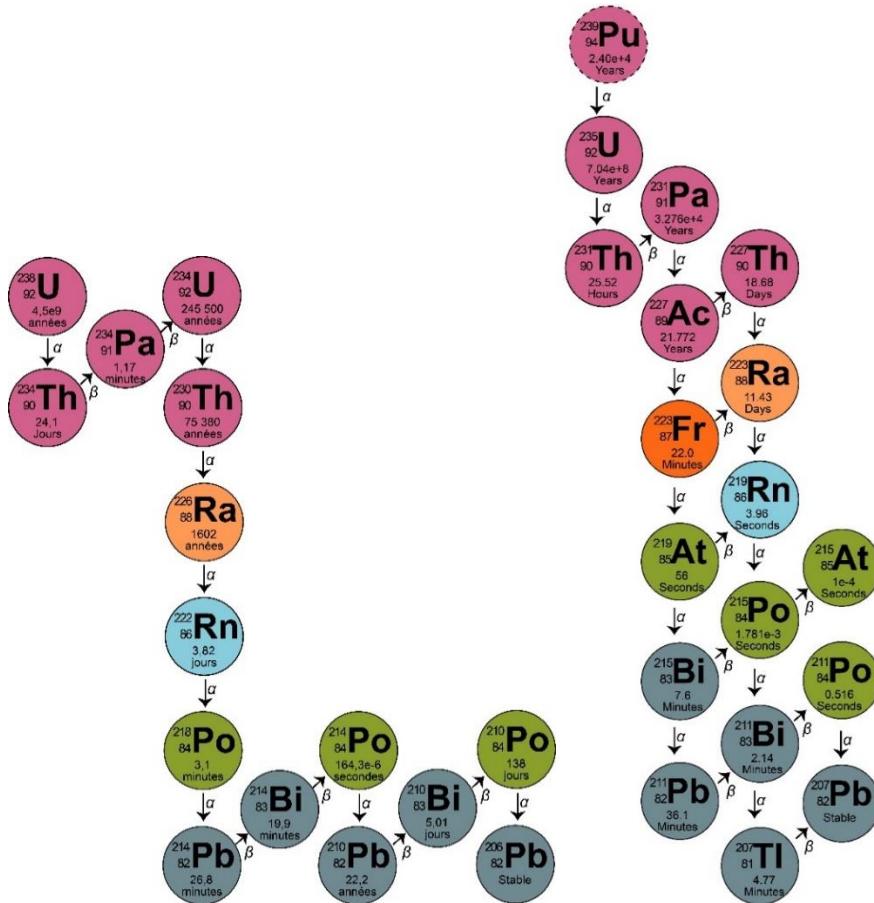


Figure I-2 : Chaine de désintégration des  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ . Les désintégrations sont essentiellement  $\alpha$  et  $\beta$ -( $\gamma$ ).

Tableau I-1 : Abondance naturelle des différents isotopes de l'uranium.

| Isotopes         | Abondance naturelle     | Demi-vie (années) | Sources   |
|------------------|-------------------------|-------------------|---|
| $^{233}\text{U}$ |                         | $1,60 \cdot 10^5$ | Production par irradiation neutronique du $^{232}\text{Th}$   |
| $^{234}\text{U}$ | $5,40 \cdot 10^{-3} \%$ | $2,46 \cdot 10^5$ | Radionucléides primordiaux, concentrés dans les coupoles granitiques, intrusions granitiques, etc.  |
| $^{235}\text{U}$ | $7,11 \cdot 10^{-1} \%$ | $7,04 \cdot 10^8$ |   |
| $^{236}\text{U}$ |                         | $2,37 \cdot 10^6$ | Production par capture neutronique du $^{235}\text{U}$ et par décroissance radioactive du $^{240}\text{Pu}$ . Traces dans l'environnement issues des essais nucléaires atmosphériques (Shao et al., 2019), émissions par les réacteurs nucléaires et les usines de traitement du combustible usagé (Christl et al., 2017; Shao et al., 2019). |
| $^{238}\text{U}$ | 99,28 %                 | $4,47 \cdot 10^9$ | Radionucléide primordial, concentré dans les coupoles granitiques, intrusions granitiques, etc.   |

### I.1.1.ii L'uranium dans l'environnement

La composition isotopique de l'uranium présent dans l'environnement est essentiellement celle de l'uranium d'occurrence naturelle lié à la géologie du site d'étude, qui peut présenter de légères variations, assez significatives dans le cas des rapports  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mais très faibles et très difficiles à mesurer dans le cas des rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Les activités nucléaires en amont de l'étape d'enrichissement sont réalisées le plus souvent avec de l'uranium naturel provenant de différents gisements et l'uranium éventuellement émis dans l'environnement par ces activités ne peut être distingué de l'uranium présent naturellement dans l'environnement par les mesures isotopiques. Toutefois, à partir de l'étape d'enrichissement, la composition isotopique de l'uranium est modifiée et les rejets liés aux activités post-enrichissement peuvent être détectées et caractérisées par des mesures isotopiques. De même, l'irradiation en réacteur nucléaire produit une modification de la composition isotopique de l'uranium, avec apparition de l'isotope  $^{236}\text{U}$ . Il convient également de mentionner que les essais thermonucléaires atmosphériques ont également engendré un marquage global en uranium des sols. Les concentrations en uranium correspondent à ce marquage étant extrêmement faibles par rapport à celles en uranium d'occurrence naturelle dans les sols, il n'est pas détectable par la mesure des rapports isotopiques  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Toutefois, l'uranium issu des retombées globales possédant une faible abondance en  $^{236}\text{U}$ , de faibles rapports isotopiques  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  (de l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^{-10}$ ) qui résultent de ces retombées peuvent être mesurés dans certains échantillons environnementaux (carottes sédimentaires par exemple). En d'autres termes, des anomalies globales (essais nucléaires atmosphériques) mais aussi locales sur des sites ayant été impactés par des incidents ou des accidents nucléaires (essais nucléaires souterrains, Palomarès, Thulé, Tchernobyl, Fukushima, etc.) se superposent au fond géochimique environnemental de cet élément, constitué d'uranium d'isotopie naturelle.

### I.1.1.iii Exploitation par les industries nucléaires

Depuis le XX<sup>ème</sup> siècle, l'uranium est utilisé par l'industrie nucléaire sous forme naturelle, enrichie ou appauvrie en fonction des applications du matériau fini. Pour cela, le minerai d'uranium subit différentes transformations physiques et chimiques jusqu'à l'obtention du combustible.

#### *I.1.1.iii.a Extraction et traitement des minerais d'uranium*

L'extraction et le traitement du minerai sont aujourd'hui répartis entre trois sociétés leaders du marché (Orano Mines, Kazatomprom, et Cameco). Les principaux gisements sont situés au Canada, en Afrique, Australie et en Asie Centrale (CEA, 2017) (Figure I-3).

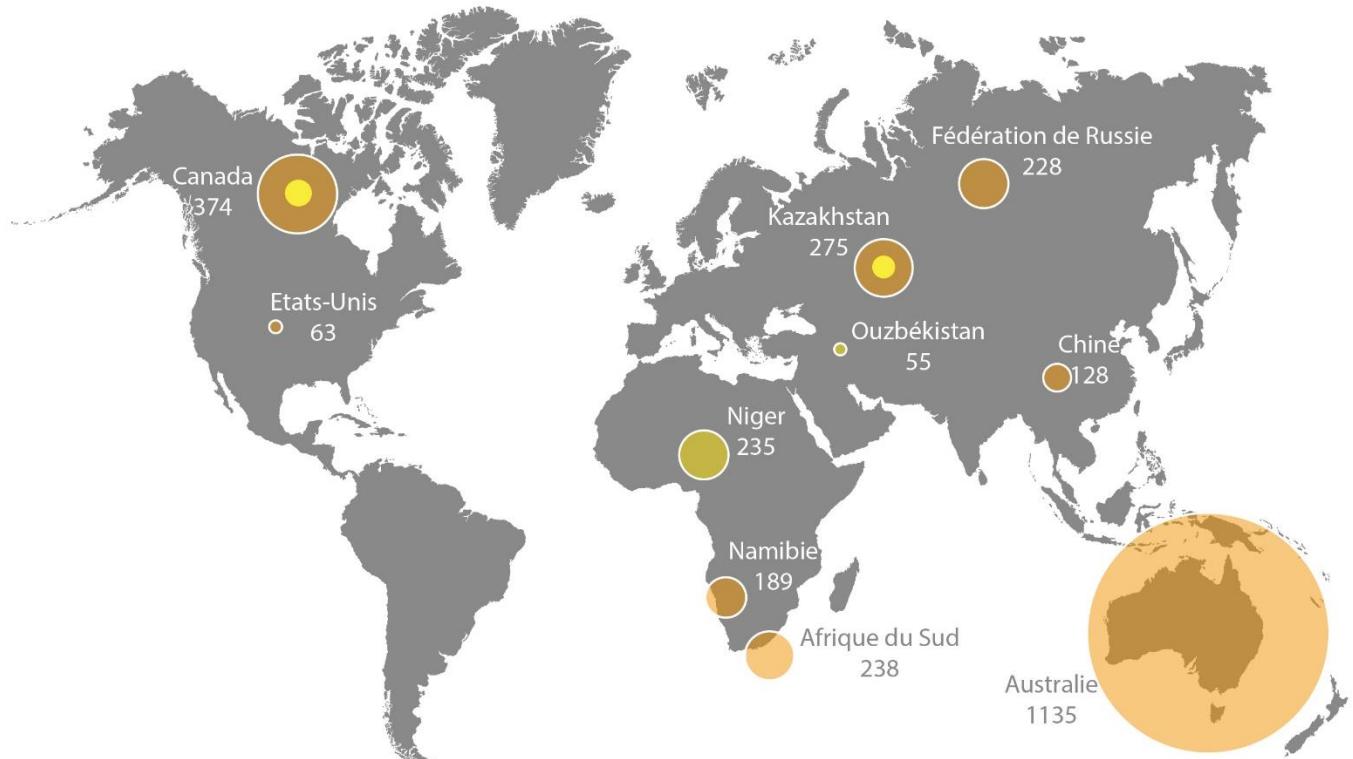


Figure I-3 : Répartition géographique des principales ressources en uranium (en milliers de tonnes) ; en jaune sont présentées les ressources exploitées par la compagnie française Orano mines (CEA, 2022).

L'uranium est extrait du minerai (uraninite, pechblende, ...) pouvant contenir jusqu'à 200 kg d'U par tonne (CEA, 2022). La concentration de l'uranium est liée aux processus hydrothermaux. Il se trouve dans les roches granitiques où il se concentre dans les liquides au fur et à mesure de sa cristallisation (Kyser, 2016). Il existe plus de 8 types de gisements d'uranium. On y trouve par exemple les conglomérats (liés à l'érosion de zones granitiques), les gisements filoniers, les gisements intrusifs (injection de pegmatites reconcentrant l'uranium), etc. (Kyser, 2016). Après extraction, le minerai suit plusieurs étapes de concentration jusqu'à obtention du concentré minier, un exemple de traitement est présenté à la Figure I-4.



Figure I-4 : Présentation des étapes de transformation du minerai en concentré minier.

Une fois le concentré minier obtenu, l'uranium présente toujours une composition isotopique dite naturelle selon les abondances présentées dans le Tableau I-1. Cependant, pour

la majorité des utilisations de l'uranium par l'industrie nucléaire, il est nécessaire de l'enrichir en son isotope fissile, l'isotope 235. Par exemple, dans le cas de son utilisation dans un réacteur à eau légère, l'uranium est enrichi à hauteur de 3–5 % en  $^{235}\text{U}$  (EDF, 2022).

#### *I.1.1.iii.b Conversion et enrichissement de l'uranium*

L'étape de conversion de l'uranium a pour objectif de purifier et transformer le concentré minier d'uranium pour le rendre compatible avec les opérations d'enrichissement. Le concentré minier est ainsi converti en tetrafluorure d'uranium ( $\text{UF}_4$ ) puis en hexafluorure d'uranium ( $\text{UF}_6$ ). L'enrichissement de l'uranium a pour but de concentrer le  $^{235}\text{U}$ , seul isotope fissile, afin de le rendre compatible pour les activités suivantes : la plupart des réacteurs des centrales électronucléaires, les armes, et les réacteurs de recherche (Hembree et al., 1995). Chacune des applications nécessite un taux d'enrichissement en noyaux fissiles qui lui est propre, ce qui confère à chaque type d'utilisation une signature qui lui est spécifique. Il est donc possible de retracer chaque application par la mesure des rapports isotopiques de l'uranium, et plus particulièrement des rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ .

L'enrichissement est réalisé dans des usines dédiées sur le site d'Orano à Pierrelatte pour la France. Celui-ci est placé dans des enceintes dans lesquelles le  $^{235}\text{U}$  est progressivement concentré soit par diffusion gazeuse (usine Eurodif 1977-2012) soit par ultracentrifugation (usine Georges Besse II depuis 2012) (CEA, 2022). En fin de traitement, deux matériaux sont obtenus :

- 1) Le produit : uranium enrichi en  $^{235}\text{U}$  (*enriched uranium*). Pour un usage en centrale nucléaire, l'uranium gazeux obtenu en fin de procédé est converti en poudre d'oxyde d'uranium, qui est ensuite fritté avant assemblage (CEA, 2022).
- 2) Le sous-produit : uranium appauvri en  $^{235}\text{U}$  (*depleted uranium*). La teneur en  $^{235}\text{U}$  est abaissée entre 0,5 – 0,3 %, voire est inférieure à 0,3 %. L'activité de cet uranium est inférieure de 22 % à celle de l'uranium naturel (Cantaluppi and Degetto, 2000).

#### *I.1.1.iii.c Usages dans les réacteurs civils pour la production énergétique*

Dans les réacteurs civils utilisés pour la production d'électricité, et plus particulièrement dans les réacteurs à eau légère, le combustible est composé de pastilles d'uranium enrichies en  $^{235}\text{U}$  à hauteur de 3 % à 5 %. Par ailleurs, les réactions de fission en chaîne entraînent la formation d'isotopes artificiels sous-produits au sein des réacteurs. Des noyaux tels que le  $^{236}\text{U}$  par capture thermique d'un neutron par les noyaux de  $^{235}\text{U}$ , et les isotopes du Pu ( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$ ) par captures neutroniques successives pas les noyaux de  $^{238}\text{U}$  sont formés.

### 1.1.1.iii.d Autres utilisations : usages militaires et civils

La majeure partie de l'uranium produit actuellement est à destination de la production d'électricité civile. Il s'agit surtout d'uranium enrichi, à l'exception de certains réacteurs électrogènes qui fonctionnent avec de l'uranium d'isotopie naturelle (filières UNGG et CANDU). L'uranium est aussi utilisé pour certaines applications militaires ; il s'agit d'uranium hautement enrichi pour les armes nucléaires.

L'uranium appauvri est principalement utilisé pour la réalisation d'obus anti-chars en raison de ses propriétés pyrophoriques et de sa haute densité (Cantaluppi and Degetto, 2000; Dubrin, 1997). Les principales applications de l'uranium appauvri sont présentées dans le Tableau I-2.

*Tableau I-2 : Exemples d'applications militaires et civiles de l'uranium appauvri d'après Cantaluppi and Degetto, (2000).*

| <b>Applications militaires</b> | <b>Applications civiles</b>                                   |
|--------------------------------|---|
| Blindage de char lourd         | Ballast pour navire   |
| Composant de projectiles       | Protection contre les radiations $\gamma$                     |
| Ballast pour avions            | Contrepoids dans l'aviation<br>(queue, ailerons et gouvernes) |

Les

applications de l'uranium enrichi sont fonction de son taux d'enrichissement en  $^{235}\text{U}$ , qui peut dépasser 90 %. Les différentes applications sont présentées dans le Tableau I-3.

*Tableau I-3 : Applications militaires et civiles de l'uranium enrichi en fonction de son taux d'enrichissement d'après Von Hippel, (2016).*

| Taux d'enrichissement<br>en $^{235}\text{U}$ | Applications militaires   | Applications civiles   |
|--|---|--|
| > 20 %                                       | Armes nucléaires<br>Réacteurs des sous-marins américains et britanniques<br>Réacteurs des sous-marins russes, et porte-avions | Réacteur de recherche (par exemple Orphée CEA Saclay) (Léon Brillouin Laboratory, 1986)<br>Brise-glaces russes |
|  | Réacteurs des sous-marins français  | Réacteurs civils   |

## I.1.2 Le plutonium et le MOX

### I.1.2.i Présentation générale du plutonium

Le plutonium est l'élément chimique de masse atomique 94. Il possède 15 isotopes radioactifs dont les principaux sont :  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  et  $^{244}\text{Pu}$ . Ces isotopes présentent des périodes radioactives variables (Tableau I-4). Le  $^{240}\text{Pu}$  est un isotope fertile, et le  $^{239}\text{Pu}$  est un isotope fissile dans les réacteurs opérationnels actuellement. Ces isotopes sont tous émetteurs  $\alpha$  à l'exception du  $^{241}\text{Pu}$  qui est émetteur  $\beta$ . La désintégration radioactive du  $^{239}\text{Pu}$  produit du  $^{235}\text{U}$ . La même chaîne de désintégration du  $^{239}\text{Pu}$  est présentée à la Figure I-2. Contrairement à l'uranium, le plutonium n'est pas présent en quantité mesurable à l'état naturel dans l'environnement (P. Thakur et al., 2017). Sa présence à des niveaux mesurables dans les sols est uniquement due aux activités anthropiques dont les trois principales sont (P. Thakur et al., 2017) :

Les essais nucléaires atmosphériques ;

Les rejets d'installations de production et de traitement de combustibles usagés ;

Les accidents nucléaires d'installations, de bombes ou de satellites.

Le plutonium présente un niveau de toxicité chimique et radiologique élevé, particulièrement étudié car cet élément n'est pas présent dans l'environnement à l'état naturel. En cas de contamination interne (par inhalation), son impact sur les êtres vivants peut être important. C'est pourquoi il est important de l'étudier et de tracer son devenir lors d'événements entraînant son émission dans l'environnement (J. Igarashi et al., 2019; Perelygin and Chuburkov, 1997; Taylor, 1995).

Tableau I-4 : Périodes de demi-vie en années (Sakaguchi and Steinhauser, 2019) et sources des différents isotopes du Pu.

| Isotopes          | Demi-vie (années)  | Sources   |
|-------------------|--------------------|---|
| $^{238}\text{Pu}$ | 87,76              | Issu de la désintégration du $^{237}\text{Np}$ après capture neutronique                                    |
| $^{239}\text{Pu}$ | 24110              | Issu de la désintégration du $^{239}\text{Np}$ après capture neutronique par les noyaux de $^{238}\text{U}$ |
| $^{240}\text{Pu}$ | 6563               | Issu du $^{239}\text{Pu}$ par capture neutronique   |
| $^{241}\text{Pu}$ | 14,35              | Issu du $^{240}\text{Pu}$ par capture neutronique   |
| $^{242}\text{Pu}$ | $3,750 \cdot 10^5$ | Issu du $^{241}\text{Pu}$ par capture neutronique   |
| $^{244}\text{Pu}$ | $8,13 \cdot 10^7$  | Issu de la désintégration du $^{244}\text{Np}$  |

### I.1.2.ii Plutonium dans l'environnement

Le plutonium n'étant pas présent en quantités mesurables à l'état naturel, aucune valeur de fond géochimique n'est disponible. Les teneurs en Pu présentes dans les sols sont essentiellement dues aux retombées des essais thermonucléaires atmosphériques, qui ont engendré un marquage assez homogène au niveau isotopique. Ces essais, réalisés en grande majorité par l'ex-URSS et les USA jusqu'en 1963, ont injecté des activités importantes dans la stratosphère. Le temps moyen de résidence des débris dans la stratosphère avant de retourner dans la troposphère et de se déposer est d'environ un an pour les essais les plus importants, les signatures sont donc mélangées (Simon et al., 2004). La très faible mobilité environnementale du Pu maintient ce marquage à la surface des sols non remaniés. Par ailleurs, des anomalies locales ont été observées à la suite des essais nucléaires atmosphériques de moindre puissance (dépôts troposphériques) et des accidents nucléaires comme ceux de Tchernobyl et Fukushima (J. Igarashi et al., 2019). Il est possible de différencier chacune des sources évoquées dans des échantillons environnementaux en étudiant les rapports isotopiques suivants :  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  et, essentiellement,  $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  (Tableau I-5). En effet, la courte période radioactive du  $^{241}\text{Pu}$  par rapport à celle des autres isotopes produit sa disparition dans les événements les plus « anciens » (essais thermonucléaires atmosphériques) tandis que les abondances en  $^{241}\text{Pu}$  sont toujours mesurables dans les émissions les plus récentes, en particulier pour celles de la centrale de Fukushima.

*Tableau I-5 : Rapports isotopiques permettant la discrimination des sources de plutonium dans les échantillons environnementaux. D'après les valeurs de J. Igarashi et al. (2019) mesurées dans des sols japonais.*

| Isotopes                          | Retombées globales    | Tchernobyl        | Avant Fukushima       | Après Fukushima |
|-----------------------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-----------------|
| $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ | $0,180 \pm 0,007$     | $0,408 \pm 0,003$ | $0,14 - 0,24$         | $0,286 - 0,381$ |
| $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ | $0,00194 \pm 0,00014$ |                   | $0,00287 \pm 0,00028$ | $0,103 - 0,135$ |

### I.1.2.iii    Exploitation par les industries nucléaires

#### I.1.2.iii.a    Histoire du plutonium

Le plutonium est produit dans les réacteurs à eau légère par capture neutronique par les noyaux de  $^{238}\text{U}$  (isotope majoritaire dans le combustible initial). Sa teneur et sa composition isotopique sont donc proportionnelles au taux de combustion du combustible initial. Les premières applications du plutonium étaient purement militaires : le plutonium était produit dans des réacteurs spécifiques fonctionnant à l'uranium naturel afin de produire du Pu de qualité isotopique compatible avec l'arme. Désormais, en France, ces réacteurs sont à l'arrêt. Depuis les années 1960, le plutonium produit dans les réacteurs du parc électronucléaire est recyclé. Le plutonium extrait du traitement des combustibles usés est mélangé avec de l'oxyde d'uranium appauvri issu des opérations d'enrichissement afin de produire le MOX, combustible alimentant certains réacteurs électronucléaires (CEA, 2021).

#### I.1.2.iii.b    Utilisation du Pu dans les applications civiles : le MOX

Après traitement du combustible usé, le plutonium est converti en poudre de dioxyde de plutonium ( $\text{PuO}_2$ ). Cette poudre est mélangée à de la poudre d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) appauvri avant d'être pastillée. D'après Morishita et al. (2019), le plutonium du MOX des centrales japonaises est composé à 3,5 % de  $^{238}\text{Pu}$  et à 47,4% de  $^{239}\text{Pu}$ . Le  $^{238}\text{Pu}$  et le  $^{241}\text{Pu}$  représentent la plus grande partie de l'activité au sein du réacteur compte-tenu de leurs périodes radioactives relativement faibles. En France, la teneur moyenne en plutonium du MOX est de 8,65 % (IRSN, 2013). Aujourd'hui, le MOX est utilisé dans les réacteurs de centrales nucléaires en Europe et en Asie. Le premier réacteur à avoir été pourvu de ce combustible est le réacteur BR3 de Mol, en Belgique, en 1964 (IRSN, 2013). Depuis 1987, EDF alimente une vingtaine de réacteurs avec ce combustible MOX dans les proportions suivantes : un tiers de MOX et deux tiers d'oxydes d'uranium (CEA, 2021). A ce jour, en France, 22 réacteurs à eau pressurisée (REP) sont équipés de ce combustible, fournissant ainsi environ 10 % de l'électricité nucléaire (CEA, 2021; IRSN,

2013). L'utilisation du MOX dans les REP français permet d'économiser environ 10 % des ressources minières d'uranium et conduit à une diminution du volume et de la radiotoxicité des déchets (CEA, 2021).

#### I.1.2.iii.c      *Utilisation dans les armes nucléaires*

Le plutonium est utilisé dans certaines armes nucléaires. La production des armes nucléaires nécessite à minima 8 kg de plutonium métal et 25 kg d'uranium hautement enrichi ; ces deux éléments sont utilisés pour les propriétés fissiles de certains de leurs isotopes (Albright and Kelleher-Vergantini, 2015). Le plutonium dit « de qualité militaire » est en majorité composé de  $^{239}\text{Pu}$ , ce qui permet d'obtenir des armes totalement sûres (l'isotope  $^{240}\text{Pu}$  émet des neutrons par fission spontanée) et moins volumineuses. La réalisation de mesures précises de la composition isotopique permet ainsi de distinguer le plutonium qui résulte d'une irradiation prolongée en réacteur (utilisé dans le combustible MOX) du plutonium de qualité militaire (Wallenius et al., 2000).

### I.1.3      Les réacteurs nucléaires

Les principaux éléments des centrales électronucléaires sont le réacteur avec son combustible, les turbines et le générateur d'électricité. Ces centrales utilisent l'énergie libérée par la fission des atomes de  $^{235}\text{U}$ , et éventuellement de  $^{239}\text{Pu}$ , présents dans le combustible pour créer de la vapeur d'eau à haute pression, permettant d'entraîner la turbine alimentant le générateur qui produit l'électricité. Le cœur est composé de plusieurs assemblages de combustibles. Chaque assemblage contient des crayons combustibles constitués d'une gaine en alliage de zirconium dans laquelle sont empilées des pastilles d'uranium naturel, enrichi, ou de MOX.

Les réacteurs électronucléaires sont utilisés à travers le monde pour la production d'électricité civile. Actuellement, 442 réacteurs sont en fonctionnement dans 30 pays ; 96 % d'entre eux sont des réacteurs refroidis à l'eau (*WCR : Water Cooled Reactor*). A leur conception, ils étaient dimensionnés pour 40 années d'exploitation, mais, aujourd'hui, les innovations dans ce domaine permettent de porter leur durée d'exploitation à environ 60 années (IAEA, 2018).

Les réacteurs WCR se décomposent en deux types :

- LWR (*Light Water Reactor*) : réacteurs à eau légère
- HWR (*Heavy Water Reactor*) : réacteurs à eau lourde

Dans le cas présent, nous allons nous intéresser aux LWR car il s'agit du type de réacteur présent aussi bien à Tchernobyl qu'à Fukushima Dai-ichi. Ces réacteurs utilisent l'eau légère

comme fluide caloporteur et représentent l'essentiel du parc électronucléaire mondial. Il existe différentes variantes de ces réacteurs en fonction du pays d'exploitation :

Les PWR (*Pressurized Water Reactor*) ou réacteurs à eau pressurisée (REP). L'eau est à la fois le fluide caloporteur et le modérateur. Le principe de ces réacteurs est le suivant : l'eau du circuit primaire, présent dans la cuve du réacteur, récupère l'énergie libérée par les réactions de fission. Cette énergie est transférée à un second circuit indépendant, appelé circuit secondaire, et permet la génération de vapeur entraînant les turbines de génération d'électricité. Ce type de réacteur est utilisé en France (IAEA, 2018).

Les VVER (*Vodo Vodianoï Energieticheski Reakotr*) sont l'équivalent soviétique des PWR occidentaux. Il en existe trois modèles différents, dont le RBMK (*Reaktor Bolshoy Moschnosti Kanalny* ou réacteur grande puissance à tubes de force) de la centrale nucléaire de Tchernobyl qui était en service lors de l'accident. Ces réacteurs sont des réacteurs à neutrons thermiques utilisant le graphite comme modérateur et l'eau légère bouillante comme caloporteur.

Les BWR (*Boiled Water Reactor*) ou réacteurs à eau bouillante, utilisent également l'eau comme fluide caloporteur et modérateur. A l'inverse des PWR, il n'y a qu'un seul circuit d'eau : la vapeur produite à l'intérieur du cœur du réacteur entraîne directement la turbine. Ce type de réacteur était notamment en service au sein de la centrale de Fukushima Dai-ichi (IAEA, 2018).

Un schéma détaillé d'un réacteur BWR de type Mark-I en service au moment de l'accident est présenté en Figure I-5.

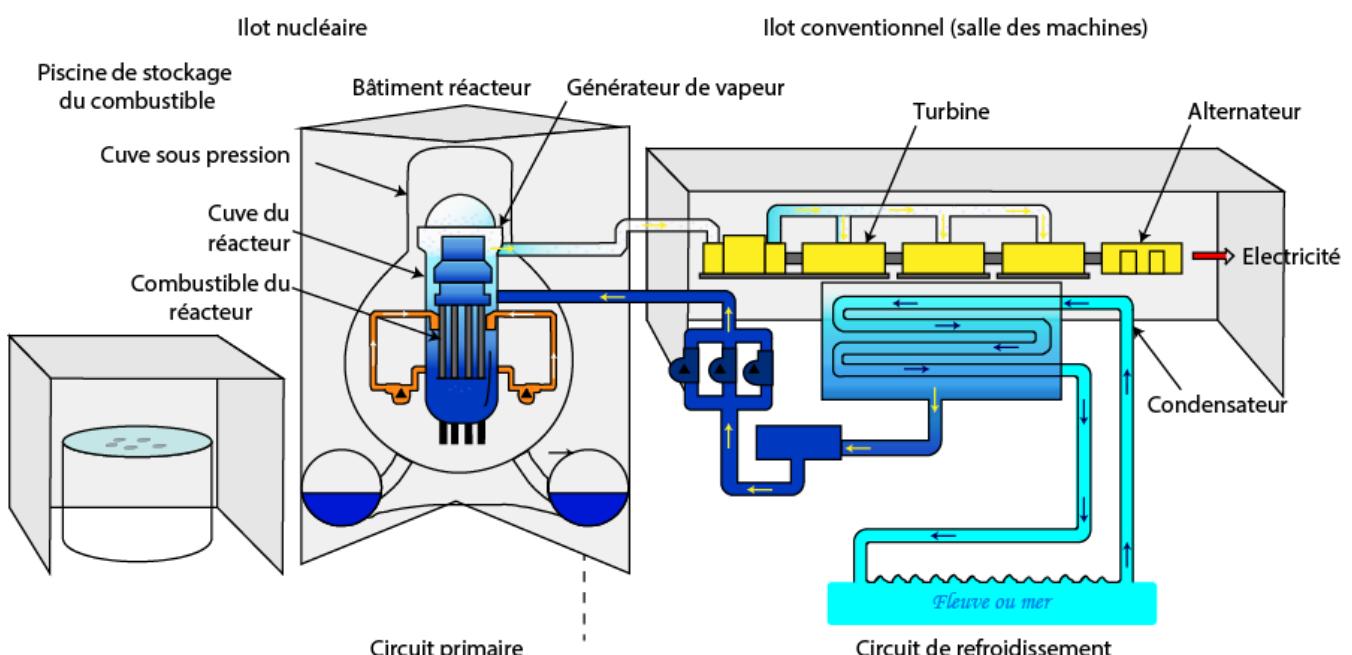


Figure I-5 : Schéma de fonctionnement d'un réacteur de type BWR.

L'îlot nucléaire se compose du RPV (*Reactor Pressure Vessel*). Il s'agit de l'enceinte du réacteur sous pression contenant le cœur du réacteur. Le cœur du réacteur est le terme définissant l'ensemble du combustible qui se présente sous la forme de crayons. Les crayons sont des assemblages de pellets (pastilles) de combustible d'UO<sub>2</sub> ou de MOX disposées dans une gaine de zirconium aussi appelée *zircalloy*.

L'îlot conventionnel se compose du circuit de refroidissement et du circuit de vapeur alimentant les turbines produisant l'électricité.

#### I.1.4 Les émissions d'actinides dans l'environnement

Les actinides présents dans l'environnement proviennent de deux sources : la source naturelle actuelle par exemple les roches uranifères, les plutons granitiques dont l'enrichissement en profondeur des liquides magmatiques crée des anomalies en uranium (Kyser, 2016) ; et la source anthropique correspondant aux activités humaines rejetant des actinides dans l'environnement (accidents de satellites et d'armes, essais nucléaires, installations de traitement du combustible, etc.). Chaque source d'actinides ayant une isotopie qui lui est propre, il est possible de les discriminer grâce aux mesures des rapports isotopiques suivants : <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U, <sup>236</sup>U/<sup>238</sup>U, <sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu, et, <sup>241</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu. Il est souvent utile de mesurer plusieurs de ces rapports isotopiques pour identifier la source de l'actinide.

##### I.1.4.i Les essais nucléaires atmosphériques

Au total, 548 essais nucléaires atmosphériques ont été réalisés avant 1980 (Figure I-6) par les puissances nucléaires, essentiellement dans l'hémisphère Nord (USA, URSS, France, Royaume-Uni, Chine) (Shao et al., 2019; Wright et al., 1999). Ces essais ont émis d'importantes quantités de radionucléides dans l'environnement, produisant des retombées à la surface du globe sous forme d'aérosols (diamètre inférieur à 1 µm). Ces aérosols sont aujourd'hui contenues dans les sols et sédiments et sont communément associés au phénomène de retombées globales propres aux essais atmosphériques (Robison and Noshkin, 1999; Shao et al., 2019, 2018). Il est estimé que 6 tonnes de <sup>239</sup>Pu ont été émis dans l'environnement à la suite de ces essais (Gabrieli et al., 2011). A titre d'exemple, dans les sols japonais, des concentrations en plutonium total (<sup>239</sup>Pu + <sup>240</sup>Pu + <sup>241</sup>Pu + <sup>242</sup>Pu) issu des retombées globales de 12,1 (± 3,1) fg/g et 117,5 (± 3,7) fg/g ont été mesurées (Jaegler et al., 2018). Des concentrations en <sup>239+240</sup>Pu comprises entre 31,5 (± 1,9) fg/g et 214,9 (± 7,3) fg/g ont aussi été mesurées dans des sédiments du Lac Chungara au Chili et entre 46,9 (± 1,3) fg/g et 84,4 (± 6,4) fg/g dans des sédiments du réservoir Ricon del Bonete en Uruguay (Chaboche et al., 2022).

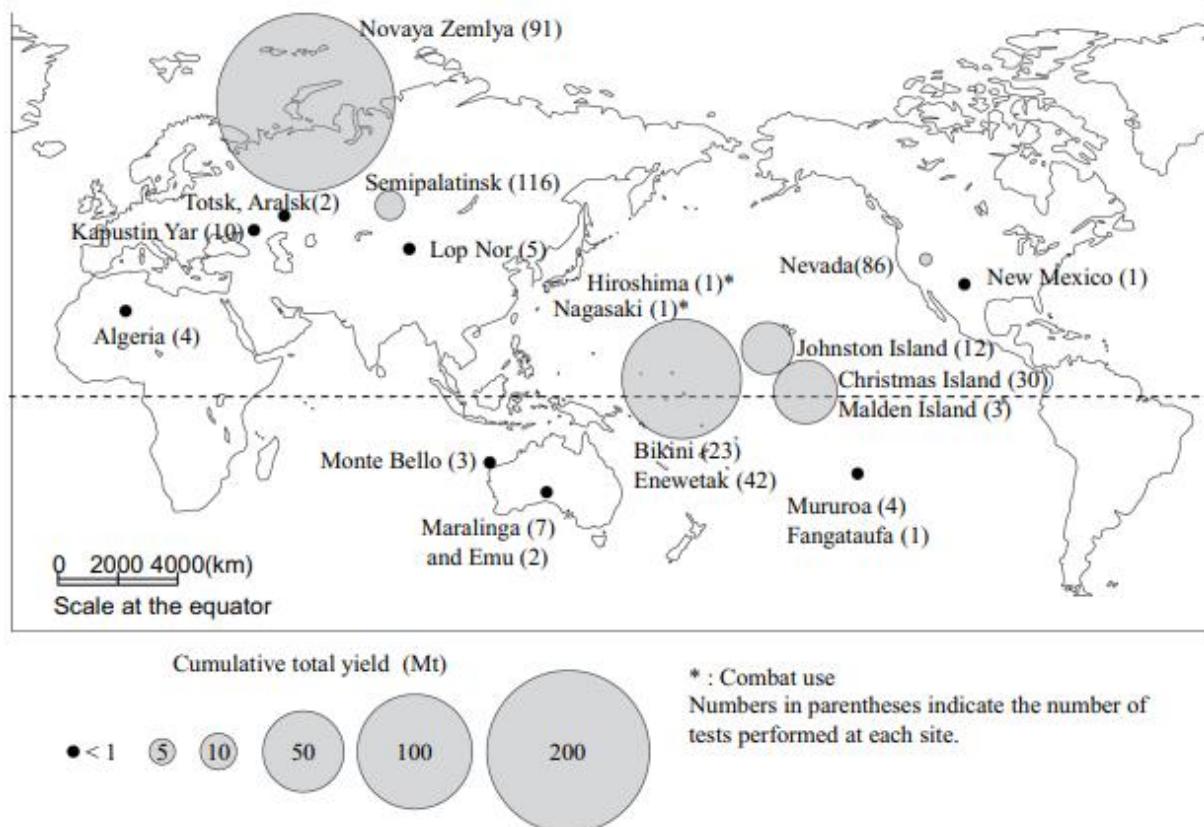


Figure I-6 : Carte des essais nucléaires atmosphériques réalisés dans le monde entre 1945 et 1966 d'après les données du rapport UNSCEAR, (2000). Les cercles représentent la puissance cumulée pour chaque site, leur taille est proportionnelle à la puissance. Carte réalisée par Ohtsuka et al. (2019).

Les essais nucléaires ont rejeté la majorité des éléments de la série des actinides avec principalement l'uranium, le plutonium, et en moindres proportions l'américium et le neptunium. Ces rejets ont eu lieu à l'échelle locale dans le cas des essais nucléaires dits de fission, mais les essais atmosphériques avec des armes mégatoniques à fusion ont généré les retombées globales (engins thermonucléaires ou « bombes H »).

La France a réalisé quatre essais nucléaires atmosphériques en Algérie à Reggane au début des années 1960. Parmi ces tests, trois sont atmosphériques (Gerboise bleue, Gerboise rouge, Gerboise blanche) et un souterrain (Gerboise verte) (Danesi et al., 2008). Ces essais ont une puissance comprise entre 40 et 110 kt équivalent TNT (IAEA, 2005), dispersant une faible quantité de plutonium (UNSCEAR, 2000). Treize tirs en galerie ont aussi été réalisés en Algérie dans le Hoggar de novembre 1961 (*Agate*) à février 1966 (*Grenat*) (Wikipédia, 2022).

De juillet 1966 à janvier 1996, la France a ensuite réalisé 193 essais nucléaires en Polynésie française sur les atolls de Mururoa et de Fangataufa (Danesi et al., 2002), dont 41 essais atmosphériques entre 1966 et 1974 d'une puissance comprise entre 0,05 kt et 2,6 Mt équivalent TNT (Froehlich et al., 2019; UNSCEAR, 2000, 1993). Un bon nombre d'entre eux ont été réalisés

par détonation avec un système suspendu à un ballon entre 220 et 500 m d'altitude (UNSCEAR, 2000). À partir de janvier 1974, il s'agit d'essais souterrains (Danesi et al., 2002).

Les Etats-Unis ont, quant à eux, mené leur programme d'essais nucléaires de 1945 à 1962 sur plusieurs sites dont les îles Marshall, sur l'atoll Bikini (Muramatsu et al., 2001; UNSCEAR, 2000). Les essais les plus importants étaient (1) Ivy Mike réalisé en 1951 sur le site Enewetak, premier test de bombe hydrogène, et (2) Castle Bravo en 1954. Cet essai réalisé aux îles Bikini est le test de la plus puissante bombe à hydrogène (15 MT équivalent TNT (Lachner et al., 2010)) produite par les Etats-Unis (Abella et al., 2019; UNSCEAR, 2000).

Le Royaume-Uni a réalisé 21 essais nucléaires de 1952 à 1958 en Australie, aux îles Malden et aux îles Christmas d'une puissance comprise entre 0,15 et 3 Mt équivalent TNT (Froehlich et al., 2019; UNSCEAR, 2000).

L'URSS a mené son programme d'essais de 1949 à 1989 avec un total de 432 essais, dont 89 atmosphériques réalisés avant 1962 (Yamamoto et al., 2002).

La Chine a réalisé 22 essais atmosphériques entre 1964 et 1980 sur le site d'essais chinois de Lop Nor d'une puissance comprise entre 0,02 et 4 Mt équivalent TNT (Bu et al., 2015).

La signature isotopique  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  moyenne des retombées globales des essais thermonucléaires atmosphériques pour l'ensemble de l'hémisphère nord est estimée à  $0,180 \pm 0,014$  (Kelley et al., 1999).

#### I.1.4.ii    Les accidents majeurs de réacteurs

Deux accidents nucléaires principaux ont eu lieu depuis le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle : Tchernobyl en 1986 et Fukushima en 2011 (IAEA, 2008). Ces accidents sont classifiés comme majeurs et atteignent le niveau 7, soit le niveau maximum sur l'échelle internationale des événements nucléaires et radiologiques – INES (IAEA, 2008). Ils sont caractérisés par un rejet dans l'environnement d'une fraction importante de la radioactivité du cœur du réacteur avec de potentiels effets sur la santé et l'environnement (IAEA, 2008).

##### I.1.4.ii.a    Tchernobyl (Ukraine, 1986)

Le 26 avril 1986, le réacteur 4 de la centrale nucléaire de Tchernobyl explose accidentellement lors d'un essai technique (IRSN, 2016). La fusion du cœur du réacteur a eu lieu libérant une importante quantité de radionucléides dans l'environnement  $2 \times 10^3$  PBq (Sandalls et al., 1993). Les rejets ont eu lieu jusqu'au 5 mai 1986, ce qui représente une émission de 6 à 8 tonnes de combustible (Entwistle et al., 2003). A la suite de cet accident, une zone d'exclusion de 30 km autour de la centrale nucléaire a été créée, car celle-ci était considérée comme contenant une part importante de particules de combustible qualifiées de *hot particles*

(Kashparov, 2003). Depuis, l'étude de ces particules se poursuit (Bosco et al., 2021; Burakov, 2013; Shiryaev et al., 2018; Yanase et al., 2002).

#### *I.1.4.ii.b Fukushima-Dai-ichi (Japon, 2011)*

Plus récemment, le 11 mars 2011, la centrale nucléaire de Fukushima Dai-ichi a été successivement touchée par un séisme et un tsunami, entraînant des dommages sur les systèmes de refroidissement. Ces événements ont entraîné une fusion partielle des coeurs des réacteurs 1, 2 et 3 (Yamamoto, 2015). Bien que sa classification sur l'INES soit similaire à celle de Tchernobyl, son ampleur reste moindre. Toutefois, les conséquences environnementales n'en soient pas pour autant négligeables. L'explosion d'hydrogène qui a eu lieu dans le réacteur 1 le 12 mars 2011 a entraîné le rejet dans l'environnement de 5,2 PBq de radionucléides (Steinhauser et al., 2014). Tout comme pour l'accident de la centrale nucléaire de Tchernobyl, une zone d'exclusion a été mise en place dans un rayon de 20 km autour de la centrale.

D'autres accidents de plus faible envergure se sont également produits au cours des dernières décennies. Ils sont décrits ci-dessous.

#### *I.1.4.ii.c Kyshtym (Russie, 1957)*

L'accident de Kyshtym s'est produit le 29 septembre 1957 dans le complexe nucléaire de Mayak au sud de l'Oural. La perte du liquide de refroidissement d'une cuve de stockage de déchets liquides de haute activité dans du nitrate d'acétate entraîne une explosion chimique (Jones, 2008). Cet accident classé 6 sur l'échelle de l'INES (IAEA, 2008) a libéré environ 740 PBq de produits de fission dont 10 % dans l'atmosphère (Jones, 2008).

#### *I.1.4.ii.d Windscale Pile (Royaume-Uni, 1957)*

La centrale de Windscale a été construite afin de produire du plutonium et autres éléments nécessaires à la fabrication de l'arme nucléaire britannique. Il s'agit de deux réacteurs modérés au graphite et refroidis à l'air. Le 10 octobre 1957, lors d'une procédure visant à recuire le graphite pour éviter des décharges rapides d'énergie (effet Wigner), les températures ont dépassé les niveaux attendus dans une partie du cœur. À la suite de ces événements, un incendie s'est déclaré dans des éléments combustibles en graphite et en uranium (Jones, 2008). Cet accident a rejeté environ 18,6 PBq de produits de fission dans l'atmosphère (Jones, 2008) sous forme de vapeur et de particules (Chamberlain, 1987), classant cet événement au niveau 5 sur l'échelle INES (IAEA, 2008).

#### I.1.4.ii.e Three-Mile Island (USA, 1979)

Le 28 mars 1979, le cœur du réacteur 2 de la centrale nucléaire de Three Mile Island a partiellement fondu à la suite d'une défaillance mécanique ou électrique (United States Nuclear Regulatory Commission, 2018). La défaillance a empêché les pompes principales d'alimentation en eau de fonctionner, une lente ébullition du cœur du réacteur a alors eu lieu. La fusion partielle des gaines de zircalloy et du combustible ont généré de l'hydrogène augmentant la pression interne, réduite par l'ouverture des vannes (Petti et al., 1989). Un rejet de produits de fission a eu lieu classant cet accident au niveau 5 sur l'échelle INES (IAEA, 2008).

#### I.1.4.iii Autres sources : les accidents d'armes

Les accidents d'armes, sans dégagement d'énergie fissile, sont aussi une importante source de rejets de radionucléides dans l'environnement, notamment à l'échelle locale. Les deux accidents les plus connus sont l'accident de Palomarès survenu le 17 janvier 1966 à Almérie en Espagne (Jiménez-Ramos et al., 2006) et celui de Thulé survenu le 21 janvier 1968, au Groenland.

##### I.1.4.iii.a Palomarès (Espagne, 1966)

Lors d'une opération de ravitaillement d'un bombardier B52 de l'US Air Force contenant quatre bombes thermonucléaires par KC-135 tanker, un accident s'est produit (Pöllänen et al., 2006). Les deux engins se sont écrasés dans la région de Palomarès. À l'impact, deux des quatre bombes se sont désagrégées, déposant au sol d'importantes quantités de plutonium et autres isotopes radioactifs ( $^{235}\text{U}$ ) sous forme de *hot particles* (Chamizo et al., 2006; Jiménez-Ramos et al., 2006).

##### I.1.4.iii.b Thulé (Groenland, 1968)

Un bombardier B52 de l'US Air Force contenant quatre bombes nucléaires présentant un enrichissement en  $^{235}\text{U}$  de 50% (Eriksson et al., 2008) s'est écrasé sur la mer de glace de Bylot Sound à Thulé. Lors de l'impact, à l'inverse de l'accident de Palomarès, les bombes ne se sont pas complètement désagrégées, mais du matériel radioactif (uranium et plutonium) s'est tout de même répandu sur plusieurs kilomètres carrés de glace (Pöllänen et al., 2006). Après les opérations de décontamination, la contamination résiduelle était estimée à 10 TBq de  $^{239}\text{Pu}$  sous forme de microparticules (Eriksson et al., 2002).

Les rapports atomiques caractéristiques de toutes ces sources (accidents de réacteurs et d'armes) sont présentés dans le Tableau I-6.

*Tableau I-6 : Synthèse des rapports atomiques  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  des sources suivantes à la date d'acquisition des données des publications : Mururoa (Chiappini et al., 1999), Semipalatinsk (P Thakur et al., 2017; Yamamoto et al., 2002), Lop Nor (Bu et al., 2015; P Thakur et al., 2017), Iles Marshall (Muramatsu et al., 2001), Nagasaki (P. Thakur et al., 2017), Tchernobyl (Froehlich et al., 2019), Fukushima (Nishihara et al., 2012), Palomarès (Jiménez-Ramos et al., 2007), Thulé (Eriksson et al., 2008; Lind et al., 2005), Retombées globales hémisphère Nord (Kelley et al., 1999).*

| Source                            | Mururoa              | Semipalatinsk           | Lop nor              | Iles Marshall           | Nagasaki                           |
|-----------------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|------------------------------------|
| $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ | 0,035 – 0,05         | 0,036<br>( $\pm$ 0,001) | 0,059 – 0,224        | 0,302 – 0,306           | 0,028 – 0,037                      |
| Source                            | Tchernobyl           | Fukushima               | Palomarès            | Thulé                   | Retombées globales hémisphère nord |
| $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ | 0,406 ( $\pm$ 0,003) | 0,322                   | 0,055 ( $\pm$ 0,003) | 0,055<br>( $\pm$ 0,007) | 0,180<br>( $\pm$ 0,014)            |

## I.2 Accident de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-Ichi

La centrale nucléaire de Fukushima Dai-ichi construite sur la côte est du Japon dans la préfecture de Fukushima est exploitée par la société TEPCO (*Tokyo Electric Power Company*) depuis la mise en service du réacteur 1 en mars 1971. Cette centrale est composée de six réacteurs de type BWR ayant pour combustible de l' $\text{UO}_2$ , sauf le réacteur 3 qui utilise un combustible à base de MOX. En mars 2011 a eu lieu l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-Ichi (FDNPP) qui a été classifié le 12 avril 2011 au niveau maximum (niveau 7) sur l'échelle INES (INES, 2011) par le gouvernement japonais. Cet accident est souvent comparé à celui de Tchernobyl, bien que la quantité de radionucléides rejetés dans l'environnement soit inférieure ( $5,3 \cdot 10^{17}$  Bq pour Tchernobyl contre  $5,2 \cdot 10^{16}$  Bq pour Fukushima) et la zone d'exclusion associée plus petite (4300 km<sup>2</sup> pour Tchernobyl contre 600 km<sup>2</sup> pour Fukushima) (Steinhauser et al., 2014). La particularité de cet accident réside dans le nombre de réacteurs endommagés, sans oublier les piscines de stockage des combustibles irradiés.

### I.2.1 Les causes de l'accident

A l'est du Japon, la plaque pacifique entre en subduction sous la plaque japonaise avec une vitesse d'environ 8 à 8,5 cm/an (Simons et al., 2011). Cette zone est sismiquement active, et a été marquée par l'occurrence de 311 séismes en 2021 au nord-est d'Honshu (USGS, 2022).

Le 11 mars 2011 à 14h46 (heure japonaise) se produit le séisme dit du Tohoku, de magnitude 9 sur l'échelle de Richter (Figure I-7) (Simons et al., 2011). L'épicentre du séisme se situe à 130 km au nord-est des côtes japonaises (Yamamoto, 2015). A 15h36, un tsunami d'une intensité de 9,1 sur l'échelle des tsunamis déferle sur la côte est d'Honshu avec une hauteur de 14 m au-dessus du niveau de la mer (NEA, 2015). Les structures anti-tsunami construites autour de la centrale n'étaient pas dimensionnées pour un événement de cette envergure, l'eau a donc pénétré à l'intérieur du périmètre de la centrale (Yamamoto, 2015). Ce tsunami faisant partie des plus connus au monde avec sa grande ampleur a endommagé les équipements électriques et les moteurs de la centrale nucléaire (Goto et al., 2012), ce qui a mis hors service les systèmes d'urgence, comme les moteurs diesel (NEA, 2015). C'est donc à la suite de cette cascade d'événements que s'est produit l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-Ichi (FDNPP) (Adachi et al., 2013).

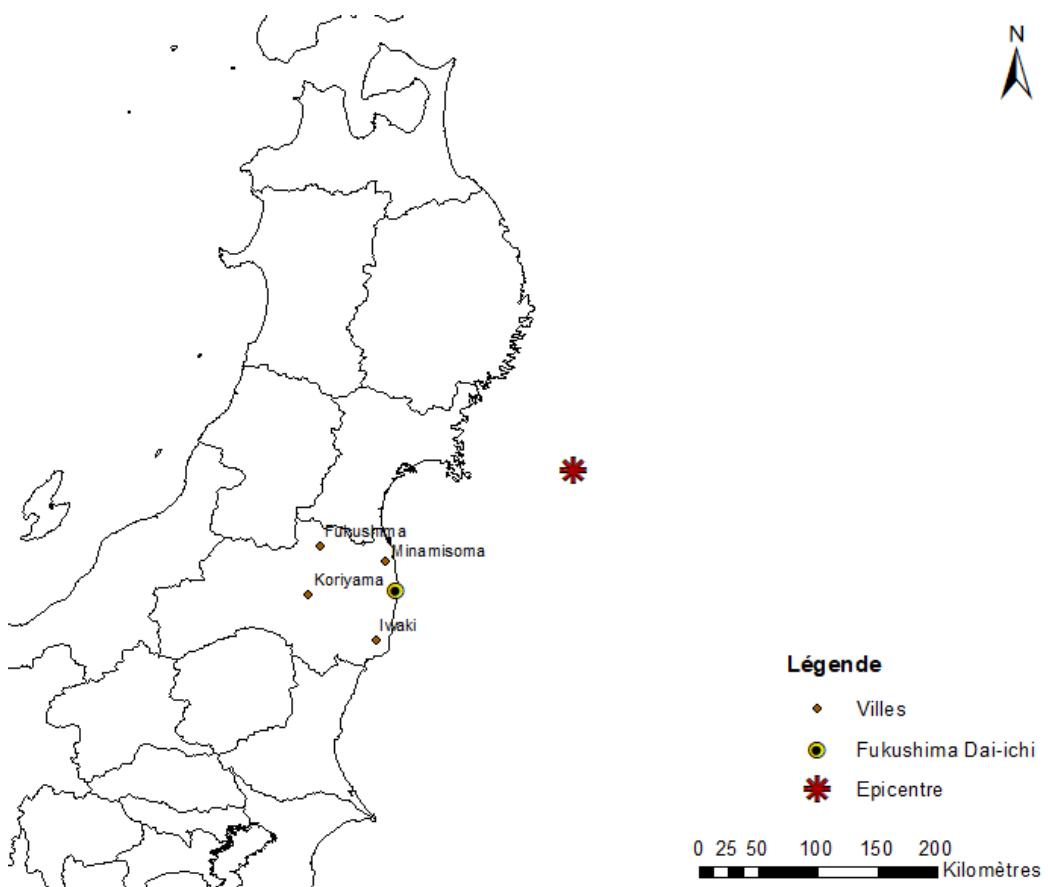


Figure I-7 : Carte de localisation de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-Ichi et de l'épicentre du Tohoku Oki (Référentiel géographique WGS84).

### I.2.2 Le déroulement de l'accident

Le 11 mars 2011, les réacteurs 1 à 3 étaient en fonctionnement lors du tsunami, alors que les réacteurs 4, 5 et 6 étaient arrêtés. Le réacteur 4 était à l'arrêt pour des travaux de

maintenance depuis le 30 novembre 2010. Par conséquent, leur combustible était dans les piscines de stockage (Y. Kurihara et al., 2020; Yamamoto, 2015).

A 14h46, lorsque le signal du séisme a été détecté par les capteurs de la centrale, les réacteurs se sont automatiquement arrêtés et les générateurs ont pris le relai (Yamamoto, 2015).

A 15h36, le tsunami déferle sur les côtes et noie les équipements électriques et les moteurs, ce qui impacte les systèmes d'urgence (NEA, 2015). La coupure des systèmes de refroidissements primaire et secondaire ne permet plus de contrôler ou de refroidir l'enceinte des réacteurs, ce qui a généré (1) une rapide augmentation de la température interne des réacteurs et des piscines de stockage du combustible irradié (cas du réacteur 4), et (2) une fusion du combustible intervient principalement au sein des réacteurs 1 et 3 (Yamamoto, 2015).

A 19h30, malgré l'injection d'eau de mer destinée à refroidir les cœurs, la température au sein du réacteur 1 est de 1800°C. La structure métallique maintenant les crayons de combustible commence à fondre en partie basse.

A 21h00, le cœur du réacteur 1 atteint 2800°C, qui correspond à la température de fusion du combustible. Une tentative de ventilation des réacteurs 1, 2, et, 3 pour diminuer la pression à l'intérieur des cœurs est réalisée (Yamamoto, 2015). Cependant, de nombreux dommages sur le combustible tels que la perte d'intégrité des crayons, sont générés, suivis d'une fonte puis rapidement d'une fusion de celui-ci (Yamamoto, 2015).

Le 12 mars 2011 à 6h50, malgré l'injection d'eau douce cette fois-ci, la fusion du cœur du réacteur 1 est totale, et le corium se répand dans la partie basale de la cuve du réacteur.

A 15h36, une explosion d'hydrogène a lieu au niveau supérieur du bâtiment du réacteur 1 après les tentatives de ventilation (NEA, 2015; Shozugawa et al., 2012). Cette explosion est liée à une surpression en hydrogène provenant de la libération de ce gaz par la dégradation du combustible et des gaines de zircalloy (Mathieu et al., 2018).

Le 14 mars 2011 à 11h01, une explosion d'hydrogène a lieu au niveau supérieur du bâtiment du réacteur 3 après les tentatives de ventilation (NEA, 2015; Shozugawa et al., 2012). Au cours de la journée, trois incendies se déclarent dans le réacteur 2, endommageant les structures (NEA, 2015).

Le 15 mars 2011 a lieu une explosion dans le bâtiment du réacteur 2, celle-ci est liée à l'hydrogène provenant de la dégradation du combustible additionné à celui provenant d'un flux inverse du réacteur 3 (Y. Kurihara et al., 2020; Mathieu et al., 2012, 2018; Shozugawa et al., 2012). Ce même jour, de la fumée blanche s'échappe des réacteurs 2 et 4 (Shinonaga et al., 2014).

Ces multiples explosions ont entraîné des dommages au système de ventilation du réacteur 2 (Yamamoto, 2015).

Le 12 avril 2011, il est confirmé que les cœurs des réacteurs 1 à 3 sont endommagés et que les pellets de combustible ont fondu (Shinonaga et al., 2014). En effet, les conditions de température estimées appuient ce scénario de fusion du combustible. La température a été estimée inférieure à 2427°C (Steinhauser et al., 2014). Ce scénario est confirmé par la présence de Cs dont la volatilité augmente vers 1927°C dans les émissions gazeuses (Furuki et al., 2017).

### I.2.3 Emission de particules radioactives contenant du combustible nucléaire

Les réacteurs 1, 2, et, 3 fonctionnaient avec un combustible composé totalement ou partiellement composé d'UO<sub>2</sub>. En effet, le cœur du réacteur 3 était composé d'un mélange de UOX et de MOX. Les taux d'enrichissement en <sup>235</sup>U présentaient de légères variations d'un réacteur à l'autre (Martin et al., 2019) :

Réacteur 1 : 3,4 - 3,6 wt%

Réacteurs 2 et 3 : 3,8 wt%

D'après la simulation de Nishihara et al. (2012) avec le code ORIGEN2, de nombreux rapports isotopiques atomiques ont été estimés (Tableau I-7) :

*Tableau I-7 : Quelques rapports isotopiques atomiques théoriques des différents réacteurs au moment de l'accident après simulation de Nishihara et al. (2012).*

| Rapports isotopiques                 | Réacteur 1 | Réacteur 2 | Réacteur 3 | Piscine du réacteur 4 |
|--------------------------------------|------------|------------|------------|-----------------------|
| <sup>134</sup> Cs/ <sup>137</sup> Cs | 0,065      | 0,074      | 0,072      | 0,047                 |
| <sup>235</sup> U/ <sup>238</sup> U   | 0,017      | 0,019      | 0,019      | 0,011                 |
| <sup>240</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu | 0,343      | 0,319      | 0,355      | 0,415                 |
| <sup>241</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu | 0,191      | 0,191      | 0,181      | 0,212                 |

La fusion du combustible a entraîné le rejet de produits de fission disposant de propriétés volatiles tels que le <sup>131</sup>I, le <sup>132</sup>Te, le <sup>134</sup>Cs et le <sup>137</sup>Cs et de gaz rares tels que le <sup>85</sup>Kr, le <sup>133</sup>Xe, etc. (Miura et al., 2018; Yamaguchi et al., 2016; Yoshida and Takahashi, 2012). Des rejets sous forme de particules de morphologies et de tailles variables, constituées de combustible et d'éléments de la structure du cœur ont aussi eu lieu (J. Igarashi et al., 2019; Reinoso-Maset et al., 2020;

Salbu and Lind, 2016). Ils sont principalement liés aux opérations de ventilations des réacteurs, et aux explosions d'hydrogène survenues dans les bâtiments des réacteurs 1 et 3 (J. Igarashi et al., 2019; Y. Kurihara et al., 2020; Yamamoto, 2015). D'importantes quantités de radionucléides ont été rejetées dans l'atmosphère (Yamamoto, 2015) traversant tout l'hémisphère nord (Adachi et al., 2013).

Chronologiquement, ces radionucléides ont été émis du 12 au 23 mars 2011 lors de deux pics correspondant aux deux panaches radioactifs : le premier du 15 au 16 mars 2011 et, le second, du 21 au 23 mars 2011 (Yamaguchi et al., 2016). A Tsukuba, à environ 170 km au sud de la centrale de Fukushima Dai-ichi, Doi et al. (2013) ont mesuré le diamètre moyen d'activité aérodynamique (AMAD, *Activity Median Aerodynamic Diameter*) des particules contenant du  $^{137}\text{Cs}$  dans l'air, sur plusieurs périodes à la suite des rejets (Tableau I-8). Ce paramètre permet de déterminer le comportement des particules dans un fluide gazeux et donc d'estimer leur zone de retombée. Dans la préfecture de Fukushima, les particules ayant le diamètre le plus petit sont les plus répandues même s'il est nécessaire de considérer la force des vents pour la répartition géographique des dépôts. A l'inverse, les particules de diamètre plus important sont uniquement répandues au nord de FDNPP.

*Tableau I-8 : AMAD des particules contenant du radiocésium à Tsukuba à différentes périodes d'après les données de Doi et al. (2013) .*

| Périodes                       | AMAD ( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------------------------|------------------------|
| <b>15 mars 2011</b>            | 1                      |
| <b>28 avril au 12 mai 2011</b> | 0,53 – 0,54            |
| <b>12 au 26 mai 2011</b>       | 0,63                   |

En plus des rejets atmosphériques, de l'eau fortement contaminée en radionucléides a été rejetée du 1<sup>er</sup> au 6 avril 2011 sur les côtes à proximité de la centrale (Tsumune et al., 2013; Yamamoto, 2015).

En conclusion, le combustible a été endommagé par les conditions de haute-pression et haute-température (HP-HT) suite à l'arrêt de son refroidissement. Ces conditions ont pu être estimées à partir des données connues de volatilisation du  $^{137}\text{Cs}$  (IAEA, 2011; Reinoso-Maset et al., 2020; Salbu et al., 2015). Elles ont entraîné la volatilisation d'un certain nombre de radionucléides qui, associés à des éléments du combustible et du réacteur, ont conduit à la formation de particules radioactives. Ces dernières ont été rejetées dans l'atmosphère (Reinoso-Maset et al., 2020; Salbu et al., 2015) lors des opérations de ventilation des réacteurs

et des explosions d'hydrogène au sein des bâtiments (J. Igarashi et al., 2019; Y. Kurihara et al., 2020; Yamamoto, 2015) et ont été déposées à la surface des sols.

#### I.2.4 Estimation et localisation des rejets des radionucléides

Au cours de cet accident, il a été estimé qu'environ 520 PBq ( $1 \text{ PBq} = 10^{15} \text{ Bq}$ ) de radionucléides ont été émis dans l'environnement (Shinonaga et al., 2014; Steinhauser et al., 2014), ce qui représente 10 à 15 % de l'activité totale émise lors de l'accident de Tchernobyl (5300 PBq) (Steinhauser et al., 2014; UNSCEAR, 2000). Le Tableau I-9 donne les activités rejetées estimées en radiocésium et Pu (NERH, 2011; Yamamoto, 2015).

*Tableau I-9 : Estimation des activités rejetées par isotopes (NERH, 2011; Yamamoto, 2015).*

| Isotopes          | Rejet total dans l'atmosphère<br>(Bq) |
|-------------------|---------------------------------------|
| $^{134}\text{Cs}$ | $\approx 10^{16}$                     |
| $^{137}\text{Cs}$ | $\approx 10^{16}$                     |
| $^{238}\text{Pu}$ | $\approx 10^{11}$                     |
| $^{239}\text{Pu}$ | $\approx 10^9$                        |
| $^{240}\text{Pu}$ | $\approx 10^9$                        |
| $^{241}\text{Pu}$ | $\approx 10^{12}$                     |

Les modèles montrent que 80 % des rejets de radionucléides se sont produits vers l'océan (Mathieu et al., 2018; MEXT, 2011) soit environ 10 PBq de  $^{137}\text{Cs}$  (Onda et al., 2020). Les dépôts des radionucléides sont à 98 % des dépôts humides ; c'est-à-dire induits par la pluie ou la neige (Onda et al., 2020), et à 2 % des dépôts secs, c'est-à-dire des rejets de phases gazeuses, des processus de diffusion, etc. Il s'agit des deux types dépôts prédominants pour les bassins versants des zones côtières autour de FDNPP (Onda et al., 2020) (Figure I-8).

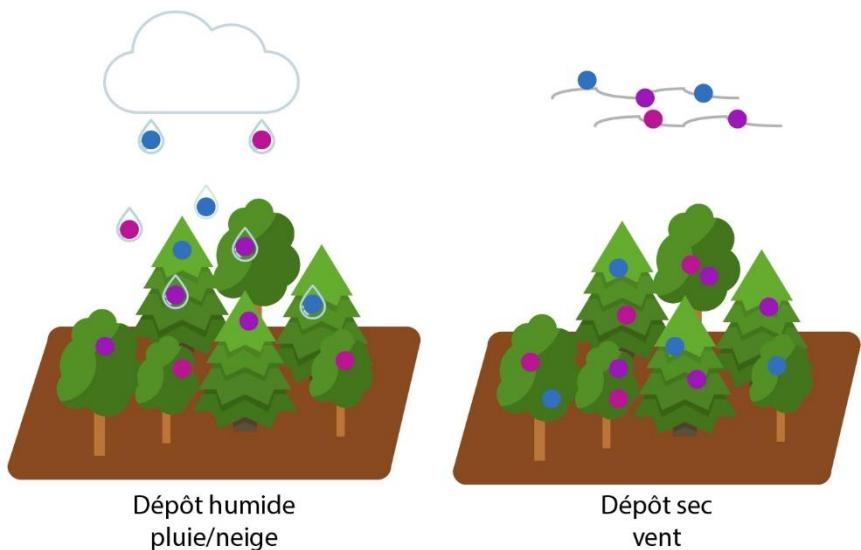


Figure I-8 : Schéma montrant les principes des dépôts humides et secs.

Deux zones principales de contaminations ont été identifiées avec le système de surveillance des rejets atmosphériques (Figure I-9) :

A 40 - 50 km au nord-ouest de la centrale de Fukushima Dai-ichi (Yamamoto, 2015).

En direction sud à sud-ouest avec une contamination moins importante qu'au nord du site (Yamamoto, 2015).

L'ensemble des données présentées ci-dessus montrent le rôle majeur des vents dans le transport des radionucléides au moment de leur émission (Yamamoto, 2015).

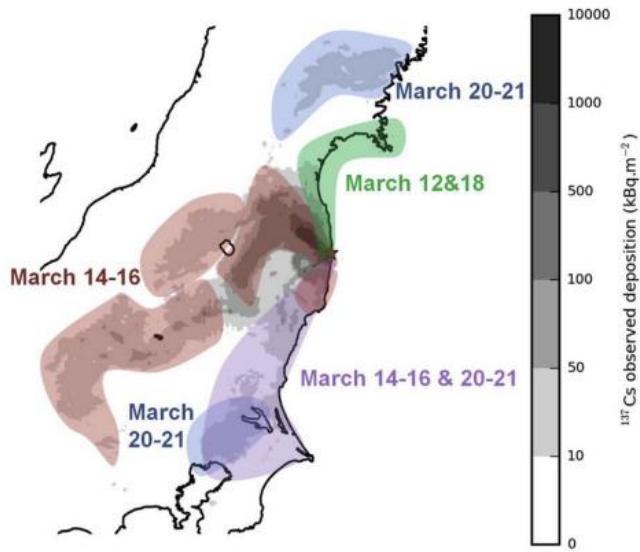
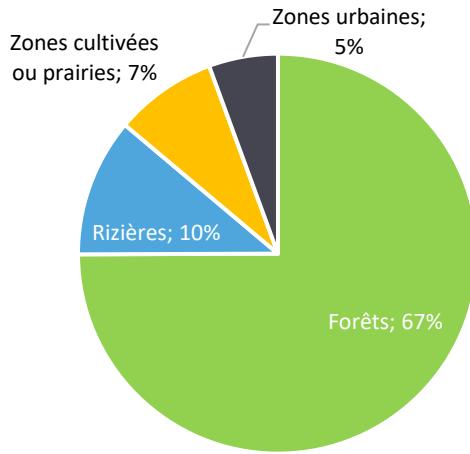


Figure I-9 : Carte montrant les régions impactées par les principaux épisodes de contamination, associés au dépôt de  $^{137}\text{Cs}$  mesuré. Cette carte est issue des travaux de Mathieu et al. (2018).

La répartition des dépôts en milieu continental a été estimée par Onda et al. (2020) (Figure I-10). Il apparaît que les retombées dans le milieu terrestre se sont principalement produites dans les zones forestières qui recouvrent les deux-tiers de la surface de la Préfecture de Fukushima.



*Figure I-10 : Répartition des dépôts liés à l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima en milieu continental, d'après les données de Onda et al. (2020).*

## I.3 Mise en évidence des actinides émis par l'accident de FDNPP à partir de l'analyse globale d'échantillons environnementaux

### I.3.1 Intérêt de la mesure des actinides

Depuis l'accident de FDNPP, les études portent principalement sur l'analyse du radiocésium et, plus rarement, sur l'analyse des actinides (U, Pu). L'étude du radiocésium est privilégiée car sa volatilité a entraîné des rejets en quantités importantes. De plus, sa période radioactive relativement courte (30,1 ans) et ses émissions  $\beta$ , y intenses permettent de l'identifier plus facilement et plus rapidement. Les actinides n'étant pas volatils, ils ont principalement été rejettés sous forme de particules. Ils sont émetteurs  $\alpha$  ou  $\beta$ , et présentent des périodes radioactives relativement longues comprises entre 14 ans pour le  $^{241}\text{Pu}$ , et  $4,468 \cdot 10^9$  ans pour le  $^{238}\text{U}$  : ils sont donc plus difficiles à identifier que le césum par des techniques radiométriques. A ce jour, une centaine d'articles ont été publiés (d'après la base de données Web Of Science, 2022) sur les analyses globales d'actinides liées à l'accident de FDNPP.

Les analyses globales publiées jusqu'à présent avaient comme objectifs principaux :

De déterminer la distribution du radiocésium (Reinoso-Maset et al., 2020) et du plutonium, dans les sols, sédiments et les *black substances* (Dunne et al., 2018; Evrard et al., 2014; Jaegler

et al., 2018; Oikawa et al., 2015; Sakaguchi and Steinhauser, 2019; Schneider et al., 2017, 2013; Yamamoto et al., 2014; Yang et al., 2017; Zheng et al., 2013, 2012b, 2012a).

De déterminer les concentrations en césium et en actinides dans des filtres à air, disposés sur des champs de légumes et de riz à 120 km de la centrale de Fukushima (Shinonaga et al., 2014).

D'utiliser des actinides comme traceurs des transferts sédimentaires (Jaegler et al., 2019a).

### I.3.2 Synthèse bibliographique de la détection de l'U et du Pu en analyses globales dans des échantillons environnementaux prélevés à proximité de FDNPP

Les analyses globales consistent à analyser un échantillon de sol, sédiment, etc., dans sa globalité à partir d'une quantité macroscopique d'échantillon (typiquement de l'ordre du gramme pour les sols et les sédiments et du litre pour les liquides). L'avantage par rapport aux analyses à l'échelle de la particule microscopique est de disposer d'une quantité plus importante du radionucléide d'intérêt et, ainsi, d'augmenter les probabilités de détection et d'abaisser les incertitudes de mesure. Cependant, lorsque l'échantillon macroscopique analysé contient plusieurs particules porteuses d'actinides, l'information contenue dans chaque particule est perdue puisque l'analyse globale mélange les contenus en actinide des particules. Une préparation visant à éliminer la matière organique et la matrice minérale, à séparer et purifier l'échantillon pour concentrer les actinides est donc nécessaire (Jaegler, 2018) (Figure I-11).



Figure I-11 : Principales étapes de l'analyse des échantillons dans le cadre d'analyses globales.

Ces étapes permettent d'éliminer les éléments de la matrice, dont les résidus insolubles, qui peuvent interférer pendant le processus de mesure isotopique ainsi que la matière organique qui pourrait se complexer avec l'analyte (Jaegler, 2018; Vajda and Kim, 2011).

#### I.3.2.i Première étape : calcination, mise en solution

Cette première étape permet d'éliminer la matière organique ainsi que les minéraux composant l'échantillon pour mettre en solution les actinides présents à l'état de traces.

La prise d'essai des échantillons est comprise entre 1 g (Dunne et al., 2018) et 80 g (Yamamoto et al., 2014).

Tout d'abord, la phase de calcination consiste à calciner l'échantillon à des températures comprises entre 450°C (Dunne et al., 2018; Schneider et al., 2017, 2013; Yamamoto et al., 2014) et 550°C (Evrard et al., 2014; Oikawa et al., 2015; Shinonaga et al., 2014; Yang et al., 2017) pour détruire la matière organique. La température de calcination est un paramètre clé, dépendant notamment des analytes étudiés. D'après la littérature, au-delà de 450°C, le plutonium ne se solubilise plus (Jaegler, 2018; Vajda and Kim, 2011) car il est en partie mobilisé dans des cristaux de plagioclase constituant la partie réfractaire formée à haute température. Bu et al. (2017) montrent que, pour l'uranium, une gamme de température similaire est recommandée pour la calcination, soit entre 400 et 450°C.

Ensuite, la phase de mise en solution est réalisée. Cette étape consiste en plusieurs attaques avec différents acides ou mélanges d'acides à différentes concentrations pour dissoudre les composants du sol. Comme expliqué par Jaegler (2018), l'utilisation d'un seul acide peut ne pas conduire à la dissolution d'espèces réfractaires, il est donc possible qu'une partie des analytes ne soit pas récupérée. Cette éventualité dépend du type d'élément étudié et de sa capacité à être intégré à une phase réfractaire. Dans le cas de l'étude d'actinides émis par l'accident de FDNPP ou plus généralement d'origine anthropique, il est peu probable qu'ils soient intégrés à une phase réfractaire tels que les zircons (Jaegler, 2018). Dans ce cas, une dissolution totale de l'échantillon en présence de zircon, par exemple, pourrait fausser la mesure en intégrant de l'uranium naturel à la mesure. En conclusion, une dissolution partielle de l'échantillon peut être suffisante (Jaegler, 2018). Ceci est confirmé par l'étude de Sakaguchi et al. (2014) dans laquelle un seul acide a été utilisé pour la mise en solution du Pu.

Il existe deux grandes familles de mises en solution : (1) la dissolution par un ou plusieurs acides forts minéraux et (2) la fusion alcaline (Jaegler, 2018).

Dans le cas des échantillons de sols et de sédiments de Fukushima, la méthode la plus couramment utilisée est la dissolution par des acides forts en milieu fermé (mise à reflux de l'échantillon).

- Pour la mise en solution de l'U, les acides suivants sont utilisés soit sous forme concentrée, soit sous forme diluée : acide nitrique (dissolution de la matière organique), eau régale (mélange 1/3 d'acide nitrique et 2/3 d'acide chlorhydrique), acide chlorhydrique (dissolution des carbonates), acide fluorhydrique (dissolution des éléments siliceux) (Jaegler et al., 2019a; Schneider et al., 2017; Shinonaga et al., 2014; Yang et al., 2017).
- Pour la mise en solution du Pu, les acides utilisés sont les mêmes que pour la mise en solution de l'U. Dans le cas du Pu, l'eau oxygénée (Oikawa et al., 2015; Yamamoto et al., 2014), le nitrate de sodium pour oxyder le Pu (III) en Pu (IV) (Dunne et al., 2018; Evrard

et al., 2014; Jaegler et al., 2018, 2019a) sont parfois utilisés lors de cette étape. L'hydroxyde de fer a été utilisé par Oikawa et al. (2015) pour séparer et co-précipiter le Pu, tandis que le peroxyde d'hydrogène a été utilisé par Shinonaga et al. (2014) et l'acide orthoborique par Zheng et al. (2012b) pour éliminer les ions fluorures formés par l'utilisation de l'acide fluorhydrique.

Une fois la mise en solution terminée, il est nécessaire de réaliser une étape de séparation/purification afin d'isoler et de concentrer l'analyte d'intérêt présent à l'état de traces dans le cas des actinides.

### I.3.2.ii Deuxième étape : séparation/Purification des analytes

Cette étape de séparation/purification vise à (1) éliminer les constituants de la matrice, (2) limiter l'apport de contaminants pouvant interférer avec les éléments d'intérêt lors de l'analyse (Jaegler, 2018) et (3) concentrer les différents éléments d'intérêt afin de pouvoir les détecter.

Dans le cas des échantillons de sols et de sédiments de Fukushima, la méthode de séparation/purification la plus utilisée est la séparation par chromatographie par échange d'ions. Cette méthode consiste à réaliser des colonnes contenant une phase stationnaire (résine solide) et une phase mobile (échantillon liquide et éluant utilisés). La résine présente un taux de pontage variable en fonction de son type. Ce taux de pontage est un facteur important dans la séparation puisqu'il joue sur la rétention des analytes. Plus il est important, plus sa capacité de rétention est importante : meilleure est la séparation entre éléments mais plus l'élution est difficile. Des groupements ionisés sont greffés sur les chaînes de la résine, liés à des contre-ions mobiles pour assurer l'électroneutralité. Ces ions sont échangeables avec les ions présents dans la solution, permettant de fixer nos analytes d'intérêt jusqu'à l'élution par une solution permettant de les libérer. Toutefois, la séparation ne s'applique qu'à des solutés ionisables puisqu'elle est fondée sur l'échange d'ions entre les deux phases (Jaegler, 2018).

Pour la séparation/purification des actinides, la résine principalement utilisée dans la littérature est la résine échangeuse d'anions AG1X8 100-200 mesh en colonne de 6 à 20 mL en fonction de la prise d'essai (Dunne et al., 2018; Evrard et al., 2014; Jaegler et al., 2018; Oikawa et al., 2015; Yamamoto et al., 2014; Yang et al., 2017; Zheng et al., 2013, 2012a, 2012b). Une seconde séparation pour purifier le Pu est parfois réalisée avec la résine AG1X4 (Evrard et al., 2014; Jaegler et al., 2018, 2019a).

Les analytes sont désormais prêts à être analysés.

### I.3.2.iii Troisième étape : mesure isotopique des éléments d'intérêt

Dans la littérature, deux types de méthodes sont mises en œuvre pour réaliser la caractérisation isotopique globale des échantillons : (1) la spectrométrie de masse, et, (2) la spectrométrie  $\alpha$ .

#### I.3.2.iii.a Mesures par spectrométrie de masse

Les mesures par spectrométrie de masse reposent sur la détection des ions formés par différents procédés d'ionisation (Alewell et al., 2017). Dans le cas des échantillons de sols et sédiments, ces techniques sont mises en œuvre après la phase de radiochimie. Les principales techniques utilisées pour déterminer la composition isotopique d'actinides sont les suivantes :

- AMS (Spectrométrie de Masse par Accélérateur)

La technique AMS se base sur une accélération considérable des ions avant la réalisation des analyses. Cette technique est notamment utilisée pour la séparation des isotopes rares avec leurs voisins interférents qui sont plus abondants (Wikipedia, 2022) grâce à une diminution considérable du phénomène de « pied de pic ». Il est possible par exemple de mesurer des rapports isotopiques  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  inférieurs à  $10^{-10}$ . L'AMS a par exemple été utilisé pour la caractérisation des rapports isotopiques du plutonium par Schneider et al. (2013).

- ICP-MS (Spectromètre de masse à source plasma à couplage inductif)

L'ICP-MS est une technique principalement utilisée pour des échantillons sous forme liquide. De manière simplifiée, les échantillons liquides obtenus à l'issue de la radiochimie sont nébulisés, c'est-à-dire transformés en un liquide composé de microgouttelettes. Les microgouttelettes sont ionisées dans un plasma à haute température. Les ions formés sont canalisés par un système de cône et de lentilles ioniques puis triés en rapports masse sur charge dans le spectromètre de masse grâce à des secteurs magnétique et électromagnétique et, enfin, collectés par les détecteurs. Il existe deux types de système de collection des ions : le système de mono-collection dans lequel un seul détecteur est utilisé pour intégrer successivement les signaux de chacun des isotopes, et les systèmes de multi-collection qui peuvent intégrer les signaux de plusieurs isotopes simultanément grâce à l'utilisation de plusieurs détecteurs. Les multi-collecteurs ont été utilisés par Dunne et al. (2018) ; Evrard et al. (2014) ; Jaegler et al. (2018), et les mono-collecteurs par Oikawa et al. (2015) ; Yamamoto et al. (2014) ; Yang et al. (2017) ; Zheng et al. (2012b). Dans les deux cas, l'isotopie du plutonium et de l'uranium ont été déterminées avec un ICP-MS équipé d'un dispositif de multi-collection des ions.

### I.3.2.iii.b Spectrométrie $\alpha$

La spectrométrie  $\alpha$  repose sur le comptage des particules  $\alpha$  émises lors de la désintégration des noyaux d'U et de Pu émetteurs  $\alpha$ . Cette méthode permet la détection, l'identification et la détermination de l'activité des isotopes de l'U et du Pu. Il faut noter que les énergies  $\alpha$  du  $^{239}\text{Pu}$  et du  $^{240}\text{Pu}$  sont trop proches pour que les deux isotopes puissent être distingués ; ils sont donc mesurés ensemble. Le  $^{241}\text{Pu}$  ne peut être mesuré car il n'est pas émetteur  $\alpha$ , tandis que le  $^{242}\text{Pu}$  n'est généralement pas détecté dans les échantillons environnementaux en raison de sa faible concentration et de sa période radioactive élevée. Par contre, la spectrométrie  $\alpha$  permet de mesurer le  $^{238}\text{Pu}$ .

La spectrométrie  $\alpha$  a été mise en œuvre par Oikawa et al. (2015) pour mesurer l'activité en  $^{239+240}\text{Pu}$ .

### I.3.3 Résultats de mesures isotopiques de l'U et du Pu issues de la littérature

Les résultats isotopiques globaux du Pu dans la région de Fukushima mentionnés dans la littérature en fonction de la nature de l'échantillon prélevé sont présentés dans le Tableau I-10. Les rapports isotopiques de l'uranium sont très peu documentés, car il est généralement difficile de mettre en évidence un faible marquage en uranium anthropique compte-tenu des teneurs relativement élevées en uranium naturel dans les sols japonais (Tableau I-11).

*Tableau I-10 : Présentation des rapports atomiques  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  obtenus dans la littérature pour des échantillons de sol, de sédiment, de filtre ou encore des black substances. a. (Oikawa et al., 2015) ; b. (Yang et al., 2017) ; c. (Jaegler, 2018) ; d. (Yamamoto et al., 2014) ; e. (Schneider et al., 2013) ; f. (Zheng et al., 2012b).*

| Type d'échantillon | $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$                                      |
|--------------------|--|
| Sol                | 0,239 ( $\pm 0,002$ ) <sup>a</sup><br>0,162 – 0,312 <sup>b</sup>       |
| Sédiment           | 0,173 – 0,267 <sup>c</sup>   |
| Black substances   | 0,286 – 0,365 <sup>d</sup>   |
| Végétation         | 0,386 ( $\pm 0,046$ ) <sup>e</sup><br>0,64 ( $\pm 0,37$ ) <sup>e</sup> |
| Filtre             | 0,303 – 0,330 <sup>f</sup>   |

*Tableau I-11 : Présentation des rapports atomiques de l'uranium obtenus dans la littérature dans des échantillons de sols et de sédiments. a. (Shibahara et al., 2016; Shinonaga et al., 2014) ; b. (Buchholz et al., 2007) ; c. (Nishihara et al., 2012) ; d. (Jaegler et al., 2019a) ; e. (Schneider et al., 2017).*

| Source                       | $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$      | $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  |
|------------------------------|--------------------------------------|--|
| Sols préfecture de Fukushima | 0,0073 - 0,0162 <sup>a</sup>         | $7,33 (\pm 2,20) \times 10^{-9} - 2,70 (\pm 0,37) \times 10^{-8}$ <sup>d</sup> |
| Retombées globales           | 0,00725 <sup>b</sup>                 | $10^{-10} - 10^{-7}$ <sup>e</sup>  |
| FDNPP                        | 0,0183 ( $\pm 0,0023$ ) <sup>c</sup> | $3,42 (\pm 0,52) \times 10^{-3}$ <sup>c</sup>                                  |

La gamme de valeurs du rapport atomique  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  est plus ou moins contrastée, et semble comprise entre la valeur des retombées globales et celle des termes sources de FDNPP.

En conclusion, les analyses globales permettent de quantifier les actinides présents dans différents types d'échantillons environnementaux et d'avoir une idée globale de leur origine potentielle. En effet, les résultats obtenus résultent d'une combinaison entre plusieurs sources d'émission, et il est difficile de discriminer la part d'actinides allouée à l'accident de FDNPP de celle des retombées globales. C'est pourquoi le développement de méthodes d'analyse particulière présente un intérêt notable.

La méthode d'analyse globale présente des avantages et inconvénients résumés dans le tableau ci-dessous (Tableau I-12).

*Tableau I-12 : Avantages et inconvénients de la caractérisation isotopique globale des échantillons environnementaux dans le cas de l'accident de FDNPP.*

| Avantages   | Inconvénients   |
|---|---|
| Prise d'essai de $\approx 5$ g dans les études les plus récentes                              | Prise d'essai pouvant être difficile à obtenir dans le cas de sédiments ( $\pm 10$ g)   |
| Qualité de la mesure (faible incertitude) en utilisant les méthodes de spectrométrie de masse | L'identification précise de la source des radionucléides. La signature peut être liée à un mélange à l'échelle de l'échantillon |
| Peu chronophage du prélèvement au résultat comparé à la recherche de particules               | L'utilisation d'importantes quantités d'acides (produits chimiques toxiques)  |

## I.4 Détection et caractérisation des particules radioactives émises par l'accident de la centrale de Fukushima

Jusqu'à présent, les analyses globales effectuées à partir de différents échantillons ont permis de mettre en évidence l'impact général de l'accident de FDNPP sur l'environnement, avec la détection de rapports isotopiques du Pu qui diffèrent notablement de ceux des retombées globales. L'inconvénient de ces mesures est qu'elles intègrent la signature isotopique d'autres sources de radionucléides comme les retombées globales. Il y a donc un effet de dilution ne permettant pas d'identifier précisément la source des radionucléides. En revanche, en changeant d'échelle, il est possible d'identifier leur source plus précisément. En effet, chaque source d'émission ayant une signature isotopique qui lui est propre, les caractérisations à l'échelle particulaire permettent en théorie d'associer une particule radioactive à une source d'émission.

### I.4.1 Intérêt de la caractérisation des particules radioactives

Dans le cas de l'accident de Fukushima, la quantité de matériel radioactif rejetée est faible ( $^{137}\text{Cs} < 20 \text{ kg}$ ). L'activité totale émise est estimée à moins de 520 PBq, soit 10 % de l'activité rejetée ( $\approx 5300 \text{ PBq}$ ) lors de l'accident de la centrale nucléaire de Tchernobyl, d'où l'intérêt de mener l'analyse à l'échelle particulaire qui permettra de s'affranchir des effets de mélange (Adachi et al., 2013). La première identification de particules issues de l'accident de Fukushima a été effectuée par Adachi et al. (2013) : il s'agissait de particules atmosphériques prélevées sur les filtres en silicium d'un échantillonneur d'aérosols, de forme sphérique avec des diamètres compris entre 2 et 2,6  $\mu\text{m}$ , contenant du Cs et insolubles dans l'eau (Adachi et al., 2013). Ces particules sont, par la suite, appelées CsMP, Cs Micro-Particle ou microparticules de césium, dans la littérature. Depuis lors, seulement une cinquantaine d'études (d'après la base de données Web Of Science, 2022) ont été menées à l'échelle particulaire (Abe et al., 2014; Furuki et al., 2017; J. Igarashi et al., 2019; E. Kurihara et al., 2020; Y. Kurihara et al., 2020; Martin et al., 2019; Miura et al., 2018; Morishita et al., 2019; Satou et al., 2016a, 2018). Les études à l'échelle particulaire permettent de :

- 1) S'affranchir de l'impact des retombées globales sur la zone concernée par l'accident de FDNPP.
- 2) Déterminer la source individuelle de ces particules (émission par le réacteur 1, 2 ou 3, ou autre).
- 3) D'obtenir des informations sur leurs conditions de formation.

Une telle caractérisation des échantillons peut être réalisée à partir de : (1) leurs caractéristiques morphologiques, (2) leurs compositions élémentaire et isotopique, et, (3) la forme chimique des actinides et des autres éléments les composant.

#### I.4.2 Synthèse bibliographique des méthodologies de détection et de caractérisation de particules radioactives

Les particules radioactives se sont déposées dans des milieux naturels tels que les sols, les forêts, les rivières, l'océan, etc. Ces particules sont ainsi présentes dans des matrices extrêmement chargées parmi des milliards de particules naturelles (matière organique, minéraux, etc.). Pour les analyser, il est donc nécessaire de les isoler de la matrice afin de réduire les interférences. Une succession de trois étapes est nécessaire pour arriver à l'analyse d'une particule (Figure I-12).



*Figure I-12 : Présentation des étapes nécessaires pour analyser et déterminer la source d'une particule radioactive.*

##### I.4.2.i Première étape : la détection des particules radioactives

Dans la littérature, quatre méthodes de détection/localisation des particules radioactives ont été mises en œuvre :

###### I.4.2.i.a Détection avec un détecteur solide de traces nucléaires (*Solid State Nuclear Track Detector*)

Cette méthode empirique développée depuis 1978 nécessite l'utilisation d'un SSNTD (*Solid State Nuclear Track Detector*) pour détecter spécifiquement les particules radioactives émettrices alpha. Le principe de cette méthode est le suivant :

Le SSNTD est posé au contact de l'échantillon pour une période à déterminer. Lors de la désintégration, les particules alpha hautement énergétiques (4 à 5 MeV) émises impactent le SSNTD et déforment sa structure de surface très localement. L'observation de ces zones de déstructuration surfacique permet de localiser la particule-source. Le SSNTD le plus souvent utilisé est le CR-39. Il s'agit d'une plaque de polymère plastique d'épaisseur variable facilement marquée par les particules  $\alpha$ .

Jaegler et al. (2019) ont utilisé cette méthode pour la détection de particules dans des poussières prélevées au bord des routes et de sols. Les échantillons de sols sont déposés sur des plaques de polycarbonate et fixés par un polymère organique (collodion). Le SSNTD Tastrack (TASL, Ltd, Bristol, UK) est posé sur une fraction de l'échantillon déposée sur un disque support. Pour garantir le contact, un poids est placé dessus. Dans le but d'étudier l'influence du temps de pose sur la capacité à détecter spécifiquement des particules issues de Fukushima, plusieurs durées ont été testées : 2, 4 et 6 mois. Après ce temps de pose variable, les traces  $\alpha$  sont révélées en plaçant le SSNTD dans un bain de soude 6M à 80°C pendant 1h pour élargir la taille des traces, les rendant visibles au microscope optique. Le nombre de traces à 6 mois est plus important mais, parmi ces traces, davantage sont attribuées à des particules d'uranium naturel (Jaegler, 2018). Des calculs théoriques du nombre de traces  $\alpha$  en fonction de la taille des particules et de leur composition ont également été réalisés. Les capacités de détection théoriques de quatre compositions isotopiques ont été comparées : (1) uranium naturel, (2) uranium enrichi correspondant à la composition isotopique du combustible UO<sub>x</sub> de FDNPP au moment de l'accident, i.e. contenant environ 0,05 % de Pu, (3) composition isotopique du MOX caractéristique du combustible du réacteur 3 de FDNPP, et, (4) uranium naturel et retombées globales. En effet, sur cette période, un nombre non-négligeable de désintégrations des isotopes de l'uranium naturel et de leurs descendants radioactifs (chaînes du <sup>235</sup>U et du <sup>238</sup>U) ont eu lieu se mêlant aux traces de l'uranium enrichi. Bien évidemment, les traces d'uranium naturel ne sont pas différenciables de celle provenant de l'uranium enrichi.

Cette méthode a aussi été mise en œuvre par Yomogida et al. (2022), pour la détection de particules contenant des actinides émis lors de l'accident de FDNPP, avec un temps de pose de 19 h.

Bien que cette méthode soit robuste, une nouvelle méthode numérique a vu le jour en 2001 pour la localisation des zones contenant des particules d'uranium (Zeissler et al., 2001). Il s'agit de l'autoradiographie numérique avec des écrans radio-luminescents. Cette méthode est aujourd'hui très largement utilisée dans le cadre de la détection de particules issues de FDNPP.

#### 1.4.2.i.b Détection par des écrans radio-luminescents

Les *imaging plates* (IP) ou, en français, les écrans radio-luminescents (ERLM), sont des plaques de format A3 à A5 de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur. Il en existe trois types (TR : Tritium, MS : Multipurpose Standard, et SR : Super Resolution) qui se composent d'un support de transport et d'une couche sensible de cristaux de fluoro-halogénure de baryum dopé avec des ions d'europium bivalents (BaFBr:Eu<sup>2+</sup>). Les écrans SR et MS bénéficient en plus d'une couche de protection (Figure I-13).

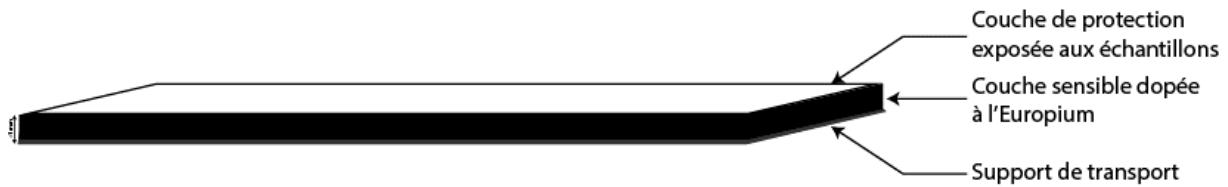


Figure I-13 : Schéma d'un ERLM avec identification des différentes couches le composant.

Cette méthode est basée sur l'interaction des particules avec la structure de l'ERLM. Lorsqu'une particule  $\alpha$  ou  $\beta$  ou encore un rayonnement  $\gamma$ , émis par les particules issues de l'accident de Fukushima, impacte l'ERLM, son énergie convertit les ions  $\text{Eu}^{2+}$  en  $\text{Eu}^{3+}$ , libérant des électrons dans les bandes de conduction des cristaux (Muuri et al., 2019). Les électrons sont ensuite piégés dans les sites Br et sont libérés lors de la lecture de l'ERLM avec un laser à 633 nm (Muuri et al., 2019). En fonction de la précision nécessaire pour localiser les émetteurs  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  recherchés, le pas du laser peut être réglé entre 50  $\mu\text{m}$  et 150  $\mu\text{m}$ .

Dans le cadre de l'accident de FDNPP, les ERLM ont été utilisés par Adachi et al. (2013) pour localiser les particules d'aérosols contenant du césium sur les filtres à air prélevés à Tsukuba. La localisation des particules avec les ERLM (IP CRx25P, GE Healthcare, Tokyo, Japon) est réalisée avec une résolution spatiale par pixel de 50  $\mu\text{m}$  lors de la lecture des écrans. Avec cette méthode, ils ont relevé que 100 « taches » observées à la lecture des ERLM représentent environ 10 particules radioactives/ $\text{m}^3$ . Adachi et al. (2013) ont complété cette analyse avec la réalisation d'un spectre  $\gamma$  pour chacun des filtres pour vérifier la présence d'émetteurs gamma dans les particules isolées.

Satou et al. (2016) ont placé l'échantillon de sol de surface (0-5 cm de sol) dans un sac en polyéthylène au contact de l'ERLM (IP BAS MS 2025, GE Healthcare, Tokyo, Japon) pendant 5 minutes pour localiser les particules contenant du césium. L'ERLM est ensuite lu avec un imageur digital (BAS-1800II, Fujifilm, Tokyo, Japon). Les zones les plus radioactives, contenant les particules d'intérêt, sont localisées et prélevées pour être remises au contact d'un ERLM. Ces étapes sont répétées plusieurs fois afin d'isoler au mieux la particule d'intérêt du reste de la matrice. Cette méthode a aussi été utilisée par Martin et al. (2020) et Yamaguchi et al. (2016).

Furuki et al. (2017) et Imoto et al. (2017) utilisent une méthode proche de celle de Satou et al. (2016). Un tamisage préalable au seuil de 114  $\mu\text{m}$  est réalisé. Le sol tamisé est déposé sur une feuille à carreaux et est couvert d'un plastique, puis de l'ERLM (IP BAS SR 2025, Fuji Film) pendant 5 à 25 minutes. La lecture est réalisée avec une taille de pixel à la lecture de 50 à 100  $\mu\text{m}$  pour isoler la zone d'intérêt. Cette méthode est aussi utilisée par Y. Igarashi et al. (2019) et Ochiai et al. (2018).

Futagami et al. (2020) tamisent l'échantillon de sol et mettent en suspension dans de l'eau distillée la fraction inférieure à 2 mm. Ils déposent la solution sur une plaque d'aluminium (dimensions du dépôt : 200 mm x 250 mm x 2 mm) qu'ils couvrent ensuite d'une fine feuille de

plastique afin de protéger l'ERLM de potentielles contaminations (IP BAS MAS 2025, Fuji Film) (Figure I-14). L'ERLM est exposé aux échantillons pendant environ 25 minutes, puis il est lu avec une taille de pixel de  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ .

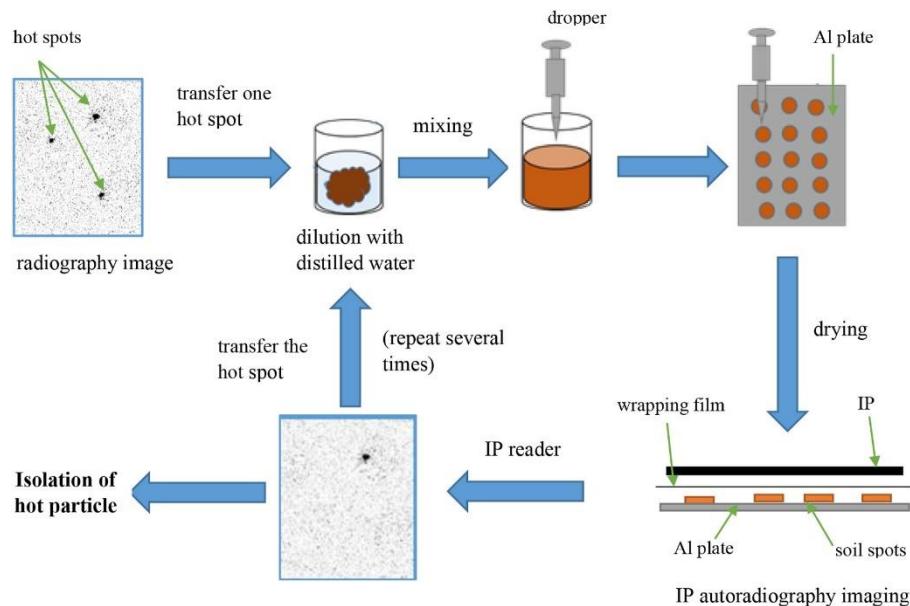


Figure I-14 : Schéma du protocole de localisation des particules contenant du radio-Cs utilisé et publié par Futagami et al. (2020).

Reinoso-Maset et al. (2020) utilisent un tamisage plus fin par voie humide permettant d'isoler les différentes fractions (sable, limon, argile). Les conditions d'analyses sont les mêmes que précédemment, mais l'ERLM est placé dans une cassette d'exposition pour ne pas être perturbé par les rayons lumineux extérieurs. La durée d'acquisition est plus conséquente que celle utilisée par les autres équipes, de 3 jours à 1 semaine afin de détecter de faibles activités en césum ( $^{134+137}\text{Cs} < 2\text{Bq}$ ).

Les modèles d'ERLM décrits ci-dessus sont adaptés aux émetteurs  $\beta$ ,  $\gamma$ , mais pas aux émetteurs  $\alpha$ , notamment à cause de l'épaisseur de la couche de protection épaisse de quelques micromètres. En effet, la pénétration dans un solide des particules  $\alpha$  est estimée à quelques micromètres (Angileri et al., 2018). Par conséquent, il n'est pas possible de localiser des particules contenant des actinides avec ce type d'ERLM.

En résumé, ces deux premières méthodes permettent de localiser des particules radioactives émettrices  $\alpha$  (SSNTD), ou  $\beta$ ,  $\gamma$  (ERLM), avec des temps d'acquisition variables, comprises entre 5 minutes (ERLM) et plusieurs mois (SSNTD). Cependant, ces méthodes ne permettent pas une lecture en temps réel car l'acquisition des résultats se fait en deux phases : (1) une phase d'accumulation des signaux, et (2) une phase de lecture. C'est pourquoi certaines équipes se sont orientées vers les méthodes d'autoradiographie numérique.

### 1.4.2.i.c Détection par couplage scintillateur - caméra avec SiPMs (Silicon Photo Multiplier)

Morishita et al. (2019) utilisent la caméra Hamamatsu avec des SiPM pour détecter les particules émettrices  $\alpha$  présentes à la surface de frottis (Figure I-15). Comme les échantillons de Fukushima émettent davantage de rayonnements  $\beta$  et  $\gamma$  que d' $\alpha$ , il faut donc choisir un scintillateur dont la sensibilité aux  $\beta$ ,  $\gamma$  est limitée. Ici, il s'agit du scintillateur GAGG (Ce dopé  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ), d'une épaisseur de 0,01 mm. Le scintillateur émet des photons après absorption d'une particule  $\alpha$  ou  $\beta$ . Il est couplé à une plaque d'acrylique d'1 mm d'épaisseur pour guider les photons émis vers les SiPMs (PhotoMultiplicateurs en/de Silicium) de la caméra (Trough Silicon Via (TSV) MPPC array S12642-0404PA-50, Hamamatsu Photonics K.K., Japon). Le système entier est couvert d'un film fin de Mylar aluminé pour protéger la caméra de la lumière extérieure. La durée d'acquisition de cette méthode est de 2 fois 5 minutes, et elle est réalisée dans une boîte sombre pour limiter l'influence de la lumière extérieure sur le système.

Cette méthode permet (1) la détection de particules émettrices  $\alpha$  sur des frottis et (2) la discrimination entre les  $\alpha$  et les  $\beta$ , en fonction de leur énergie.

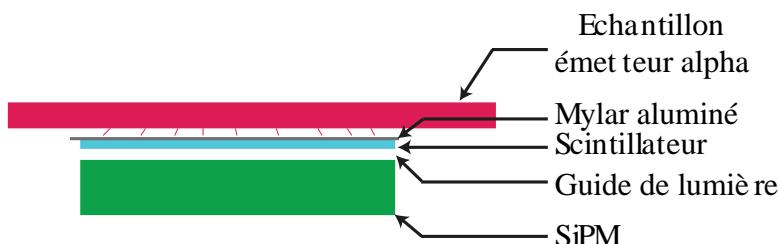


Figure I-15 : Schéma du couplage scintillateur - caméra avec SiPM (d'après Morishita et al., 2014).

Détection par Microscope Electronique à Balayage - Spectromètre de rayons X à dispersion en énergie (MEB-EDS)

Adachi et al. (2013) utilisent un MEB (Microscope Electronique à Balayage) équipé d'un détecteur EDS pour localiser sur le scotch de carbone la particule identifiée par ERLM, qu'ils découpent progressivement pour isoler la particule. La particule est ensuite extraite via un faisceau d'ions focalisé et un dispositif de micromanipulation. Il faut noter que les auteurs présélectionnent au préalable les particules à analyser par ERLM ou détecteur au Germanium, limitant ainsi le nombre d'acquisitions.

Martin et al. (2016) utilisent un MEB (Zeiss Sigma<sup>TM</sup> Variable Pressure FE-SEM ; Oberkochen, Allemagne) équipé d'un détecteur à électrons rétrodiffusés (Carl Zeiss AsB) pour localiser les particules. Le détecteur à électrons rétrodiffusés permet de discriminer les éléments en fonction de leur numéro atomique : plus l'élément est lourd, plus il apparaîtra brillant. Les

particules radioactives contenant des éléments avec des numéros atomiques élevés (césium, strontium, etc.) pourront ainsi être facilement localisées par rapport aux éléments de matrice contenant des éléments léger (carbone, silicium, aluminium, ...). Le détecteur EDS permet également de déterminer la composition élémentaire des particules d'intérêt.

Avec ces différentes méthodes, la localisation des particules radioactives d'intérêt est plus ou moins rapide et précise. Les avantages et inconvénients de chacune des méthodes sont présentés dans le Tableau I-13.

*Tableau I-13 : Présentation des avantages et inconvénients des méthodes de localisation des particules émises lors de l'accident de FDNPP.*

| Méthodes                                  | Avantages   | Inconvénients  |
|---|---|--|
| <b>Solid State Nuclear Track Detector</b> | Méthode peu coûteuse<br>Simple d'utilisation  | Temps de pose relativement conséquent<br>Usage unique du détecteur<br>Pas d'intégration en temps réel  |
| <b>Ecran Radio-Luminescents</b>           | Faible temps d'acquisition<br>Simplicité d'utilisation<br>Ecrans sont réutilisables   | Instrument coûteux<br>Acquisition principalement des émetteurs $\beta$ et $\gamma$<br>Risque de ne pas intégrer les $\alpha$<br>Effets de <i>fadding</i> |
| <b>Couplage scintillateur - SiPM</b>      | Faible temps d'acquisition<br>Discrimination des émetteurs $\alpha$ et $\beta$  | Coût de mise en place du système<br>Difficulté de mise en œuvre<br>Choix du scintillateur  |
| <b>MEB-EDS</b>                            | La caractérisation élémentaire et morphologique de la particule (ou de la couche externe dans le cas des particules dont le diamètre est supérieur à la dizaine de $\mu\text{m}$ ) peut être réalisée en même temps | Coût de l'instrument<br>Utilisation complexe (besoin d'un spécialiste)   |

La méthode la plus utilisée dans la littérature est celle des ERLM, qui est assez peu chronophage en fonction de l'activité des échantillons et peu onéreuse, puisque les films sont réutilisables.

Une fois les particules d'intérêt localisées, il faut désormais les isoler de la matrice afin de les caractériser précisément.

### I.4.2.ii Deuxième étape : isolement de la particule par rapport à la matrice

L'étude à l'échelle particulaire demande de se défaire au maximum de la matrice pour limiter les interférences lors des analyses. Dans la littérature, quatre méthodes d'isolement ont été mises en œuvre sur des échantillons de Fukushima.

#### I.4.2.ii.a Isolement par collage sur adhésif de carbone

Adachi et al. (2013) ont étudié des filtres à air. Après avoir localisé les particules radioactives d'intérêt via les ERLM. Ils prélèvent les particules à même la surface du filtre avec un scotch de carbone. Le scotch est ensuite découpé par micro-prélèvement (Micro Support Corp., AP-xy-01) en petits fragments inférieurs à 0,1 mm pour individualiser les particules pour analyse. Cette méthode est aussi utilisée par Futagami et al. (2020) ; Imoto et al. (2017) ; Satou et al. (2018, 2016a) ; Tang et al. (2022), pour des échantillons de sols après localisation des particules via ERLM sans la phase de découpage.

#### I.4.2.ii.b Isolement par micro-prélèvement

Après avoir localisé la particule par MEB, Martin et al. (2016) l'ont isolée avec le système de micro-prélèvement présent dans le MEB (MM3A-Micromanipulator, Kleindiek Nanotechnik GmbH, Reutlingen, Allemagne) (Figure I-16). Cette méthode consiste à déposer de la SEMGlù sur la pointe de micromanipulation en tungstène, pour qu'une fois au contact de la particule, celle-ci s'y colle. Une fois prélevée, la particule extraite du sédiment est laissée sur la pointe pour réaliser les analyses complémentaires.

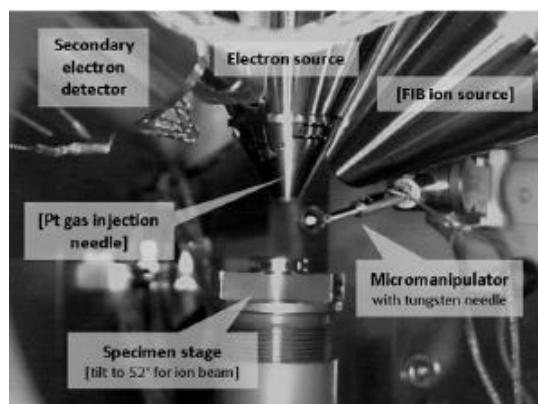


Figure I-16 : Photographie du système de micro-prélèvement MEB utilisé par Martin et al. (2016).

#### I.4.2.ii.c Isolement par voie humide

Furuki et al. (2017) ont déposé une goutte d'eau ultra-pure à l'aide d'une pipette sur la zone d'intérêt repérée avec l'ERLM. Cette suspension, contenant la particule radioactive et une

multitude de particules de la matrice, est prélevée, toujours à l'aide de la pipette et redéposée sur une autre plaque ERLM. Ce principe est répété jusqu'à ce que le nombre de particules accompagnant la particule d'intérêt ait drastiquement diminué. Ensuite, lors du dernier passage sur l'ERLM, la particule est collée sur un scotch de carbone pour analyse. Ce procédé est aussi utilisé par Ochiai et al. (2018).

Il existe une variante de cette méthode utilisant un scintillateur NaI pour déterminer l'aliquote ayant la radioactivité la plus importante (Imoto et al., 2017; Y. Kurihara et al., 2020; Tang et al., 2022). La zone d'intérêt identifiée par les ERLM est découpée et placée dans un tube plastique de 3 mL dans lequel est ajouté 1 mL d'eau Milli-Q (Y. Kurihara et al., 2020). Le tube est placé dans un bac à ultrason à température ambiante pour transférer les particules dans la solution. La solution est placée dans un compteur à scintillation pour vérifier la présence de la particule radioactive (Packard, Cobra 5003). Le tube est agité fortement pendant 5 secondes, puis la solution est divisée en deux. Les deux tubes obtenus sont de nouveau mesurés avec le scintillateur NaI, le plus actif est alors sélectionné et 0,5 mL d'eau Milli-Q y sont ajoutés. Cette procédure par dichotomie est ensuite répétée environ 30 fois pour isoler au maximum la particule d'intérêt de la matrice. Cette méthode a aussi été utilisée par Miura et al. (2018).

#### *I.4.2.ii.d      Isolement par voie sèche*

Yamaguchi et al. (2016) utilisent une méthode de séparation sèche, en ayant recours à un tissu en coton sur lequel se sont déposées des particules radioactives. Les particules radioactives sont localisées avec un ERLM mis en contact du tissu pendant 10 minutes. La zone présentant la radioactivité la plus importante est découpée en carrés de 5 mm<sup>2</sup>, puis en 15-20 fragments. Chacun des fragments est mis en contact avec un ERLM pendant 5 minutes. Le fragment avec l'activité la plus importante est sélectionné et fixé sur un scotch de carbone. Les particules les moins actives sont enlevées du fragment en collant successivement des scotchs de carbone à la surface. Le fragment contenant la particule radioactive est ensuite sélectionné en fonction des résultats obtenus par spectrométrie gamma avec un détecteur en germanium (GCW2523S Canberra, USA).

En conclusion, plusieurs méthodes d'isolement des particules sont possibles ; chacune d'entre elles présente des avantages et des inconvénients (Tableau I-14).

*Tableau I-14 : Présentation des avantages et inconvénients des méthodes d'isolement des particules issues de l'accident de FDNPP.*

| Méthodes                    | Avantages   | Inconvénients  |
|-----------------------------|---|--|
| Collage sur adhésif carboné | Pas de risque de perte de la particule d'intérêt            | Prélèvement de particules issues de la matrice avec la particule d'intérêt |
| Micro-prélèvement           | Récupération de la particule d'intérêt seule sur une pointe | Difficulté de la mise en œuvre de cette méthode                            |
| Voie humide                 | Diminution du nombre de particules issues de la matrice     | Risque de perte de la particule lors de la mise en suspension              |
| Voie sèche                  | Faible risque de perdre la particule d'intérêt              | Découpe des fragments  |

Lorsque les particules sont isolées, il est alors possible de les caractériser.

#### I.4.2.iii Troisième étape : la caractérisation

Les méthodes de caractérisation morphologiques, élémentaires et structurelles des particules sont généralement non-destructives, alors que les méthodes de caractérisation isotopique sont partiellement ou totalement destructives. Il est donc important de réaliser la caractérisation morphologique des particules avant tout autre type d'analyse. Seules les techniques de caractérisation sont développées dans ce paragraphe. Les résultats sont détaillés dans le paragraphe I.4.3.

##### I.4.2.iii.a Caractérisations morphologique et élémentaire

###### a Caractérisation par MEB-EDS (Microscope Electronique à Balayage – Spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie)

Le MEB-EDS permet de réaliser la caractérisation (1) morphologique avec le détecteur à électrons secondaires (géométrie, porosité, diamètre des particules, etc.) et (2) élémentaire des particules avec le détecteur de rayons X EDS (présence de Fe, Si, Cs et U si leur abondance est

supérieure à la limite de détection, qui est généralement comprise entre 0,1% et 1%) (Abe et al., 2014; Adachi et al., 2013).

*b Caractérisation par MET (Microscope Electronique à Transmission)*

Le MET tout comme le MEB est une technique de microscopie électronique. Contrairement au MEB, le MET crée les images à partir des électrons transmis et non rétrodiffusés ou secondaires. La technique MET présente une meilleure résolution spatiale que la technique MEB, de l'ordre du nm. Les électrons incidents étant plus énergétiques, leur profondeur de pénétration est plus importante. Cette technique peut ainsi donner des informations sur la structure interne de l'échantillon. Toutefois, l'épaisseur de l'échantillon doit rester limitée pour permettre aux électrons de le traverser.

Imoto et al. (2017) utilisent le TEM pour caractériser la nanostructure des CsMPs, leur composition élémentaire et leur structure cristalline. L'appareil permet de réaliser une cartographie élémentaire de la particule avec une discrimination de la concentration des éléments en utilisant les variations de brillance en fonction de la densité observées avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés (Imoto et al., 2017). Avec ce détecteur, il est aussi possible de déterminer la présence d'uranium dans les particules qui apparaissent dans une nuance de gris plus claire. Cette méthode de caractérisation est aussi utilisée par Furuki et al. (2017), Ochiai et al. (2018), Yamaguchi et al. (2016).

*c Caractérisation utilisant le rayonnement synchrotron*

Quatre techniques utilisant le rayonnement synchrotron ont été mises en œuvre dans la littérature pour caractériser la morphologie et la composition élémentaire des particules radioactives de Fukushima à plus haute résolution.

La méthode de fluorescence X (Sr- $\mu$ -XRF) permet d'obtenir la composition chimique des particules ainsi que la répartition des éléments présents. Un spectre de fluorescence X est réalisé avec une résolution spatiale fonction du diamètre du faisceau synchrotron. Chaque pic de fluorescence observé correspond à une raie de fluorescence d'un élément présent dans la particule (Abe et al., 2021, 2014; Morooka et al., 2021; Ono et al., 2017; Satou et al., 2018).

Des études ont eu recours à la méthode de diffraction des rayons X (Sr- $\mu$ -XRD) qui permet de déterminer la structure cristalline et la composition minéralogique des particules (Abe et al., 2021, 2014; Morooka et al., 2021).

La méthode de micro-tomographie (Sr- $\mu$ -XRT) permet de réaliser une image 3D des particules pouvant mettre en évidence la porosité interne des particules (Martin et al., 2020, 2019). Cette méthode peut être couplée à l'acquisition des données de fluorescence.

La méthode de spectroscopie de structure près du front d'absorption des rayons X (Sr- $\mu$ -XANES) est basée sur l'absorbance des rayons X. Elle permet de (1) vérifier la présence d'uranium dans les particules, et (2) de déterminer la forme chimique des éléments qui les composent (Abe et al., 2021, 2014). En mode XAS, cette méthode met en évidence l'état d'oxydation des éléments (Abe et al., 2021, 2014).

#### *1.4.2.iii.b Caractérisation isotopique*

##### *a Caractérisation de la composition isotopique en césium par spectrométrie $\gamma$*

La majorité des auteurs ayant étudié des CsMPs ont déterminé préalablement à la caractérisation isotopique en U et/ou Pu des échantillons leur activité spécifique en  $^{134}\text{Cs}$  et en  $^{137}\text{Cs}$  par spectrométrie  $\gamma$  à l'aide d'un détecteur semi-conducteur en germanium ultra-pur (HPGe) (Abe et al., 2014; Ikehara et al., 2018; Miura et al., 2020; Ochiai et al., 2018; Satou et al., 2016a). Les valeurs du  $^{134}\text{Cs}$  permettent notamment de discriminer le césium provenant de Fukushima d'autres sources (retombées globales, Tchernobyl, ...) puisqu'il a une demi-vie de deux ans. L'échantillon est préparé et mis au contact du détecteur pendant une période dépendant de l'activité, soit de quelques minutes pour les plus actifs à quelques jours pour les moins actifs. Le détecteur enregistre alors le nombre de coups par gamme d'énergie des rayonnements  $\gamma$ , correspondant aux particules  $\gamma$  qui interagissent avec la surface du détecteur. Grâce à l'étalonnage en énergie du détecteur, il est possible de déterminer l'activité en  $^{134}\text{Cs}$  et en  $^{137}\text{Cs}$  des particules étudiées.

##### *b Caractérisation isotopique des particules par SIMS (Spectrométrie de Masse à Ions Secondaires)*

Deux types de techniques SIMS ont été mises en œuvre dans la littérature : le NanoSIMS, pour la réalisation de cartographies élémentaires à l'échelle du nanomètre, et le SIMS, pour l'acquisition de mesures isotopiques à l'échelle micrométrique. La méthode SIMS se base sur l'interaction d'un faisceau d'ions primaires avec un échantillon solide conducteur. Cette interaction génère des ions secondaires accélérés par la haute tension, puis triés en masse par le secteur magnétique avant d'être collectés sur le ou les détecteurs. Cette technique est particulièrement adaptée à l'analyse de micro-objets en raison de sa très bonne résolution latérale (quelques centaines de nm à quelques  $\mu\text{m}$ ) et sa forte sensibilité.

Imoto et al. (2017) ; E. Kurihara et al. (2020) ; Morooka et al. (2021) ont déterminé la composition isotopique en U et/ou Pu de CsMPs. Par comparaison avec les isotopies des combustibles présents dans les réacteurs et dans les piscines d'entreposage, il est ainsi possible d'attribuer l'origine de ces particules.

c *Caractérisation isotopique des particules par LA-ICP-MS (Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry)*

Y. Kurihara et al. (2020) utilisent la méthode de l'ablation laser couplée à un spectromètre de masse à plasma induit pour déterminer la composition isotopique en césum dans des particules radioactives issues de FDNPP. Cette méthode consiste à abluer la particule à l'aide d'un laser pulsé. Les aérosols générés sont transportés par un gaz vecteur (Ar ou He) dans un ICP-MS où ils sont ionisés dans une source plasma. Les ions élémentaires sont ensuite analysés par le spectromètre de masse. Les auteurs utilisent un laser UV femtoseconde (Cyber Laser IFRIT ; Tokyo, Japon) couplé à un ICP-MS (Agilent technologies 7500cx ; Santa Clara, CA, USA). Un verre de référence est analysé entre deux particules successives pour confirmer la discrimination et les interférences sur les masses du césum. Cette méthode assez rapide à mettre en œuvre permet d'obtenir les rapports isotopiques du Cs, et peut être appliquée à la mesure isotopique de l'U et au Pu.

d *Caractérisation isotopique par SF-ICP-MS (Sector Field- ICP-MS)*

J. Igarashi et al., 2019 utilisent la méthode SF-ICP-MS (spectrométrie de masse à plasma induit couplée à un système de champ sectoriel) pour obtenir les rapports isotopiques du plutonium contenu dans les particules. Cette méthode est très performante dans le cas d'échantillon à matrice complexe tels que les échantillons environnementaux car l'appareil est capable de résoudre un certain nombre d'interférences spectroscopiques (Jakubowski et al., 1998). Contrairement aux autres méthodes de caractérisation isotopique citées jusqu'à présent, celle-ci nécessite la réalisation de traitements chimiques pour dissoudre la particule et séparer le Pu des autres éléments présents dans la matrice par purification chimique avec des micro-colonnes de chromatographie.

#### I.4.3 Synthèse bibliographique des caractéristiques morphologique et élémentaire des particules

D'après la littérature, il existe deux types principaux de particules identifiés par Satou et al. (2018, 2016). La définition des types de particules se base sur des critères morphologiques et de composition élémentaire. De plus, cette catégorisation est basée sur l'hypothèse d'une relation de proportionnalité entre le volume de la particule et son activité en  $^{137}\text{Cs}$  (Satou et al., 2018). Ces deux types ne couvrent pas pour autant la diversité des particules émises par la centrale nucléaire de Fukushima comme nous le montrons dans le paragraphe I.4.3.ii.c.

#### I.4.3.i Morphologie et composition élémentaire des particules de Fukushima

Les particules isolées à Fukushima ont une morphologie principalement arrondie ou anguleuse avec une porosité variable dépendant de leurs conditions de formation (Miura et al., 2020). Ces particules ont un diamètre compris entre 0,1 µm et 400 µm.

La composition élémentaire des particules est généralement la suivante :

Eléments majeurs : Si, O, Cs, Rb, Sn, Cl, K, Zn, Na, Mg, Al, Ca, Ti et Fe ;

Eléments traces : S, Cu, Ag, W, U, Sb, Mo, Mg, Se, Zr, Cr, Mn (II, III), Ni, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo (VI), Pd, Ag, In, Sn, Cd, Sb, Te, Cs, Ba, Pb, U, Pu.

#### I.4.3.ii Les principaux types de particules définis à Fukushima

L'un des premiers types de particules a été défini par Adachi et al. (2013) dans le cadre de l'étude de particules de verre résistantes à l'eau contenant du césium. D'après les résultats présentés en 2019 par Y. Igarashi et al., ces particules seront associées au type « A » défini par Satou et al. (2016a). Les deux principaux types de particules définis dans le cadre de l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-Ichi qui prennent en compte des critères de taille, de forme, d'activité, de composition et de source sont décrits ci-dessous :

##### I.4.3.ii.a Particules de type « A » définies par Satou et al. (2016)

Les particules de type « A » ne présentent pas de répartition spatiale (géographique) particulière (Satou et al., 2018). Il s'agit de particules majoritairement sphériques ayant un diamètre compris entre 0,1 et 10 µm. Elles sont composées de radiocésium inclus dans une matrice homogène composée de Si, O, Zn, Fe, Sn et Cl (Y. Igarashi et al., 2019; Satou et al., 2016a, 2018). Au sein de ces particules, le Cs est présent uniquement dans les couches externes des particules et associé à Zn-Fe sous la forme de nanoparticules d'oxyde (Y. Igarashi et al., 2019; Miura et al., 2020). Les particules de type « A » ont une radioactivité spécifique en  $^{137}\text{Cs}$  élevée, d'où une teneur en élément Cs suffisamment élevée pour être détectée avec un MEB-EDS (Y. Igarashi et al., 2019; Satou et al., 2016a, 2018). Les activités en  $^{137}\text{Cs}$  mesurées sont comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^2$  Bq/particule (Miura et al., 2020). Leur rapport  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  moyen est de 1,04, correspondant aux valeurs connues pour les réacteurs 2 et 3 lors de l'accident du 11 mars 2011 (Nishihara et al., 2012). La date d'émission supposée des particules de ce type est le 15 mars 2011 (Y. Igarashi et al., 2019; Satou et al., 2016a, 2018).

#### *I.4.3.ii.b Particules de type « B » définies par Satou et al. (2016)*

Les particules de type « B » sont uniquement observées au nord de FDNPP (Satou et al., 2018). Il s'agit de particules de formes variables principalement anguleuses ayant un diamètre compris entre 50 et 400 µm et une porosité comprise entre 0,78 % et 53 % (Miura et al., 2020). Ces particules ont une matrice composée de Si, O, Zn, Na, Mg, Ca, Ba, Al, et Sb incluant du radiocésium. La radioactivité spécifique en  $^{137}\text{Cs}$  de ce type de particule est inférieure à celle du type « A », ce qui ne permet pas d'identifier le césium avec un MEB-EDS (Y. Igarashi et al., 2019; Satou et al., 2016a, 2018). L'activité en  $^{137}\text{Cs}$  est comprise entre  $10^1$  et  $10^4$  Bq/particule (Miura et al., 2020). Ceci est dû à leur taille plus importante. Le radiocésium a été détecté par rayon X au synchrotron, aux côtés du  $^{125}\text{Sb}$  et par spectrométrie de masse qui a permis de mesurer un rapport  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  moyen de 0,93 correspondant aux valeurs du rapport isotopique du réacteur 1 (Y. Igarashi et al., 2019; Satou et al., 2016a, 2018). La date d'émission de ces particules est estimée au 12 mars 2011, confirmant un rejet par le réacteur 1 (Satou et al., 2018).

Pour différencier ces types de particules, il est possible de s'appuyer sur les critères suivants définis dans le Tableau I-15.

Tableau I-15 : Résumé des particules de type "A" et "B". Références : 1 Miura et al., 2020 ; 2 Satou et al., 2018 ; 3 Y. Igarashi et al., 2019.

|  | Type « A »  | Type « B »   |
|--|---|--|
| <i>Forme</i> <sup>1</sup>  | Sphérique   | Variable   |
| <i>Diamètre (µm)</i> <sup>1</sup>  | 0,1 - 10  | 50 - 400   |
| <i>Activité <sup>137</sup>Cs (Bq/particule)</i> <sup>1</sup>   | $10^{-2} - 10^2$  | $10^1 - 10^4$  |
| <i>Détection Cs</i> <sup>2</sup>   | MEB-EDS   | Synchrotron Rayons-X   |
| <i><sup>134</sup>Cs/<sup>137</sup>Cs mesuré (décroissance corrigée au 11 mars 2011)</i> <sup>2</sup> | 1,04  | 0,93   |
| <i>Eléments majeurs</i> <sup>3</sup>   | Si, O, Cs, Rb, Sn, Cl, K, Zn, et Fe (Zn-Fe présents sous forme d'oxyde) | Si, O, Zn, Na, Mg, Al, Ca, Ti, K et Sn   |
| <i>Eléments traces</i> <sup>3</sup>  | S, Cu, Ag, W, U, Sb, Mo, Mg, Pb, Se, Zr                                 | Cr, Mn (II, III), Ni, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo (VI), Pd, Ag, In, Sn, Cd, Sb, Te, Cs, Ba, Pb, U, Pu                                       |
| <i>Répartition des éléments</i> <sup>1</sup>   | Homogène  | Hétérogène   |
| <i>Structure interne</i> <sup>1</sup>  | Présence de nanoparticules  | Volume poral compris entre 0,78 % et 53 % pour les particules sphériques et entre 3,7 % et 34 % pour les particules non-sphériques |
| <i>Réacteurs sources</i> <sup>2</sup>  | 2 et 3  | 1  |
| <i>Date d'émission</i> <sup>2</sup>  | 15 mars 2011  | 12 mars 2011   |

Toutefois, les particules ne peuvent pas toujours être classées selon le type « A » ou « B ».

#### I.4.3.ii.c Un nouveau type de particule ?

Y. Igarashi et al. (2019) ont déterminé un nouveau type de particules dans des sols, qui ne correspond ni au type « A » ni au type « B » définis par Satou et al., 2016b, bien qu'elles présentent des caractéristiques communes à ces deux types. Ces particules détectées dans des sols présentent un diamètre d'une centaine de micromètres et sont principalement composées de silice ( $\text{SiO}_2$ ), mais aussi d'Al et de Fe. Le césium n'est pas identifié par MEB-EDS, mais leur rapport  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  moyen est de  $1,03 \pm 0,01$  correspondant à celui des particules de type « A ».

Les caractéristiques précitées et la localisation de ces particules suggèrent une émission lors de l'explosion d'hydrogène du réacteur 1.

Des particules de type « B » sphériques ont aussi été identifiées bien que ce critère de sphéricité de leur forme corresponde au type « A », avec un diamètre d'environ 50 µm (type « B »), d'après Miura et al. (2020). La forme sphérique et la plus faible densité de pores surfacique indiquent un refroidissement plus rapide de ces particules. De plus, elles contiennent davantage d'éléments volatils (Rb, <sup>137</sup>Cs et <sup>125</sup>Sb) que les particules de type « B » non-sphériques qui sont plus riches en éléments réfractaires (Sr). Miura et al. (2020) différencient les particules sphériques des types « A » et « B » par (1) une différence du volume poral total et (2) leur composition en éléments volatils. Les particules sphériques ont un volume poral plus important (Tableau I-15) et une concentration supérieure en éléments volatils. Higaki et al. (2017) ont aussi identifié des particules non-sphériques de 12 µm de diamètre (critère du type « A ») avec une composition élémentaire similaire à celle des particules de type « B ».

En conclusion, pour définir le type de particules, il n'est pas nécessaire qu'elles remplissent tous les critères spécifiés mais il faut toutefois qu'elles en réunissent une proportion significative.

#### I.4.3.iii Types de particule contenant des actinides

Des actinides ont pu être détectés dans les deux types de particules identifiés par Satou et al. (2016b).

##### I.4.3.iii.a *Uranium dans les particules de type « A »*

De l'uranium a été détecté dans des particules de type « A » par Y. Kurihara et al. (2020), Ochiai et al. (2018) lors de la caractérisation des CsMPs, sous forme de nanoparticules d'oxyde d'uranium enveloppées dans une matrice de magnétite ou dans les CsMPs vitreuses (Ochiai et al., 2018). De telles nanoparticules d'oxyde d'uranium sont extrêmement difficiles à trouver directement dans l'environnement proche de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-Ichi (< 5km) (Ochiai et al., 2018). Ceci est lié à (1) leurs très petites dimensions, (2) leur très petit nombre d'atomes, (3) leur très faible radioactivité, et, (4) leur insertion dans des particules plus volumineuses. Ainsi, la détection de ces nanoparticules d'oxyde d'uranium ne peut être que fortuite.

Tout d'abord, Ochiai et al., (2018) ont observé de l'uranium dans des CsMPs sphériques issues de sols de surface prélevés le 16 mars 2012 dans la ville d'Okuma, située à une distance comprise entre 2 et 4 km de la centrale. Il s'agit de particules mesurant quelques micromètres de diamètre, essentiellement composées de Si, O, Fe, Zn, Cs sous forme d'oxydes. L'uranium et le zirconium y sont, quant à eux, présents à l'état de traces. Ces particules présentent des pores

et de nombreuses inclusions (1) d'oxyde de fer de taille comprise entre 100 et 400 nm, (2) d'oxyde d'uranium de taille comprise entre 10 et 30 nm, et (3) d'oxyde d'U-Zr identifiées comme étant des solutions solides homogènes à l'échelle du grain. Les nanoparticules d'oxydes de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) présentent respectivement des structures de magnétite et d'uraninite et des formes cristallines octaédriques.

Par la suite, Y. Kurihara et al. (2020) ont identifié quatre CsMPs sphériques contenant de l'uranium provenant d'une matrice de ciment couvrant le sol, prélevée à 50 km à l'ouest de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-Ichi dans la préfecture de Fukushima, entre les villes de Fukushima et Kōriyama. Ces particules présentent un diamètre compris entre 1,6 et 2,7  $\mu\text{m}$  et sont principalement composées de Si, O, Fe, Cl, K, Zn, Sn, Cs et, parfois, Al. Les mesures des rapports isotopiques par spectrométrie de masse ont montré des valeurs supérieures à celles de l'uranium naturel mais inférieures à celle de l'uranium enrichi présent dans FDNPP ( $\text{UO}_2$  :  $3,89 \cdot 10^{-2}$ ), la moyenne du rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  de ces quatre particules est de  $1,93 \cdot 10^{-2}$ .

Cependant, d'autres études ont montré que les particules de type « B » peuvent aussi contenir des actinides.

#### *I.4.3.iii.b Uranium dans les particules de type « B »*

Martin et al. (2019) ont identifié de l'uranium dans des particules de type « B » provenant de sédiments organiques prélevés en octobre 2014 à 2 km au nord-ouest de FDNPP, dans une zone pour laquelle la contamination par le réacteur 1 est certaine. Il s'agit de particules de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre et dont la composition élémentaire a été déterminée par synchrotron en raison des faibles concentrations en U et Cs. Ces particules se caractérisent par une matrice en Si avec des zones de fortes concentrations en Fe et des fragments de ciment. Leur porosité a été estimée à environ 24 % du volume de la particule. Les analyses par XANES ont permis de mettre en évidence la forme chimique et la valence de l'uranium contenu dans ces particules. Il s'agit d'uranium oxydé sous forme d' $\text{UO}_2$  avec une valence U(IV). Par analyse SIMS, le rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  a été déterminé à  $0,0354 \pm 0,0015$ , ce qui est proche des valeurs de FDNPP.

#### *I.4.3.iii.c Plutonium dans les particules de type « B »*

J. Igarashi et al. (2019) ont mis en évidence la présence de plutonium dans des particules de type « B » provenant d'échantillons de poussière prélevés le 23 janvier 2015 dans la ville de Futuba à 3 km au nord-ouest de FDNPP. Les trois particules étudiées présentent un diamètre de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  et sont principalement composées de  $\text{SiO}_2$ . Le césum de ces particules n'est pas identifiable par MEB-EDS bien que la spectrométrie y mette en évidence une activité en  $^{137}\text{Cs}$  comprise entre  $234 \pm 1$  Bq et  $887 \pm 4$  Bq. Le rapport  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$  moyen

pour ces particules est de 0,909 (avec une correction de la décroissance est corrigée au 11 mars 2011). Le plutonium des particules est purifié et concentré par radiochimie, l'activité mesurée par spectrométrie  $\alpha$  en  $^{239+240}\text{Pu}$  est de  $(1,70 \pm 0,20) \times 10^{-5}$  Bq et  $<1,97 \cdot 10^{-3}$  Bq en  $^{241}\text{Pu}$ . Abrecht et Schwantes (2015) et J. Igarashi et al. (2019) estiment que le Pu des particules de type « B » est présent sous forme  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . Ils ont estimé que les espèces réfractaires ayant le moins d'oxygène, ont été évaporées par la réaction réductrice dans l'atmosphère réductrice du réacteur en raison des grandes quantités d'hydrogène gazeux pendant la fusion. Le Cs et le Pu ont été incorporés dans les matériaux isolants dans l'atmosphère réductrice.

En conclusion, les actinides peuvent être présents dans les deux types de particules, mais ils semblent plus facilement identifiables au sein des particules de type « A » du fait de la plus petite taille des particules. A partir de l'identification de la composition physico-chimique des particules, il est possible de déterminer leurs mécanismes de formation au sein du réacteur.

#### I.4.4 Analyses particulaires : la clef vers la compréhension des scénarios de fusion des cœurs des réacteurs

Les analyses à l'échelle particulaire offrent l'opportunité de comprendre les phénomènes qui ont eu lieu au sein des réacteurs lors de l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-Ichi. Voici les explications actuellement connues :

##### I.4.4.i Source des éléments constituant les particules

Les particules étudiées dans des échantillons de sédiments de Fukushima présentent une composition variée. La source des éléments a pu être identifiée dans la littérature :

Le verre de silice, qui est le composant majeur des CsMPs, pour lequel deux sources principales ont été déterminées :

Le socle en béton du PCV qui peut libérer le silicium sous forme de gaz au contact du cœur en fusion qui sera ensuite oxydé (Y. Kurihara et al., 2020; Okumura et al., 2019b, 2019a). Cette source de silicium est probable dans le cas où on observe aussi au sein des particules du Ca et de l'Al qui sont les composants principaux du béton (Kogure et al., 2016; Y. Kurihara et al., 2020; Satou et al., 2018).

La fibre de verre de l'isolant thermique couvrant les tuyaux d'arrivée et d'évacuation d'eau (Kogure et al., 2016; Y. Kurihara et al., 2020; Satou et al., 2018).

- Le radiocésium peut résulter de la destruction et de la liquéfaction de la matrice du combustible qui a lieu à haute pression – haute température (HP-HT) avec un rejet préférentiel des volatils (IAEA, 2011; Reinoso-Maset et al., 2020; Salbu et al., 2015). Ces

conditions étaient réunies avant et lors des explosions en hydrogène des réacteurs 1, et 3 qui ont entraîné une rapide décompression, mais à haute température.

Le fer peut provenir des aciers inoxydables de la cuve du réacteur (Furuki et al., 2017) ou d'autres parties métalliques de l'assemblage du combustible (Ochiai et al., 2018). Le fer retrouvé est considéré comme métallique dans les débris du combustible. Le Fe<sub>métal</sub> peut légèrement se vaporiser au-dessus de 1538°C (Haynes, 2014; Ochiai et al., 2018) et s'associer facilement à l'oxygène, ce qui permet de former les nanoparticules d'oxydes de fer (Ochiai et al., 2018; Sanibondi, 2015). Dans le cas de Ochiai et al. (2018), le fer n'a pas cristallisé sous forme de sphérolites mais plutôt sous forme d'octaèdres, ce qui montre une cristallisation plus lente similaire aux particules de fer et d'uraninite du réacteur 2 de Three Miles Island.

Le zinc est ajouté en routine dans l'eau du réacteur afin de créer une couche d'oxyde sur les structures permettant de prévenir la corrosion de l'acier par les radiations (Furuki et al., 2017).

L'étain fait partie de l'alliage Zr-Sn (Furuki et al., 2017).

Le manganèse est l'un des constituants de la cuve du réacteur (Furuki et al., 2017).

Le tungstène est une impureté du *zircalloy* et est présent dans la plupart des aciers inoxydables. Il est probablement oxydé par la vapeur d'eau, ce qui fait passer son point de fusion de 3414°C à environ 1516°C (Furuki et al., 2017).

Le calcium et l'aluminium sont des composants principaux du socle en béton de la cuve (Kogure et al., 2016; Ochiai et al., 2018; Satou et al., 2018).

Le chlore provient de l'eau de mer (Furuki et al., 2017).

Les produits de fission comme certains isotopes radioactifs des éléments césum, baryum, rubidium, le plomb, le potassium et le strontium sont issus du combustible irradié (Furuki et al., 2017). Le <sup>137</sup>Ba est aussi un descendant radioactif du <sup>137</sup>Cs (Furuki et al., 2017).

Les actinides uranium et plutonium sont des composants du combustible présent sous forme d'oxydes (Furuki et al., 2017) : UO<sub>2+x</sub>, PuO<sub>2</sub>.

#### I.4.4.ii Mécanismes de formation des particules ou genèse des particules

##### I.4.4.ii.a Particules sphériques - Type « A » et « B »

Les processus de formation des particules sphériques principalement composées de verre de silice ont été étudiés par de nombreuses équipes et sont présentés ci-dessous.

Deux scénarios semblent définis dans le cas des particules sphériques de type « A » (réacteurs 2 et 3) :

L'un des scénarios de formation envisagé est le suivant, d'après E. Kurihara et al. (2020) :

Les particules de verre de silice sont produites à partir du liquide silicaté formé lors de l'interaction du combustible fondu avec le socle en béton de la cuve sous pression du réacteur. A la suite de la trempe du liquide silicaté dans l'atmosphère du réacteur, les particules de verre de silice se forment. Ces particules sphériques ont la particularité de présenter du césium à leur surface, il est supposé que celui-ci était présent à l'état de gaz dans le réacteur et qu'il s'est diffusé dans la matrice de la particule de silice après sa formation. Ce césium surfacique n'est pas observé dans le cas des particules non-sphériques.

L'autre scénario envisagé d'après Miura et al. (2020) est le suivant :

Lors de l'interaction entre le combustible fondu et le béton présent au fond de la cuve, du gaz SiO serait libéré, les particules de type « A » seraient donc formées par condensation du SiO<sub>gaz</sub> (Miura et al., 2020)

Dans le cas des particules sphériques de type « B » (réacteur 1), deux scénarios semblent aussi être envisagés :

- Le premier scénario est décrit par Martin et al. (2019).

Martin et al. (2019) identifient des particules sphériques de type « B » contenant du césium et de l'uranium. Ils montrent que les particules de césium sont sphériques alors que l'uranium est présent sous forme de fragments plus anguleux. Leur formation serait liée à la perte d'intégrité structurale des assemblages de combustible des suites de leur fusion lors de l'incident de refroidissement additionnée à une fragmentation/génération des particules due à l'explosion en hydrogène dans le bâtiment du réacteur 1.

Le césium présente une distribution diffuse dans la matrice de la particule montrant une différence de processus d'incorporation par rapport à l'uranium qui est présent sous forme de fragment. Cette différence peut être attribuée aux différences entre les températures de fusion et de volatilisation de ces deux éléments. De nombreux produits de fission, dont le <sup>134</sup>Cs et le <sup>137</sup>Cs, sont très volatils. Toutefois, compte-tenu des températures très élevées, d'autres éléments chimiques ont pu exister à l'état de gaz lors de la surpression du réacteur 1. Ainsi, tous les éléments chimiques présents sous forme de gaz ont pu être incorporés de manière diffuse dans la base de silicium fondu des particules (Martin et al., 2019).

- Le second scénario est décrit par Miura et al. (2020).

L'observation de particules de type « B », sphériques et de diamètre supérieur à celles de type « A » montrent que leurs processus de formation ne peuvent pas s'expliquer par une condensation de la phase gazeuse. Il est supposé que les particules sphériques du type « B » se seraient formées lors du refroidissement de gouttelettes fondues dans un espace libre. Les apports importants en éléments réfractaires (Ca, Al, et Ti), sont favorisés par les phénomènes

de fusion permettant leur incorporation dans les particules de type « B ». De plus, les scories sphériques sont formées par leur solidification dans un espace libre.

En conclusion, des processus de formation ont été proposés dans la littérature pour expliquer la morphologie et la composition des particules de type « A » et « B ». En retour, cela permet de mieux comprendre le déroulement de l'accident et les conditions qui ont régné dans le réacteur lors de l'accident.

#### *I.4.4.ii.b Particules non-sphériques - Type « B »*

Miura et al. (2020) évoquent également la formation des particules de type « B » non-sphériques : leur formation se produit à la surface des matériaux de la structure à haute température dans le réacteur, avec un taux de refroidissement lent qui entraîne un rejet d'espèces sous forme gazeuse. Elles sont ainsi les témoins d'une fusion partielle car elles présentent encore par endroits du matériel fibreux pouvant provenir du matériau d'isolation qui sont riches en fibres de silice. Les éléments volatils sous forme de gaz n'ont pas pu être dissous complètement de par la fusion partielle de ces particules.

#### *I.4.4.ii.c Synthèse des types de particules*

La différence entre les divers types de particules peut être résumée comme suit :

Les particules de type « B » présentent un volume de vide plus important et une concentration en  $^{137}\text{Cs}$  1000 fois plus faible que les particules du type « A ».

Les particules du type « B » sphériques, présentent des concentrations en  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{125}\text{Sb}$  et des ratios Rb/Sr plus importants que ce qui est observé pour les particules sphériques.

En conclusion, le type « A » et le type « B » varient selon leurs propriétés physiques et chimiques de par leur différence de processus de formation. Ceci permet de comprendre les conditions qui régnaient au sein des réacteurs lors de la formation des microparticules et leur devenir dans l'environnement.

#### *I.4.4.ii.d Scénarios généraux des processus de formation des particules contenant de l'uranium*

Furuki et al. (2017) décrivent les mécanismes de formation suivants :

L'interaction entre le cœur fondu et le fer des matériaux de la structure du réacteur au cours de la défaillance de la cuve a produit d'importantes quantités de nanoparticules d'oxydes de Fe-Zn. Comme évoqué dans les études expérimentales de la MCCI (*Melting Core Concrete Interaction*, en français interaction du cœur fondu avec le béton), lorsque les coeurs fondus ont

chauffé le béton présent au fond des réacteurs, du SiO<sub>gaz</sub> a été généré entraînant l'oxydation du Zr à une température supérieure à 1870°C. Il est supposé que le SiO<sub>gaz</sub> condense préférentiellement en verre de SiO<sub>2</sub> plutôt qu'en Si<sub>métal</sub> ou SiC, indiquant alors la présence d'une quantité considérable d'oxygène dans le réacteur. De plus, la présence d'oxygène entraîne une modification des températures de volatilisation des radionucléides tels que l'uranium. Un écart à la stoechiométrie de 10 % pour l'UO<sub>2</sub> abaisse sa température de volatilisation à 1627°C contre 2427°C pour un UO<sub>2</sub> stoechiométrique. L'association de franklinite (minéral d'oxyde de fer et de zinc) avec de l'uranium laisse donc penser qu'une petite partie de l'uranium a été oxydée. L'absence de fragments d'UO<sub>2</sub> dans les CsMPs suggère que les fragments de combustible n'ont pas été directement incorporés aux CsMPs pendant la MCCI.

Les processus de formation suggérés sont les suivants : (1) les produits de fission comme le radio-Cs sont rejetés pour former des nanoparticules ou sont présents dans les gouttelettes de brouillard au cours de la fusion ; (2) de nombreuses nanoparticules d'oxyde de Fe-Zn se sont formées au cours de la défaillance de la cuve sous pression du réacteur. Dans le même temps, le césum qui s'est dissous dans les gouttelettes de brouillard est fixé à la surface des nanoparticules d'oxyde de Fe-Zn ; (3) le combustible a fondu dans le RPV en chauffant le béton et en générant du gaz de SiO à plus de 1728°C, qui s'est presque immédiatement condensé sous forme de SiO<sub>2</sub> sur les nanoparticules d'oxyde de Fe-Zn et ont incorporé les nanoparticules de produits de fission.

Ochiai et al. (2018) décrivent les mécanismes induits dans la formation des microparticules qu'ils ont observés. Les étapes de formation des particules étudiées seraient les suivantes :

Le support de l'uranium est créé à partir de l'eau utilisée pour le refroidissement des cœurs qui est vaporisée. La vapeur d'eau interagit avec les gaines de combustible composées de zirconium et de fer formant alors des oxydes (ZrO et FeO) après la perte de puissance du système de refroidissement. Au sein des réacteurs, le cœur est principalement composé d'uranium sous forme d'oxyde UO<sub>2</sub>, qui est oxydé et volatilisé au-dessus d'environ 1627°C. Les assemblages de combustible fondent de manière inégale, à partir d'un certain stade de fusion, les assemblages cassent et vont au fond du RPV (*Reactor Pressure Vessel*, en français enceinte sous pression du réacteur). Ce stade de fusion est déterminé d'après le liquidus Zr-U-O qui indique une température pouvant localement atteindre 2127°C.

Les hypothèses de formation des nanoparticules d'uranium sont les suivantes :

Localement, il est observé une formation d'oxydes fondus de composition hétérogène incluant de faibles apports en oxydes de fer, devenant la source principale de cristaux Fe-O et Zr-U-O en phase eutectique. Plus spécifiquement, des cristaux de magnétite isomorphes incluant des nanocristaux d'uraninite qui ont cristallisé lentement sont observés. Des nanogouttes de liquide U-Zr-O sont rapidement refroidies et solidifiées dans une structure cubique.

Lorsque le combustible fondu entre en contact avec le béton du PCV, un chauffage au contact s'établit, générant du SiO<sub>gaz</sub> à l'interface cœur fondu/béton. Ce gaz est immédiatement condensé formant les CsMPs, qui peuvent aussi être constituées sur une base de nanoparticules de magnétite ou d'oxyde U-Zr, c'est alors que les CsMPs détectées dans l'environnement sont formées.

## I.5 Conclusion

En conclusion, l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-Ichi résulte d'une succession d'événements catastrophiques d'origine naturelle (séisme, tsunami) et également d'une insuffisance des systèmes de sécurité de la centrale (mur d'enceinte insuffisamment haut, alimentation de secours circuit de refroidissement vulnérable à une inondation, etc.). Ces événements ont entraîné le rejet d'une importante quantité de radionucléides dans l'environnement parfois difficiles à identifier après leur dispersion (cas des actinides). En se basant sur les accidents et incidents passés, la caractérisation des rejets dans l'environnement a très rapidement commencé après l'accident, tout d'abord à par des analyses globales (échantillons macroscopiques de sols, sédiments, sédiments, etc.), puis, plus tardivement, à l'échelle particulaire. Des particules radioactives ont principalement été détectées à partir des rayonnements émis par le radio-césium. En quelques occasions, des traces d'U et de Pu ont également été mises en évidence dans un nombre très restreint de particules. Plusieurs méthodes analytiques ont été mises en œuvre pour isoler les particules puis réaliser une caractérisation isotopique. Certaines de ces méthodes ont été appliquées au cours de ces travaux de thèse. Aujourd'hui, nous savons que certaines particules contiennent des nanofragments de dioxyde d'uranium et, parfois, de plutonium. Ces éléments permettent (1) de discriminer le réacteur d'émission et (2) de poser des hypothèses concernant les conditions de formation des particules et le déroulement de la fusion des coeurs au sein du réacteur.



## Bibliographie :

- Abe, Y., Iizawa, Y., Terada, Y., Adachi, K., Igarashi, Y., Nakai, I., 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. *Anal. Chem.* 86, 8521–8525. <https://doi.org/10.1021/ac501998d>
- Abe, Y., Onozaki, S., Nakai, I., Adachi, K., Igarashi, Y., Oura, Y., Ebihara, M., Miyasaka, T., Nakamura, H., Sueki, K., Tsuruta, H., Moriguchi, Y., 2021. Widespread distribution of radiocesium-bearing microparticles over the greater Kanto Region resulting from the Fukushima nuclear accident. *Prog Earth Planet Sci* 8, 13. <https://doi.org/10.1186/s40645-020-00403-6>
- Abella, M.K.I.L., Molina, M.R., Nikolić-Hughes, I., Hughes, E.W., Ruderman, M.A., 2019. Background gamma radiation and soil activity measurements in the northern Marshall Islands. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 116, 15425–15434.
- Abrecht, D.G., Schwantes, J.M., 2015. Linear free energy correlations for fission product release from the Fukushima-Daiichi nuclear accident. *Environmental Science & Technology* 49, 3158–3166. <https://doi.org/10.1021/es5053733>
- Adachi, K., Kajino, M., Zaizen, Y., Igarashi, Y., 2013. Emission of spherical cesium-bearing particles from an early stage of the Fukushima nuclear accident. *Scientific reports* 3, 2554. <https://doi.org/10.1038/srep02554>
- Albright, D., Kelleher-Vergantini, S., 2015. Military Highly Enriched Uranium and Plutonium Stocks in Acknowledged Nuclear Weapon Statesa. INSTITUTE FOR SCIENCE AND INTERNATIONAL SECURITY.
- Aleweli, C., Pitois, A., Meusburger, K., Ketterer, M., Mabit, L., 2017. 239+240Pu from "contaminant" to soil erosion tracer: Where do we stand? *Earth-Science Reviews* 172, 107–123. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.07.009>
- Angileri, A., Sardini, P., Donnard, J., Duval, S., Lefevre, H., Oger, T., Patrier, P., Rivedi, N., Sijari-Kauppi, M., Toubon, H., Descotes, M., 2018. Mapping 238U decay chain equilibrium state in thin sections of geo-materials by digital autoradiography and microprobe analysis. *Applied Radiation and Isotopes* 140, 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.06.018>
- Bosco, H., Hamann, L., Kneip, N., Raiwa, M., Weiss, M., Wendt, K., Walther, C., 2021. New horizons in microparticle forensics: Actinide imaging and detection of 238Pu and 242mAm in hot particles 7. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abj1175>
- Bu, W., Ni, Y., Guo, Q., Zheng, J., Uchida, S., 2015. Pu isotopes in soils collected downwind from Lop Nor: regional fallout vs. global fallout. *Sci Rep* 5, 12262. <https://doi.org/10.1038/srep12262>
- Bu, W., Zheng, J., Guo, Q., Xiao, D., Aono, T., 2017. Determination of Pu isotopes in sediment and soil samples by SF-ICP-MS: an improved anion-exchange procedure for Pu separation. *J Radioanal Nucl Chem* 314, 2417–2423. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5618-y>
- Buchholz, B.A., Brown, T.A., Hamilton, T.F., Hutcheon, I.D., Marchetti, A.A., Martinelli, R.E., Ramon, E.C., Tumey, S.J., Williams, R.W., 2007. Investigating uranium isotopic distributions in environmental samples using AMS and MC-ICPMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Accelerator Mass Spectrometry* 259, 733–738. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.01.248>
- Burakov, D.B., 2013. Material study of Chernobyl "lava" and "hot" particles 47.
- Cantaluppi, C., Degetto, S., 2000. *Annali di Chimica*, 90,2000, by Società Chimica Italiana 15.

CEA, 2022. Le cycle du combustible nucléaire [WWW Document]. CEA/Découvrir & Comprendre. URL <https://www.cea.fr/comprendre/Pages/energies/nucleaire/essentiel-sur-cycle-du-combustible-nucleaire.aspx> (accessed 5.6.22).

CEA, 2021. Dossier sur le cycle du combustible nucléaire [WWW Document]. CEA/De la recherche à l'industrie. URL <https://www.cea.fr/Pages/domaines-recherche/energies/energie-nucleaire/dossier-cycle-du-combustible-nucleaire.aspx> (accessed 5.9.22).

CEA, 2017. L'uranium [WWW Document]. CEA/Découvrir & Comprendre. URL <https://www.cea.fr/comprendre/Pages/radioactivite/essentiel-sur-uranium.aspx> (accessed 5.6.22).

Chaboche, P.-A., Pointurier, F., Sabatier, P., Foucher, A., Tiecher, T., Minella, J.P.G., Tassano, M., Hubert, A., Morera, S., Guédron, S., Ardois, C., Boulet, B., Cossonnet, C., Cabral, P., Cabrera, M., Chalar, G., Evrard, O., 2022. 240Pu/239Pu signatures allow refining the chronology of radionuclide fallout in South America. *Science of The Total Environment* 843, 156943. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156943>

Chamberlain, A.C., 1987. ENVIRONMENTAL IMPACT OF PARTICLES EMITTED FROM WINDSCALE PILES, 1954-7. *Science of The Total Environment* 139–160. [https://doi.org/0048-9697/87/\\$03.50](https://doi.org/0048-9697/87/$03.50)

Chamizo, E., García-León, M., Synal, H.-A., Suter, M., Wacker, L., 2006. Determination of the 240Pu/239Pu atomic ratio in soils from Palomares (Spain) by low-energy accelerator mass spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Ion Beam Analysis* 249, 768–771. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.03.136>

Chiappini, R., Pointurier, F., Millies-Lacroix, J.C., Lepetit, G., Hemet, P., 1999. 240Pu/239Pu isotopic ratios and 239 + 240Pu total measurements in surface and deep waters around Mururoa and Fangataufa atolls compared with Rangiroa atoll (French Polynesia). *The Science of the Total Environment* 237–238, 269–276. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(99\)00141-2](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(99)00141-2)

Danesi, P.R., Moreno, J., Makarewicz, M., Louvat, D., 2008. Residual radionuclide concentrations and estimated radiation doses at the former French nuclear weapons test sites in Algeria. *Applied Radiation and Isotopes* 66, 1671–1674. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2007.08.022>

Danesi, P.R., Moreno, J., Makarewicz, M., Radecki, Z., 2002. Residual radioactivity in the terrestrial environment of the Mururoa and Fangataufa Atolls nuclear weapon test sites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 253, 13. <https://doi.org/0236-5731/2002/USD 17.00>

Doi, T., Masumoto, K., Toyoda, A., Tanaka, A., Shibata, Y., Hirose, K., 2013. Anthropogenic radionuclides in the atmosphere observed at Tsukuba: characteristics of the radionuclides derived from Fukushima. *Journal of Environmental Radioactivity* 122, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.02.001>

Dubrin, J.W., Rahm-Crites, L., 1997. Summary of the engineering analysis report for the long-term management of depleted uranium hexafluoride (No. UCRL-ID--124080, 563147). <https://doi.org/10.2172/563147>

Dunne, J.A., Martin, P.G., Yamashiki, Y., Ang, I.X.Y., Scott, T.B., Richards, D.A., 2018. Spatial pattern of plutonium and radiocaesium contamination released during the Fukushima Daiichi nuclear power plant disaster. *Scientific Reports* 8, 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34302-0>

EDF, 2022. Analyse du Cycle de Vie.

Entwistle, J.A., Flowers, A.G., Nageldinger, G., Greenwood, J.C., 2003. Identification and characterization of radioactive 'hot' particles in Chernobyl fallout-contaminated soils: the application of two novel approaches. *Mineral. mag.* 67, 183–204. <https://doi.org/10.1180/0026461036720094>

Eriksson, M., Lindahl, P., Roos, P., Dahlgaard, H., Holm, E., 2008. U, Pu, and Am Nuclear Signatures of the Thule Hydrogen Bomb Debris. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4717–4722. <https://doi.org/10.1021/es800203f>

Eriksson, M., Ljunggren, K., Hindorf, C., 2002. Plutonium hot particle separation techniques using real-time digital image systems. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 488, 375–380. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00438-2](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00438-2)

Evrard, O., Pointurier, F., Onda, Y., Chartin, C., Hubert, A., Lepage, H., Pottin, A.-C., Lefèvre, I., Bonté, P., Laceby, J.P., Ayrault, S., 2014. Novel Insights into Fukushima Nuclear Accident from Isotopic Evidence of Plutonium Spread along Coastal Rivers. *Environ. Sci. Technol.* 48, 9334–9340. <https://doi.org/10.1021/es501890n>

Froehlich, M.B., Akber, A., McNeil, S.D., Tims, S.G., Fifield, L.K., Wallner, A., 2019. Anthropogenic <sup>236</sup>U and Pu at remote sites of the South Pacific. *Journal of Environmental Radioactivity* 205–206, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.05.003>

Furuki, G., Imoto, J., Ochiai, A., Yamasaki, S., Nanba, K., Ohnuki, T., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2017. Caesium-rich micro-particles: A window into the meltdown events at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Scientific Reports* 7, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep42731>

Futagami, F., Soliman, M., Takamiya, K., Sekimoto, S., Oki, Y., Kubota, T., Konno, M., Mizuno, S., Ohtsuki, T., 2020. Isolation, characterization and source analysis of radiocaesium micro-particles in soil sample collected from vicinity of Fukushima Dai-ichi nuclear power plant. *Journal of Environmental Radioactivity* 223–224, 106388. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106388>

Gabrieli, J., Cozzi, G., Vallelonga, P., Schwikowski, M., Sigl, M., Eickenberg, J., Wacker, L., Boutron, C., Gäggeler, H., Cescon, P., Barbante, C., 2011. Contamination of Alpine snow and ice at Colle Gnifetti, Swiss/Italian Alps, from nuclear weapons tests. *Atmospheric Environment* 45, 587–593. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.10.039>

Goto, K., Chagué-Goff, C., Goff, J., Jaffe, B., 2012. The future of tsunami research following the 2011 Tohoku-oki event. *Sedimentary Geology*, The 2011 Tohoku-oki tsunami 282, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2012.08.003>

Haynes, W.M., 2014. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press.

Hembree, J., Carter, J.A., Ross, H.H., 1995. Environmental monitoring for detection of uranium enrichment operations: Comparison of LEU and HEU facilities (No. K/NSP-275). Oak Ridge Y-12 Plant (Y-12), Oak Ridge, TN (United States). <https://doi.org/10.2172/86815>

Higaki, S., Kurihara, Y., Yoshida, H., Takahashi, Y., Shinohara, N., 2017. Discovery of non-spherical heterogeneous radiocesium-bearing particles not derived from Unit 1 of the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant, in residences five years after the accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 177, 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.06.006>

IAEA, 2018. Réacteurs refroidis par eau [WWW Document]. URL <https://www.iaea.org/fr/themes/reacteurs-refroidis-par-eau> (accessed 5.9.22).

IAEA, 2011. Radioactive particles in the environment: sources, particle characterization and analytical techniques. International Atomic Energy Agency, Vienna.

IAEA, 2005. Radiological Conditions at the Former French Nuclear Test Sites in Algeria: Preliminary Assessment and Recommendations (No. 92– 0–113304–9). Vienne.

IAEA, N., 2008. INES ÉCHELLE INTERNATIONALE 230.

Igarashi, J., Zheng, J., Zhang, Z., Ninomiya, K., Satou, Y., Fukuda, M., Ni, Y., Aono, T., Shinohara, A., 2019. First determination of Pu isotopes (239Pu, 240Pu and 241Pu) in radioactive particles derived from Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Sci Rep* 9, 11807. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-48210-4>

Igarashi, Y., Kogure, T., Kurihara, Y., Miura, H., Okumura, T., Satou, Y., Takahashi, Y., Yamaguchi, N., 2019. A review of Cs-bearing microparticles in the environment emitted by the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 205–206, 101–118. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.04.011>

Ikehara, R., Suetake, M., Komiya, T., Furuki, G., Ochiai, A., Yamasaki, S., Bower, W.R., Law, G.T.W., Ohnuki, T., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2018. Novel Method of Quantifying Radioactive Cesium-Rich Microparticles (CsMPs) in the Environment from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Environ. Sci. Technol.* 52, 6390–6398. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06693>

Imoto, J., Ochiai, A., Furuki, G., Suetake, M., Ikehara, R., Horie, K., Takehara, M., Yamasaki, S., Nanba, K., Ohnuki, T., Law, G.T.W., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2017. Isotopic signature and nano-texture of cesium-rich micro-particles: Release of uranium and fission products from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Scientific Reports* 7, 5409. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05910-z>

IRSN, 2021. Fissile ou fertile... [WWW Document]. IRSN. URL [https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Nucleaire\\_et\\_societe/education-radioprotection/bases\\_radioactivite/Pages/7-Fissile-fertile.aspx#.YT9VKp0zbIU](https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Nucleaire_et_societe/education-radioprotection/bases_radioactivite/Pages/7-Fissile-fertile.aspx#.YT9VKp0zbIU) (accessed 9.13.21).

IRSN, 2016. L'accident nucléaire de Tchernobyl et son déroulement [WWW Document]. URL [https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations\\_nucleaires/Les-accidents-nucleaires/accident-tchernobyl-1986/2016-Tchernobyl-30ans-apres/Pages/1-Tchernobyl-2016-30ans-apres-accident-deroulement.aspx#.Yno\\_OoxxfIU](https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-accidents-nucleaires/accident-tchernobyl-1986/2016-Tchernobyl-30ans-apres/Pages/1-Tchernobyl-2016-30ans-apres-accident-deroulement.aspx#.Yno_OoxxfIU) (accessed 5.10.22).

IRSN, 2013. Le combustible MOX en France [WWW Document]. URL [https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations\\_nucleaires/cycle\\_combustible/fabrication\\_combustible\\_MOX/Pages/MOX.aspx#.YnUwIIdxfIU](https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/cycle_combustible/fabrication_combustible_MOX/Pages/MOX.aspx#.YnUwIIdxfIU) (accessed 5.6.22).

Jaegler, H., 2018. 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. Paris-Saclay.

Jaegler, H., Pointurier, F., Diez-Fernández, S., Gourgiotis, A., Isnard, H., Hayashi, S., Tsuji, H., Onda, Y., Hubert, A., Laceby, J.P., Evrard, O., 2019a. Reconstruction of uranium and plutonium isotopic signatures in sediment accumulated in the Mano Dam reservoir, Japan, before and after the Fukushima nuclear accident. *Chemosphere* 225, 849–858. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.064>

Jaegler, H., Pointurier, F., Onda, Y., Angulo, J.F., Griffiths, N.M., Moureau, A., Faure, A.-L., Marie, O., Hubert, A., Evrard, O., 2019b. Method for detecting and characterising actinide-bearing micro-particles in soils and sediment of the Fukushima Prefecture, Japan. *J Radioanal Nucl Chem* 321, 57–69. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06575-w>

Jaegler, H., Pointurier, F., Onda, Y., Hubert, A., Laceby, J.P., Cirella, M., Evrard, O., 2018. Plutonium isotopic signatures in soils and their variation (2011–2014) in sediment transiting a coastal river in the Fukushima Prefecture, Japan. *Environmental Pollution* 240, 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.094>

Jakubowski, N., Moens, L., Vanhaecke, F., 1998. Sector field mass spectrometers in ICP-MS. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53, 1739–1763. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(98\)00222-5](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00222-5)

Jiménez-Ramos, M.C., Barros, H., García-Tenorio, R., García-León, M., Vioque, I., Manjón, G., 2007. On the presence of enriched amounts of  $^{235}\text{U}$  in hot particles from the terrestrial area affected by the

Palomares accident (Spain). Environmental Pollution 145, 391–394.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.08.002>

Jiménez-Ramos, M.C., García-Tenorio, R., Vioque, I., Manjón, G., García-León, M., 2006. Presence of plutonium contamination in soils from Palomares (Spain). Environmental Pollution 142, 487–492.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.030>

Jones, S., 2008. Windscale and Kyshtym: a double anniversary. Journal of Environmental Radioactivity 99, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.10.002>

Kashparov, V.A., 2003. Hot Particles at Chernobyl. Environmental Science and Pollution Research 10.

Kelley, J.M., Bond, L.A., Beasley, T.M., 1999. Global distribution of Pu isotopes and  $^{237}\text{Np}$ . Science of The Total Environment 237–238, 483–500. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00160-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00160-6)

Kogure, T., Yamaguchi, N., Segawa, H., Mukai, H., Motai, S., Akiyama-Hasegawa, K., Mitome, M., Hara, T., Yaita, T., 2016. Constituent elements and their distribution in the radioactive Cs-bearing silicate glass microparticles released from Fukushima nuclear plant. Microscopy 65, 451–459.  
<https://doi.org/10.1093/jmicro/dfw030>

Kurihara, E., Takehara, Masato, Suetake, M., Ikebara, R., Komiya, T., Morooka, K., Takami, R., Yamasaki, S., Ohnuki, T., Horie, K., Takehara, Mami, Law, G.T.W., Bower, W., W. Mosselmans, J.F., Warnicke, P., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2020. Particulate plutonium released from the Fukushima Daiichi meltdowns. Science of The Total Environment 743, 140539.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140539>

Kurihara, Y., Takahata, N., Yokoyama, T.D., Miura, H., Kon, Y., Takagi, T., Higaki, S., Yamaguchi, N., Sano, Y., Takahashi, Y., 2020. Isotopic ratios of uranium and caesium in spherical radioactive caesium-bearing microparticles derived from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant. Scientific Reports 10, 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59933-0>

Kyser, K., 2016. Exploration for uranium, in: Uranium for Nuclear Power. Elsevier, pp. 53–76.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100307-7.00003-X>

Lachner, J., Christl, M., Bisinger, T., Michel, R., Synal, H.-A., 2010. Isotopic signature of plutonium at Bikini atoll. Applied Radiation and Isotopes 68, 979–983. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.01.043>

Leon Brillouin Laboratory, 1986. The ORPHEE reactor.

Lind, O.C., Salbu, B., Janssens, K., Proost, K., Dahlgaard, H., 2005. Characterization of uranium and plutonium containing particles originating from the nuclear weapons accident in Thule, Greenland, 1968. Journal of Environmental Radioactivity 81, 21–32. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.10.013>

Martin, P.G., Griffiths, I., Jones, C.P., Stitt, C.A., Davies-Milner, M., Mosselmans, J.F.W., Yamashiki, Y., Richards, D.A., Scott, T.B., 2016. In-situ removal and characterisation of uranium-containing particles from sediments surrounding the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 117, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.12.010>

Martin, P.G., Jones, C.P., Cipiccia, S., Batey, D.J., Hallam, K.R., Satou, Y., Griffiths, I., Rau, C., Richards, D.A., Sueki, K., Ishii, T., Scott, T.B., 2020. Compositional and structural analysis of Fukushima-derived particulates using high-resolution x-ray imaging and synchrotron characterisation techniques. Scientific Reports 10, 1636. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58545-y>

Martin, P.G., Louvel, M., Cipiccia, S., Jones, C.P., Batey, D.J., Hallam, K.R., Yang, I.A.X., Satou, Y., Rau, C., Mosselmans, J.F.W., Richards, D.A., Scott, T.B., 2019. Provenance of uranium particulate contained within Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Unit 1 ejecta material. Nature Communications 10, 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10937-z>

Mathieu, A., Kajino, M., Korsakissok, I., Périllat, R., Quélo, D., Quérel, A., Saunier, O., Sekiyama, T.T., Igarashi, Y., Didier, D., 2018. Fukushima Daiichi-derived radionuclides in the atmosphere, transport and deposition in Japan: A review. *Applied Geochemistry* 91, 122–139. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.002>

Mathieu, A., Korsakissok, I., Quelo, D., Groell, J., Tombette, M., Didier, D., Quentric, E., Saunier, O., Benoit, J.-P., Isnard, O., 2012. Atmospheric Dispersion and Deposition of Radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident. *Elements* 8, 195–200. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.3.195>

MEXT, 2011. Results of the Fourth Airborne Monitoring Survey by MEXT.

Miura, H., Kurihara, Y., Sakaguchi, A., Tanaka, K., Yamaguchi, N., Higaki, S., Takahashi, Y., 2018. Discovery of radiocesium-bearing microparticles in river water and their influence on the solid-water distribution coefficient ( $K_d$ ) of radiocesium in the Kuchibuto River in Fukushima. *Geochemical Journal* 52, 145–154. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0517>

Miura, H., Kurihara, Y., Yamamoto, M., Sakaguchi, A., Yamaguchi, N., Sekizawa, O., Nitta, K., Higaki, S., Tsumune, D., Itai, T., Takahashi, Y., 2020. Characterization of two types of cesium-bearing microparticles emitted from the Fukushima accident via multiple synchrotron radiation analyses. *Scientific Reports* 10, 11421. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68318-2>

Morishita, Y., Torii, T., Usami, H., Kikuchi, H., Utsugi, W., Takahira, S., 2019. Detection of alpha particle emitters originating from nuclear fuel inside reactor building of Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Scientific Reports* 9, 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36962-4>

Morooka, K., Kurihara, E., Takehara, Masato, Takami, R., Fueda, K., Horie, K., Takehara, Mami, Yamasaki, S., Ohnuki, T., Grambow, B., Law, G.T.W., Ang, J.W.L., Bower, W.R., Parker, J., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2021. New highly radioactive particles derived from Fukushima Daiichi Reactor Unit 1: Properties and environmental impacts. *Science of The Total Environment* 773, 145639. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145639>

Muramatsu, Y., Hamilton, T., Uchida, S., Tagami, K., Yoshida, S., Robison, W.L., 2001. Measurement of  $^{240}\text{Pu}$ - $^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios in soils from the Marshall Islands using ICP-MS. *Science of The Total Environment* 278, 151–159. [https://doi.org/0048-9697/01/\\$ -](https://doi.org/0048-9697/01/$ -)

Muuri, E., Sorokina, T., Donnard, J., Billon, S., Helariutta, K., Koskinen, L., Martin, A., Siitari-Kauppi, M., 2019. Electronic autoradiography of  $^{133}\text{Ba}$  particle emissions; diffusion profiles in granitic rocks. *Applied Radiation and Isotopes* 149, 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.04.026>

NEA, 2015. Benchmark Study of the Accident at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (BSAF Project) - Phase I Summary Report.

NERH, (Nuclear Emergency Response Headquarters), 2011. Report of Japanese Government to the IAEA Ministerial Conference on Nuclear Safety.

Nishihara, K., Iwamoto, H., Suyama, K., 2012. Estimation of fuel compositions in Fukushima-Daiichi nuclear power plant 202. <https://doi.org/JAEA-Data/Code-2012-018>

Ochiai, A., Imoto, J., Suetake, M., Komiya, T., Furuki, G., Ikehara, R., Yamasaki, S., Law, G.T.W., Ohnuki, T., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2018. Uranium Dioxides and Debris Fragments Released to the Environment with Cesium-Rich Microparticles from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Environ. Sci. Technol.* 52, 2586–2594. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06309>

Ohtsuka, Y., Aoyama, M., Takaku, Y., Igarashi, Y., Hattori, M., Hirose, K., Hisamatsu, S., 2019.  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  and  $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atom ratios of Japanese monthly atmospheric deposition samples during 1963–1966. *Sci Rep* 9, 8105. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44352-7>

Oikawa, S., Watabe, T., Takata, H., Misonoo, J., Kusakabe, M., 2015. Plutonium isotopes and  $^{241}\text{Am}$  in surface sediments off the coast of the Japanese islands before and soon after the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident. *J Radioanal Nucl Chem* 303, 1513–1518. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3530-2>

Okumura, T., Yamaguchi, N., Dohi, T., Iijima, K., Kogure, T., 2019a. Dissolution behaviour of radiocaesium-bearing microparticles released from the Fukushima nuclear plant. *Scientific Reports* 9, 3520. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40423-x>

Okumura, T., Yamaguchi, N., Kogure, T., 2019b. Finding Radiocesium-bearing Microparticles More Minute than Previously Reported, Emitted by the Fukushima Nuclear Accident. *Chem. Lett.* 48, 1336–1338. <https://doi.org/10.1246/cl.190581>

Onda, Y., Taniguchi, K., Yoshimura, K., Kato, H., Takahashi, J., Wakiyama, Y., Coppin, F., Smith, H., 2020. Radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant in terrestrial systems. *Nature Reviews Earth & Environment* 1, 644–660. <https://doi.org/10.1038/s43017-020-0099-x>

Ono, T., Iizawa, Y., Abe, Y., Nakai, I., Terada, Y., Satou, Y., Sueki, K., Adachi, K., Igarashi, Y., 2017. Investigation of the chemical characteristics of individual radioactive microparticles emitted from reactor 1 by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident by using multiple synchrotron radiation X-ray analyses. *bunseki kagaku* 66, 251–261. <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.66.251>

Perelygin, V.P., Chuburkov, Yu.T., 1997. Man-made plutonium in environment — possible serious hazard for living species. *Radiation Measurements* 28, 385–392. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(97\)00105-4](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(97)00105-4)

Petti, D.A., Adams, J.P., Anderson, J.L., Hobbins, R.R., 1989. Analysis of Fission Product Release Behavior from the Three Mile Island Unit 2 Core. *Nuclear Technology* 87, 243–263. <https://doi.org/10.13182/NT89-A27652>

Pöllänen, R., Ketterer, M.E., Lehto, S., Hokkanen, M., Ikäheimonen, T.K., Siiskonen, T., Moring, M., Rubio Montero, M.P., Martín Sánchez, A., 2006. Multi-technique characterization of a nuclear bomb particle from the Palomares accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 90, 15–28. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2006.06.007>

Reinoso-Maset, E., Brown, J., Pettersen, M.N., Steenhuisen, F., Tetteh, A., Wada, T., Hinton, T.G., Salbu, B., Lind, O.C., 2020. Linking heterogeneous distribution of radiocaesium in soils and pond sediments in the Fukushima Daiichi exclusion zone to mobility and potential bioavailability. *Journal of Environmental Radioactivity* 211, 106080. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.106080>

Robison, W.L., Noshkin, V.E., 1999. Radionuclide characterization and associated dose from long-lived radionuclides in close-in fallout delivered to the marine environment at Bikini and Enewetak Atolls. *Science of The Total Environment* 237–238, 311–327. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00145-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00145-X)

Sakaguchi, A., Steier, P., Takahashi, Y., Yamamoto, M., 2014. Isotopic Compositions of  $^{236}\text{U}$  and Pu Isotopes in "Black Substances" Collected from Roadsides in Fukushima Prefecture: Fallout from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident. *Environ. Sci. Technol.* 48, 3691–3697. <https://doi.org/10.1021/es405294s>

Sakaguchi, A., Steinhauser, G., 2019. Isotopic Signatures of Actinides in Environmental Samples Contaminated by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident, in: Steinhauser, G., Koizumi, A., Shozugawa, K. (Eds.), *Nuclear Emergencies: A Holistic Approach to Preparedness and Response, Current Topics in Environmental Health and Preventive Medicine*. Springer, Singapore, pp. 151–161. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-8327-4\\_13](https://doi.org/10.1007/978-981-13-8327-4_13)

Salbu, B., Lind, O.C., 2016. Radioactive particles released to the environment from the Fukushima reactors-Confirmation is still needed: Confirming Release of Radioactive Particles at Fukushima. *Integr Environ Assess Manag* 12, 687–689. <https://doi.org/10.1002/ieam.1834>

Salbu, B., Skipperud, L., Lind, O.C., 2015. Sources Contributing to Radionuclides in the Environment: With Focus on Radioactive Particles, in: Walther, C., Gupta, D.K. (Eds.), *Radionuclides in the Environment: Influence of Chemical Speciation and Plant Uptake on Radionuclide Migration*. Springer International Publishing, Cham, pp. 1–36. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-22171-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-22171-7_1)

Sandalls, F.J., Segal, M.G., Victorova, N., 1993. Hot particles from Chernobyl: A review. *Journal of Environmental Radioactivity* 18, 5–22. [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(93\)90063-D](https://doi.org/10.1016/0265-931X(93)90063-D)

Sanibondi, P., 2015. Numerical investigation of the effects of iron oxidation reactions on the fume formation mechanism in arc welding. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48, 345202. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/34/345202>

Satou, Y., Sueki, K., Sasa, K., Adachi, K., Igarashi, Y., 2016a. First successful isolation of radioactive particles from soil near the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Anthropocene* 14, 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2016.05.001>

Satou, Y., Sueki, K., Sasa, K., Adachi, K., Igarashi, Y., 2016b. First successful isolation of radioactive particles from soil near the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Anthropocene* 14, 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2016.05.001>

Satou, Y., Sueki, K., Sasa, K., Yoshikawa, H., Nakama, S., Minowa, H., Abe, Y., Nakai, I., Ono, T., Adachi, K., Igarashi, Y., 2018. Analysis of two forms of radioactive particles emitted during the early stages of the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station accident. *Geochemical Journal* 52, 137–143. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0514>

Schneider, S., Bister, S., Christl, M., Hori, M., Shozugawa, K., Synal, H.-A., Steinhauser, G., Walther, C., 2017. Radionuclide pollution inside the Fukushima Daiichi exclusion zone, part 2: Forensic search for the "Forgotten" contaminants Uranium-236 and plutonium. *Applied Geochemistry, Transformation and Fate of Natural and Anthropogenic Radionuclides in the Environments* 85, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.022>

Schneider, S., Walther, C., Bister, S., Schauer, V., Christl, M., Synal, H.-A., Shozugawa, K., Steinhauser, G., 2013. Plutonium release from Fukushima Daiichi fosters the need for more detailed investigations. *Sci Rep* 3, 2988. <https://doi.org/10.1038/srep02988>

Shao, Y., Yang, G., Tazoe, H., Ma, L., Yamada, M., Xu, D., 2018. A review of measurement methodologies and their applications to environmental 90Sr. *Journal of Environmental Radioactivity* 192, 321–333. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.07.013>

Shao, Y., Yang, G., Xu, D., Yamada, M., Tazoe, H., Luo, M., Cheng, H., Yang, K., Ma, L., 2019. First report on global fallout 236U and uranium atom ratios in soils from Hunan Province, China. *Journal of Environmental Radioactivity* 197, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.11.009>

Shibahara, Y., Kubota, T., Fujii, T., Fukutani, S., Takamiya, K., Konno, M., Mizuno, S., Yamana, H., 2016. Determination of isotopic ratios of plutonium and uranium in soil samples by thermal ionization mass spectrometry. *J Radioanal Nucl Chem* 307, 2281–2287. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4551-1>

Shinonaga, T., Steier, P., Lagos, M., Ohkura, T., 2014. Airborne Plutonium and non-natural Uranium from the Fukushima DNPP found at 120 km distance a few days after reactor hydrogen explosions. *Environ. Sci. Technol.* 48, 3808–3814. <https://doi.org/10.1021/es404961w>

Shiryev, A.A., Vlasova, I.E., Yapaskurt, V.O., Burakov, B.E., Averin, A.A., Elantyev, I., 2018. Forensic study of early stages of the Chernobyl accident: Story of three hot particles. *Journal of Nuclear Materials*,

Special Section on "18th International Conference on Fusion Reactor Materials" 511, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.09.003>

Shozugawa, K., Nogawa, N., Matsuo, M., 2012. Deposition of fission and activation products after the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident. *Environmental Pollution* 163, 243–247. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.001>

Simon, S.L., Bouville, A., Beck, H.L., 2004. The geographic distribution of radionuclide deposition across the continental US from atmospheric nuclear testing. *J Environ Radioact* 74, 91–105. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.01.023>

Simons, M., Minson, S.E., Sladen, A., Ortega, F., Jiang, J., Owen, S.E., Meng, L., Ampuero, J.-P., Wei, S., Chu, R., Helmberger, D.V., Kanamori, H., Hetland, E., Moore, A.W., Webb, F.H., 2011. The 2011 Magnitude 9.0 Tohoku-Oki Earthquake: Mosaicking the Megathrust from Seconds to Centuries. *Science* 332, 1421–1425. <https://doi.org/10.1126/science.1206731>

Steinhauser, G., Brandl, A., Johnson, T.E., 2014. Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts. *Science of The Total Environment* 470–471, 800–817. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.029>

Tang, P., Kita, K., Igarashi, Y., Satou, Y., Hatanaka, K., Adachi, K., Kinase, T., Ninomiya, K., Shinohara, A., 2022. Atmospheric resuspension of insoluble radioactive cesium-bearing particles found in the difficult-to-return area in Fukushima. *Prog Earth Planet Sci* 9, 17. <https://doi.org/10.1186/s40645-022-00475-6>

Taylor, D.M., 1995. Environmental plutonium in humans. *Applied Radiation and Isotopes* 46, 1245–1252. [https://doi.org/10.1016/0969-8043\(95\)00167-C](https://doi.org/10.1016/0969-8043(95)00167-C)

Thakur, P., Haing, H., Salminen-Paatero, S., 2017. Plutonium in the atmosphere: A global perspective. *Journal of Environmental Radioactivity* 39–51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.04.008>

Thakur, P., Khaing, H., Salminen-Paatero, S., 2017. Plutonium in the atmosphere: A global perspective. *Journal of Environmental Radioactivity* 175–176, 39–51. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.04.008>

Tsumune, D., Tsubono, T., Aoyama, M., Uematsu, M., Misumi, K., Maeda, Y., Yoshida, Y., Hayami, H., 2013. One-year, regional-scale simulation of <sup>137</sup>Cs radioactivity in the ocean following the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Biogeosciences* 10, 5601–5617. <https://doi.org/10.5194/bg-10-5601-2013>

United States Nuclear Regulatory Commission, 2018. Backgrounder on the Three Mile Island Accident [WWW Document]. NRC Web. URL <https://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/fact-sheets/3mile-isle.html> (accessed 5.12.22).

UNSCEAR (Ed.), 2000. Sources and effects of ionizing radiation: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation: UNSCEAR 2000 report to the General Assembly, with scientific annexes. United Nations, New York.

UNSCEAR, 1993. Sources and Effects of Ionizing Radiation. New York.

USGS, 2022. Latest Earthquakes [WWW Document]. URL <https://earthquake.usgs.gov/earthquakes/map/?extent=32.49123,-229.19678&extent=43.00465,-206.21338&range=search&sort=largest&timeZone=utc&search=%7B%22name%22:%22Search%20Results%22,%22params%22:%7B%22starttime%22:%222021-01-01%2000:00%22,%22endtime%22:%222021-12-31%2023:59:59%22,%22maxlatitude%22:41.019,%22minlatitude%22:34.712,%22maxlongitude%22:-215.728,%22minlongitude%22:-219.683,%22minmagnitude%22:2.5,%22orderby%22:%22time%22%7D%7D> (accessed 5.12.22).

Vajda, N., Kim, C.-K., 2011. Determination of transuranium isotopes (Pu, Np, Am) by radiometric techniques: a review of analytical methodology. *Anal Chem* 83, 4688–4719. <https://doi.org/10.1021/ac2008288>

Von Hippel, F., 2016. Banning the Production of Highly Enriched Uranium.

Wallenius, M., Peerani, P., Koch, L., 2000. Origin Determination of Plutonium Material in Nuclear Forensics. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 246, 317–321. <https://doi.org/10.1023/a:1006774524272>

Wikipédia, 2022. Liste des essais nucléaires français. Wikipédia.

Wikipedia, 2022. Accelerator mass spectrometry. Wikipedia.

Wright, S.M., Howard, B.J., Strand, P., 1999. Prediction of  $^{137}\text{Cs}$  deposition from atmospheric nuclear weapons tests within the Arctic. *Environmental Pollution* 13.

Yamaguchi, N., Mitome, M., Kotone, A.-H., Asano, M., Adachi, K., Kogure, T., 2016. Internal structure of cesium-bearing radioactive microparticles released from Fukushima nuclear power plant. *Scientific Reports* 6, 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep20548>

Yamamoto, M., 2015. Overview of the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident, with amounts and isotopic compositions of the released radionuclides. *J Radioanal Nucl Chem* 303, 1227–1231. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3639-3>

Yamamoto, M., Hoshi, M., Takada, J., Oikawa, S., Yoshikawa, I., Takatsuji, T., Sekerbaev, A.K., Gusev, B.I., 2002. Some aspects of environmental radioactivity around the former Soviet Union's Semipalatinsk nuclear test site: Local fallout Pu in Ust'-Kamenogorsk district. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 22.

Yamamoto, M., Sakaguchi, A., Ochiai, S., Takada, T., Hamataka, K., Murakami, T., Nagao, S., 2014. Isotopic Pu, Am and Cm signatures in environmental samples contaminated by the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 132, 31–46. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.01.013>

Yanase, N., Isobe, H., Sato, T., Sanada, Y., Matsunaga, T., Amano, H., 2002. Characterization of hot particles in surface soil around the Chernobyl NPP. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 252, 233–239. <https://doi.org/10.1023/A:1015793601033>

Yang, G., Tazoe, H., Hayano, K., Okayama, K., Yamada, M., 2017. Isotopic compositions of  $^{236}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ , and  $^{240}\text{Pu}$  in soil contaminated by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Sci Rep* 7, 13619. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-13998-6>

Yomogida, T., Ouchi, K., Oka, T., Kitatsuji, Y., Koma, Y., Konno, K., 2022. Analysis of particles containing alpha-emitters in stagnant water at torus room of Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station's Unit 2 reactor. *Sci Rep* 12, 7191. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-11334-1>

Yoshida, N., Takahashi, Y., 2012. Land-Surface Contamination by Radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident. *Elements* 8, 201–206. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.3.201>

Zeissler, C.J., Lindstrom, R.M., McKinley, J.P., 2001. Radioactive particle analysis by digital autoradiography. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 248, 407–412. <https://doi.org/10.1023/A:1010640411441>

Zheng, J., Aono, T., Uchida, S., Zhang, J., Honda, M.C., 2012a. Distribution of Pu isotopes in marine sediments in the Pacific 30 km off Fukushima after the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident. *Geochem. J.* 46, 361–369. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0209>

Zheng, J., Tagami, K., Uchida, S., 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. Environ. Sci. Technol. 47, 9584–9595. <https://doi.org/10.1021/es402212v>

Zheng, J., Tagami, K., Watanabe, Y., Uchida, S., Aono, T., Ishii, N., Yoshida, S., Kubota, Y., Fuma, S., Ihara, S., 2012b. Isotopic evidence of plutonium release into the environment from the Fukushima DNPP accident. Sci Rep 2, 304. <https://doi.org/10.1038/srep00304>



## **Chapitre II**

# **Sites d'étude, échantillonnage, méthodes analytiques utilisées**



# **Chapitre II**

## **Sites d'étude, échantillonnage, méthodes analytiques utilisées**

---

Le précédent chapitre a permis de présenter les rejets d'actinides survenus dans l'environnement depuis la deuxième guerre mondiale, avec un intérêt particulier pour les émissions consécutives à l'accident de FDNPP. Il a aussi posé un « état de l'art » des analyses globales et particulières réalisées à partir d'échantillons de sols et de sédiments prélevés à proximité de FDNPP. Le présent chapitre va, quant à lui, présenter les sites d'étude ainsi que les méthodes analytiques utilisées au cours de cette thèse.

### **II.1 Caractérisation des sites d'étude**

Depuis l'accident de FDNPP en 2011, de nombreux bassins versants proches de la centrale drainant les surfaces les plus exposées au panache radioactif ont été étudiés. Ces bassins versants drainent des sols fortement contaminés en radiocésium. Mes travaux de recherche concernent deux sites d'étude : (1) la ville d'Okuma située à 3 km à l'ouest de la centrale, et (2) l'exutoire des rivières Ukedo et Takase dans le bassin versant de l'Ukedo situé à 8 km au nord de la centrale (Laceby et al., 2016).

Les bassins versants de la région de Fukushima sont marqués par la présence de forêts denses en amont (Eyrolle-Boyer et al., 2016). Ces zones sont impactées par de fortes variations pluviométriques saisonnières : à l'automne, pendant les typhons, les pluies sont très abondantes ; à partir de fin novembre, la région est soumise aux chutes de neige qui fondent au printemps. Ces événements météorologiques entraînent une augmentation des apports terrigènes et donc le transport de matière des sols vers les océans aux périodes de débits les plus importants (Evrard et al., 2015, 2013).

#### **II.1.1 Evolution de la contamination des bassins versants côtiers de la préfecture de Fukushima**

Les deux sites étudiés ont été fortement contaminés par les retombées en radio-césium.

Le 11 mars au soir, les autorités japonaises ont donné l'ordre d'évacuer la zone dans un rayon de 2 à 3 km autour de la FDNPP. La ville d'Okuma a donc fait partie de la zone d'évacuation. Ce même jour, dans un rayon de 20 km, la population a été confinée. Le 12 mars 2011, dans la zone située dans ce même rayon de 20 km, la population a été évacuée, cette

zone est alors devenue une zone à accès réglementé. A partir du 15 mars, la zone se trouvant dans un rayon de 20 à 30 km de la centrale a été déclarée comme zone d'évacuation intérieure. Le 22 avril 2011, le statut de cette zone a été révisé et elle a été définie comme « zone de préparation à l'évacuation » en cas de dégradation de la situation (Steinhauser et al., 2014). A partir du 11 avril 2011, le gouvernement japonais a défini un zonage autour de FDNPP en fonction du débit de dose observé localement :

- Zone à accès difficile, pour un débit de dose supérieur à 50 mSv/an,
- Zone à accès restreint, lorsque le débit de dose était compris entre 20 et 50 mSv/an,
- Zone de résidence limitée, lorsque le débit de dose était inférieur à 20 mSv/an : il est possible de circuler au sein de cette zone en journée, mais l'accès y est interdit la nuit (Asanuma-Brice, 2017; Jaegler, 2018).

Au fil des années, le zonage a évolué avec la baisse des débits de dose (Asanuma-Brice, 2017) (Figure I.1). Cette baisse est induite (1) par la décroissance radioactive du  $^{134}\text{Cs}$  principalement ( $T_{1/2} = 2,2$  ans), et, (2) par les actions de décontamination menées par le gouvernement japonais. De 2013 à 2019, 9000 km<sup>2</sup> de zones agricoles et résidentielles ont été décontaminés (Evrard et al., 2019).

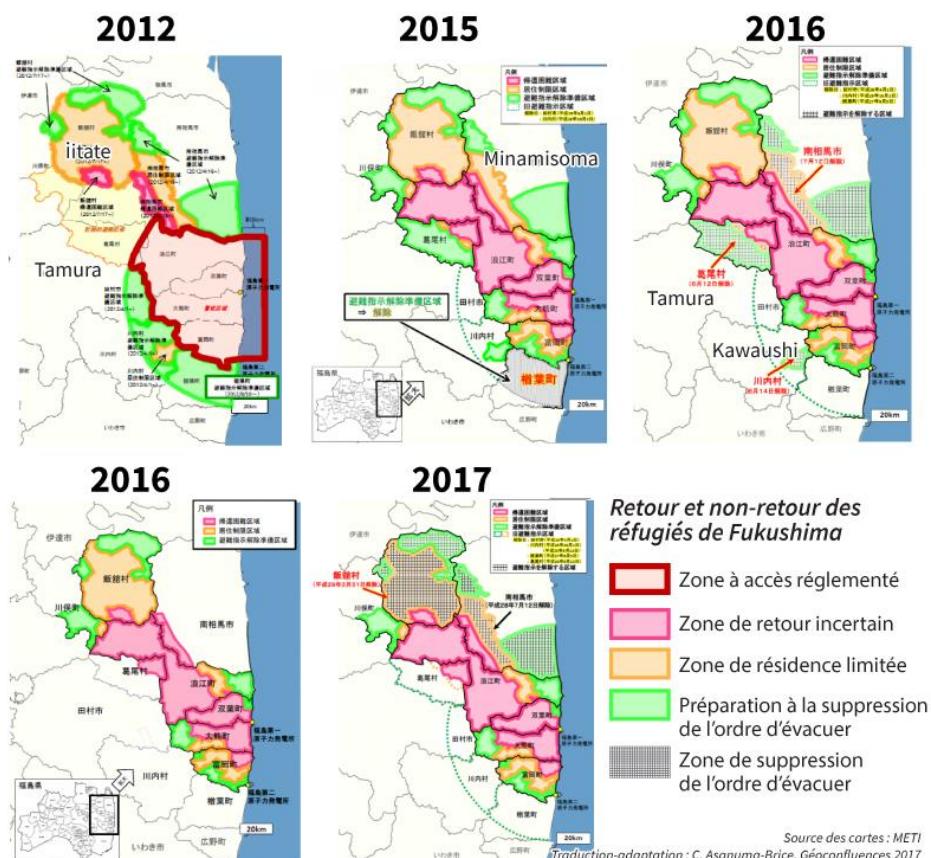


Figure II-1 : Evolution des zones à accès restreint dans la préfecture de Fukushima de 2012 à 2017 d'après Asanuma-Brice (2017).

## II.1.2 Démarche de l'étude

Afin d'étudier l'évolution de la contamination en plutonium au cours du temps aussi bien à l'échelle globale que particulière, des échantillons de laisses de crues ont été prélevés à l'exutoire des rivières Ukedo et Takase. Les laisses de crues sont des dépôts de sédiments fins dans le lit mineur de la rivière après la dernière crue majeure. Ces échantillons sont connus pour être représentatifs de la matière transportée lors d'une crue de rivière (Jaegler, 2018; Lal et al., 2015; Olley et al., 2013; Wallbrink, 2004). L'intérêt de l'étude des laisses de crues à l'exutoire est d'obtenir une signature globale des bassins versants. C'est aussi la dernière zone de prélèvement possible avant le transfert à l'océan. L'étude de ces deux rivières permet ainsi d'observer l'impact de la décontamination sur la concentration et l'isotopie du plutonium. Les campagnes d'échantillonnage ont été menées systématiquement aux mêmes endroits, au printemps après la fonte des neiges et à l'automne lors de la période des typhons de 2013 à 2016, puis uniquement à l'automne de 2017 à 2020. Dans cette étude, l'ensemble des échantillons ont été analysés par une combinaison de méthodes radiochimiques et de mesures par ICPMS selon le protocole mis en œuvre par Jaegler et al. (2019). Des analyses complémentaires avec d'autres techniques ont également été réalisées pour l'interprétation des résultats relatifs à la variation de la composition isotopique et de la concentration en plutonium dans les laisses de crues. Il s'agissait de déterminer la granulométrie, la teneur en carbone ainsi que l'activité en  $^{137}\text{Cs}$  des laisses de crues pour expliquer les variations observées. La détermination des sources de plutonium a été basée sur les données de la littérature aussi bien pour les valeurs de l'accident de FDNPP que pour celles des retombées globales. L'objectif de cette première analyse était également de sélectionner les échantillons présentant les concentrations en plutonium les plus importantes afin d'y rechercher des particules contenant du césum et/ou des actinides. Le marquage en particules des laisses de crues permet d'étudier le transfert de la contamination dans le continuum continent-océan et donc d'appréhender son devenir.

Cependant, les techniques analytiques de localisation, d'isolement et de caractérisation des particules d'ores et déjà développées au sein du laboratoire notamment pour l'analyse de particules par FT-TIMS (Pointurier et al., 2010), ne permettent pas d'analyser les particules issues de Fukushima notamment à cause de leur taille, leur dispersion dans la matrice, et leur faible teneur en actinides. Il a donc été nécessaire de développer et valider ces techniques pour l'analyse des particules. Ces développements ont été réalisés à partir des échantillons prélevés dans la ville d'Okuma afin d'augmenter la probabilité de détecter des particules émises par FDNPP. En effet, il s'agit d'échantillons qui présentent des activités massiques en  $^{137}\text{Cs}$  comprises entre 500 kBq.kg $^{-1}$  et 60 000 kBq.kg $^{-1}$ , bien plus élevées que celles mesurées dans les échantillons de laisse de crues (entre 0,1 kBq.kg $^{-1}$  et 83 kBq.kg $^{-1}$ ).

Enfin, pour mettre en évidence les rejets potentiels d'actinides sous forme particulaire lors de l'accident de FDNPP, les méthodes d'analyse particulaire ont été appliquées aux échantillons de laisses de crue.

### II.1.2.i Présentation de la ville d'Okuma

La commune d'Okuma se trouve à moins de 3 km de FDNPP. Du fait de sa proximité avec la centrale, elle a été fortement touchée par les retombées de radio-césium. Le partenariat avec le professeur Shozugawa de l'université de Tokyo (Graduate School of Arts and Sciences) et son équipe a permis l'étude de quatre échantillons de sols et de sédiments prélevés dans la commune d'Okuma (Figure II-2). Lors des prélèvements de ces quatre échantillons, les débits de dose étaient compris entre 97 et 1040 µS/h à 5 cm de l'échantillon.

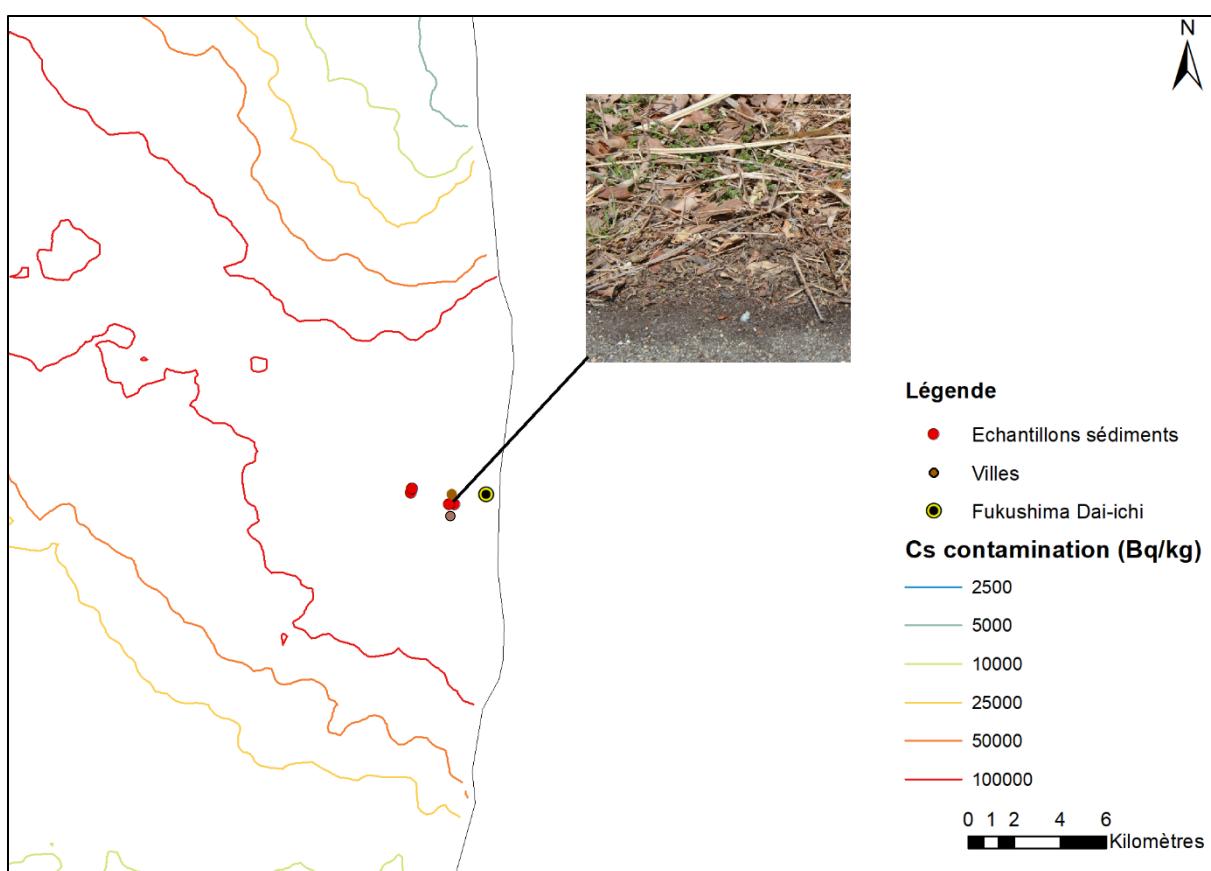


Figure II-2 : Carte de localisation des points d'échantillonnage (ronds rouges) dans la ville d'Okuma avec la répartition de l'activité en césium suite aux retombées au sol en mars 2011.

### II.1.2.ii Présentation du bassin versant de l'Ukedo

Le bassin versant de l'Ukedo se situe à 8 km au nord de FDNPP, et couvre une surface de 420 km<sup>2</sup> (Figure II-3).

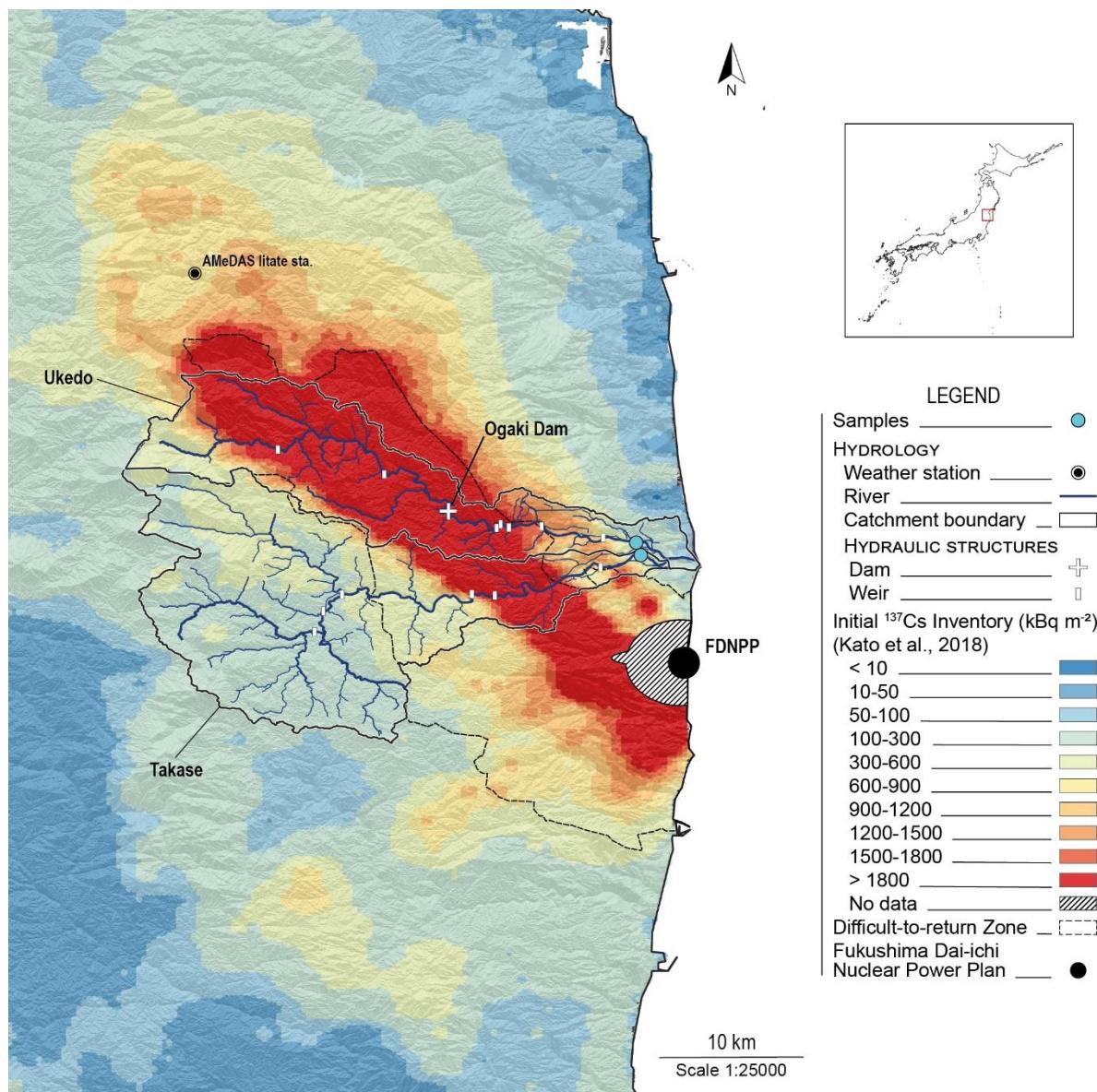


Figure II-3 : Carte de localisation du bassin versant de l'Ukedo et des points d'échantillonnage (disques verts) avec la répartition de l'activité en césium initiale (mars 2011) au sol.

Il est drainé par deux rivières principales, Ukedo et Takase, le subdivisant en deux sous-bassins versants. Le flux de la rivière Ukedo est perturbé par la présence du barrage Ogaki Dam, il est estimé que 90 % des sédiments sont retenus par ce réservoir, et que seuls 10 % arrivent à l'exutoire (Kitamura et al., 2014). L'occupation des sols dans ces deux sous-bassins versants est répartie de la manière suivante (Figure II-4) :

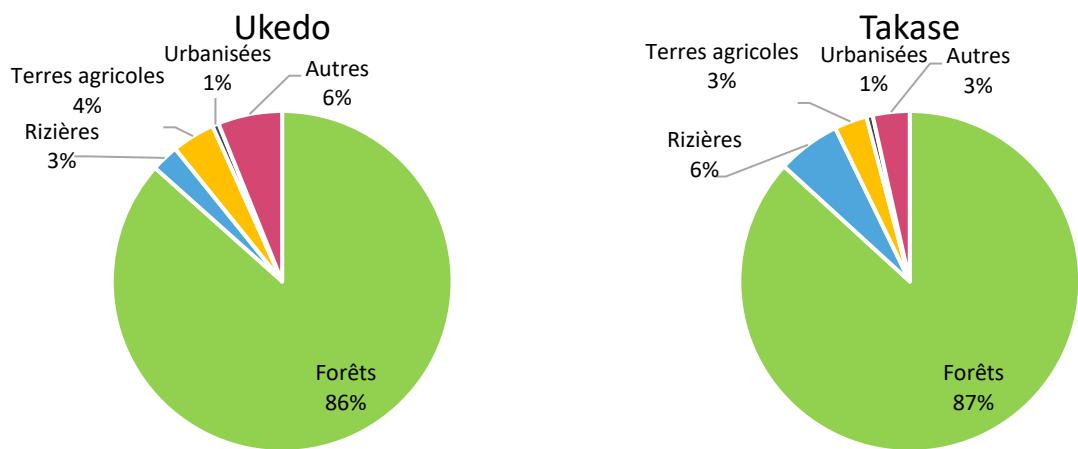


Figure II-4 : Répartition de l'occupation des sols pour les sous-bassins versants A. de l'Ukedo, et, B. de Takase, d'après les données de Nakanishi et al. (2021).

La contamination surfacique en  $^{137}\text{Cs}$  du bassin versant de l'Ukedo est estimée à 1274 kBq.m $^{-2}$  soit une activité totale de 556 TBq (Sakuma et al., 2019). D'après les modèles de Sakuma et al. (2019), la rivière Ukedo aurait transporté 6,3 TBq de  $^{137}\text{Cs}$  et la rivière Takase 3,7 TBq de  $^{137}\text{Cs}$  du 11 mars 2011 au 31 décembre 2017.

## II.2 Préparation des échantillons

Les échantillons de sédiments et de laisses de crues sont séchés à l'étuve à 40°C pendant 24 h environ, puis tamisés à un seuil de 1 mm afin de les exempter des végétaux et minéraux les plus grossiers.

### II.2.1 Analyses globales

Pour la réalisation des analyses globales, les échantillons de laisses de crues tamisés au seuil de 1 mm permet leur mise en solution, augmente la surface de contact des acides avec la matière. Les échantillons sont pesés dans des Savillex® de 60mL

### II.2.2 Analyses particulières

Pour la réalisation des analyses particulières, les échantillons de sols et de laisses de crues sont tamisés aux seuils de 63 µm et 40 µm. Ces seuils ont été définis d'après la littérature afin de détecter plus spécifiquement les particules de type « A » (Satou et al., 2018). De plus, ces gammes de tailles de particules permettent de réaliser une caractérisation isotopique par

spectrométrie de masse à ion secondaire (SIMS) sans avoir à effectuer des préparations complexes.

Ensuite, les particules comprises entre 40 et 63 µm et celles inférieures à 40 µm sont déposées sur des disques échantillons. Pour cela, elles sont mélangées à un polymère organique (Collodion) en solution dans l'éthanol permettant de les fixer sur des disques de polycarbonate de type Lexan® (Figure II-5). Ces supports permettent de mettre en œuvre les différentes techniques de localisation étudiées (cf 4.1). Ces disques échantillons permettent également de réaliser les étapes de localisation des particules d'intérêt sans risque de contamination.

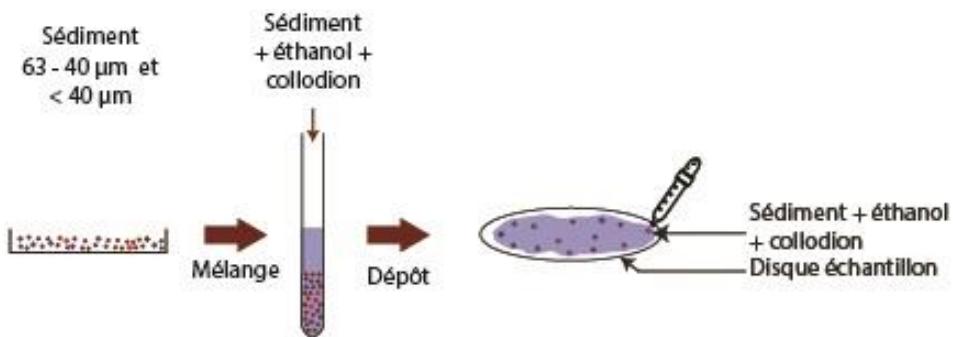


Figure II-5 : Schéma du dépôt des particules sur les disques de Lexan®. Méthode employée pour le traitement des échantillons de sédiments prélevés à Okuma et les laisses de crues.

## II.3 Caractérisation globale du plutonium

La caractérisation par analyse globale est réalisée pour les échantillons de laisses de crues prélevés aux exutoires de l'Ukedo et Takase de 2013 à 2020.

### II.3.1 Radiochimie du plutonium

La radiochimie du plutonium est réalisée avec une prise d'essai d'environ 5 g. Chacun des lots est composé de six échantillons et de trois blancs de chimie (réalisation du procédé sans matrice échantillon). Les blancs de chimie sont indispensables pour vérifier l'absence de contaminations.

Les différentes étapes de la radiochimie du plutonium sont présentées dans le schéma ci-dessous :

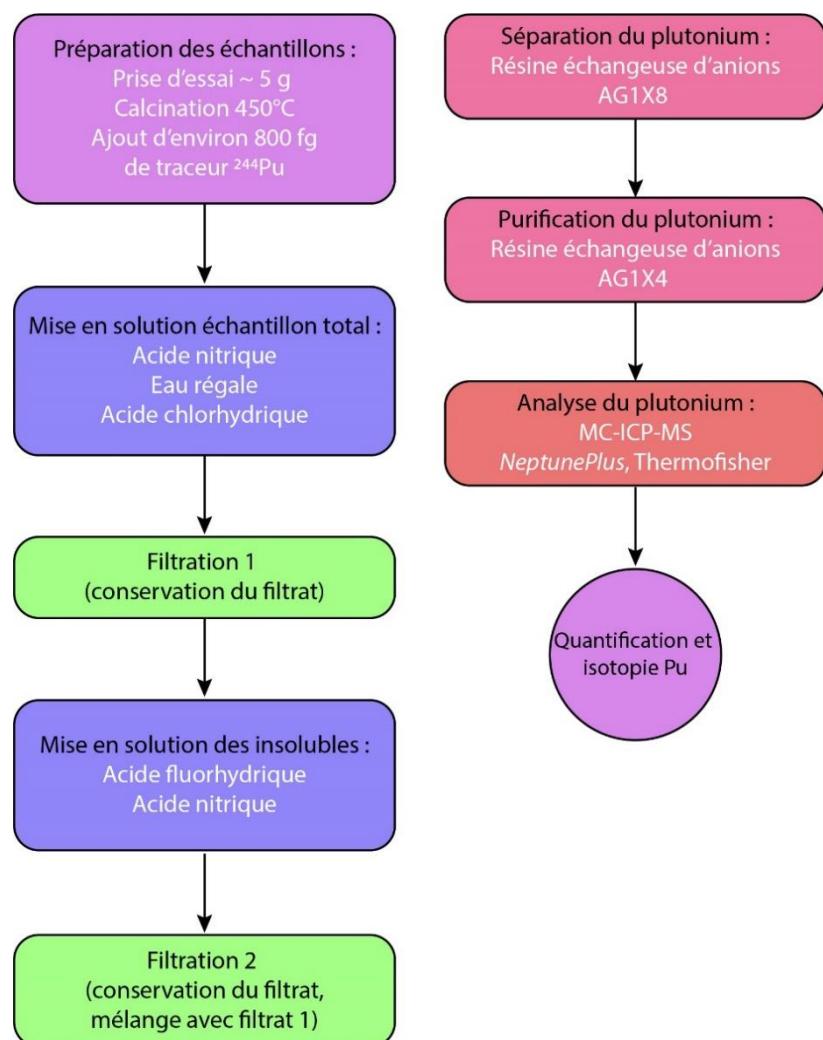


Figure II-6 : Protocole simplifié de séparation et purification du plutonium d'après le protocole de Jaegler et al. (2019).

La première étape consiste à transférer les échantillons préalablement pesés dans un bêcher en verre en ajoutant de l'eau MilliQ. L'eau est évaporée, puis les bêchers sont placés dans un four à 450°C pendant 12 à 16 h. Cette étape de calcination permet d'éliminer une partie de la matière organique. Après calcination, l'échantillon est repris dans 10 mL d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), puis il est transféré dans le Savillex® de 60 mL le bêcher en verre est alors rincé avec 3 fois 5 mL d' $\text{HNO}_3$  qui sont reversés dans le Savillex, avant d'être évaporé à sec. 20 mL d' $\text{HNO}_3$  sont ajoutés, puis les Savillex® sont mis à reflux à 150°C pendant 5 h, et, évaporés à sec pendant la nuit. Les échantillons et les blancs sont tracés avec environ 800 fg de  $^{244}\text{Pu}$  fabriqué par le Lawrence Livermore National Laboratory pour le CEA. Ce traceur a l'avantage d'être ultra-pur (teneur en  $^{244}\text{Pu} > 99.99\%$ ). Le  $^{244}\text{Pu}$  est utilisé car cet isotope n'est pas présent dans les échantillons étudiés. Ce traçage permet d'estimer le rendement de la radiochimie et de quantifier le Pu présent dans les échantillons. Tous les acides utilisés au cours de cette

radiochimie sont de qualité ultra-pure afin de limiter les apports en U et autres éléments traces pouvant biaiser les mesures isotopiques par ICP-MS.

La seconde étape est la mise en solution des échantillons par différentes attaques acides en milieu fermé. 20 mL d'acide chlorhydrique (HCl) concentré sont ajoutés, le Savillex® est placé à reflux sur une plaque chauffante à 120°C pendant 4 h. Le Savillex® est ensuite ouvert pour évaporation à sec. Cette étape est réalisée à nouveau avec l'ajout de 20 mL d'eau régale (1/3 HNO<sub>3</sub>, 2/3 HCl). A ce stade, la matière organique et les carbonates ont été dissous. Une filtration est réalisée afin d'isoler les insolubles. La filtration est réalisée avec des unités de filtration Nalgène équipées d'un filtre jetable de porosité 45 µm. Les filtrats sont mis en solution dans 20 mL d'HCl, puis mis à reflux à 140°C jusqu'à ce que la solution soit à ébullition. L'ébullition dure 20 min, 20 mL d'eau MilliQ sont ajoutés, puis les échantillons sont mis à refroidir avant filtration. Le filtrat est conservé dans un bêcher.

La troisième étape consiste à mettre en solution les insolubles restants après la première filtration. Pour cela, le filtre est placé dans le Savillex®, puis 10 mL d'acide fluorhydrique (HF) sont ajoutés. Le Savillex® est placé à reflux à 150°C pendant 1 h, puis 5 mL d'HNO<sub>3</sub> sont ajoutés. Le Savillex® est de nouveau placé à reflux à 150°C pendant 4 h, puis son contenu est évaporé. Cette étape est répétée avec la succession d'acides suivante : 5 mL d'HF avec 15 mL d'HNO<sub>3</sub>; 20 mL d'HNO<sub>3</sub> plus H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; et 2 fois 20 mL d'HNO<sub>3</sub> pour éliminer les ions fluorures. A la fin de cette étape, la mise en solution des échantillons est quasi-totale. Toutefois, une seconde étape de filtration est réalisée. Le filtrat est ajouté au filtrat précédent.

Les étapes de séparation et de purification sont ensuite mises en œuvre à l'aide de techniques de chromatographie anionique, toujours avec des acides de qualité ultra-pure.

L'étape de séparation est réalisée dans des colonnes en verre dans lesquelles sont disposés : 10 cm de résine AG1X8 50/100 mesh en partie basale, et 10 cm de résine AG1X8 100/200 mesh en partie supérieure. La colonne est conditionnée avec 60 mL de HNO<sub>3</sub> 8M afin d'éluer les éléments traces pouvant interférer lors des analyses. L'échantillon est introduit en tête de colonne, puis 2 fois 50 mL d'HNO<sub>3</sub> sont ajoutés pour éluer l'U. La résine est rincée avec 100 mL d'HCl pour éluer le Th potentiellement présent. Le plutonium est éluté sous sa forme Pu (+III) par l'ajout de 50 mL d'une solution de HCl/NH<sub>4</sub>I, 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentré sont ajoutés à l'eluât, puis le bêcher est mis sur plaque chauffante pour évaporation à sec. Le résidu est repris avec 10 mL d'HNO<sub>3</sub>, et environ 50 mg de nitrite de sodium (NaNO<sub>2</sub>) pour ré-oxyder le Pu (+IV) avant la seconde étape de purification. Les solutions de reprise sont ensuite évaporées à sec.

L'étape de purification du plutonium est aussi réalisée par chromatographie anionique mais avec des petites colonnes en plastique de 2 mL. Les colonnes sont préparées avec de la résine AG1X4 100/200 mesh, et conditionnées avec 10 mL de solution A (HCl 9M/HNO<sub>3</sub> 0,35M). L'échantillon, repris dans 4 mL de solution A, est versé en tête de colonne. La résine est rincée

successivement avec 4 fois 5 mL de  $\text{HNO}_3$  8M, puis 5 mL d'HCl concentré, et enfin 0,5 mL de HCl/ $\text{NH}_4\text{I}$ . Le plutonium est élué de la colonne par 9 mL de HCl/ $\text{NH}_4\text{I}$  dans un bêcher propre, 0,5 mL d' $\text{HNO}_3$  concentré sont ajoutés puis le tout est évaporé à sec à 80°C. La fraction de plutonium est reprise avec 4 mL d'une solution de HF 0,01M/ $\text{HNO}_3$  2 % ultra-pure pour la réalisation des mesures par ICP-MS.

### II.3.2 Mesures isotopiques du plutonium par spectrométrie de masse à plasma créé par couplage inductif multi-collection (MC-ICP-MS)

L'ICP-MS est une technique de spectrométrie de masse permettant d'obtenir soit (1) la composition élémentaire, soit (2) la composition isotopique des éléments d'intérêt présents en ultra-traces dans les échantillons.

#### II.3.2.i Présentation de l'instrument

L'ICP-MS multi-collecteur utilisé au cours de cette thèse est équipé d'un double système de focalisation composé d'un secteur électrostatique et d'un secteur magnétique. Ce système est aussi appelé système de focalisation de Nier-Johnson, il permet d'optimiser la trajectoire des ions, et de les séparer en fonction de leur rapport masse sur charge (Jaegler, 2018). L'analyse des échantillons est divisée en quatre étapes : l'introduction-nébulisation, l'ionisation, la séparation en masse et la détection.

Le plus souvent, les échantillons sont introduits dans l'appareil sous forme liquide. L'échantillon est aspiré, puis nébulisé dans un flux d'argon par un nébuliseur le transformant en un aérosol liquide composé de microgouttelettes. Ces dernières sont transférées dans un module de désolvatation (APEX Omega, ESI) qui permet de réduire la formation des hydrures et d'augmenter la sensibilité. Les aérosols formés sont envoyés dans une torche à plasma d'argon qui permet de vaporiser les microgouttes puis d'atomiser et d'ioniser la plupart des éléments. En effet, ce plasma est une importante source d'énergie qui permet (1) de dissocier les molécules, et, (2) de dépasser le potentiel de première ionisation de presque tous les éléments chimiques, ce qui permet d'ioniser plus de 90 % des atomes introduits dans le plasma (Hubert, 2005). Environ 10 % du plasma est échantillonné en passant par un premier cône d'extraction échantillonneur (« *sampler* »). Ensuite, le jet de matière se détend dans la chambre de pompage différentielle qui permet de passer de la pression atmosphérique au vide secondaire de l'appareil. Puis les ions générés dans le plasma passent le cône écrêteur (« *skimmer* ») et sont accélérés dans un analyseur de masse pour une analyse isotopique et élémentaire. Le secteur magnétique constitue un filtre en masse des ions en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ), seuls les ions ayant les rapports attendus sont transmis aux détecteurs. Le système de collection comprend neuf cages de Faraday avec des résistances de

$10^{10}$ ,  $10^{11}$ ,  $10^{12}$  ou  $10^{13}$  Ω et cinq compteurs d'ions. Il s'agit de multiplicateurs d'électrons (« *secondary electron multiplier* »), ou de dynodes discrètes (« *compact discrete dynode* »). Le dispositif de multi-collection permet l'acquisition simultanée de tous les isotopes d'intérêt pour notre étude. Cette méthode améliore la précision des mesures de rapports isotopiques d'un ordre de grandeur par rapport à un appareil mono-collecteur (Jaegler, 2018).

Cet appareil est extrêmement sensible avec une limite de détection instrumentale de l'ordre de 0,1 fg pour les isotopes du Pu.

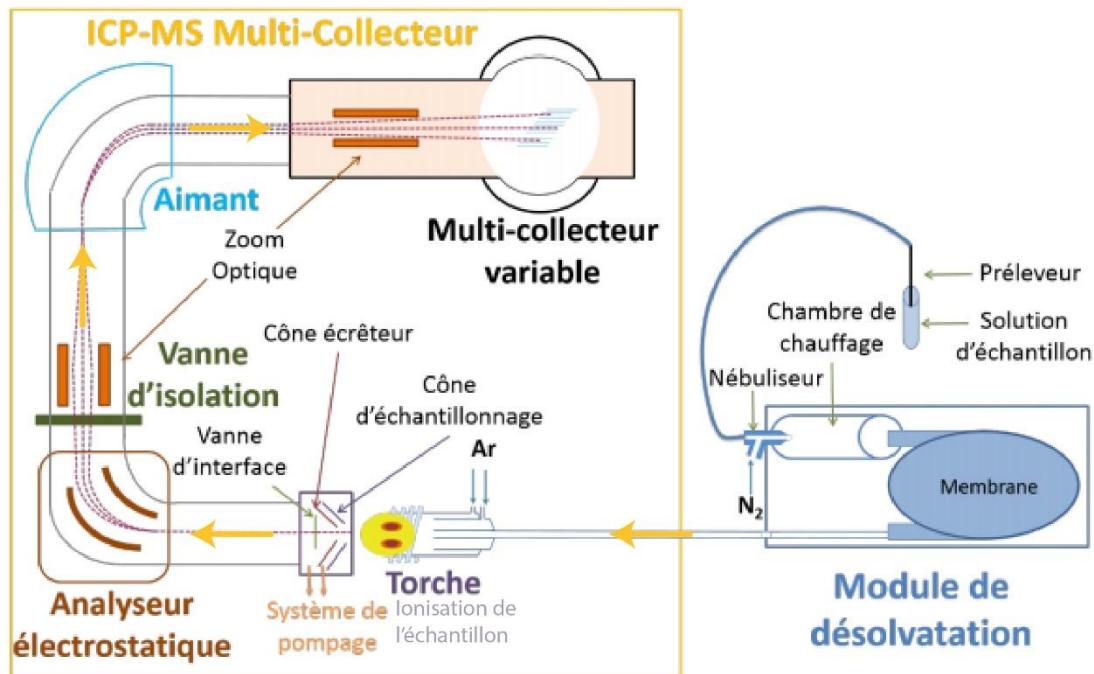


Figure II-7 : Schéma de l'ICP-MS multi-collection couplé à un désolvateur (Jaegler, 2018). Les flèches jaunes représentent le sens de transfert des ions.

### II.3.2.ii Méthode de caractérisation isotopique et quantification du plutonium

Dans le cadre de ce travail de thèse, la caractérisation isotopique du plutonium par ICP-MS multi-collecteur a été réalisée avec le *Neptune Plus* (Thermo-Fisher, Brême, Allemagne) du laboratoire équipé d'un module de désolvatation. La méthode analytique suivie est celle développée au sein du laboratoire, et appliquée dans le cadre de la thèse de Jaegler, (2018). Les mesures des isotopes du plutonium sont réalisées avec des compteurs d'ions de la plateforme de détection de l'appareil. Les isotopes mesurés sont : le  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  et le  $^{242}\text{Pu}$  pour l'échantillon ainsi que le  $^{244}\text{Pu}$  qui est le traceur de dilution isotopique permettant de réaliser la quantification. La quantification du Pu correspond à la somme des masses 239, 240, 241 et 242. Pour l'exploitation des résultats, il est nécessaire de déterminer les facteurs de correction des rapports isotopiques tels que le biais de masse, le taux de formation des hydrures, le gain des détecteurs, etc. Le biais en masse est dû à une transmission différentielle

des ions dans l'instrument. La transmission des isotopes les plus lourds est généralement favorisée. Les hydrures génèrent quant à eux des interférences aux masses analysées, comme par exemple l'espèce  $^{238}\text{U}^1\text{H}$  qui interfère avec l'isotope  $^{239}\text{Pu}$ , qui peuvent engendrer des biais s'ils n'en sont pas corrigés de manière appropriée.

### *II.3.2.ii.a Détermination des facteurs de correction*

Les premiers facteurs de correction à déterminer sont le biais de masse, lié au fractionnement qui a lieu dans le plasma lors de l'ionisation, le taux d'hydrures qui sont liés à une recombinaison et le phénomène de pied de pic (*peak tailing* en anglais) ou *sensibilité en abondance* qui correspond à l'élargissement des faisceaux ioniques par effet de charge et par collisions avec des molécules de gaz résiduelles dans l'analyseur. La détermination de ces facteurs de correction est réalisée avec un étalon d'uranium naturel. Le biais de masse est corrigé par une loi exponentielle et le taux de formation des hydrures est réduit par l'utilisation d'un module de désolvatation (Apex®). Des étalons isotopiques sont donc analysés plusieurs fois en cours des sessions analytiques pour suivre l'évolution de la discrimination en masse et des autres facteurs au cours du temps (Hubert, 2005).

Le gain des compteurs d'ions est déterminé avec l'étalon IRMM186T fabriqué au sein de mon laboratoire. L'étalon IRMM186T est composé de l'étalon d'uranium IRMM186 (Institut for Reference Materials and Measurements) qui est une solution dont l'isotopie certifiée pour le rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  est de 0,0307711 ( $\pm 92$ ) à 95 % de niveau de confiance (uranium faiblement enrichie à 3%) et d'un traceur  $^{233}\text{U}$  pour déterminer le gain de l'ensemble des détecteurs.

Les facteurs de correction sont vérifiés par la mesure de solutions de plutonium certifiées en isotopie CRM137 et 138 (New Brunswick Laboratory, Illinois, USA). Les rapports isotopiques  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  certifiés pour le CRM 137 sont respectivement 0,24066 ( $\pm 0,00029$ ), 0,005250 ( $\pm 0,000011$ ), 0,015609 ( $\pm 0,000052$ ). Les rapports isotopiques  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  certifiés pour le CRM 138 sont respectivement 0,08609 ( $\pm 0,00011$ ), 0,000468 ( $\pm 0,000002$ ), 0,000360 ( $\pm 0,000003$ ).

### *II.3.2.ii.b Mesure isotopique du plutonium dans les échantillons*

L'ensemble des échantillons de laisses de crues sont caractérisés avec la méthode de caractérisation isotopique du plutonium du laboratoire. Les échantillons sont tracés avec un traceur de  $^{244}\text{Pu}$  qui est un isotope non présent dans les échantillons, cela permet de déterminer le rendement de chimie, la gamme des blancs et la teneur en plutonium. Au cours des analyses réalisées, la gamme des blancs a varié de 4,0 ( $\pm 0,8$ ) fg à 12,1 ( $\pm 8,6$ ) fg, et, le rendement de 26 % ( $\pm 3$  %) à 100 % ( $\pm 2$  %).

## II.4 Méthodes de localisation et d'isolement des particules contenant des actinides

Les méthodes de caractérisation globales ne permettent pas de discriminer la source du plutonium. Dans le but d'identifier et de caractériser les actinides émis lors de l'accident de FDNPP, il est préférable de réaliser des analyses à l'échelle particulaire. Dans ce chapitre, les méthodes de localisation et d'isolement sont brièvement présentées. Celles-ci sont présentées plus en détails dans le chapitre IV.

### II.4.1 Méthodes de localisation des particules

Au cours de ce travail de recherche, trois méthodes de localisation des particules ont été testées : la méthode des traces de fission, la méthode des écrans radioluminescents ainsi qu'une méthode d'autoradiographie digitale.

#### II.4.1.i Traces de fission

La méthode des traces de fission consiste à irradier par neutrons thermiques les échantillons déposés sur des disques de Lexan®. Pour cela, les disques échantillons préparés dans la partie II.2.2 sont soudés à des disques plus fins (175 µm d'épaisseur) de type Lexan®, appelés « disques de fission » (Figure II-8). Après avoir marqué les disques pour permettre le repérage ultérieur des particules, les ensembles de disques sont ensuite placés dans des navettes pour une irradiation par neutrons thermiques au sein du réacteur nucléaire TRIGA (Institut Jozef Stefan, Ljubljana, Slovénie). Un flux de  $10^{15}$  neutrons.cm<sup>-2</sup> est utilisé afin de détecter les particules avec un faible nombre de noyaux fissiles (Radulović et al., 2018). Sous le flux de neutrons, les noyaux fissiles <sup>235</sup>U et <sup>239</sup>Pu fissionnent et émettent chacun deux fragments de fission. Ces fragments impactent la surface des disques de Lexan®, ce qui en modifie la structure (Esaka et al., 2004). Ce sont ces modifications structurelles qui, après traitement chimique, correspondent aux traces de fission. La révélation des traces de fission consiste à placer les disques de fission dans un bain mariné d'hydroxyde de potassium pendant 15 minutes (Figure II-8). Les traces de fission sont ensuite observées avec un microscope optique. Les traces générées par une particule forment ce que l'on appelle un cluster de traces de fission qui prennent l'apparence d'oursins. Ces clusters sont de tailles variables et dépendent du nombre d'atomes fissiles dans la particule. Ils peuvent aussi bien être induits par des minéraux de type zircon que des particules contenant des noyaux fissiles d'origine anthropique.

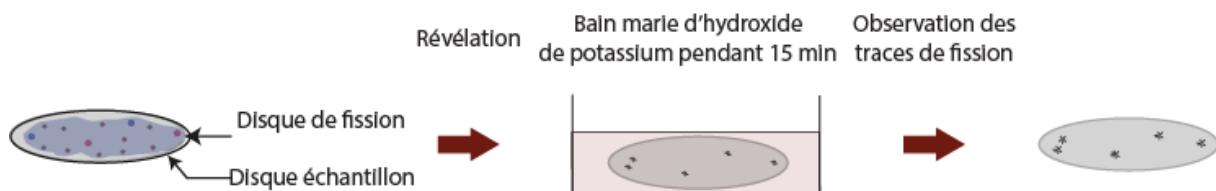


Figure II-8 : Schéma du protocole de préparation et révélation de la méthode des traces de fission.

#### II.4.1.ii Ecrans radioluminescents (ERLM)

Le principe de fonctionnement des écrans radioluminescents est présenté dans le chapitre I partie I.4.2.i.

Dans le cadre de cette thèse, les ERLM ont été mis en œuvre dans deux conditions expérimentales différentes. Les particules sont localisées à partir des disques échantillons préparés dans la partie II.2.2.

La première méthode consiste à localiser les particules contenant des actinides. Les échantillons de Fukushima ayant une importante activité massique en  $^{137}\text{Cs}$ , deux ERLM de type TR (Type présenté dans le chapitre I partie I.4.2.i) sont superposés (Haudebourg and Fichet, 2016). L'avantage des ERLM de ce type est qu'ils ne disposent pas de couche de protection, ce qui augmente leur capacité de détection des alphas, qui ont une faible pénétration dans la matière (Angileri et al., 2018). L'ERLM en contact avec les disques échantillons intègre les particules  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ , alors que l'ERLM du dessous intègre uniquement les particules  $\beta$ , et  $\gamma$ .

La seconde méthode consiste à localiser les particules contenant du radiocésium. Pour cela, des ERLM de type MS sont utilisés, car ils sont plus sensibles aux émissions  $\beta$ , et  $\gamma$ . Lors de cette phase, un seul ERLM est utilisé car aucune discrimination des émissions n'est nécessaire.

Pour la réalisation des analyses, quelle que soit la méthode, les disques échantillons sont disposés face échantillon contre les ERLM. L'exposition est réalisée dans un château de plomb afin de limiter le bruit de fond induit par les rayonnements cosmiques. La durée d'exposition est d'environ une semaine. La lecture des ERLM est ensuite réalisée avec le lecteur adapté Cyclone Plus, Perkin Elmer, avec un pas de 150 dpi. Les étapes de post-traitement des résultats développés sont présentées dans le chapitre IV.

#### II.4.1.iii Autoradiographie numérique : BeaQuant®

Depuis quelques années, une nouvelle méthode d'analyse des émetteurs alpha dans les domaines de la biologie, et des sciences de la Terre et de l'environnement (Sardini et al., 2016) est en cours de développement. Cette méthode numérique (digitale) permet une intégration en temps réel des émissions  $\alpha$  et  $\beta$ .

### II.4.1.iii.a Principe du BeaQuant®

Le BeaQuant® permet la réalisation d'une autoradiographie précise avec une très haute sensibilité et linéarité. Il a la capacité de cartographier les particules émettant des  $\alpha$  ou des  $\beta$  sans influence des  $\gamma$  (Billon et al., 2020; Sardini et al., 2016) et avec une haute résolution spatiale (résolution maximale de 20  $\mu\text{m}$  pour les  $\alpha$ ,  $\beta$  du tritium) (Angileri et al., 2020; Donnard et al., 2009). Il est possible de visualiser les résultats en temps réel et d'arrêter l'acquisition au moment voulu afin d'optimiser les temps d'acquisition (Muuri et al., 2019). Le fonctionnement de cette méthode se base sur l'interaction des particules  $\alpha$  et  $\beta$  avec le gaz du détecteur. Lors de l'interaction avec le gaz, les particules libèrent leur énergie en ionisant le milieu gazeux (Figure II-9). L'exposition à des champs électriques appropriés, générés par une anode et une cathode présentes dans la chambre d'analyse, augmente le nombre d'électrons créés lors de l'interaction initiale. Les électrons sont focalisés vers l'anode du segment. Une désintégration  $\alpha$  ou  $\beta$  déclenche l'acquisition électronique qui est ainsi reportée sur une image d'autoradiographie en temps réel.

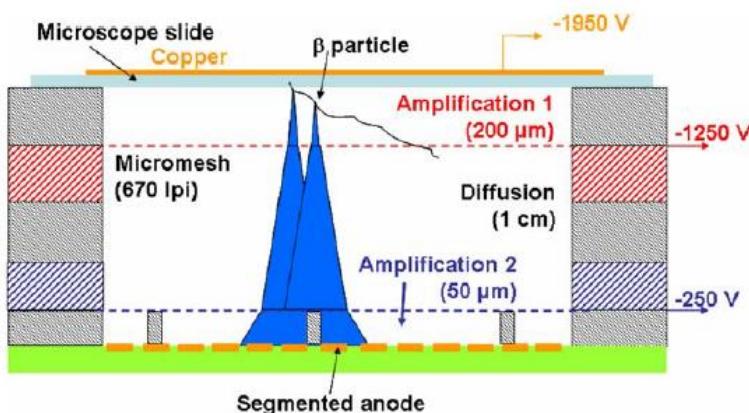


Figure II-9 : Schéma issu du travail de recherche de Donnard et al. (2009) représentant le principe de fonctionnement du multiplicateur d'ionisation parallèle (PIM) intégré dans le détecteur gazeux à micro-modèle du BeaQuant®.

### II.4.1.iii.b Mise en œuvre dans le cadre de cette thèse

Dans le cadre de cette thèse, cette méthode a été mise en œuvre dans deux conditions expérimentales distinctes afin de détecter soit les actinides soit le radiocésium, à l'instar de ce qui a été testé avec les ERLM (cf. chapitre IV partie 1.ii.c). Les particules sont localisées à partir des disques échantillons préparés dans la partie 2.2.

Pour la réalisation des analyses, les disques échantillons sont disposés face échantillon vers le détecteur. La durée d'exposition est d'environ 10 jours pour la première méthode consistant à localiser les particules émettrices  $\alpha$ . La méthode et les résultats sont présentés dans le chapitre IV.

Pour la deuxième méthode, le BeaQuant® est mis en œuvre pour localiser les particules émettrices  $\beta$ . Pour cela, il est nécessaire de localiser précisément sur les disques échantillons les zones ayant le comptage  $\beta$  le plus important. Pour cela, j'ai dessiné un support en aluminium en collaboration avec la société Ai4R (Annexe A). Dans le but de faciliter la localisation des particules d'intérêt sur les disques échantillons, trois trous ont été disposés sur la plaque comme points de repères. Il est indispensable que les points de repères soient visibles sur les cartographies des échantillons, c'est pourquoi une solution de 1 Bq de  $^{90}\text{Sr}$  mélangée à du collodion a été injectée dans chacun des trous. Le  $^{90}\text{Sr}$  a été choisi car l'énergie de ses particules  $\beta$  (546 keV) est proche de celle du  $^{137}\text{Cs}$  (512 keV) recherché. Pour cette phase d'analyse, la durée d'acquisition est de 5 jours.

#### II.4.1.iv Avantages et inconvénients des différentes méthodes

Les avantages et inconvénients des différentes méthodes de localisations sont présentés dans le Tableau II-1.

*Tableau II-1 : Avantages et inconvénients des méthodes de localisation des particules radioactives.*

| Méthodes                 | Avantages   | Inconvénients   |
|--------------------------|---|---|
| <b>Traces de fission</b> | Très grande sensibilité aux actinides U et Pu<br>Localisation précise des particules contenant des noyaux fissiles.                     | Irradiation dans un réacteur qui présentent les caractéristiques adéquates*.<br>Détection ubiquiste des particules d'origines naturelle et anthropique. |
| <b>ERLM</b>              | Bonne résolution spatiale.<br>Faible temps d'acquisition.<br>Distinction des émetteurs $\alpha$ et $\beta$ par la superposition d'ERLM. | Effets de fading**.<br>Sensibilité à la lumière et aux cosmiques lors de l'analyse d'échantillons peu actifs.   |
| <b>BeaQuant®</b>         | Haute sensibilité.<br>Bonne résolution spatiale.<br>Discrimination entre les $\alpha/\beta$ et les $\gamma$                             | Coût d'achat élevé.<br>Échantillon parfaitement plan.   |

\* : flux de neutrons thermiques élevé, canaux d'irradiations suffisamment larges, etc.

\*\* : disparition progressive du signal au cours du temps.

## II.4.2 Méthode d'isolement des particules

Les particules sont isolées après avoir été localisées par le couplage FT/BeaQuant®. A partir du système de repérage utilisé pour la méthode des traces de fission, les particules d'intérêt sont précisément localisées. A partir des clusters de traces de fission observés au microscope optique et des coordonnées des marques réalisées aux extrémités des disques « échantillons » et de « fission », la zone contenant la particule est localisée. Avec le logiciel incrémenté avec le microscope optique, la particule ayant générée le cluster de traces de fission est relocalisée. La particule est ensuite prélevée en découpant le collodion autour de sa position théorique à l'aide d'une pointe en carbure de tungstène intégrée à un dispositif de micromanipulation. La particule est ainsi isolée du reste de l'échantillon. La méthode d'isolement est présentée plus en détails dans le chapitre IV.

## II.5 Méthodes de caractérisations morphologique et élémentaire des particules

La caractérisation des échantillons environnementaux à l'échelle particulaire nécessite l'utilisation de méthodes permettant la réalisation d'analyses à l'échelle micrométrique.

### II.5.1 Microscope Electronique à Balayage - Spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS)

Le MEB est une technique d'imagerie de petits objets de taille comprise entre 1 nm et quelques mm. Le MEB est composé d'une colonne électronique, d'une chambre d'analyse pour placer l'échantillon, d'un système de mise sous vide et de différents détecteurs. Le principe de fonctionnement général du MEB repose sur l'interaction du faisceau d'électrons primaires avec l'échantillon.

Plus précisément, le canon à électrons présent dans la colonne électronique produit un faisceau d'électrons qui est focalisé sur la surface de l'échantillon. Sous l'effet du balayage du faisceau d'électrons qui excite la matière, l'échantillon réemet des électrons secondaires, rétrodiffusés, des rayons X, etc. (Brisset et al., 2008) Ces signaux, enregistrés par différents types de détecteurs, permettent de créer une image et mettent en évidence plusieurs caractéristiques de l'échantillon (composition, géométrie, etc.). Par exemple, les électrons secondaires montrent la topographie de l'échantillon et les électrons rétrodiffusés donnent des informations sur la densité de la matière (Brisset et al., 2008). L'EDS est le détecteur de rayons X à dispersion d'énergie qui permet de réaliser des analyses qualitatives, quantitatives et des cartographies de la composition élémentaire des échantillons (Brisset et al., 2008).

De manière générale, pour la réalisation de ces analyses, il est nécessaire d'avoir un échantillon le plus conducteur possible, toutefois le mode *low vaccum* peut aussi être mis en œuvre dans le cas d'échantillon environnementaux peu ou pas conducteurs. Lors de la caractérisation des pics des spectres obtenus, il faut tenir compte du bruit de fond, ainsi que des pics parasites tels que les pics « sommes » ou les pics d'échappement (Brisset et al., 2008).

## II.5.2 Rayonnement Synchrotron

### II.5.2.i Principe

Le synchrotron est considéré comme un très grand instrument électromagnétique destiné à l'accélération à haute énergie d'électrons. Un synchrotron est constitué de trois éléments principaux successifs : un accélérateur linéaire (*linac*), un *booster* et un anneau de stockage, autour duquel sont connectées les lignes de lumières collectant le rayonnement synchrotron émis (Figure II-10). Les électrons sont produits, et mis en forme de paquet dans un premier accélérateur linéaire, le *linac*. Les paquets d'électrons sont progressivement accélérés par des ondes électromagnétiques générées par des cavités de radiofréquences. Au bout du *linac*, les paquets d'électron sont ainsi accélérés jusqu'à atteindre une énergie critique d'environ 100 MeV, avec une vitesse dite quasi-relativiste (i.e. très proche de la vitesse de la lumière dans le vide) (SOLEIL, 2017). Ils sont alors injectés dans un second accélérateur circulaire de 156 m de circonférence appelé *booster*. Dans le *booster*, les paquets d'électrons sont continuellement accélérés jusqu'à atteindre l'énergie critique de fonctionnement de l'anneau de stockage, exploitée pour délivrer le rayonnement synchrotron aux lignes de lumières. Au synchrotron SOLEIL, l'énergie critique de fonctionnement est de 2,75 GeV (SOLEIL, 2019a). Une fois cette énergie critique atteinte, les paquets d'électrons sont injectés dans l'anneau de stockage. L'anneau de stockage, de 354 m de circonférence à SOLEIL (SOLEIL, 2019a), est constitué d'une succession de sections droites reliées entre elles par des aimants de courbures. La mise en forme spatiale, et la maîtrise de la trajectoire des paquets d'électrons dans le *booster* et l'anneau de stockage, sont assurées par les éléments d'optiques magnétiques formés par des quadrupôles et des sextupôles. L'ensemble des accélérateurs fonctionnent en atmosphère purgée ultra vide avec une pression d'environ  $10^{-9}$  mbar (SOLEIL, 2019a). A chaque déviation de la trajectoire du faisceau d'électrons (aimants de courbure ou éléments d'insertion onduleur, et wiggler), le rayonnement synchrotron est émis (i.e. rayonnement de freinage ou Brehmsstrahlung), et collecté par la ligne de lumière ainsi disposée dans l'axe de la section droite précédente.

Le schéma d'implantation classique d'une ligne de lumière est composé d'une succession de trois cabanes (Figure II-10) :

(1) La cabane optique, où se trouve l'ensemble des éléments d'optique (miroirs, monochromateurs, filtres et atténuateurs, ...), nécessaires à la sélection en énergie (ou longueur d'onde), ainsi qu'à la focalisation du faisceau d'intérêt pour l'analyse de l'échantillon mis en place sur le poste d'analyse présent dans la seconde cabane ;

(2) La cabane d'expérience où se trouve l'ensemble des systèmes permettant le positionnement, et l'orientation de l'échantillon dans le faisceau sonde incident, ainsi que les systèmes de détections adaptés et nécessaires à son analyse. Ces systèmes sont pilotés depuis la troisième cabane ;

(3) La cabane de contrôle/commande. Les sources de rayonnement synchrotron ont la particularité de délivrer au niveau de l'échantillon des faisceaux sonde très peu divergents, de très grande brillance, et, dans le cas de l'utilisation d'un faisceau sonde monochromatique, avec une grande résolution en énergie, de l'ordre de  $\Delta E/E \sim 10^{-4}$  (SOLEIL, 2017).

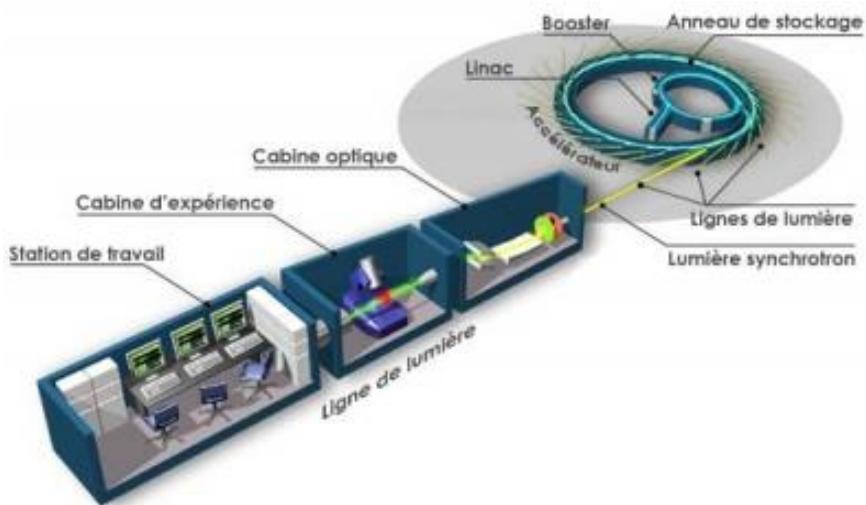


Figure II-10 : Schéma du synchrotron et structure d'une ligne de lumière (SOLEIL, 2017).

### II.5.2.ii Présentation de la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL

Au cours de cette thèse, j'ai eu la chance d'obtenir le financement de deux projets déposés pour l'obtention de temps de faisceau au sein du synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE ; LURE : Laboratoire d'Utilisation des Rayonnements Electromagnétiques). Les expérimentations ont été menées sur la ligne de lumière MARS (Multi-Analysis on Radioactive Sample) (Figure II-11), qui est autorisée à la caractérisation d'échantillons radioactifs par l'Autorité de Sureté Nucléaire (ASN). Elle a été créée en 2004 dans le cadre d'un partenariat avec le CEA afin d'analyser des échantillons radioactifs ayant une activité maximale en émetteurs  $\alpha$  et  $\beta$  de 18,5 GBq et de 2 GBq pour les émetteurs  $\gamma$  (Béchade et al., 2013; Sitaud et al., 2012). La ligne de lumière MARS dispose d'une énergie de faisceau allant de 3,5 keV à 36 keV, avec une possibilité de focaliser le faisceau à une taille minimum

théorique de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , toutefois, par l'utilisation de miroir à géométrie Kirkpatrick-Baez, il est possible d'abaisser cette limite à  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  (Béchade et al., 2012). Cette ligne de lumière permet de réaliser des caractérisations de la matière en 2D et 3D par Diffraction des Rayons X (DRX), tomographie en contraste d'absorption (XRT), Spectroscopie de Fluorescence X (XRF) et de Spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS) (SOLEIL, 2017). Ce travail de thèse a permis l'optimisation du faisceau, initialement en fonctionnement avec une taille de  $50 \times 50 \mu\text{m}$ , pour l'abaisser à sa limite technique de  $11 \times 11 \mu\text{m}^2$  (Llorens et al., 2014; Sitaud et al., 2012). La caractérisation des échantillons par caméra plein champ a aussi été mise en œuvre avec une résolution de  $0,65 \times 0,65 \mu\text{m}^2$ . Ces développements sont présentés plus en détail dans le chapitre VI.

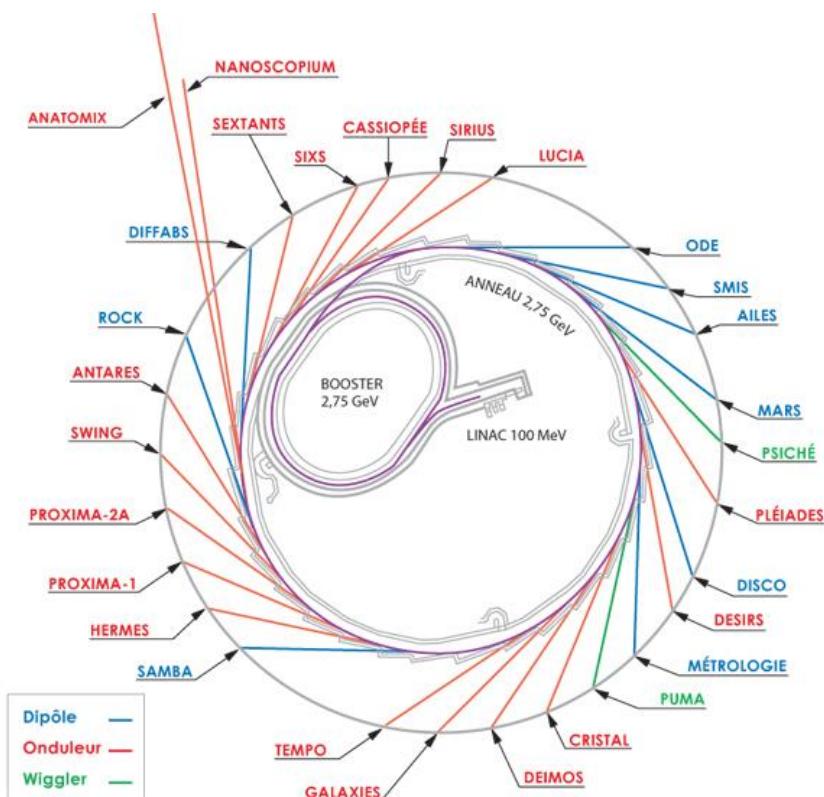


Figure II-11 : Schéma du synchrotron SOLEIL avec ses différentes lignes de lumières (SOLEIL, 2019b).

## II.6 Caractérisation isotopique des particules contenant des actinides

### II.6.1 Présentation du Spectromètre de Masse à Ions Secondaires (SIMS)

Le SIMS est une technique de spectrométrie de masse par micro-analyse de solides conducteurs (EAG Laboratories, 2021). Le SIMS est composé d'une colonne d'ions primaires, dans laquelle se trouve la source des ions primaires, d'une chambre d'ionisation, d'un système

de focalisation comportant un secteur électrostatique et un secteur magnétique et d'un système de détection (Figure II-12). Cette technique permet de réaliser des mesures isotopiques et élémentaires sur des objets de faible volume ( $\mu\text{m}^3$ ). En effet, le faisceau d'ions primaires peut être focalisé avec un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$ , ce qui est idéal pour la caractérisation de microparticules. Le principe de la méthode repose sur la pulvérisation de la surface de l'échantillon par le faisceau d'ions primaires pour éjecter les ions secondaires de la surface. Les ions secondaires sont ensuite accélérés par une haute tension, puis triés en énergie et en masse par les secteurs électrostatique et magnétique avant d'arriver au détecteur.

Deux modes d'analyse peuvent être mises en œuvre. Une analyse surfacique, peu destructive, permet d'établir une cartographie de l'échantillon et localiser les particules d'intérêt. Un second mode, plus destructif, consiste à focaliser le faisceau d'ions primaires sur la particule pour en extraire tous les ions secondaires.

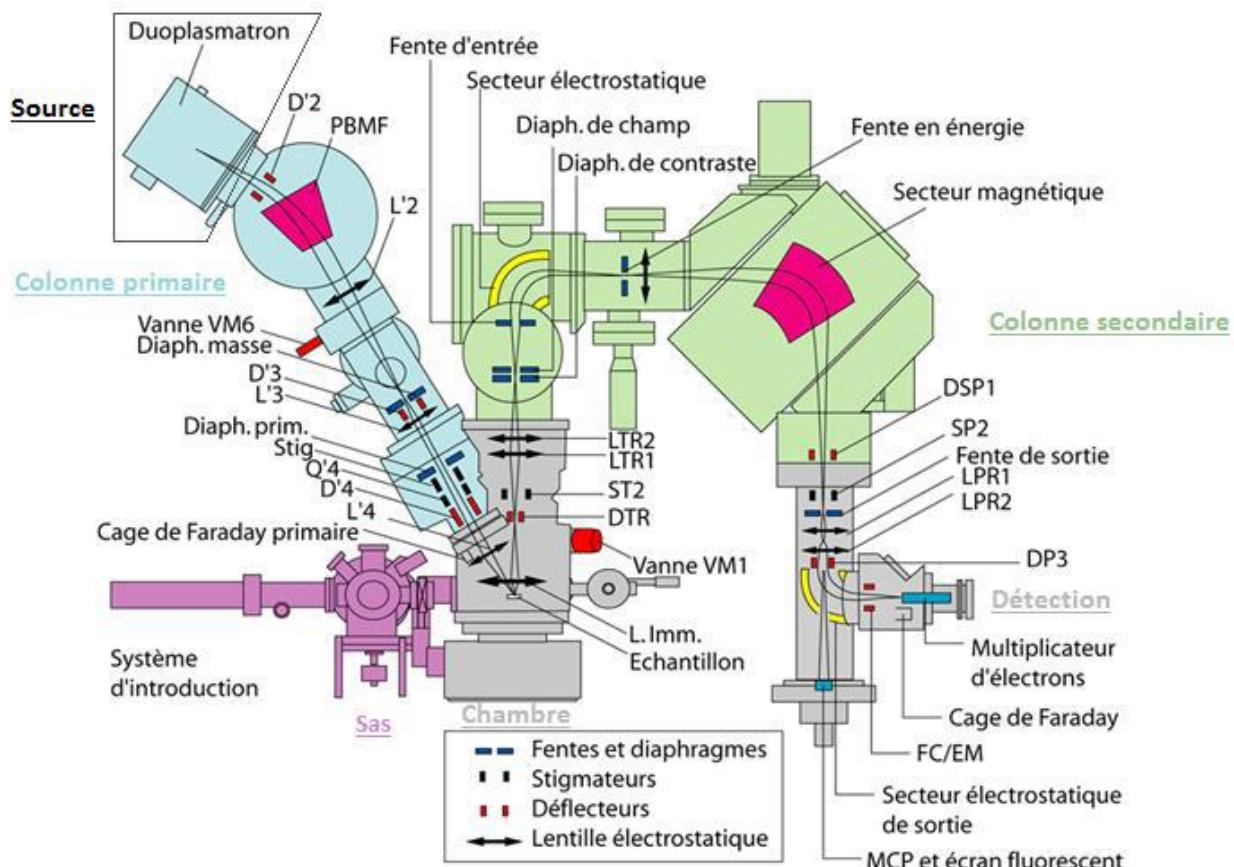


Figure II-12 : Schéma du SG-SIMS 7f de Cameca (d'après un document Cameca).

Dans le cadre de cette thèse, le développement des méthodes a été mené avec le SG-SIMS 7f (Cameca, Gennevilliers, France) et l'analyse de particules de Fukushima avec le LG-SIMS HR1300 (Cameca, Gennevilliers, France). La différence de géométrie de ces deux SIMS joue sur

la résolution en masse, c'est-à-dire sur la capacité de l'appareil à s'affranchir des interférences, et confère des capacités bien supérieures au HR1300 sur ce point.

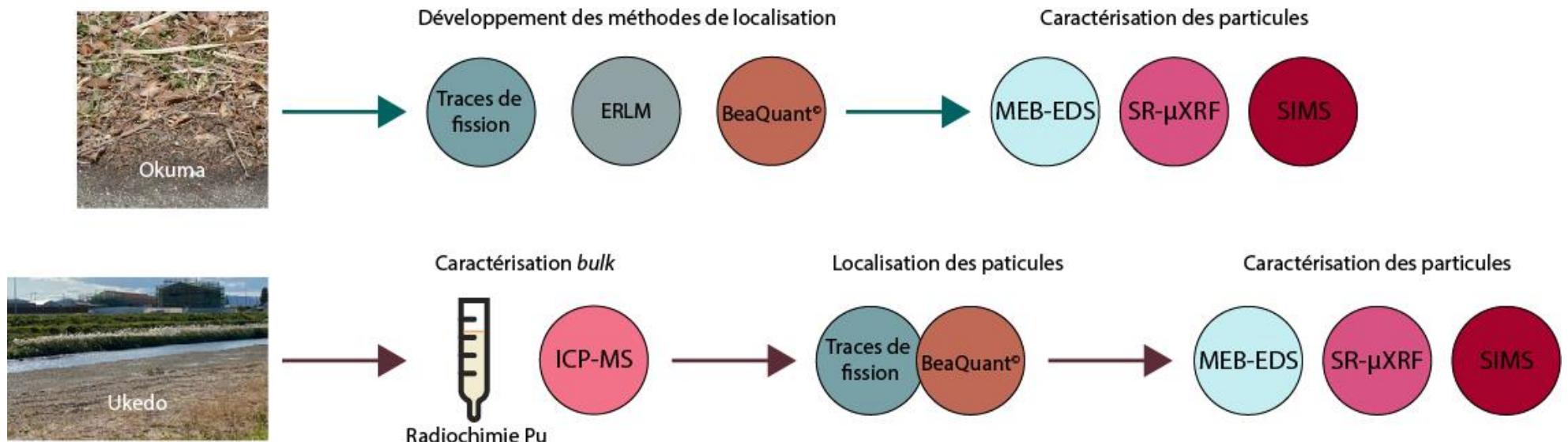
## II.6.2 Méthode de caractérisation isotopique de l'U et Pu/MOX

Pour la réalisation des mesures isotopiques de l'uranium, du plutonium et du MOX, la source d'ions primaires utilisée est le duoplasmator qui permet de générer tout type d'ions à base d'O. Dans le cas présent, les ions  $O_2^+$  sont utilisés. Les ions sont sélectionnés dans le *Primary Beam Mass Filter* (PBMF). En sortie, ils sont accélérés jusqu'à 10 keV. Après mise en forme dans la colonne primaire, le faisceau primaire vient balayer l'échantillon, avec un pas de 500 µm x 500 µm dans le cas d'une analyse par recherche automatique des particules (APM, Automatic Particle Measurement).

## II.7 Conclusion

En conclusion, au cours de cette thèse deux principaux sites d'étude ont été étudié avec des objectifs différents. Tout d'abord, le site d'Okuma, dont l'importante activité en  $^{137}Cs$  a permis la réalisation des développements analytiques. Ensuite, le bassin versant de l'Ukedo, qui est découpé en deux sous-bassins versants dont la contamination en radiocésium est variable, avec pour objectif d'étudier l'évolution du plutonium de 2013 à 2020. Pour l'étude de ces deux sites, j'ai pu mettre en œuvre de nombreuses techniques analytiques permettant de caractériser les échantillons de la manière la plus exhaustive possible. Une part importante de développements a été nécessaire pour mettre en œuvre certaines de ces méthodes qui n'étaient pas initialement adaptées à la caractérisation d'échantillons environnementaux à matrice complexe. Les développements et applications de ces méthodes sont présentés dans les chapitres suivants.

## II.8 Bilan





## Bibliographie

- Angileri, A., Sardini, P., Beaufort, D., Amiard, G., Beaufort, M.F., Nicolai, J., Siitari-Kauppi, M., Descotes, M., 2020. Mobility of daughter elements of  $^{238}\text{U}$  decay chain during leaching by In Situ Recovery (ISR): New insights from digital autoradiography. *Journal of Environmental Radioactivity* 220–221, 106274. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106274>
- Angileri, A., Sardini, P., Donnard, J., Duval, S., Lefevre, H., Oger, T., Patrier, P., Rividi, N., Siitari-Kauppi, M., Toubon, H., Descotes, M., 2018. Mapping  $^{238}\text{U}$  decay chain equilibrium state in thin sections of geo-materials by digital autoradiography and microprobe analysis. *Applied Radiation and Isotopes* 140, 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.06.018>
- Asanuma-Brice, C., 2017. [Un regard engagé] Les migrants du nucléaire — Géoconfluences [WWW Document]. URL <http://geoconfluences.ens-lyon.fr/informations-scientifiques/dossiers-regionaux/japon/un-autre-regard/migrants-du-nucleaire> (accessed 6.27.22).
- Béchade, J.-L., Menut, D., Doriot, S., Schlutig, S., Sitaud, B., 2013. X-ray diffraction analysis of secondary phases in zirconium alloys before and after neutron irradiation at the MARS synchrotron radiation beamline. *Journal of Nuclear Materials* 437, 365–372. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.02.020>
- Béchade, J.-L., Menut, D., Sitaud, B., Schlutig, S., Llorens, I., Lescoat, M.-L., Ribis, J., Jonquères, N., Leterme, D., 2012. New characterizations at the MARS\* beamline (SOLEIL synchrotron radiation).
- Billon, S., Sardini, P., Angileri, A., Beaucaire, C., Parneix, J.C., Siitari-Kauppi, M., Descotes, M., 2020. Quantitative imaging of  $^{226}\text{Ra}$  ultratrace distribution using digital autoradiography: Case of doped celestines. *Journal of Environmental Radioactivity* 217, 106211. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106211>
- Brisset, F., Repoux, L., Ruste, J., Grillon, F., Robaut, F., 2008. Scanning electron microscopy and micro-analyses, Microscopie electronique à balayage et microanalyses. EDP Sciences, France.
- Donnard, J., Thers, D., Servagent, N., Luquin, L., 2009. High Spatial Resolution in  $\beta$ -Imaging With a PIM Device. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 56, 197–200. <https://doi.org/10.1109/TNS.2008.2005673>
- EAG Laboratories, 2021. SIMS Theory Tutorial | Uses of SIMS [WWW Document]. EAG Laboratories. URL <https://www.eag.com/resources/tutorials/sims-tutorial-theory/> (accessed 6.27.22).
- Esaka, K.T., Esaka, F., Inagawa, J., Iguchi, K., Lee, C.-G., Sakurai, S., Watanabe, K., Usuda, S., 2004. Application of Fission Track Technique for the Analysis of Individual Particles Containing Uranium in Safeguard Swipe Samples. *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, L915. <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.L915>
- Evrard, O., Chartin, C., Onda, Y., Patin, J., Lepage, H., Lefèvre, I., Ayrault, S., Ottlé, C., Bonté, P., 2013. Evolution of radioactive dose rates in fresh sediment deposits along coastal rivers draining Fukushima contamination plume. *Sci Rep* 3, 3079. <https://doi.org/10.1038/srep03079>
- Evrard, O., Laceby, J.P., Lepage, H., Onda, Y., Cerdan, O., Ayrault, S., 2015. Radiocesium transfer from hillslopes to the Pacific Ocean after the Fukushima Nuclear Power Plant accident: A review. *Journal of Environmental Radioactivity* 148, 92–110. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.06.018>
- Evrard, O., Laceby, J.P., Nakao, A., 2019. Effectiveness of landscape decontamination following the Fukushima nuclear accident: a review. *SOIL* 5, 333–350. <https://doi.org/10.5194/soil-5-333-2019>
- Eyrolle-Boyer, F., Boyer, P., Garcia-Sanchez, L., Métivier, J.-M., Onda, Y., De Vismes, A., Cagnat, X., Boulet, B., Cossonnet, C., 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. *Journal of Environmental Radioactivity* 151, 328–340. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.10.028>

Haudebourg, R., Fichet, P., 2016. A non-destructive and on-site digital autoradiography-based tool to identify contaminating radionuclide in nuclear wastes and facilities to be dismantled. *J Radioanal Nucl Chem* 309, 551–561. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4610-7>

Hubert, A., 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). INSTITUT DE PHYSIQUE DU GLOBE DE PARIS.

Jaegler, H., 2018. 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. Paris-Saclay.

Jaegler, H., Pointurier, F., Diez-Fernández, S., Gourgiotis, A., Isnard, H., Hayashi, S., Tsuji, H., Onda, Y., Hubert, A., Laceby, J.P., Evrard, O., 2019. Reconstruction of uranium and plutonium isotopic signatures in sediment accumulated in the Mano Dam reservoir, Japan, before and after the Fukushima nuclear accident. *Chemosphere* 225, 849–858. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.064>

Kitamura, A., Yamaguchi, M., Kurikami, H., Yui, M., Onishi, Y., 2014. Predicting sediment and cesium-137 discharge from catchments in eastern Fukushima. *Anthropocene* 5, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2014.07.001>

Laceby, J.P., Chartin, C., Evrard, O., Onda, Y., Garcia-Sanchez, L., Cerdan, O., 2016. Rainfall erosivity in catchments contaminated with fallout from the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident. *Hydrology and Earth System Sciences* 20, 2467–2482. <https://doi.org/10.5194/hess-20-2467-2016>

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

Llorens, I., Solari, P.L., Sitaud, B., Bes, R., Cammelli, S., Hermange, H., Othmane, G., Safi, S., Moisy, P., Wahu, S., Bresson, C., Schlegel, M.L., Menut, D., Bechade, J.-L., Martin, P., Hazemann, J.-L., Proux, O., Auwer, C.D., 2014. X-ray absorption spectroscopy investigations on radioactive matter using MARS beamline at SOLEIL synchrotron. *Radiochimica Acta* 102, 957–972. <https://doi.org/10.1515/ract-2013-2241>

Muuri, E., Sorokina, T., Donnard, J., Billon, S., Helariutta, K., Koskinen, L., Martin, A., Siitari-Kauppi, M., 2019. Electronic autoradiography of 133Ba particle emissions; diffusion profiles in granitic rocks. *Applied Radiation and Isotopes* 149, 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.04.026>

Nakanishi, T., Funaki, H., Sakuma, K., 2021. Factors affecting 137Cs concentrations in river water under base-flow conditions near the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant. *J Radioanal Nucl Chem* 328, 1243–1251. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07735-7>

Olley, J., Brooks, A., Spencer, J., Pietsch, T., Borombovits, D., 2013. Subsoil erosion dominates the supply of fine sediment to rivers draining into Princess Charlotte Bay, Australia. *Journal of Environmental Radioactivity* 124, 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.04.010>

Pointurier, F., Hubert, A., Faure, A.L., Pottin, A.C., Mourier, W., Marie, O., 2010. Recent Improvements at CEA on Trace Analysis of Actinides in Environmental Samples.

Radulović, V., Kolšek, A., Fauré, A.-L., Pottin, A.-C., Pointurier, F., Snoj, L., 2018. Qualification of heavy water based irradiation device in the JSI TRIGA reactor for irradiations of FT-TIMS samples for nuclear safeguards. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 885, 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.12.046>

Sakuma, K., Nakanishi, T., Yoshimura, K., Kurikami, H., Nanba, K., Zheleznyak, M., 2019. A modeling approach to estimate the  $^{137}\text{Cs}$  discharge in rivers from immediately after the Fukushima accident until 2017. *Journal of Environmental Radioactivity* 208–209, 106041. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.106041>

Sardini, P., Angileri, A., Descotes, M., Duval, S., Oger, T., Patrier, P., Rividi, N., Siitari-Kauppi, M., Toubon, H., Donnard, J., 2016. Quantitative autoradiography of alpha particle emission in geo-materials using the Beaver<sup>TM</sup> system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 833, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.07.003>

Satou, Y., Sueki, K., Sasa, K., Yoshikawa, H., Nakama, S., Minowa, H., Abe, Y., Nakai, I., Ono, T., Adachi, K., Igarashi, Y., 2018. Analysis of two forms of radioactive particles emitted during the early stages of the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station accident. *Geochemical Journal* 52, 137–143. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0514>

Sitaud, B., Solari, P.L., Schlutig, S., Llorens, I., Hermange, H., 2012. Characterization of radioactive materials using the MARS beamline at the synchrotron SOLEIL. *Journal of Nuclear Materials* 425, 238–243. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.08.017>

SOLEIL, 2019a. Paramètres des Accélérateurs/Anneau de stockage | Centre de rayonnement synchrotron français [WWW Document]. URL <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/recherche/sources-et-accelerateurs/parametres-des-accelerateursanneau-de-stockage> (accessed 7.6.22).

SOLEIL, 2019b. Localisation des lignes | Centre de rayonnement synchrotron français [WWW Document]. URL <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/localisation-des-lignes> (accessed 7.6.22).

SOLEIL, 2017. SOLEIL en 3 questions | Centre de rayonnement synchrotron français [WWW Document]. URL <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/qui-sommes-nous/quest-ce-que-soleil/soleil-en-3-questions#3> (accessed 9.30.22).

SOLEIL, 2017. MARS | Centre de rayonnement synchrotron français [WWW Document]. URL <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/mars> (accessed 9.30.22).

Steinhauser, G., Brandl, A., Johnson, T.E., 2014. Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts. *Science of The Total Environment* 470–471, 800–817. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.029>

Wallbrink, P.J., 2004. Quantifying the erosion processes and land-uses which dominate fine sediment supply to Moreton Bay, Southeast Queensland, Australia. *Journal of Environmental Radioactivity, South Pacific Environmental Radioactivity Association: 2002 Conference* 76, 67–80. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.03.019>



# **Chapitre III**

## **Evolution du plutonium dans les bassins versants de l'Ukedo et de Takase de 2013 à 2020**

### **(Fukushima, Japon)**



## **Chapitre III**

# **Evolution du plutonium dans les bassins versants de l'Ukedo et de Takase de 2013 à 2020 (Fukushima, Japon)**

---

Dans le chapitre précédent, les sites d'études ainsi que les méthodes analytiques mises en œuvre au cours de cette thèse ont été présentées. Les méthodes détaillées permettent la réalisation d'une caractérisation complète des échantillons de sols et sédiments à l'échelle macroscopique, par la réalisation d'analyses globales, et à l'échelle microscopique, par la mise en œuvre des méthodes d'analyse particulaire. Ce changement d'échelle permet une analyse fine de la source des échantillons. Dans le cas présent, l'étude à l'échelle globale donne des informations sur la source du plutonium (valeur moyenne des sources, i.e. FDNPP, retombées globales) dans les échantillons de laisses de crues, mais aussi sur leur teneur en plutonium, présent à l'état d'ultra-traces. A partir de ces informations, une sélection d'échantillons plus poussée est réalisée pour les étudier à l'échelle particulaire et déterminer plus précisément la source du plutonium. Au cours de ce chapitre, l'évolution de la signature et de la teneur en plutonium dans les bassins versants de l'Ukedo et de la Takase seront présentées. Ces bassins versants ont la particularité de drainer une partie de la zone difficile au retour de Fukushima, abandonnée à la suite de l'accident et dont la réouverture prévue au printemps 2023. Ces travaux sont publiés dans le journal « *Environmental Pollution* » dans un article intitulé « Temporal evolution of plutonium concentrations in the Ukedo - Takase Rivers draining the difficult-to-return zone in Fukushima, Japan (2013 - 2020) ». Ils sont présentés dans la section suivante accompagné des « *Supplementary Materials* ».

### **Démarche entreprise :**

La caractérisation des laisses de crues des rivières Ukedo et Takase est menée sur 22 échantillons, collectés bi-annuellement de 2013 à 2016, soit, au printemps, après la fonte des neiges, et, à l'automne, après la saison des typhons. De 2016 à 2020, les échantillons ont été collectés uniquement à l'automne, période où les crues sont les plus significatives. Les avantages de la caractérisation de sédiments déposés après ces événements extrêmes en termes d'érosion des surfaces continentales, sont (1) l'abondance de matière transportée depuis les sources telles que les sols cultivés, les sols sous forêts, etc., et (2) un apport significatif en radionucléides déposés sur les sols lors de l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima. L'étude des laisses de crues des rivières Ukedo et Takase de 2013 à 2020, permet d'appréhender (1) l'évolution de la contamination en césium et plutonium, et (2) celle des sources de sédiments lors de ces événements érosifs, ainsi que la comparaison de deux rivières

dont l'occupation des sols des zones drainées est identique mais dont la dynamique hydrosédimentaire est différente. En effet, la particularité en la matière est la présence du barrage Ogaki sur la rivière Ukedo. Celui-ci impacte la granulométrie des apports sédimentaires en aval du bassin. Dans le but de caractériser ces évolutions et la différence entre ces deux rivières, les paramètres suivants sont mesurés pour chacun des échantillons :

- 1) L'activité massique en  $^{137}\text{Cs}$ , mesurée par spectrométrie gamma, pour déterminer l'évolution de la contamination en radiocésium ;
- 2) La concentration en Pu, et le rapport  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ , mesurés par ICP-MS, pour déterminer l'impact de la contamination en plutonium, et sa source ;
- 3) La granulométrie, mesurée avec un granulomètre laser, pour déterminer les propriétés intrinsèques des sédiments ;
- 4) La teneur en C, N, le C/N, et le  $\delta^{13}\text{C}$ , mesurés par EA-IRMS, pour déterminer la source de la matière organique.

L'observation de l'évolution de ces paramètres et de leurs différences entre les deux rivières permet de caractériser précisément les laisses de crues. De plus, dans le but de comparer les dynamiques hydrosédimentaires et d'identifier des facteurs contrôlant le transport du plutonium de ces deux rivières, une analyse statistique est également réalisée. L'analyse se base sur l'étude de (1) la corrélation linéaire de Pearson, et, (2) la corrélation non-linéaire de Spearman, pour identifier des corrélations ou anti-corrélations entre les paramètres mesurés.

### **Principaux résultats :**

L'analyse du plutonium présent dans les laisses de crues de ces deux rivières montre une décroissance de sa concentration de 2013 à 2020 (de 238 à 14 fg.g<sup>-1</sup> pour la rivière Ukedo, et de 10 à 4 fg.g<sup>-1</sup> pour la rivière Takase), en accord avec la littérature. L'évolution de la concentration en plutonium est aussi observée spatialement, avec une décroissance des sources continentales (sols) vers le réservoir final (l'océan). Cette variation tout au long du continuum continent – océan est notamment liée à l'effet de dilution océanique principalement induit par le fort courant de Kuroshio. La principale source du plutonium identifiée dans cette étude provient des retombées globales, alors que, de 2011 à 2013, la source principale était – d'après la littérature – l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima.

Il apparaît également une diminution de l'activité massique en  $^{137}\text{Cs}$  sur la période de temps considérée, qui est globalement plus faible dans la rivière Takase que dans la rivière Ukedo. Cette différence d'activité massique en radiocésium est liée au fait que plus de 50 % de la surface du bassin versant de l'Ukedo coïncide avec la zone contaminée à plus de 100 kBq.kg<sup>-1</sup>, contrairement au bassin versant de Takase. La détermination des propriétés sédimentaires des laisses de crue apporte des informations supplémentaires. Ainsi, en termes de propriétés granulométriques, le D50 et la surface spécifique mettent en évidence une proportion plus importante d'argiles et de limons pour l'Ukedo, alors que les sédiments de la rivière Takase sont principalement composés de sables fins. La détermination de la source de la matière

organique des sédiments de ces deux rivières est identifiée à partir du rapport C/N, et de leur signature  $\delta^{13}\text{C}$ . Dans le cas de la rivière Ukedo, la matière organique provient principalement de sols sous forêt, ce qui est démontré par des valeurs de C/N supérieures à 12 et de  $\delta^{13}\text{C}$  comprises entre -28 et -26 ‰. Pour la rivière Takase, deux sources principales sont identifiées, à savoir les sols de subsurface et les sols cultivés, ce qui est démontré par des valeurs de C/N comprises entre 10 et 12, et un  $\delta^{13}\text{C}$  compris entre -26.5 et -22 ‰.

Suite à l'analyse des paramètres sédimentaires, l'approche statistique déployée permet de montrer que, pour la rivière Ukedo, la concentration en plutonium est linéairement corrélée à l'activité massique en  $^{137}\text{Cs}$ , et non linéairement corrélée à la fraction minérale fine des sédiments. En revanche, pour la rivière Takase, la concentration en plutonium est seulement corrélée avec l'activité massique en  $^{137}\text{Cs}$ . La corrélation entre les concentrations en radiocésium et en plutonium observée pour les deux rivières montre que le mode de transport de ces deux radionucléides est similaire entre les deux rivières bien que leurs paramètres sédimentaires soient différents.

### **Principales conclusions :**

L'étude des laisses de crues prélevées à l'exutoire des rivières Ukedo et Takase de 2013 à 2020 met en évidence une diminution de la concentration en plutonium, qui est associée aux retombées globales, alors que jusqu'en 2013, l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima était un contributeur significatif de cet actinide dans les sédiments à cet endroit. Cette diminution de la concentration en plutonium est conjointe à celle de l'activité en  $^{137}\text{Cs}$ . Toutefois, dans le cas spécifique de la rivière Takase, des augmentations ponctuelles des concentrations en plutonium et en  $^{137}\text{Cs}$  sont observées lors de la période des typhons. Par ailleurs, la concentration en plutonium et les activités en radiocésium sont moins élevées dans les sédiments de la rivière Takase que dans ceux de la rivière Ukedo, ce qui reflète les différents niveaux de retombées radioactives initiales dans leurs aires de drainage respectives, puisque le bassin versant de l'Ukedo a été plus impacté par celles-ci. Par ailleurs, une différence de dynamique hydrosédimentaire entre ces deux bassins est appuyée par l'étude de la granulométrie et par la mesure des marqueurs de composition de la matière organique. En effet, les sédiments déposés par la rivière Ukedo présentent une granulométrie plus fine que ceux déposés par la rivière Takase. Cette différence majeure est attribuée à la présence du barrage Ogaki sur la rivière Ukedo qui (1) génère un tri granulométrique en amont du point de prélèvement, et, (2) régule le transfert de la matière et donc des radionucléides de la zone de retour difficile vers l'Océan Pacifique, ce qui explique que l'impact des typhons dans l'apport n'est que très peu observable. En termes de sources des sédiments, bien que l'occupation des sols soit similaire dans ces deux bassins versants, la signature des sédiments à l'exutoire est différente. En effet, pour la rivière Ukedo la source déterminante est les sols sous forêt alors que pour la rivière Takase, il s'agit principalement des sols de subsurface et cultivés. Enfin, il

est démontré que (1) la concentration en plutonium dans les deux rivières est corrélée à l'activité en radiocésium ; ces deux radionucléides connaissent donc des modes de transport conjoints, et (2) dans le cas de la rivière Ukedo, les concentrations massiques en radionucléides et les caractéristiques granulométriques des sédiments sont corrélés.

### III.1 Temporal evolution of plutonium concentrations and isotopic ratios in the Ukedo - Takase Rivers draining the Difficult-To-Return Zone in Fukushima, Japan (2013–2020)

*Aurélie Diacre<sup>1,2</sup>, Soazig Burban<sup>1</sup>, Thomas Chalaux<sup>2</sup>, Caroline Gauthier<sup>2</sup>, Amélie Hubert<sup>1</sup>, Anne-Claire Humbert<sup>1</sup>, Irène Lefevre<sup>2</sup>, Olivier Marie<sup>1</sup>, Anne-Laure Fauré<sup>1</sup>, Fabien Pointurier<sup>1</sup>, Olivier Evrard<sup>2</sup>*

*1. Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA, DAM, DIF), F-91297 Arpajon, France.*

*2. Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL), Unité Mixte de Recherche 8212 (CEA/CNRS/UVSQ), Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France.*

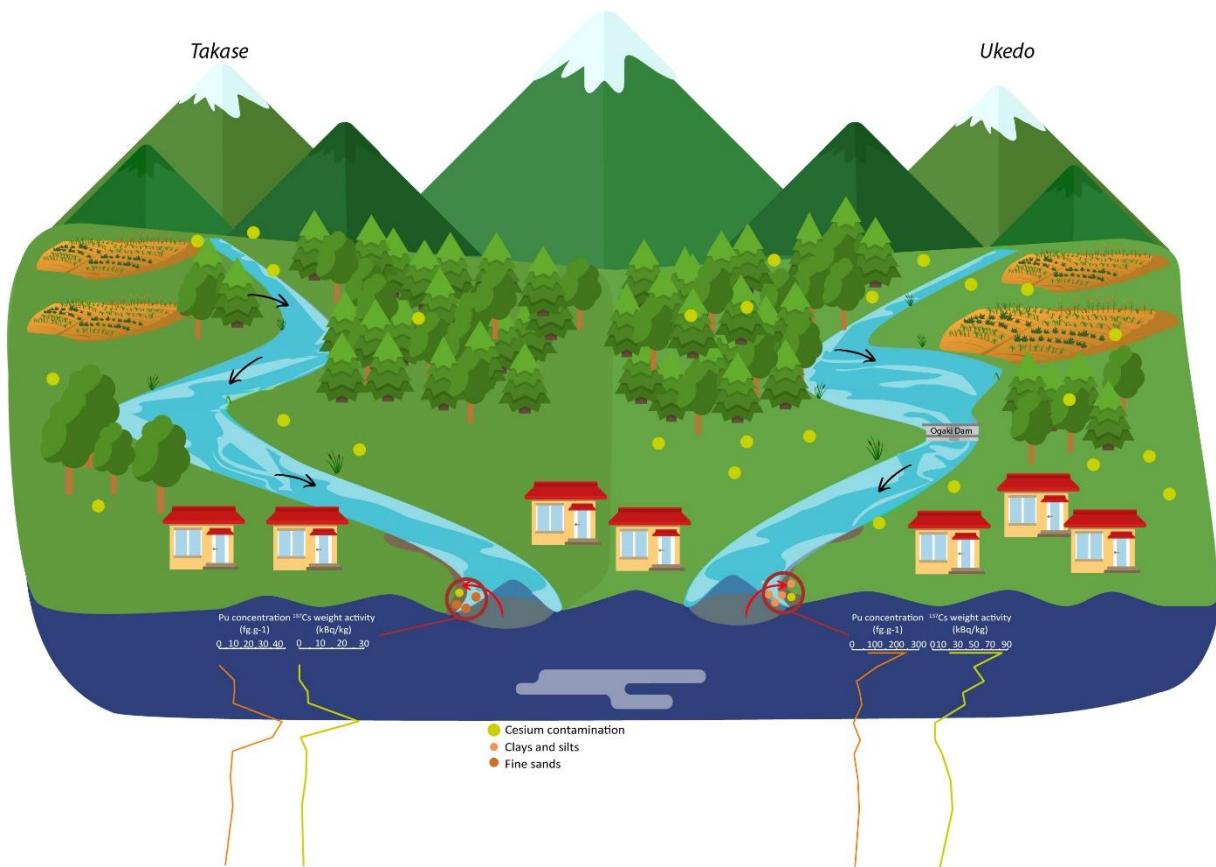
**Key words:**  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios, Fukushima nuclear accident, flood sediment deposits, radiocesium.

#### III.1.1 Abstract

In 2011, the Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident released significant quantities of radionuclides into the environment. Japanese authorities decided to progressively reopen the Difficult-To-Return Zone after the decontamination of priority reconstruction zones. These areas include parts of the initially highly contaminated municipalities located to the north of the FDNPP, including Namie Town, an area drained by the Ukedo and Takase Rivers. Eleven years after the accident, research focused on the spatial distribution of plutonium (Pu) and radiocesium (Cs) isotopes at contrasted individual locations. To complement previous results, the current research was conducted on flood sediment deposits collected at the same locations after major flooding events during eleven fieldwork campaigns organised between 2013 and 2020 at the outlet of the Ukedo and Takase Rivers ( $n = 22$ ).

The results highlighted a global decrease of the Pu and  $^{137}\text{Cs}$  contents in sediment with time during the abandonment phase in the region, from 2013 (238.20 fg.g $^{-1}$ ) to 2020 (4.28 fg.g $^{-1}$ )

<sup>1)</sup>. Furthermore, based on the analysis of the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios, the plutonium transiting these rivers (range: 0.166 - 0.220) essentially originated from the global fallout ( $0.180 \pm 0.014$  (Kelley et al., 1999)). Sediment showed contrasted properties in the two investigated rivers, which is likely mainly the result of the occurrence of Ogaki Dam on upper sections of the Ukedo River as it strongly impacts the material supply from this river to the Pacific Ocean. A statistical analysis highlighted the strong correlation between Pu concentrations and  $^{137}\text{Cs}$  activities in both rivers, confirming that both radionuclides are transported with a similar pathway. Despite it was detected early after the accident (2011 – 2013), the current research demonstrates that plutonium originating from FDNPP is no longer detected in these rivers draining the Difficult-To-Return Zone at the onset of the reopening of the area to its former inhabitants.



### III.1.2 Introduction

Following the accident that occurred at Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant (FDNPP) on March 11, 2011, large quantities of radionuclides were emitted into the environment, with a total activity estimated to 520 PBq, which deposited mainly in regions of Northeast Japan (Steinhauser et al., 2014). Models showed that ~ 80 % of radionuclide releases occurred over the ocean (Mathieu et al., 2018; MEXT, 2011). These emissions mainly consisted in volatile or semi-volatile fission products ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{131}\text{I}$ , ...) although significant amounts of actinides (U,

Pu) from the reactor fuel were also released (Steinhauser et al., 2014). The most significant contaminant released into the environment was radiocesium ( $^{134+137}\text{Cs}$ ), with initial emissions estimated to 10 PBq of  $^{137}\text{Cs}$  (Onda et al., 2020). In contrast, the releases of  $^{239+240}\text{Pu}$  were estimated to range from 1 GBq to 3.5 GBq, i.e. 3 to 10 times lower than for radiocesium (Schneider et al., 2013; Shinonaga et al., 2014; Yamamoto et al., 2014a; Zheng et al., 2013a). From 2011 onwards, scientists focused on the characterisation of the spatial distribution of radioactive fallout as a prerequisite to investigate the potential health and environmental impacts of this accident (Adachi et al., 2013; Aliyu et al., 2015; Evrard et al., 2015, 2013; Onda et al., 2020). The primary means of radiocesium transport were shown to be soil erosion and transfer of particle-bound radiocesium in river systems. In the case of actinides, some studies demonstrated their occurrence in the environment under the form of microparticles (Kurihara et al., 2020; Martin et al., 2019, 2016; Ochiai et al., 2018). Nevertheless, results suggest that their transportation in rivers may follow similar pathways as radiocesium (Evrard et al., 2014). At the *bulk* scale, research on the actinide isotopic characterization in sediment has shown that the  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  does not allow to discriminate its source (Jaegler et al., 2019a), which justifies the need to analyse Pu atom ratios to characterize its origin (Cao et al., 2016; Evrard et al., 2014; Jaegler et al., 2018; Johansen et al., 2021; Oikawa et al., 2015; Schneider et al., 2013; Shinonaga et al., 2014; Yamamoto et al., 2014b). In particular,  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios are powerful tools to identify the plutonium source. In the northern hemisphere, the main Pu source is linked to the atmospheric nuclear weapon tests performed from 1945 to 1980 (Bu et al., 2015a; Danesi et al., 2008; Muramatsu et al., 2001; Yamamoto et al., 2002). During this period, plutonium isotopes were globally spread in the stratosphere and they can be detected since then in the environment all around the world. The  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratio of the global fallout in the Northern Hemisphere is estimated to 0.180 ( $\pm 0.014$ ) (Kelley et al., 1999). Since the atmospheric nuclear tests, other emissions of plutonium into the environment occurred as a result of the Chernobyl Nuclear Power Plant and the FDNPP accidents. A specific labelling of soils in Northern Japan with the FDNPP Pu isotopic signature has also been outlined (Zheng et al., 2013a). The plutonium isotopic composition in the fuel of FDNPP at the moment of the accident was reconstructed by Nishihara et al. (2012) based on model simulations. The  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratio was shown to vary depending of the reactor of emission, with values of 0.339, 0.315 and 0.351, for reactors 1, 2 and 3, respectively.

As highlighted by Wu et al. (2022), only few studies investigated the Pu signature in sediment samples. These studies demonstrated the occurrence of specific Pu fallout due to FDNPP in samples collected between 2011 and 2013 (Evrard et al., 2014; Jaegler et al., 2019b; Schneider et al., 2013; Steinhauser et al., 2015; Yamamoto et al., 2014a) although, to the best of our knowledge, longer-term records and analyses on samples collected more recently near the FDNPP have not been conducted to detect potential further changes in these Pu signatures.

Accordingly, the objective of this study is to investigate the temporal changes in Pu signatures between 2013 and 2020 in flood sediment deposits collected in the Ukedo and the Takase Rivers draining a part of the Difficult-to-Return Zone, in Fukushima Prefecture, and to identify potential factors controlling these changes. To this end, the current research focused on (1) the characterization of the Pu concentrations in sediment and their evolution, (2) the potential changes in sediment Pu isotopic signatures within and between rivers throughout time, and (3) the identification of the potential control factors of the Pu concentrations and signatures using a simple statistical approach. This represents to the best of our knowledge the first decadal time series of Pu analyses in river sediment samples collected at the same locations within the Difficult-To-Return Zone since the FDNPP accident.

### III.1.3 Materials and methods

#### III.1.3.i Study region

This study was conducted in the Ukedo River catchment located to the north of the FDNPP and draining a surface area of 534.8 km<sup>2</sup>. It may be subdivided into two sub-catchments, i.e. Ukedo branch (201.6 km<sup>2</sup>) and Takase branch (333.2 km<sup>2</sup>). The Ukedo and Takase catchments are mainly covered with forests (84.1 – 88.5 % resp.) and paddy fields (0.6 – 0.8 % resp.), other cropland (12.1 - 9.2 % resp.), urban areas (1.7 – 0.6 % resp.). This catchment drains the surfaces that received the highest levels of radiocesium (<sup>134+137</sup>Cs) fallout in March 2011, although very heterogeneous radiocesium contamination levels are found across the catchment along the Ukedo and Takase rivers, where they range from 50 kBq.kg<sup>-1</sup> to 1800 kBq.kg<sup>-1</sup> (Figure III-1.) (JAXA, 2022; Kato and Onda, 2018). The upper part of these catchments is currently under decontamination, while the lower part has been fully decontaminated since March 2017 (Ministry of Environment, 2018).

#### III.1.3.ii Samples

The twenty-two samples investigated in the current research were collected in the downstream sections of the Ukedo (37.496692°N; 141.001488°E) and Takase (37.490175°N; 141.004735°E) rivers, just before their confluence (Figure III-1). These lag deposit samples were comprised of fine particulate material that settled on channel banks, inset benches and floodplains during the falling limb of the last significant hydro-sedimentary event (Evrard et al., 2021). Sampling occurred bi-annually (i.e. in autumn after the typhoon season and in spring, after the snowmelt run-off) between May 2013 and November 2016. Then, the campaigns occurred only after the typhoon season late in October or early in November between 2017 and 2020 (Table III-2 (Spplumentary materials)) (Evrard et al., 2021). Samples were dried in an

oven at 40°C for 72h, sieved to 2 mm, grounded to a fine powder using an agate mortar and stored at room temperature after preparation. This <2 mm fraction was used for analysis.

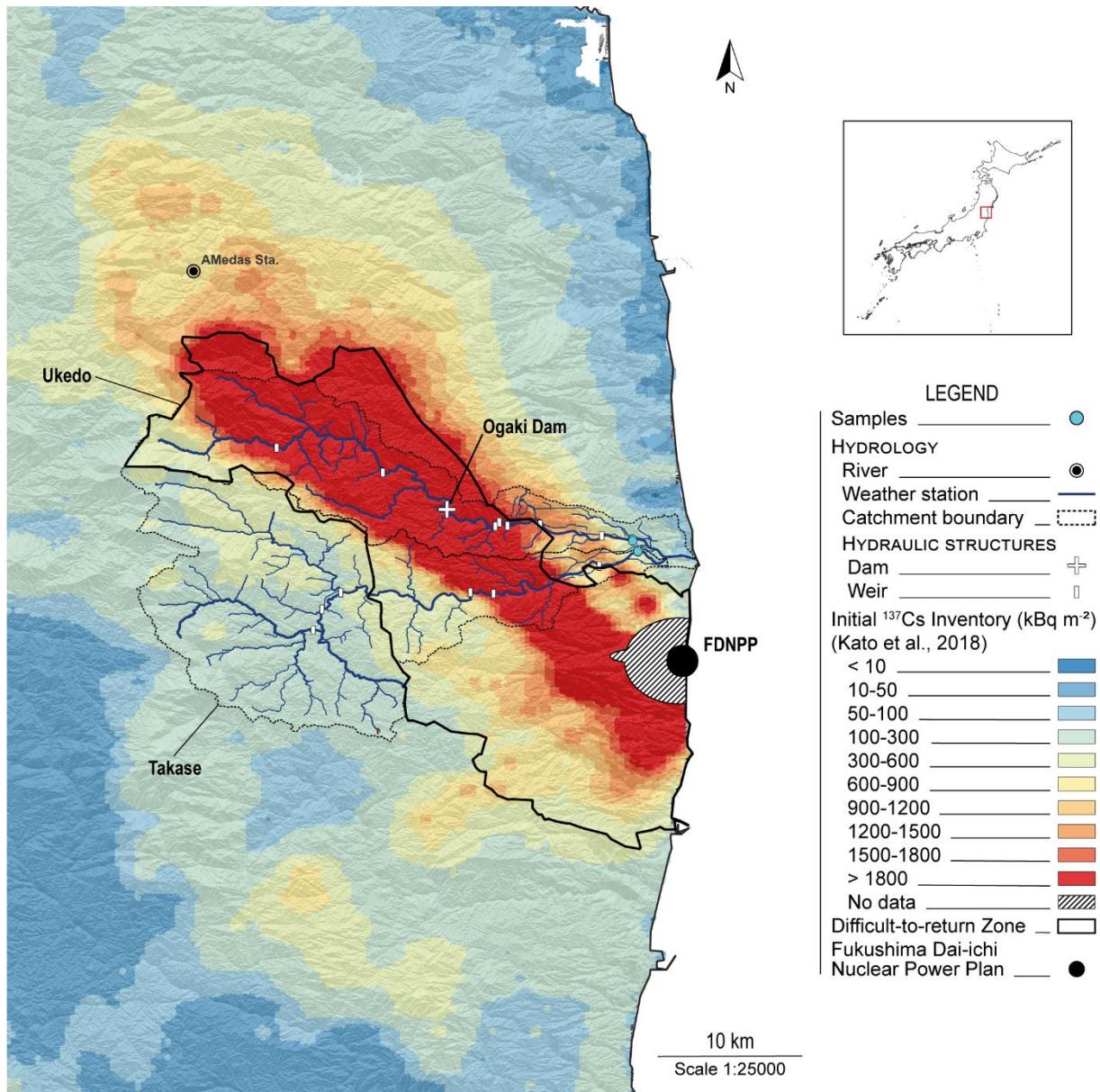


Figure III-1: Background  $^{137}\text{Cs}$  level map in soils of the Fukushima Prefecture after Kato and Onda, (2018) with location of the Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant, the investigated river catchments, the location of the sediment lag deposit samples (blue dot), and the Difficult-to-return Zone.

### III.1.3.iii Gamma spectrometry

Radionuclide activities ( $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) in sediment samples were determined by gamma spectrometry using HPGe detectors. Counting time of sediment samples varied between 5 and  $8 \times 10^4$  s, and activities were expressed in Bq per kg of dry weight ( $\text{Bq.kg}^{-1}$ ) and decay-corrected to January 2021.

### III.1.3.iv Samples chemical preparation and purification for plutonium analysis

Samples were divided into 4 analytical batches containing 5 to 8 samples and 3 analytical blanks. For each sample, ~5 gram-aliquots were transferred in Pyrex® beakers covered with watch glasses and carbonized at 450°C for 12 hours in an electric furnace to decompose organic matter. After cooling, samples were transferred in 60 mL Savillex® beakers by adding HNO<sub>3</sub> (10 mL) and H<sub>2</sub>O (5 mL, 3 times), and an evaporation to dryness was carried out. A first leaching on hot plate (150°C) with HNO<sub>3</sub> (20 mL) and evaporation to dryness was performed. After cooling, a limited amount of <sup>244</sup>Pu (~100 fg) was added to the samples as isotopic dilution tracer for plutonium quantitative analysis. The <sup>244</sup>Pu tracer was used because this isotope was not found in the samples and therefore allows for plutonium quantification. The other steps of separation and purification of plutonium followed the method used by Jaegler et al. (2019b, 2018).

### III.1.3.v ICP-MS measurements

Pu isotopic composition and concentrations were measured with a multi-collection ICP-MS ("Neptune Plus", Thermo-Fisher, Bremen, Germany). Instrumental settings used to perform the isotopic plutonium measurements were the same as those detailed by Jaegler et al., (2019b, 2018). The measured isotopes are <sup>239</sup>Pu, <sup>240</sup>Pu, <sup>241</sup>Pu and <sup>242</sup>Pu. All plutonium concentrations and isotopic ratios presented in the current research were corrected by the average of analytical blanks for each batches. The validity of the analytical measurement and the correction method was verified by analysing the IAEA-385 certified material for the <sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu ratio. The certified value is 0.168 ( $\pm$  0.016) and the measured value is 0.168 ( $\pm$  0.011) with a confidence level of 95 % for each value. During the analyses, the blank values varied between 4.0 ( $\pm$  0.8) fg and 12.1 ( $\pm$  8.6) fg and the chemical efficiency between 26 % ( $\pm$  3 %) and 100 % ( $\pm$  2 %) (Detailed in Table III-2).

### III.1.3.vi Organic matter property measurements

Both total carbon and organic carbon fractions, from the bulk sediment were analysed in all samples. Approximately 15 to 20 mg of sediment was weighed in tin cups for analysis (with a precision of 1 µg). The sample was combusted in an elementary analyser (FlashEA1112, Thermo Fisher Scientific), and the carbon content determined using the Eager software. A standard was inserted every 10 samples. The inorganic carbon content in the bulk sediment was calculated by assuming that mineral carbon exists only as CaCO<sub>3</sub>. The results are reported in %weight of carbonate/bulk sediment and in %weight of organic carbon/bulk sediment.

### III.1.3.vii Carbon stable isotopic signatures

Analysis was performed online using a continuous flow EA-IRMS coupling, i.e. a FlashEA1112 Elemental Analyser coupled to a ThermoFinigan Delta+XP Isotope-Ratio Mass Spectrometer. Three in-house standards (Hobo5 sediment -  $\delta^{13}\text{C} = -13.4\text{\textperthousand}$ , oxalic acid 2 -  $\delta^{13}\text{C} = -16.7\text{\textperthousand}$ , and GCL -  $\delta^{13}\text{C} = -26.7\text{\textperthousand}$ ) were inserted every five samples. Each in-house standard was regularly checked against international standards. The results are reported in the d notation:  $d^{13}\text{C} = (R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1)$ , where  $R_{\text{sample}}$  and  $R_{\text{standard}}$  are the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios of the sample and the international standard, Vienna Pee Dee Bee (VPDB), respectively.

### III.1.3.viii Particle size analyses

Particle size analyses were performed on all sediment samples by laser granulometry (Mastersizer® 3000, 194 Malvern Instruments, Ltd., UK). This technology provides the advantage of providing data on the particle size distribution between 0.01 and 3500  $\mu\text{m}$  and the corresponding particle size distribution at 10 % (D10), the median particle size (D50), and at 90 % (D90). The Specific Surface Area (SSA) was also determined during the analysis assuming that the particles are spherical.

### III.1.3.ix Statistical treatment

In order to better understand the distribution and control factors of Pu in each river, correlations with other radionuclide concentrations and sediment properties were assessed. The Pearson (linear) and Spearman (non-linear) correlations were calculated using the *cor* function from *stats* package (R Core Team, 2021). Significance of correlations was assessed using the *cor.mtest* function from *corrplot* package (Wei and Simko, 2021) for each type of correlation. Only correlations with a significance test p-value below  $\alpha = 0.05$  were considered as significant and were retained. When both linear and non-linear correlations were significant, only the correlation with the highest value was retained. Correlations with an absolute value above 0.50 were represented with a correlogram.

## III.1.4 Results and discussion

### III.1.4.i Changes in Pu concentrations in river sediment from 2013 to 2020

Pu concentrations were found to vary from 7.3 to 238.2 fg g<sup>-1</sup> in the Ukedo River sediment and from 4.3 to 42.6 fg g<sup>-1</sup> in the Takase River sediment (Table III-1). Globally, the plutonium concentrations were higher in the Ukedo River (mean value: 33.5 fg.g<sup>-1</sup>) than in the Takase River

(mean value:  $14.0 \text{ fg.g}^{-1}$ ). However, a global decrease in concentrations was observed with time (ranging from  $238.2$  to  $14.0 \text{ fg.g}^{-1}$ , and from  $10.27$  to  $4.3 \text{ fg.g}^{-1}$  for the Ukedo River and Takase River respectively) with some sporadic increases induced by typhoons. Several studies have quantified the Pu concentrations in different environments, all along the entire continent-to-ocean continuum (Figure III-2).

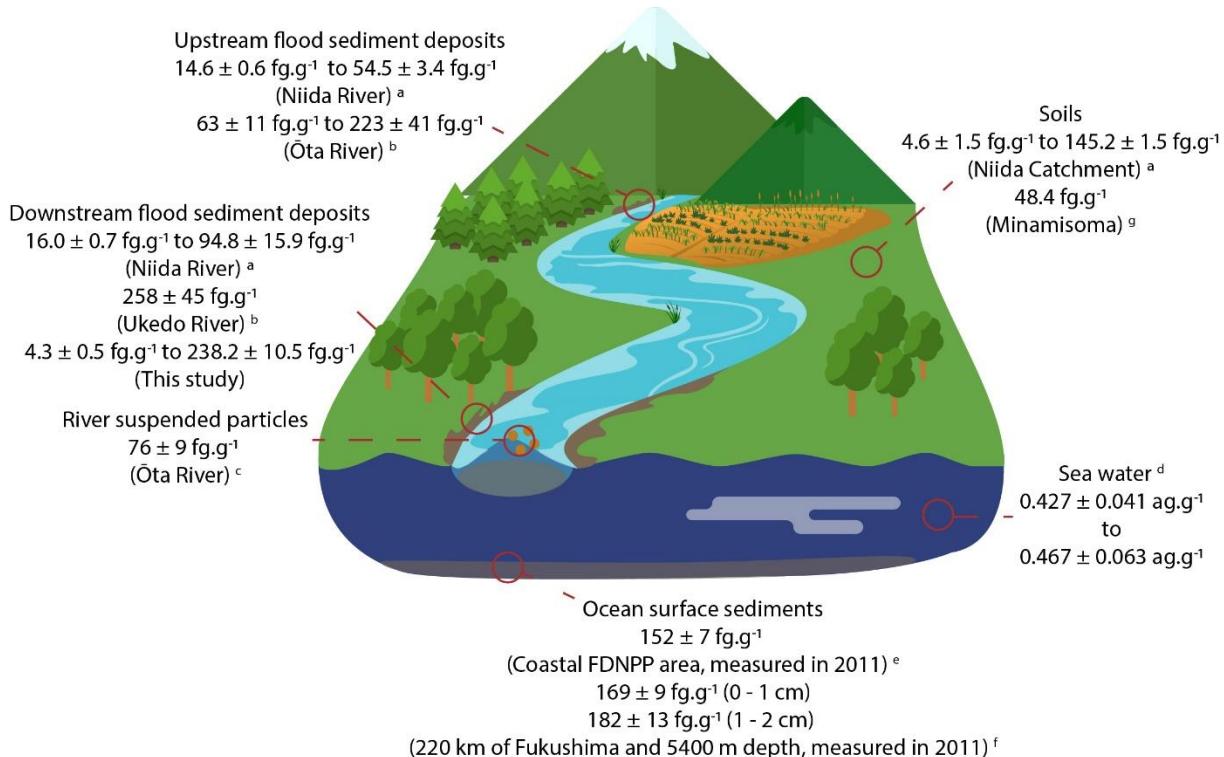


Figure III-2: Sketch illustrating the Pu concentration variations (all values were decay-corrected to March 2021) along the continent-to-ocean continuum. a. (Jaegler et al., 2018) ; b. (Evrard et al., 2014) ; c. (Cao et al., 2016) ; d. (Men et al., 2018) ; e. (Oikawa et al., 2015) ; f. (Bu et al., 2015b) ; g. (Schneider et al., 2013).

Previous studies indicate a strong decreasing concentration gradient from the upstream sources in the soils to the marine sediment where contaminated material deposits. On the continent (soils and flood sediment deposits), concentrations up to several hundreds of femtograms (from  $258$  to  $4.6 \text{ fg.g}^{-1}$ ) were measured with a global decrease over time ( $54.5$  in 2011 in Niida sediment to  $4.3$  in 2020 in Takase sediment). In contrast, the lowest concentrations, in the atogram per gram range ( $0.427$  to  $0.467 \text{ ag.g}^{-1}$ ), were obtained in seawater. Ocean surface sediment show intermediate concentrations between  $152 \text{ fg.g}^{-1}$  and  $182 \text{ fg.g}^{-1}$ . A significant decrease is observed in the marine environment, probably due to the dilution of particles induced by the strong Kuroshio current (Buesseler et al., 2015; Men et al., 2018). In these studies, a similar decrease and dilution effect of  $^{137}\text{Cs}$  from the Ukedo River and Takase River was observed in the marine environment, and it was found that the total contribution of the  $^{137}\text{Cs}$  from these rivers represented only 7 % of the total annual inventory

supplied to seabed sediments (Misonou et al., 2022). Therefore, it is expected that a similar contribution of plutonium may be supplied by these rivers to marine environments.

### III.1.4.ii Changes in plutonium isotopic signatures in river sediment

In this study, we focused the interpretation on the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atomic ratio, as  $^{241}\text{Pu}$  has significantly decayed since FDNPP accident due to its short half-life of  $^{241}\text{Pu}$  (14.35 year, beta decay) compared to other Pu isotopes (concentrations presented in Table III-3 (Supplementary materials)). This represents a major change compared to earlier publications (Evrard et al., 2014; Jaegler et al., 2018) that detected  $^{241}\text{Pu}$  and demonstrated thereby a significant supply of Pu from the FDNPP accident. Similarly as for  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  is not used for the interpretation in the current research, as this isotope was systematically found below the analytical detection limits (around 0.1 fg for Pu isotopes) whereas it had been detected by Jaegler et al. (2018). The Ukedo lag deposit referred to as FEL385 sampled in May 2013 was also analysed by Evrard et al. (2014) and the value found in the current research (0.181 ( $\pm$  0.006)) remains very close and not significantly different from that found in 2014 (0.172 ( $\pm$  0.012)). In the current research, the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atomic ratios were measured for all Ukedo and Takase flood sediment deposit samples. Results are provided in Table III-1, and the temporal evolution of this isotopic ratio is shown in Figure III-2.A for the Ukedo River and in Figure III-2.B for the Takase River.

*Tableau III-1 : Plutonium concentrations and  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios measured in lag deposit samples collected in the Ukedo River and Takaser River from 2013 to 2020. The grey cell corresponds to the value obtained on a sample already analysed by a previous study. N.M. corresponds to sample not measured. All uncertainties are combined expanded uncertainties with a confidence level of 95 %.*

| Sample ID                      | Sampling date | Location | $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratio | Total Pu mass concentration (fg/g) |
|--------------------------------|---------------|----------|--|------------------------------------|
| FEL_383                        | 09/05/2013    | Ukedo    | $0.182 \pm 0.010$                                | $71.0 \pm 2$                       |
| FEL_385                        | 09/05/2013    |          | $0.172 \pm 0.012$                                | $238.2 \pm 10.5$                   |
| FEL385<br>Evrard et al. (2014) | 09/05/2013    |          | $0.181 \pm 0.006$                                | $258.0 \pm 45$                     |
| FEL_519                        | 02/11/2013    |          | $0.175 \pm 0.014$                                | $110.4 \pm 5.4$                    |
| FEL_616                        | 10/05/2014    |          | $0.179 \pm 0.024$                                | $20.80 \pm 1.6$                    |
| FEL_648                        | 30/10/2014    |          | $0.187 \pm 0.017$                                | $35.0 \pm 2.2$                     |
| FEL_762                        | 26/03/2015    |          | $0.187 \pm 0.013$                                | $44.3 \pm 2.1$                     |
| FEL_932                        | 05/11/2015    |          | $0.206 \pm 0.031$                                | $7.3 \pm 1.3$                      |
| FEL_1004                       | 23/06/2016    |          | $0.181 \pm 0.012$                                | $36.8 \pm 1.8$                     |
| FEL_1043                       | 02/11/2016    |          | $0.186 \pm 0.041$                                | $9.0 \pm 1.7$                      |
| FEL_1322                       | 25/10/2017    |          | $0.174 \pm 0.009$                                | $27.3 \pm 0.9$                     |
| FEL_1416                       | 31/10/2018    |          | $0.186 \pm 0.013$                                | $32.1 \pm 1.1$                     |
| FEL_1521                       | 30/10/2020    |          | $0.197 \pm 0.054$                                | $14.0 \pm 1.5$                     |
| FEL_520                        | 02/11/2013    | Takase   | N.M. $\pm 0.954$                                 | N.M. $\pm 1.4$                     |
| FEL_615                        | 05/10/2014    |          | $0.168 \pm 0.031$                                | $10.3 \pm 1$                       |
| FEL_647                        | 30/10/2014    |          | $0.196 \pm 0.035$                                | $10.6 \pm 2.1$                     |
| FEL_761                        | 26/03/2015    |          | $0.187 \pm 0.032$                                | $9.6 \pm 2$                        |
| FEL_931                        | 05/11/2015    |          | $0.183 \pm 0.019$                                | $42.6 \pm 3$                       |
| FEL_1003                       | 23/06/2016    |          | $0.171 \pm 0.015$                                | $36.2 \pm 1.8$                     |
| FEL_1042                       | 02/11/2016    |          | $0.194 \pm 0.020$                                | $9.1 \pm 0.6$                      |
| FEL_1321                       | 25/10/2017    |          | $0.182 \pm 0.022$                                | $7.6 \pm 0.6$                      |
| FEL_1417                       | 31/10/2018    |          | $0.193 \pm 0.051$                                | $9.4 \pm 2.6$                      |
| FEL_1522                       | 30/10/2020    |          | $0.220 \pm 0.047$                                | $4.3 \pm 0.5$                      |

The  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratio and its changes with time provide information on the origin and fate of plutonium found in the Ukedo and Takase rivers. The  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratio values may be compared to those of global fallout in the northern hemisphere as determined by Kelley et al. (1999) ( $0.180 (\pm 0.014)$ ), and to the signatures of the FDNPP reactors estimated by the model simulations conducted by Nishihara et al. (2012) (reactor 1 : 0.339 ; reactor 2 : 0.315 ; reactor 3 : 0.351) (Figure III-3). For the Ukedo lag deposits, the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratio ranged between  $0.172 (\pm 0.012)$  and  $0.206 (\pm 0.031)$  (see Figure III-3.A). For the Takase lag

deposits, the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratio ranged between 0.168 ( $\pm 0.031$ ) and 0.220 ( $\pm 0.047$ ) (see Figure III-3.B).

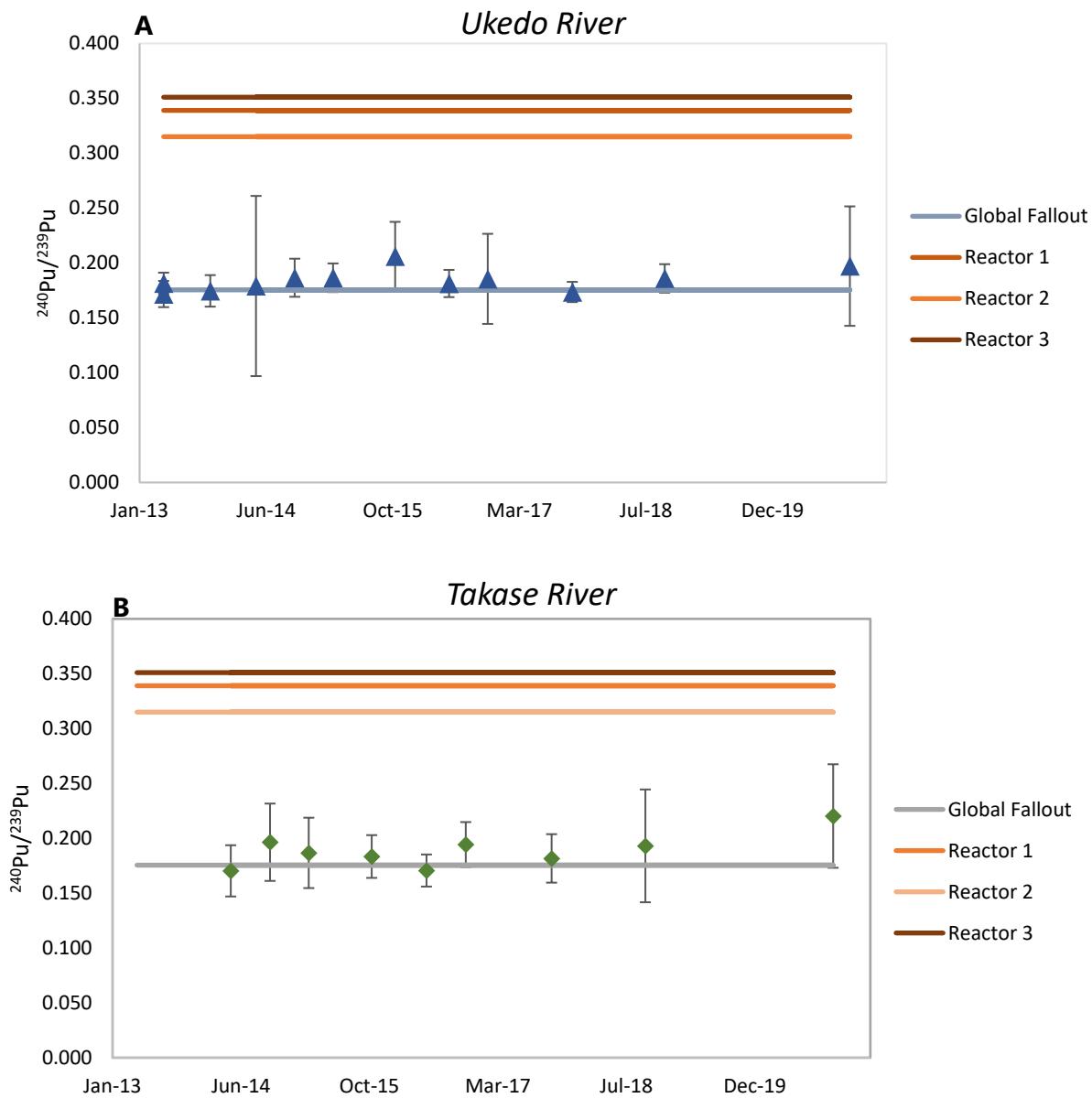


Figure III-3: Evolution of  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios between 2013 – 2020 in the (A) Ukedo River sediment and (B) the Takase River sediment. The grey line corresponds to the mean of the global fallout signature in the northern hemisphere (Kelley et al., 1999). The orange lines correspond to the estimated source values of the FDNPP reactors (Nishihara et al., 2012). All uncertainties are combined expanded uncertainties with a confidence level of 95%.

$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios measured in this study are not significantly different from those associated with the global fallout. Values of this isotopic ratio in Japanese soils, sediments and lag deposits were reported in several publications (Evrard et al., 2014; Jaegler et al., 2019b,

2018; Schneider et al., 2017; Steinhauser et al., 2015; Yang et al., 2017; Zheng et al., 2013b, 2012), and, for those samples collected until 2013, some of the measured values were much closer to the Fukushima Pu source signature (Evrard et al., 2014; Jaegler et al., 2019b; Schneider et al., 2017; Yang et al., 2017). Yang et al. (2017) analysed the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratio in soils sampled in 2011 in the Fukushima Prefecture with values ranging between 0.245 ( $\pm 0.014$ ) and 0.312 ( $\pm 0.044$ ). Evrard et al. (2014) collected lag deposits from Niida, Ota and Ukedo Rivers between November 2011 and May 2013, and obtained  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios between 0.150 ( $\pm 0.005$ ) and 0.281 ( $\pm 0.012$ ). Jaegler et al. (2019b) analysed soil samples collected between November 2011 and November 2012 in the Mano River catchment located further to the North from FDNPP compared to the Ukedo River catchment.  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios values in these samples ranged between 0.177 ( $\pm 0.014$ ) and 0.285 ( $\pm 0.049$ ). This isotopic ratio was also investigated by Steinhauser et al. (2015) in soil samples collected in Minami-soma on September 7, 2014, and values ranged between 0.160 and 0.220 (Figure III-6 (Supplementary materials)). Then, in contrast, values obtained on environmental samples collected after 2013 remained in the range of signatures attributed to the global fallout. In the current research, these values ranged between 0.168 ( $\pm 0.031$ ) and 0.220 ( $\pm 0.047$ ). Schneider et al. (2017) studied soil samples from Minami-soma City and Okuma Town collected in June 2013 and May 2015.  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios ranged between 0.18 and 0.48 ( $\pm 0.15$ ) in 2013, whereas the samples taken in 2015 showed rather constant values close to 0.18. Overall, the current results show that (1) the global fallout provides the main source of Pu to sediment whatever the sampling year after FDNPP accident, and (2) the actual negligible contribution of the FDNPP accident of Pu to the sediment. Accordingly, the current research provides a useful complement to the conclusions made by Jaegler et al. (2018) who estimated very low FDNPP contributions (ranging between 1.2 % ( $\pm 1.4\%$ ) and 10.4 % ( $\pm 3.1\%$ )) to plutonium supply in sediment of the Niida River.

### III.1.4.iii Evolution of sediment properties from 2013 to 2020

The temporal evolution of rainfall and some sediment properties such as  $^{137}\text{Cs}$  activity concentrations, median particle size (D50), SSA, C/N ratios and  $\delta^{13}\text{C}$  values was considered in order to improve our understanding of the radionuclide control factors in sediment. Sediment properties are provided in Figure III-4, and their temporal evolution is shown in Figure III-4.A for the Ukedo River and in Figure III-4.B for the Takase River.

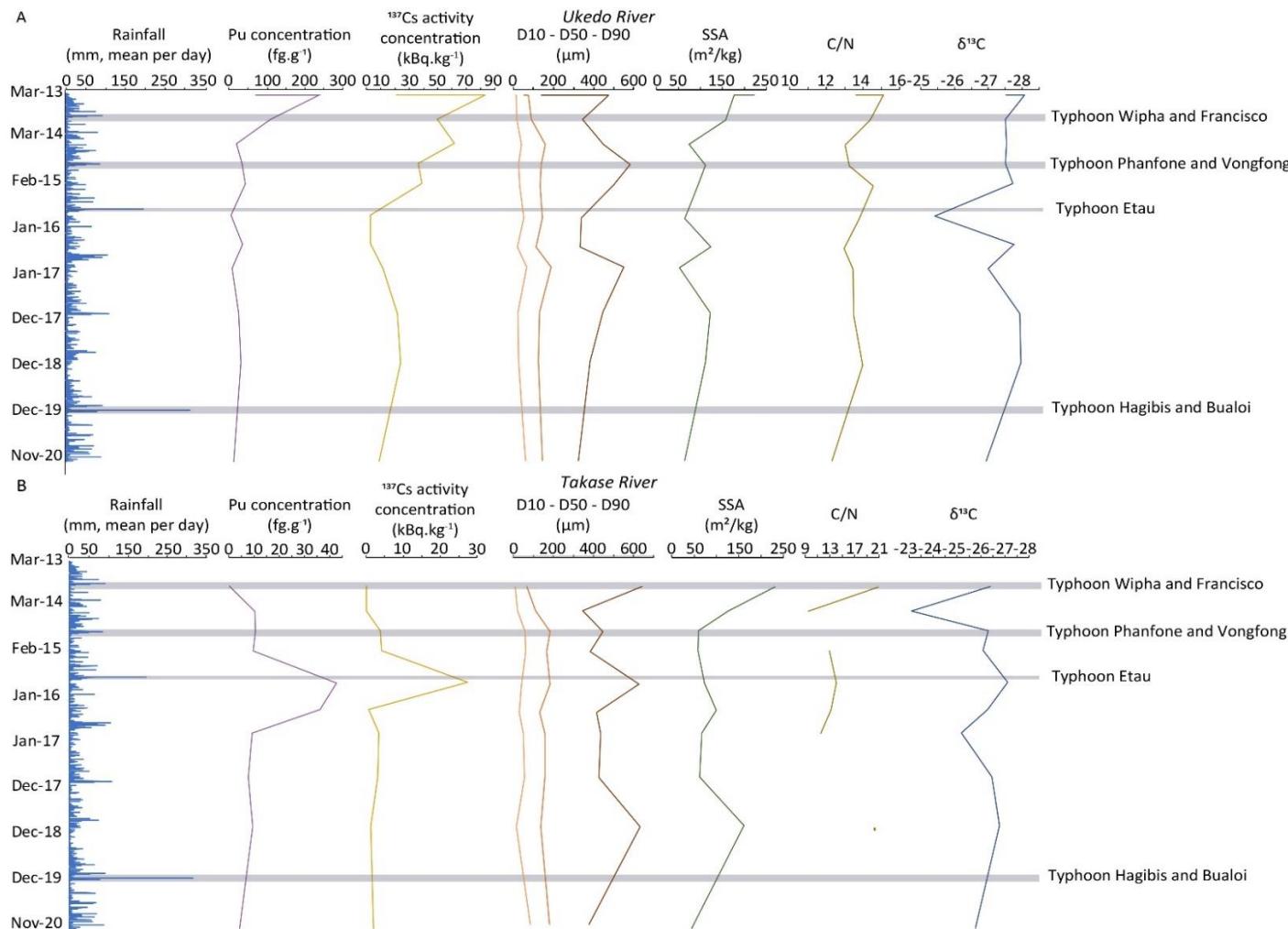


Figure III-4: <sup>137</sup>Cs activity concentrations, D10 - D50 – D90, SSA, C/N and  $\delta^{13}\text{C}$  analysed in this study. **A.** Results for the Ukedo River sediment, and **B.** for the Takase River sediment. Main typhoons that occurred during this period are reported (Evrard et al., 2020; Laceby et al., 2016a). The mean daily rainfall is plotted for the station litate (37.665N, 140.727E).

First, the  $^{137}\text{Cs}$  activities show a global decrease and different patterns of temporal variations between the two rivers. In the case of the Ukedo River,  $^{137}\text{Cs}$  activities ranged between  $2.5 \text{ kBq}.\text{kg}^{-1}$  and  $83.2 \text{ kBq}.\text{kg}^{-1}$ , with the highest  $^{137}\text{Cs}$  activities recorded in Spring in 2013 (Figure III-4.A). The evolution of the  $^{137}\text{Cs}$  activity in lag deposits collected at this location was not impacted by the occurrence of heavy rainfall events (typhoons and tropical storms). In contrast, the  $^{137}\text{Cs}$  activities measured in the Takase River were lower than those found in the Ukedo River sediment, as they ranged between  $0.1 \text{ kBq}.\text{kg}^{-1}$  and  $27.5 \text{ kBq}.\text{kg}^{-1}$  (Figure III-4.B), with the highest value observed after Typhoon Etau in 2015. The difference in  $^{137}\text{Cs}$  activity levels and variations between both rivers may be related to (1) the different levels of initial contamination in their respective drainage areas, as observed in Figure III-1, and (2) a difference in decontamination phases in the watershed, which may controls inputs especially during strong variations (Feng et al., 2022; Onda et al., 2020). The absence of correlation between rainfall depths and  $^{137}\text{Cs}$  activities in sediment in the Ukedo River is likely related to the presence of Ogaki Dam 18 km upstream of the sampling location (Yamada et al., 2015). It was estimated that only 10 % of the sediment transported by the Ukedo River upstream of Ogaki Dam reaches the river outlet (Kitamura et al., 2014). However, according to the literature, the overall decrease in  $^{137}\text{Cs}$  shows a similar trend upstream and downstream of the dam (Feng et al., 2022). For the Ukedo River and Takase River, the  $^{137}\text{Cs}$  activity evolution shows the same trend as for the Pu concentration (Figure III-4).

Then, granulometric parameters were also considered to characterize the sediment properties carrying the radionuclides of interest. In both rivers, the same inter-event variations of the D50 were observed, and similar mean particle size values of  $126 \mu\text{m}$  and  $146 \mu\text{m}$  were found for both Ukedo and Takase Rivers, respectively (Figure III-4). These mean D50 values show that the flood deposit sediments are mainly composed of fine sands, although the Ukedo River sediment contained a higher proportion of fine minerals (i.e. silt and clay minerals) (Figure III-7 (Supplementary Materials)). Logically, a similar interpretation can be made for the SSA parameter, with mean values of  $115$  and  $98 \text{ m}^2/\text{kg}$  for the Ukedo River and Takase River, respectively (Figure III-4). An anti-correlation was observed between the D50 and the SSA, with the latter being correlated to the finest particles, which likely explains why the lowest value of this parameter was recorded during the heaviest rainfall events until 2015. Typhoon Etau in 2015 likely flushed most of the contaminated material stored in the river channels or in its close vicinity since 2011 as demonstrated in previous research (e.g. Chartin et al. (2017); Evrard et al. (2021)).

Finally, the  $\delta^{13}\text{C}$  and the C/N parameters allowed identifying the main source of the organic matter of sediment transiting both rivers. A  $\delta^{13}\text{C}$  difference is observed between the Ukedo and Takase rivers although their catchment drainage areas have similar land use distributions, which likely indicates that different sediment sources are mobilised in both catchments

(Nakanishi et al., 2021). The entire  $\delta^{13}\text{C}$  value ranges observed over the period 2013–2020 are comprised between -25.42 ‰ and -28.07 ‰ for the Ukedo River, compared to an interval comprised between -23.10 ‰ and -27.11 ‰ for the Takase River (Figure III-4). These  $\delta^{13}\text{C}$  values show that the organic matter found in sediment mainly originates from terrestrial plants and particularly from C<sub>3</sub> plants (Lamb et al., 2006). Based on sediment source data from neighbouring catchments, material fluxes from the Ukedo River are therefore mainly supplied by soils under forest ( $\delta^{13}\text{C}$  values ranging between -28 and -26 ‰), while those from Takase River are likely mainly delivered by cultivated soils or subsoils ( $\delta^{13}\text{C}$  values ranging between -26.5 and -22 ‰) (Laceby et al., 2016b). This diagnosis is further supported by the analysis of C/N ratios for both the Ukedo and Takase river sediment, with mean respective values of 13.4 and 13.7 (Figure III-4). The mean value is representative for the only source for the Ukedo River, while for the Takase River values ranged between 9.5 and 20.8, which is likely indicative of the occurrence of two main sediment sources (cultivated soils or subsoils). The C/N values exceeding 12 correspond to organic matter of plants composed of lignin and cellulose, as cedar, pine, and oak characteristic of forest soils (Lamb et al., 2006). This source clearly dominated the contributions of the Ukedo River organic matter inputs, while it partly contributed to those of the Takase River. In the latter, the rest of the material was supplied by sources with C/N values ranging between 10 and 12 and corresponding to vascular plant sources, as cultivated plants, as observed in the Takase River sediment collected in May 2014 and November 2016. The interpretations made based on C/N values are in agreement with those made based on  $\delta^{13}\text{C}$  values.

### III.1.4.iv Statistical approach to determine the control factors of the Pu concentration evolution

In the previous section, we observed that Pu concentration variations tend to follow the  $^{137}\text{Cs}$  activity concentration variations. To complement this finding and derive further information about the behaviour of these radionuclides, a statistical approach plotting the Pearson correlation coefficients calculated between radionuclide concentrations and other sediment properties under the form of a heatmap was conducted.

The results show that the two investigated rivers show differences in the dynamics of Pu transportation as inferred from the correlations between the tested parameters (Figure III-5).

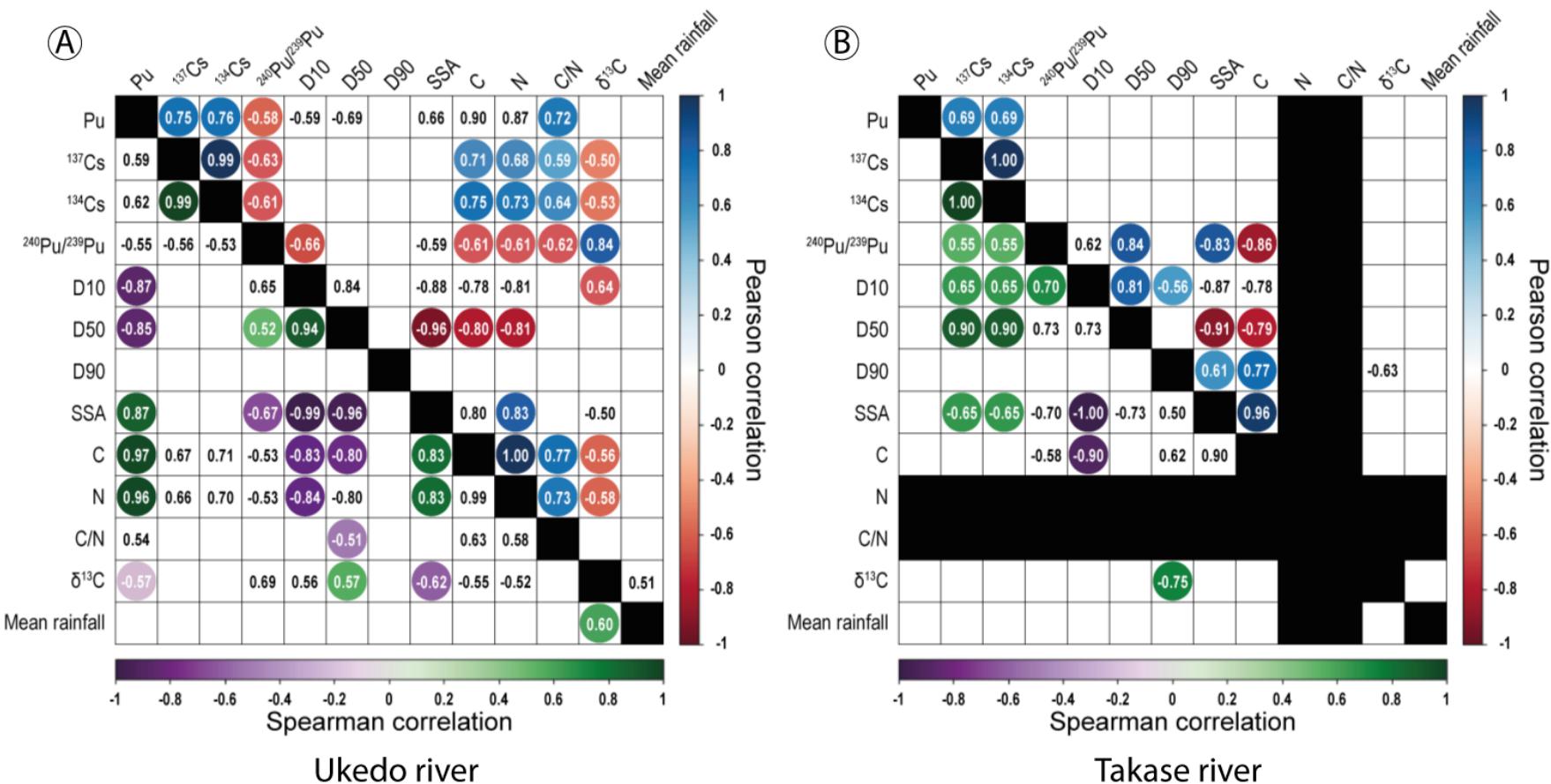


Figure III-5: Significant Pearson (linear; upper part) and Spearman (non-linear; lower part) correlation matrices between radionuclide and sediment properties above 0.5, for (A) Ukedo river ( $n = 12$ ) and (B) Takase river ( $n = 10$ ). The highest correlation and anti-correlation value between both modes (i.e., linear and non-linear) are indicated with a coloured circle.

In the case of the Ukedo River, Pu concentrations showed significant and high positive linear correlations with  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{134}\text{Cs}$  activities ( $r$  of 0.75 and 0.76 resp.) and C/N ratio ( $r$  of 0.72). Furthermore, the analysis showed high non-linear correlations with sediment properties with, on the one hand, anti-correlations with grain size parameters (D10:  $r = -0.87$ ; D50:  $r = -0.87$ ) and, on the other hand, positive correlations with SSA ( $r = 0.87$ ) and with organic matter parameters (C:  $r = 0.97$ ; N:  $r = 0.95$ ) (Figure III-5.A). These results suggest that Pu was transported in association with organic matter or fine minerals (high anti-correlation with D10 and D50), while the high correlation with SSA suggests its strong affinity for clay materials, as it was demonstrated for  $^{137}\text{Cs}$  (Feng et al., 2022; Hirose, 2022; Onda et al., 2020). Other radionuclides (i.e.  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{134}\text{Cs}$ ), showed the same trend in their correlations, although only linear correlations were observed with them. Based on the literature,  $^{137}\text{Cs}$  is mainly sorbed onto the surface of minerals (i.e. mainly clays minerals), and its transport also shows some level of land use dependency (Feng et al., 2022; Hirose, 2022; Onda et al., 2020). The non-linear relationship of Pu with grain size and organic matter, in contrast to  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{134}\text{Cs}$ , suggests another way of transport in addition to sorption. The presence of the Ogaki dam upstream (Kitamura et al., 2014) may impact Pu transport. Therefore, the transport of material downstream is likely controlled by the outflow discharge from the dam with only 10% of the inflow being transferred downstream (Nakanishi et al., 2021). Moreover, as it was shown that sands are deposited preferentially upstream of Ogaki Dam, silt deposits would occur across the reservoir and clays would remain in suspension, deposit nearby the dam and part of this fine material may eventually be transferred to the downstream river section where the samples analysed in the current research were collected, which highlights the major role of the dam (Yamada et al., 2015).

Similarly, Pu concentrations in the Takase River sediment were found to be highly linearly correlated to  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{134}\text{Cs}$  activities (Figure III-5.B) ( $r = 0.69$ ). However, in contrast with what was observed for the Ukedo River, no sediment property was found to be correlated with Pu concentrations. In addition,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{134}\text{Cs}$  activities were showed to be non-linearly correlated with sediment properties while they were linearly correlated with these properties in the Ukedo River.

Although these two rivers are geographically very close, they showed different sediment dynamics and characteristics. Overall, the Ukedo River flood deposit sediment contained finer particles (silts, clays, fine sands) than in Takase River (Figure III-7 (Supplementary materials)). These different properties with coarser particles transiting in the Takase River compared to the Ukedo River is likely related to the presence of Ogaki Dam along the latter, leading to a preferential transport of the finest fractions from upper to lower catchment parts. In contrast, the flow of the Takase River is not regulated and the river drains less contaminated soils ( $\pm 47$

% of the catchment surface), which likely explains why the statistical analysis led to less clear results for Pu in this second river.

### III.1.5 Conclusion

In the current research, Pu concentrations were measured in flood deposit sediments collected in lower sections of the Ukedo and the Takase rivers from 2013 to 2020. For both Ukedo and Takase rivers, a global decrease in Pu concentrations (following that of  $^{137}\text{Cs}$  activity concentrations) was observed throughout time possibly in response to the abandonment of the region after the accident and the progressive exhaustion of the easily mobilized contaminated particles stored in the main river channels and in their vicinity after 2011 and until typhoon Etau in 2015. This situation allowed vegetation to re-grow, which protected the contaminated soils from surface erosion, and subsurface erosion mobilized instead the deeper soil layers that were not contaminated by the FDNPP accident or forest soils that are mainly found on steeper slopes in the case of the Ukedo River. In addition to the quantification of Pu concentrations, the determination of Pu isotopic ratios provided additional information on this actinide source. Contrary to studies conducted early after the FDNPP accident on environmental samples collected until 2013, in the current research, flood deposit sediments showed a  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  signature (ranging between 0.168 and 0.220) coinciding with that of the global fallout (around 0.180 in the Northern hemisphere). Accordingly, in sediment collected between 2013 and 2020, the impact of the FDNPP fallout on sediment contamination with Pu had become negligible despite the occurrence of multiple heavy rainfall events in the region during this period and the fact that these rivers are located in the vicinity of FDNPP and drain a significant part of the Difficult-to-Return Zone. Differences of the hydrosedimentary properties found in both rivers was also highlighted, probably induced by the presence of the Ogaki dam on the Ukedo River, that highly impacted the radionuclide transfer from the Difficult-to-Return zone to the Pacific Ocean.

Currently, decontamination work is underway in the area, and it would be interesting to investigate variations in  $^{137}\text{Cs}$  activities, Pu concentrations and sediment sources during this major land cover change process. Indeed, a similar study could be conducted across the area after its reopening in 2023, in order to detect potential changes, including those related to a potential Pu remobilization, after remediation that may expose contaminated soil layers that were protected by vegetation regrowth after land abandonment until the recent decontamination works.

### III.1.6 Acknowledgements

Aurélie Diacre received a PhD fellowship from CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, France). Sample collection was supported by MITATE Lab (CNRS International Research Project) and AMORAD projects (Programme d'Investissements d'Avenir en Radioprotection et Sûreté Nucléaire, grant no. ANR-11-RSNR-0002). The authors are also grateful to Dr. Christine Hatté (GEOTRAC, LSCE) for the organic matter analyses.

### III.2 Supplementary materials

*Tableau III-2 : Chemical efficiency and Pu concentrations in process blanks for each analytical batch with a confidence level of 95 % (coverage factor of 2).*

|                | <b>Sample</b>          | <b>Chemical efficiency (%)</b> | <b>Uncertainties (%)</b> | <b>Blank Pu concentrations (fg.g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Pu concentration uncertainties</b> |
|----------------|------------------------|--------------------------------|--------------------------|--|---------------------------------------|
| <b>BATCH 1</b> | <b>AIEA-385</b>        | 84%                            | 4%                       |  |                                       |
|                | <b>FEL385</b>          | 95%                            | 6%                       |  |                                       |
|                | <b>FEL519</b>          | 71%                            | 4%                       |  |                                       |
|                | <b>FEL1003</b>         | 64%                            | 2%                       |  |                                       |
|                | <b>Process</b>         | 103%                           | 4%                       | 2.03   | 1.24                                  |
|                | <b>Blank 1</b>         |                                |                          |  |                                       |
|                | <b>Process Blank 2</b> | 91%                            | 6%                       | 38.93  | 2.18                                  |
|                | <b>Process Blank 3</b> | 71%                            | 3%                       | -1.05  | 1.26                                  |
|                | <b>Mean</b>            | 83%                            | 4%                       | 13.30  | 1.56                                  |
| <b>BATCH 2</b> | <b>FEL383</b>          | 94%                            | 1%                       |  |                                       |
|                | <b>FEL386</b>          | 97%                            | 3%                       |  |                                       |
|                | <b>FEL520</b>          | 89%                            | 2%                       |  |                                       |
|                | <b>FEL616</b>          | 95%                            | 2%                       |  |                                       |
|                | <b>FEL615</b>          | 82%                            | 1%                       |  |                                       |
|                | <b>Process Blank 1</b> | 60%                            | 3%                       | 4.71   | 1.29                                  |
|                | <b>Process Blank 2</b> | 48%                            | 2%                       | 4.89   | 3.27                                  |
|                | <b>Process Blank 3</b> | 71%                            | 2%                       | 6.65   | 6.47                                  |
|                | <b>Mean</b>            | 80%                            | 2%                       | 5.42   | 3.68                                  |
| <b>BATCH 3</b> | <b>FEL647</b>          | 26%                            | 3%                       |  |                                       |
|                | <b>FEL648</b>          | 43%                            | 1%                       |  |                                       |
|                | <b>FEL761</b>          | 51%                            | 4%                       |  |                                       |

Chapitre III - Evolution du plutonium dans les bassins versants de l'Ukedo et de Takase de 2013 à 2020  
 (Fukushima, Japon)

|                    |                            |      |    |       |
|--------------------|----------------------------|------|----|-------|
| <b>BATCH<br/>4</b> | <b>FEL762</b>              | 77%  | 2% |       |
|                    | <b>FEL931</b>              | 71%  | 4% |       |
|                    | <b>FEL932</b>              | 67%  | 2% |       |
|                    | <b>FEL1004</b>             | 73%  | 2% |       |
|                    | <b>FEL1043</b>             | 97%  | 3% |       |
|                    | <b>Process<br/>Blank 1</b> | 57%  | 7% | 5.55  |
|                    | <b>Process<br/>Blank 2</b> | 34%  | 4% | 12.14 |
|                    | <b>Process<br/>Blank 3</b> | 42%  | 4% | 11.74 |
|                    | <b>Mean</b>                | 58%  | 3% | 9.81  |
|                    | <b>FEL1321</b>             | 88%  | 1% |       |
|                    | <b>FEL1322</b>             | 85%  | 1% |       |
|                    | <b>FEL1416</b>             | 90%  | 3% |       |
|                    | <b>FEL1417</b>             | 107% | 4% |       |
|                    | <b>FEL1521</b>             | 102% | 3% |       |
|                    | <b>FEL1522</b>             | 109% | 2% |       |
|                    | <b>FEL1042</b>             | 98%  | 2% |       |
|                    | <b>Process<br/>Blank 1</b> | 82%  | 1% | 4.95  |
|                    | <b>Process<br/>Blank 2</b> | 83%  | 1% | 4.08  |
|                    | <b>Process<br/>Blank 3</b> | 86%  | 2% | 3.98  |
|                    | <b>Mean</b>                | 93%  | 2% | 4.34  |
|                    |                            |      |    | 1.91  |

Tableau III-3 :  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  concentrations in all analysed samples with a confidence level of 95 % (coverage factor of 2).

| River   | Sampling date      | $^{239}\text{Pu} (\text{fg.g}^{-1})$ | Concentration | Uncertainties | $^{240}\text{Pu} (\text{fg.g}^{-1})$ | Concentration | Uncertainties | $^{241}\text{Pu} (\text{fg.g}^{-1})$ | Concentration | Uncertainties | $^{242}\text{Pu} (\text{fg.g}^{-1})$ | Concentration | Uncertainties |
|---------|--------------------|--------------------------------------|---------------|---------------|--------------------------------------|---------------|---------------|--------------------------------------|---------------|---------------|--------------------------------------|---------------|---------------|
| AIEA385 | Certified material |                                      | 644.8         | 33.1          | 108.5                                | 4.9           | 1.8           | 0.5                                  | 46.4          | 1.8           |                                      |               |               |
| FEL383  |                    | 09/05/2013                           | 59.9          | 1.9           | 10.9                                 | 0.5           |               | 0.4                                  | 0.2           | 0.1           |                                      |               |               |
| FEL385  |                    | 09/05/2013                           | 202.3         | 10.4          | 34.9                                 | 1.6           | 0.2           | 0.2                                  | 0.7           | 0.2           |                                      |               |               |
| FEL519  |                    | 02/11/2013                           | 93.6          | 5.3           | 16.4                                 | 1.0           | 0.3           | 0.5                                  | 0.14          | 0.4           |                                      |               |               |
| FEL616  |                    | 10/05/2014                           | 17.4          | 1.5           | 3.1                                  | 0.3           |               | 0.5                                  |               | 0.3           |                                      |               |               |
| FEL648  |                    | 30/10/2014                           | 29.5          | 1.6           | 5.5                                  | 0.4           | -0.1          | 1.4                                  | 0.1           | 0.2           |                                      |               |               |
| FEL762  | Ukedo              | 26/03/2015                           | 37.2          | 1.6           | 7.0                                  | 0.5           |               | 1.4                                  | 0.3           | 0.2           |                                      |               |               |
| FEL932  |                    | 05/11/2015                           | 6.2           | 0.5           | 1.3                                  | 0.2           |               | 1.5                                  |               | 0.2           |                                      |               |               |
| FEL1004 |                    | 23/06/2016                           | 31.1          | 1.2           | 5.7                                  | 0.3           |               | 1.4                                  | 0.3           | 0.2           |                                      |               |               |
| FEL1043 |                    | 02/11/2016                           | 7.8           | 1.2           | 1.5                                  | 0.2           |               | 1.5                                  |               | 0.2           |                                      |               |               |
| FEL1322 |                    | 25/10/2017                           | 23.1          | 0.8           | 4.0                                  | 0.2           | 0.0           | 0.3                                  | 0.1           | 0.1           |                                      |               |               |
| FEL1416 |                    | 31/10/2018                           | 26.9          | 0.9           | 5.0                                  | 0.3           | 0.0           | 0.5                                  | 0.1           | 0.4           |                                      |               |               |
| FEL1521 |                    | 30/10/2020                           | 11.4          | 1.3           | 2.2                                  | 0.6           | 0.1           | 0.4                                  | 0.2           | 0.3           |                                      |               |               |
| FEL386  |                    | 09/05/2013                           | 5.8           | 1.2           | 0.7                                  | 0.24          |               | 4.13                                 |               | 0.77          |                                      |               |               |
| FEL520  |                    | 02/11/2013                           |               | 1.0           |                                      | 0.23          |               | 0.78                                 |               | 0.18          |                                      |               |               |
| FEL615  |                    | 05/10/2014                           | 8.9           | 1.0           | 1.5                                  | 0.23          |               | 0.27                                 |               | 0.19          |                                      |               |               |
| FEL647  | Takase             | 30/10/2014                           | 8.6           | 0.8           | 1.7                                  | 0.26          | 0.27          | 1.94                                 | 0.09          | 0.20          |                                      |               |               |
| FEL761  |                    | 26/03/2015                           | 7.9           | 0.6           | 1.5                                  | 0.23          | 0.10          | 1.85                                 | 0.10          | 0.18          |                                      |               |               |
| FEL931  |                    | 05/11/2015                           | 36.0          | 2.7           | 6.6                                  | 0.50          |               | 1.49                                 |               | 0.43          |                                      |               |               |
| FEL1003 |                    | 23/06/2016                           | 30.9          | 1.7           | 5.3                                  | 0.35          | 0.01          | 0.20                                 | -0.03         | 0.09          |                                      |               |               |
| FEL1042 |                    | 02/11/2016                           | 7.6           | 0.5           | 1.5                                  | 0.13          | -0.01         | 0.35                                 | -0.02         | 0.12          |                                      |               |               |
| FEL1321 |                    | 25/10/2017                           | 6.4           | 0.4           | 1.2                                  | 0.12          | 0.01          | 0.45                                 | 0.01          | 0.11          |                                      |               |               |
| FEL1417 |                    | 31/10/2018                           | 6.00          | 0.7           | 1.16                                 | 0.28          | 0.62          | 2.52                                 | 1.58          | 0.30          |                                      |               |               |
| FEL1522 |                    | 30/10/2020                           | 3.5           | 0.3           | 0.78                                 | 0.15          | -0.01         | 0.34                                 | -0.03         | 0.11          |                                      |               |               |

Chapitre III - Evolution du plutonium dans les bassins versants de l'Ukedo et de Takase de 2013 à 2020  
(Fukushima, Japon)

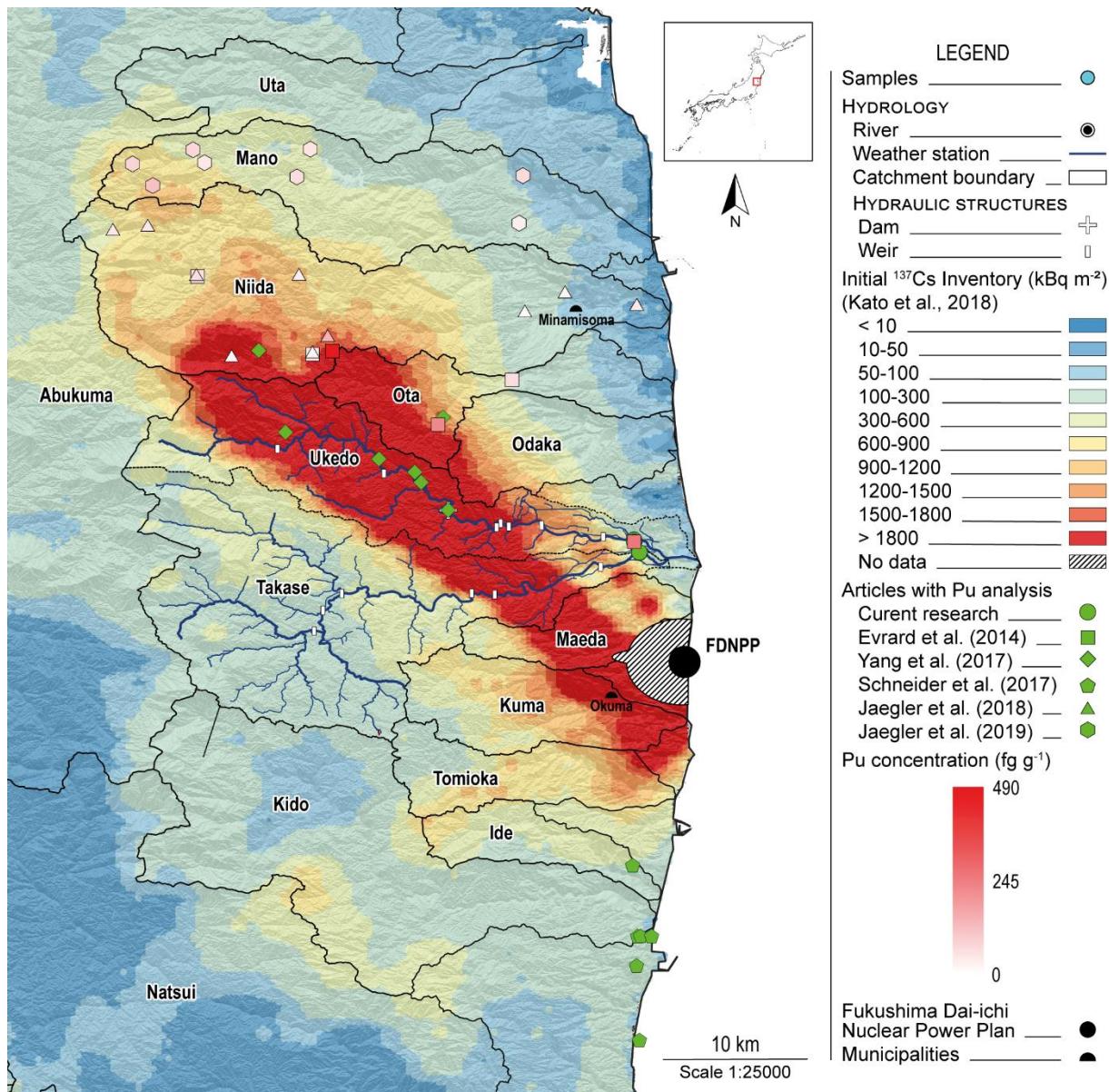


Figure III-6: Sampling locations and Pu concentrations from previous studies.

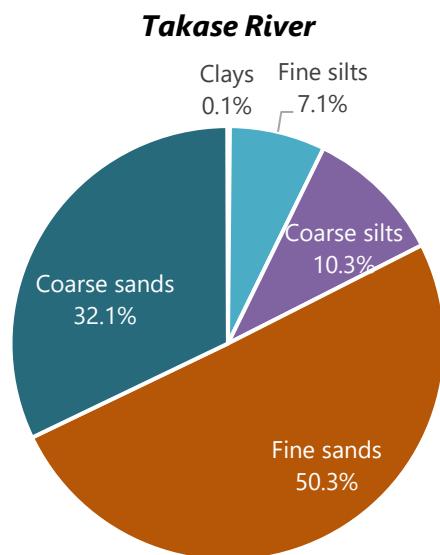
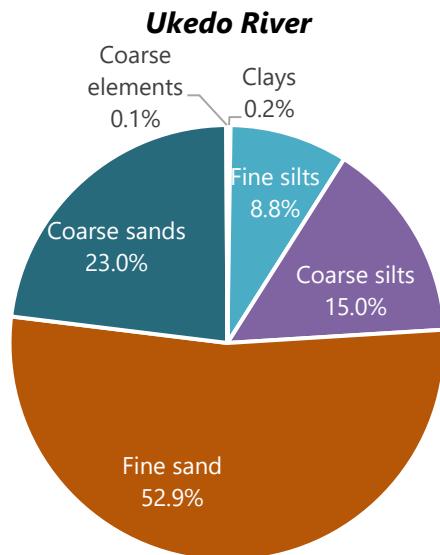
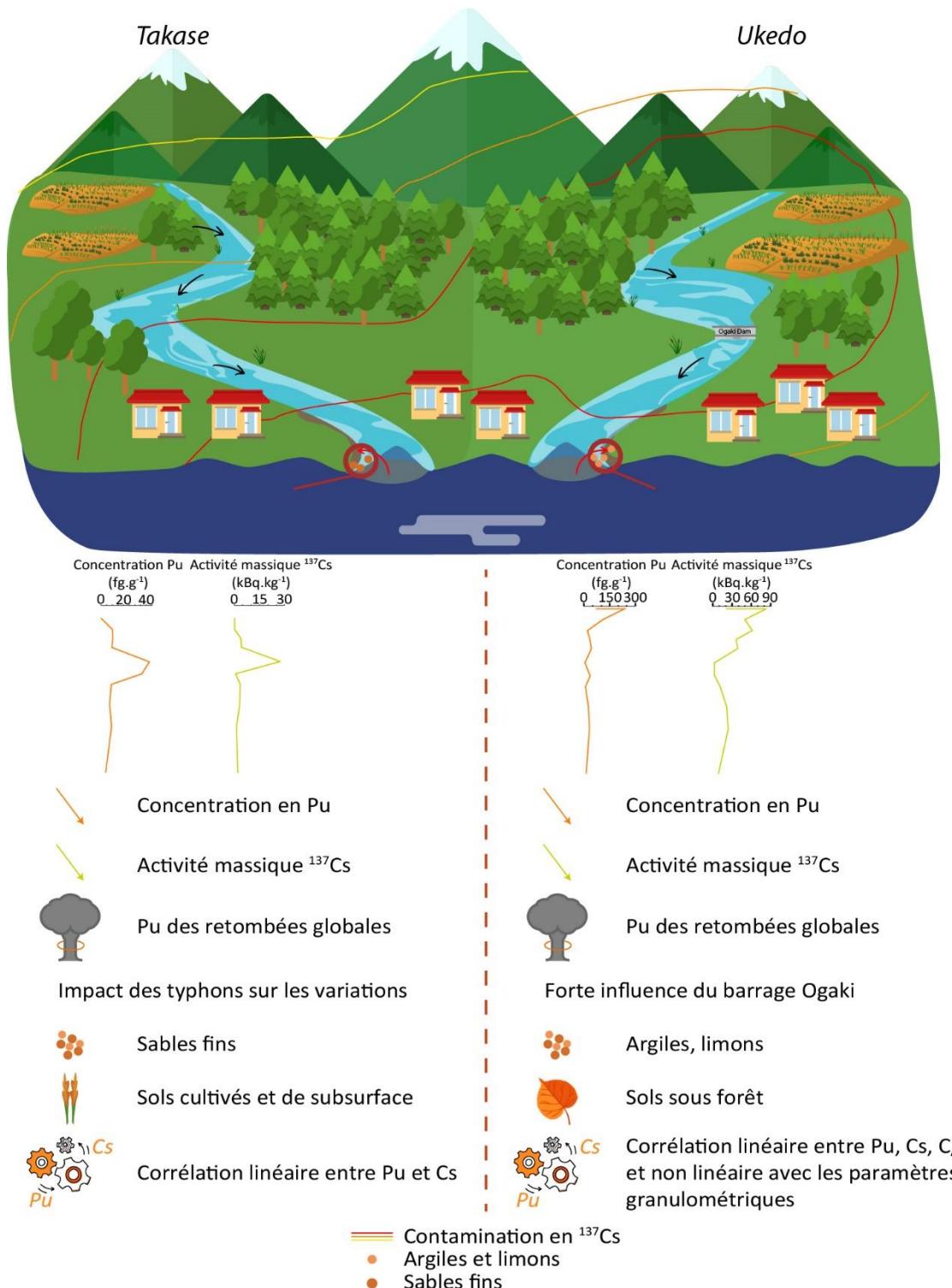


Figure III-7: Mean proportions of the different particle size classes in Ukedo River and Takase River sediment collected between 2013 and 2020. (Clays < 2µm; Fine silts 2 – 20 µm; Coarse silts 20 – 50 µm; Fine sands 50 – 200 µm; Coarse sands 200 – 2000 µm; Coarse elements > 2000 µm).

### III.3 Bilan





## Bibliographie

- Adachi, K., Kajino, M., Zaizen, Y., Igarashi, Y., 2013. Emission of spherical cesium-bearing particles from an early stage of the Fukushima nuclear accident. *Scientific reports* 3, 2554. <https://doi.org/10.1038/srep02554>
- Aliyu, A.S., Evangelou, N., Mousseau, T.A., Wu, J., Ramli, A.T., 2015. An overview of current knowledge concerning the health and environmental consequences of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident. *Environment International* 85, 213–228. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.09.020>
- Bu, W., Ni, Y., Guo, Q., Zheng, J., Uchida, S., 2015a. Pu isotopes in soils collected downwind from Lop Nor: regional fallout vs. global fallout. *Sci Rep* 5, 12262. <https://doi.org/10.1038/srep12262>
- Bu, W., Zheng, J., Guo, Q., Aono, T., Otosaka, S., Tagami, K., Uchida, S., 2015b. Temporal distribution of plutonium isotopes in marine sediments off Fukushima after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *J Radioanal Nucl Chem* 303, 1151–1154. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3437-y>
- Buesseler, K.O., German, C.R., Honda, M.C., Otosaka, S., Black, E.E., Kawakami, H., Manganini, S.J., Pike, S.M., 2015. Tracking the Fate of Particle Associated Fukushima Daiichi Cesium in the Ocean off Japan. *Environ. Sci. Technol.* 49, 9807–9816. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02635>
- Cao, L., Zheng, J., Tsukada, H., Pan, S., Wang, Z., Tagami, K., Uchida, S., 2016. Simultaneous determination of radiocesium ( $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) and plutonium ( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ) isotopes in river suspended particles by ICP-MS/MS and SF-ICP-MS. *Talanta* 159, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.008>
- Chartin, C., Evrard, O., Laceby, J.P., Onda, Y., Ottlé, C., Lefèvre, I., Cerdan, O., 2017. The impact of typhoons on sediment connectivity: lessons learnt from contaminated coastal catchments of the Fukushima Prefecture (Japan): Typhoon Impact on Sediment Connectivity - Fukushima, Japan. *Earth Surf. Process. Landforms* 42, 306–317. <https://doi.org/10.1002/esp.4056>
- Danesi, P.R., Moreno, J., Makarewicz, M., Louvat, D., 2008. Residual radionuclide concentrations and estimated radiation doses at the former French nuclear weapons test sites in Algeria. *Applied Radiation and Isotopes* 66, 1671–1674. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2007.08.022>
- Evrard, O., Chartin, C., Laceby, J.P., Onda, Y., Wakiyama, Y., Nakao, A., Cerdan, O., Lepage, H., Jaegler, H., Vandromme, R., Lefèvre, I., Bonté, P., 2021. Radionuclide contamination in flood sediment deposits in the coastal rivers draining the main radioactive pollution plume of Fukushima Prefecture, Japan (2011–2020). *Earth System Science Data* 13, 2555–2560. <https://doi.org/10.5194/essd-13-2555-2021>
- Evrard, O., Chartin, C., Onda, Y., Patin, J., Lepage, H., Lefèvre, I., Ayrault, S., Ottlé, C., Bonté, P., 2013. Evolution of radioactive dose rates in fresh sediment deposits along coastal rivers draining Fukushima contamination plume. *Sci Rep* 3, 3079. <https://doi.org/10.1038/srep03079>
- Evrard, O., Durand, R., Nakao, A., Patrick Laceby, J., Lefèvre, I., Wakiyama, Y., Hayashi, S., Asanuma-Brice, C., Cerdan, O., 2020. Impact of the 2019 typhoons on sediment source contributions and radiocesium concentrations in rivers draining the Fukushima radioactive plume, Japan. *Comptes Rendus. Géoscience* 352, 199–211. <https://doi.org/10.5802/crgeos.42>
- Evrard, O., Laceby, J.P., Lepage, H., Onda, Y., Cerdan, O., Ayrault, S., 2015. Radiocesium transfer from hillslopes to the Pacific Ocean after the Fukushima Nuclear Power Plant accident: A review. *Journal of Environmental Radioactivity* 148, 92–110. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.06.018>
- Evrard, O., Pointurier, F., Onda, Y., Chartin, C., Hubert, A., Lepage, H., Pottin, A.-C., Lefèvre, I., Bonté, P., Laceby, J.P., Ayrault, S., 2014. Novel Insights into Fukushima Nuclear Accident from Isotopic Evidence

Chapitre III - Evolution du plutonium dans les bassins versants de l'Ukedo et de Takase de 2013 à 2020  
(Fukushima, Japon)

of Plutonium Spread along Coastal Rivers. Environ. Sci. Technol. 48, 9334–9340.  
<https://doi.org/10.1021/es501890n>

Feng, B., Onda, Y., Wakiyama, Y., Taniguchi, K., Hashimoto, A., Zhang, Y., 2022. Persistent impact of Fukushima decontamination on soil erosion and suspended sediment. Nat Sustain 1–11.  
<https://doi.org/10.1038/s41893-022-00924-6>

Hirose, K., 2022. Ten years of investigations of Fukushima radionuclides in the environment: A review on process studies in environmental compartments. Journal of Environmental Radioactivity.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.106929>

Jaegler, H., Pointurier, F., Diez-Fernández, S., Gourgiotis, A., Isnard, H., Hayashi, S., Tsuji, H., Onda, Y., Hubert, A., Laceby, J.P., Evrard, O., 2019a. Reconstruction of uranium and plutonium isotopic signatures in sediment accumulated in the Mano Dam reservoir, Japan, before and after the Fukushima nuclear accident. Chemosphere 225, 849–858. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.064>

Jaegler, H., Pointurier, F., Diez-Fernández, S., Gourgiotis, A., Isnard, H., Hayashi, S., Tsuji, H., Onda, Y., Hubert, A., Laceby, J.P., Evrard, O., 2019b. Reconstruction of uranium and plutonium isotopic signatures in sediment accumulated in the Mano Dam reservoir, Japan, before and after the Fukushima nuclear accident. Chemosphere 225, 849–858. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.064>

Jaegler, H., Pointurier, F., Onda, Y., Hubert, A., Laceby, J.P., Cirella, M., Evrard, O., 2018. Plutonium isotopic signatures in soils and their variation (2011–2014) in sediment transiting a coastal river in the Fukushima Prefecture, Japan. Environmental Pollution 240, 167–176.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.094>

JAXA, 2022. High-Resolution Land-Use and Land-Cover Map of Japan ver. 21.11 [2018 ~ 2020] (10 m res.). [WWW Document]. URL <https://earth.jaxa.jp/en/data/2562/index.html> (accessed 9.26.22).

Johansen, M.P., Anderson, D., Child, D., Hotchkis, M.A.C., Tsukada, H., Okuda, K., Hinton, T.G., 2021. Differentiating Fukushima and Nagasaki plutonium from global fallout using  $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atom ratios: Pu vs. Cs uptake and dose to biota. Science of The Total Environment 754, 141890.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141890>

Kato, H., Onda, Y., 2018. Determining the initial Fukushima reactor accident-derived cesium-137 fallout in forested areas of municipalities in Fukushima Prefecture. Journal of Forest Research 23, 1–12.  
<https://doi.org/10.1080/13416979.2018.1448566>

Kelley, J.M., Bond, L.A., Beasley, T.M., 1999. Global distribution of Pu isotopes and  $^{237}\text{Np}$ . Science of The Total Environment 237–238, 483–500. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00160-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00160-6)

Kitamura, A., Yamaguchi, M., Kurikami, H., Yui, M., Onishi, Y., 2014. Predicting sediment and cesium-137 discharge from catchments in eastern Fukushima. Anthropocene 5, 22–31.  
<https://doi.org/10.1016/j.ancene.2014.07.001>

Kurihara, E., Takehara, Masato, Suetake, M., Ikehara, R., Komiya, T., Morooka, K., Takami, R., Yamasaki, S., Ohnuki, T., Horie, K., Takehara, Mami, Law, G.T.W., Bower, W., W. Mosselmans, J.F., Warnicke, P., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2020. Particulate plutonium released from the Fukushima Daiichi meltdowns. Science of The Total Environment 743, 140539.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140539>

Laceby, J.P., Chartin, C., Evrard, O., Onda, Y., Garcia-Sanchez, L., Cerdan, O., 2016a. Rainfall erosivity in catchments contaminated with fallout from the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident. Hydrology and Earth System Sciences 20, 2467–2482. <https://doi.org/10.5194/hess-20-2467-2016>

Laceby, J.P., Huon, S., Onda, Y., Vaury, V., Evrard, O., 2016b. Do forests represent a long-term source of contaminated particulate matter in the Fukushima Prefecture? *Journal of Environmental Management* 183, 742–753. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.020>

Lamb, A.L., Wilson, G.P., Leng, M.J., 2006. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using d13C and C/N ratios in organic material. *Earth-Science Reviews* 29–57. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.10.003>

Martin, P.G., Griffiths, I., Jones, C.P., Stitt, C.A., Davies-Milner, M., Mosselmans, J.F.W., Yamashiki, Y., Richards, D.A., Scott, T.B., 2016. In-situ removal and characterisation of uranium-containing particles from sediments surrounding the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 117, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.12.010>

Martin, P.G., Louvel, M., Cipiccia, S., Jones, C.P., Batey, D.J., Hallam, K.R., Yang, I.A.X., Satou, Y., Rau, C., Mosselmans, J.F.W., Richards, D.A., Scott, T.B., 2019. Provenance of uranium particulate contained within Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Unit 1 ejecta material. *Nature Communications* 10, 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10937-z>

Mathieu, A., Kajino, M., Korsakissok, I., Périllat, R., Quélo, D., Quérel, A., Saunier, O., Sekiyama, T.T., Igarashi, Y., Didier, D., 2018. Fukushima Daiichi-derived radionuclides in the atmosphere, transport and deposition in Japan: A review. *Applied Geochemistry* 91, 122–139. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.002>

Men, W., Zheng, J., Wang, H., Ni, Y., Aono, T., Maxwell, S.L., Tagami, K., Uchida, S., Yamada, M., 2018. Establishing rapid analysis of Pu isotopes in seawater to study the impact of Fukushima nuclear accident in the Northwest Pacific. *Sci Rep* 8, 1892. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20151-4>

MEXT, 2011. Results of the Fourth Airborne Monitoring Survey by MEXT.

Ministry of Environment, 2018. Environmental Remediation in Japan March 2018 33.

Misonou, T., Nakanishi, T., Tsuruta, T., Shiribiki, T., Sanada, Y., 2022. Migration processes of radioactive cesium in the Fukushima nearshore area: Impacts of riverine input and resuspension. *Marine Pollution Bulletin* 178. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113597>

Muramatsu, Y., Hamilton, T., Uchida, S., Tagami, K., Yoshida, S., Robison, W.L., 2001. Measurement of 240Pu\_239Pu isotopic ratios in soils from the Marshall Islands using ICP-MS. *Science of The Total Environment* 278, 151–159. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)001\\$-](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)001$-)

Nakanishi, T., Funaki, H., Sakuma, K., 2021. Factors affecting 137Cs concentrations in river water under base-flow conditions near the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant. *J Radioanal Nucl Chem* 328, 1243–1251. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07735-7>

Nishihara, K., Iwamoto, H., Suyama, K., 2012. Estimation of fuel compositions in Fukushima-Daiichi nuclear power plant 202. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-0018>

Ochiai, A., Imoto, J., Suetake, M., Komiya, T., Furuki, G., Ikebara, R., Yamasaki, S., Law, G.T.W., Ohnuki, T., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2018. Uranium Dioxides and Debris Fragments Released to the Environment with Cesium-Rich Microparticles from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Environ. Sci. Technol.* 52, 2586–2594. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06309>

Oikawa, S., Watabe, T., Takata, H., Misonoo, J., Kusakabe, M., 2015. Plutonium isotopes and 241Am in surface sediments off the coast of the Japanese islands before and soon after the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident. *J Radioanal Nucl Chem* 303, 1513–1518. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3530-2>

Onda, Y., Taniguchi, K., Yoshimura, K., Kato, H., Takahashi, J., Wakiyama, Y., Coppin, F., Smith, H., 2020. Radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant in terrestrial systems. *Nature Reviews Earth & Environment* 1, 644–660. <https://doi.org/10.1038/s43017-020-0099-x>

R Core Team, 2021. R: A Language and Environment for Statistical Computing. Version 4.1.0. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

Schneider, S., Bister, S., Christl, M., Hori, M., Shozugawa, K., Synal, H.-A., Steinhauser, G., Walther, C., 2017. Radionuclide pollution inside the Fukushima Daiichi exclusion zone, part 2: Forensic search for the "Forgotten" contaminants Uranium-236 and plutonium. *Applied Geochemistry, Transformation and Fate of Natural and Anthropogenic Radionuclides in the Environments* 85, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.022>

Schneider, S., Walther, C., Bister, S., Schauer, V., Christl, M., Synal, H.-A., Shozugawa, K., Steinhauser, G., 2013. Plutonium release from Fukushima Daiichi fosters the need for more detailed investigations. *Sci Rep* 3, 2988. <https://doi.org/10.1038/srep02988>

Shinonaga, T., Steier, P., Lagos, M., Ohkura, T., 2014. Airborne Plutonium and non-natural Uranium from the Fukushima DNPP found at 120 km distance a few days after reactor hydrogen explosions. *Environ. Sci. Technol.* 48, 3808–3814. <https://doi.org/10.1021/es404961w>

Steinhauser, G., Brandl, A., Johnson, T.E., 2014. Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts. *Science of The Total Environment* 470–471, 800–817. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.029>

Steinhauser, G., Niisoe, T., Harada, K.H., Shozugawa, K., Schneider, S., Synal, H.-A., Walther, C., Christl, M., Nanba, K., Ishikawa, H., Koizumi, A., 2015. Post-Accident Sporadic Releases of Airborne Radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Site. *Environ. Sci. Technol.* 49, 14028–14035. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03155>

Stohl, A., Seibert, P., Wotawa, G., 2012. The total release of xenon-133 from the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 112, 155–159. <https://doi.org/10.1016/j.jenrad.2012.06.001>

Wei, T., Simko, V., 2021. R package "corrplot": Visualization of a Correlation Matrix (Version 0.92).

Wu, J., Zheng, X., Chen, J., Yang, G., Zheng, J., Aono, T., 2022. Distributions and impacts of plutonium in the environment originating from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident: An overview of a decade of studies. *Journal of Environmental Radioactivity* 248, 106884. <https://doi.org/10.1016/j.jenrad.2022.106884>

Yamada, S., Kitamura, A., Kurikami, H., Yamaguchi, M., Malins, A., Machida, M., 2015. Sediment and <sup>137</sup>Cs transport and accumulation in the Ogaki Dam of eastern Fukushima. *Environ. Res. Lett.* 10, 014013. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/1/014013>

Yamamoto, M., Hoshi, M., Takada, J., Oikawa, S., Yoshikawa, I., Takatsuji, T., Sekerbaev, A.K., Gusev, B.I., 2002. Some aspects of environmental radioactivity around the former Soviet Union's Semipalatinsk nuclear test site: Local fallout Pu in Ust'-Kamenogorsk district. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 22.

Yamamoto, M., Sakaguchi, A., Ochiai, S., Takada, T., Hamataka, K., Murakami, T., Nagao, S., 2014a. Isotopic Pu, Am and Cm signatures in environmental samples contaminated by the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 132, 31–46. <https://doi.org/10.1016/j.jenrad.2014.01.013>

Yamamoto, M., Sakaguchi, A., Ochiai, S., Takada, T., Hamataka, K., Murakami, T., Nagao, S., 2014b. Isotopic Pu, Am and Cm signatures in environmental samples contaminated by the Fukushima Dai-ichi

Chapitre III - Evolution du plutonium dans les bassins versants de l'Ukedo et de Takase de 2013 à 2020  
(Fukushima, Japon)

Nuclear Power Plant accident. Journal of Environmental Radioactivity 132, 31–46.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.01.013>

Yang, G., Tazoe, H., Hayano, K., Okayama, K., Yamada, M., 2017. Isotopic compositions of  $^{236}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ , and  $^{240}\text{Pu}$  in soil contaminated by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. Sci Rep 7, 13619. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-13998-6>

Zheng, J., Tagami, K., Uchida, S., 2013a. Release of Plutonium Isotopes into the Environment from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident: What Is Known and What Needs to Be Known. Environ. Sci. Technol. 47, 9584–9595. <https://doi.org/10.1021/es402212v>

Zheng, J., Tagami, K., Uchida, S., 2013b. Release of Plutonium Isotopes into the Environment from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident: What Is Known and What Needs to Be Known. Environ. Sci. Technol. 47, 9584–9595. <https://doi.org/10.1021/es402212v>

Zheng, J., Tagami, K., Watanabe, Y., Uchida, S., Aono, T., Ishii, N., Yoshida, S., Kubota, Y., Fuma, S., Ihara, S., 2012. Isotopic evidence of plutonium release into the environment from the Fukushima DNPP accident. Sci Rep 2, 304. <https://doi.org/10.1038/srep00304>



# **Chapitre IV**

## **Développement de méthodes de localisation et d'isolement des particules issues de FDNPP**



## **Chapitre IV**

# **Développement de méthodes de localisation et d'isolement des particules issues de FDNPP**

---

Dans le chapitre précédent, les échantillons de laisses de crues prélevés aux exutoires des rivières Ukedo et Takase ayant les concentrations en plutonium les plus élevées ont été identifiés par la réalisation d'une analyse globale (caractérisation isotopique *bulk*). Ces analyses permettent de présélectionner les échantillons pour lesquels la localisation et l'isolement de particules contenant des actinides seront réalisés. Dans le but de localiser préférentiellement les particules contenant des actinides, trois méthodes ont été comparées : (1) la méthode des Ecrans Radioluminescents (ERLM) couramment utilisée pour la localisation des particules émises lors de l'accident de FDNPP (cf. Partie I.4.2.i), (2) la méthode des traces de fission, principalement utilisée dans le cadre d'analyses de vérifications du respect du traité de non-prolifération et utilisé dans ce cadre au sein du laboratoire où j'ai réalisé mes travaux de thèse, et, (3) le BeaQuant® qui est une méthode d'autoradiographie numérique, principalement mise en œuvre dans les domaines des sciences de la Terre et de la biologie. Ces travaux ont été publiés dans le *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (volume 331, pp.1701- 1714) dans un article intitulé « *Comparison of techniques to localise U-bearing particles in environmental samples* » et sont présentés dans la section suivante accompagnée des « *Supplementary Materials* ».

L'objectif final est la réalisation d'une caractérisation fine des particules localisées extraite de leur matrice afin de limiter les interférences. Pour ce faire, après les avoir localisées, il est nécessaire de les isoler. Dans la littérature, plusieurs méthodes sont mises en œuvre afin d'isoler la particule d'intérêt comme, par exemple, le micro-prélèvement, l'isolement par voie humide, ... (cf. Partie I.4.2.ii). Dans le cadre de cette thèse, j'ai fait le choix de mettre en œuvre la méthode de micro-prélèvement qui était déjà utilisée au laboratoire en l'adaptant au cahier des charges des analyses réalisées par la suite. Ces méthodes sont présentées en partie IV.2.

### **IV.1 Comparison of techniques to localise U-bearing particles in environmental samples**

*Aurélie Diacre<sup>\*1,2</sup>, Pascal Fichet<sup>3</sup>, Paul Sardini<sup>4</sup>, Jérôme Donnard<sup>5</sup>, Anne-Laure Fauré<sup>1</sup>, Olivier Marie<sup>1</sup>, Katsumi Shozugawa<sup>6</sup>, Michaël Susset<sup>1</sup>, Mayumi Hori<sup>6</sup>, Takizawa Tsutomu<sup>6</sup>, Fabien Pointurier<sup>1</sup>, Olivier Evrard<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France).*

<sup>2</sup>*Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL), Unité Mixte de Recherche 8212 (CEA/CNRS/UVSQ), Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France.*

<sup>3</sup>*DES-Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, 91191, Gif-sur-Yvette, France.*

<sup>4</sup>*Université de Poitiers, UMR CNRS 7285 IC2MP / HYDRASA, rue Michel Brunet, 86022, Poitiers Cedex, France.*

<sup>5</sup>*Ai4r, 2 Rue Alfred Kastler, 44307 Nantes, France.*

<sup>6</sup>*The University of Tokyo, Graduate School of Arts and Sciences, Tokyo 153-8902, Japan.*

#### IV.1.1 Synthèse

##### **Démarche entreprise :**

Dans cette étude, trois échantillons de natures différentes contenant des particules ont été analysés :

Un échantillon de sol prélevé dans la ville d'Okuma située à 2,7 km à l'ouest de FDNPP (~13 314 kBq.kg<sup>-1</sup>) : celui-ci est un échantillon réel plus actif que ceux prélevés dans l'Ukedo (de 0,1 à 83 kBq.kg<sup>-1</sup>). Cet échantillon a été sélectionné pour sa proximité avec FDNPP. Les particularités de cet échantillon sont (1) sa forte activité en émetteurs  $\beta$ - $\gamma$  ce qui peut générer du bruit de fond pour les méthodes visant à localiser les émetteurs  $\alpha$ , et, (2) sa teneur initiale en émetteurs  $\alpha$  d'origine naturelle. Cet échantillon présente un double intérêt : (1) la mise en œuvre des différentes méthodes avec un faible temps d'acquisition, et (2) la possibilité de trouver des particules issues de FDNPP.

Un étalon d'herbe de Tchernobyl (IAEA-472). L'intérêt de cet échantillon est l'utilisation comme référentiel pour les émetteurs  $\beta$  et  $\gamma$  avec une activité massique en <sup>137</sup>Cs de 8 kBq.kg<sup>-1</sup> corrigée à 2020. Il permet de vérifier l'impact des émissions  $\beta$  et  $\gamma$  du radiocésium (élément abondant dans les échantillons de Fukushima) sur les méthodes de localisation de particules contenant des émetteurs  $\alpha$  en éliminant les faux-positifs liés à ces émissions.

Un échantillon constitué de particules d'uranium hautement enrichi (40 % de <sup>235</sup>U). L'intérêt de cet échantillon est son utilisation comme référentiel pour les émetteurs  $\alpha$ .

Les méthodes sélectionnées visant à localiser des particules contenant des actinides sont mises en œuvre sur ces échantillons. Deux types de méthodes sont employés :

La première méthode nommée *méthode des traces de fission* se base sur la fission des noyaux d'actinide fissiles (<sup>235</sup>U, <sup>239</sup>Pu) lors d'une irradiation sous flux de neutrons thermiques.

L'avantage de cette méthode est la détection des particules contenant les éléments d'intérêt. L'inconvénient est l'impossibilité de discriminer les particules d'origine naturelle des particules anthropiques.

La seconde méthode se base sur la désintégration naturelle des émetteurs  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  en discriminant les émissions  $\alpha$ , qui sont plus spécifiques à l'uranium et au plutonium qu'aux produits de fission.

La méthode des traces de fission est utilisée comme référence pour la localisation de ces particules du fait (1) de son utilisation pour la localisation des particules d'uranium par mon laboratoire dans le cadre du traité de non-prolifération, et, (2) qu'elle ne soit pas impactée par les émetteurs  $\beta$ - $\gamma$  qui sont majoritaires dans les échantillons prélevés dans la Préfecture de Fukushima. Toujours dans le but de s'affranchir des émissions  $\beta$  et  $\gamma$  du radio-césium, deux ERLM ont été superposés. L'ERLM au contact des échantillons est donc marqué par l'ensemble des émissions alors que le suivant enregistre seulement les émissions  $\beta$  et  $\gamma$ . Par soustraction en post-traitement, seules les émissions  $\alpha$  sont ainsi obtenues. Enfin, la performance théorique des méthodes des traces de fission, des ERLM et du BeaQuant® sont estimées pour quatre compositions : (1) uranium naturel (les sols de la Préfecture de Fukushima étant naturellement riches en zircon), (2) l'uranium hautement enrichi à 40 %, (3) l'uranium irradié du réacteur 3 de FDNPP, et, (4) le MOX du réacteur 3 de FDNPP ; ce qui permet d'estimer la taille minimale de particules détectables par chacune des méthodes.

### **Principaux résultats :**

Les calculs théoriques démontrent l'impact du coefficient de transmission, de la taille et de la composition des particules sur la détection des rayonnements  $\alpha$  émis. Ils mettent en évidence que la méthode des traces de fission est celle offrant le maximum de chances pour détecter des particules contenant de l'uranium issues de Fukushima dès lors que leur diamètre est supérieur à 0,3  $\mu\text{m}$ . Ce constat ne prend pas en compte leur inclusion dans une matrice siliceuse.

Les résultats expérimentaux tendent à confirmer cette tendance. Parmi les trois méthodes testées, seule la méthode des traces de fission a permis de localiser les particules issues de l'échantillon d'uranium enrichi. Les deux autres méthodes ont toutefois permis de détecter des particules dans les échantillons de sol d'Okuma et de l'étalon IAEA-472 (seulement avec le BeaQuant®). Ces résultats confirment que la méthode des traces de fission semble la plus efficace pour la localisation des particules contenant des actinides dans le cas étudié. Le faible nombre de détection avec les autres méthodes peut être lié (1) au positionnement de l'inclusion d'uranium dans les particules, qui produit une très forte auto-absorption des  $\alpha$  par les couches de la particule, (2) à la résolution spatiale insuffisante des appareils par rapport à la taille des particules (< 63  $\mu\text{m}$ ), (3) à l'épaisseur de la couche de collodion qui n'est pas contrôlée et qui peut absorber une part importante des  $\alpha$  ou diminuer significativement leur

énergie, ils ne sont alors plus détectables et, enfin, (4) à l'effet de *fadding* dans le cas des ERLM (perte de l'information avec le temps par désexcitation des ions Eu<sup>+</sup>).

Toutefois, la méthode des traces de fission présente l'inconvénient de localiser aussi bien les particules contenant de l'uranium d'origine naturelle que d'origine anthropique. Dans le cas des sols de Fukushima, qui sont naturellement riches en uranium du fait de la lithologie, il est nécessaire de développer une méthode permettant de différencier les deux types de particules. Pour ce faire, les résultats de la méthode des traces de fission ont été comparés à ceux des ERLM détectant les  $\beta$  et  $\gamma$ . Le postulat est le suivant : si un cluster de traces de fission est observé conjointement avec un cluster ERLM en  $\beta$ ,  $\gamma$ , alors il est probable que la zone contienne une particule composée à la fois de radiocésium et d'actinides. Cette méthode semble concluante ; un cluster de traces de fission a été observé au même emplacement qu'une détection ERLM. Une observation par MEB montre que la particule n'est pas d'origine naturelle (forme de zircon naturel, présence de zirconium et de thorium), bien que l'uranium et le césium n'aient pas été observés par spectrométrie EDS (leur concentration est probablement inférieure à la limite de détection de l'appareil utilisé). Pour illustrer la sélectivité de cette méthode, nous avons pu montrer qu'une particule de zircon détectée grâce à la méthode des traces de fission ne produit aucun cluster par ERLM.

### **Principales conclusions :**

Les ERLM et le BeaQuant® seuls ne permettent pas de localiser les particules contenant des actinides dans l'échantillon de sédiments analysé au cours de cette étude. L'utilisation combinée de la méthode des traces de fission et des ERLM pour la discrimination des particules d'origine naturelle ou anthropique semble prometteuse et a été utilisée pour la première fois. Cette approche ouvre de nouvelles perspectives. La combinaison des traces de fission et du BeaQuant® peut également être envisagée. Elle pourrait permettre de gagner en sensibilité et en résolution spatiale (10  $\mu\text{m}$  en post-traitement contre 50  $\mu\text{m}$  pour les ERLM), et ainsi, localiser des particules dont l'activité en radiocésium est plus faible ( $13\ 314\ \text{kBq}.\text{kg}^{-1}$  contre de 0,1 à 83  $\text{kBq}.\text{kg}^{-1}$ ).

#### **IV.1.2 Abstract**

This publication shows results of a comparison of three techniques for localising radioactive, and U-bearing particles on same samples. Particles are localised by the means of three methods: (1) Fission Tracks (FT), (2) Imaging Plate (IP), and (3) real time autoradiography (BeaQuant®). These techniques were applied to various samples, including a soil sampled in the vicinity of the Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant (FDNPP) and a sample made of pure U oxide particles. In addition, the efficiency of the combination of two methods (FT and IP) to localise specifically anthropogenic U-bearing particles.

### IV.1.3 Introduction

Nowadays there is a real need for the detection and characterisation of anthropogenic radioactive particles contained in soils/sediments to assess the exposure of human beings to ionizing radiation and its consequences on health and the environment. These particles have been emitted during nuclear accidents as Chernobyl (Kashparov, 2003; Salbu et al., 1994; Sandalls et al., 1993), Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant (FDNPP) (Abe et al., 2014; Adachi et al., 2013; Furuki et al., 2017a; Igarashi et al., 2019; Imoto et al., 2017; E. Kurihara et al., 2020; Y. Kurihara et al., 2020; Martin et al., 2016, 2019, 2020; Ochiai et al., 2018; Satou et al., 2016, 2018), Thulé (Aarkrog, 1971; Eriksson et al., 2002), Palomares (Jiménez-Ramos et al., 2009, 2006; Pöllänen et al., 2006) or have been released from nuclear facilities during nuclear fuel cycle operations (Donohue, 2002). Actinides are particularly interesting because of their long persistence in the environment ( $24.11 \times 10^3$  years for  $^{239}\text{Pu}$  to  $4.47 \times 10^9$  years for  $^{238}\text{U}$ ) and can therefore be used as a sediment tracer (Jaegler et al., 2018). For accurate assessments of the environmental impact of these particles and associated risks, it is important to be free from other sources of actinides like natural uranium bearing minerals or global fallouts resulting from past nuclear weapon tests. Thus when performing traditional bulk analysis on soil or sediment samples, the resulting isotopic and elemental composition is a mixing of all these actinide sources. Only particle analysis that consists in the characterisation at the particle scale enables to focus on the emission source of interest.

The goal of this work is to investigate specifically nuclear fuel-bearing particles and to study the detection capacities of three techniques: (1) the fission tracks method, based on the fissile properties of  $^{235}\text{U}$  and  $^{239}\text{Pu}$ , (2) real time  $\alpha$ -autoradiography, based on the detection of  $\alpha$ -emitter isotopes ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ) and (3)  $\alpha$ -autoradiography on imaging plates. Since the 1990's, the fission track method is implemented for the detection of particles containing uranium and plutonium in safeguards samples (Esaka et al., 2004) and is very sensitive to high enriched uranium bearing particles. In the field of medical biology and geosciences, a new real-time digital autoradiography method is already in use, the BeaQuant® (Ai4R, Nantes, France). This device, implemented on thin slides of rocks (Sardini et al., 2016) and on biological samples, enables a quantitative chemical mapping of alpha emitters. The last method based on the use of imaging plates is commonly used in the literature to detect particles containing  $\beta$ - $\gamma$  emitters (Abe et al., 2014; Adachi et al., 2013; Furuki et al., 2017b; Haudebourg and Fichet, 2016a; Igarashi et al., 2019; Imoto et al., 2017; E. Kurihara et al., 2020; Y. Kurihara et al., 2020; Martin et al., 2016, 2019, 2020; Ochiai et al., 2018; Satou et al., 2016, 2018). These  $\beta$ - $\gamma$  emitters may come from actinide decay products or from fission products such as  $^{137}\text{Cs}$  if nuclear fuel has been irradiated. In this paper, we implemented the imaging plate method developed by Haudebourg and Fichet, 2006 to detect specifically  $\alpha$ -emitters.

To our knowledge, these three detection-localisation techniques are compared for the first time for two different types of samples: (1) pure U oxide micro-particles (highly enriched U with a 40 % atomic abundance of  $^{235}\text{U}$ ); (2) a sediment sample collected in the vicinity of FDNPP with significant ( $> 10,000 \text{ kBq}.\text{kg}^{-1}$ )  $\beta$  and  $\gamma$  emitter activities that may contain nuclear fuel particles. Besides, a grass sample (IAEA 472 CRM) that contains only  $\beta$  and  $\gamma$  emitters was also prepared as a control sample. We also describe the different limitations for each method. Actually, the presence of naturally occurring nuclides such as uranium ( $\alpha$  emitter) and its decay products (mainly  $\beta$ - $\gamma$  emitters) in soils/sediments may hide the presence of anthropogenic particles specifically in case of volcanic U-rich soils for example. Moreover, in the case of irradiated nuclear particle, radioactive emissions from actinides are mostly negligible compared to the proportion of  $\beta$ - $\gamma$  emissions from fission products ( $^{137}\text{Cs}$ , etc.). The fission products may generate interferences on  $\alpha$ -autoradiography detection. In addition to this comparison exercise, theoretical numbers of FT and  $\alpha$ -tracks generated for the U-bearing particles from both samples (pure U and FDNPP U-bearing particles) were calculated assuming given transmission and auto-adsorption coefficients.

#### IV.1.4 Material and methods

##### IV.1.4.i Sample collection and preparation

A sediment sample referred to as Okuma was collected at 2.7 km to the West of FDNPP, in Choja-barai, Otto-zawa, Okuma Town, Fukushima Prefecture, Japan ( $37.42230^\circ\text{N}$   $141.00345^\circ\text{E}$ ) (Figure IV-1) on March 18, 2014 within the Restricted Zone. Specific activity of  $^{137}\text{Cs}$  was  $13,300 \text{ kBq}.\text{kg}^{-1}$  ( $\pm 18 \text{ kBq}.\text{kg}^{-1}$ ) at the time of analysis. About 1 g of the sample was dry-sieved to  $63 \mu\text{m}$ . The sample fraction was then suspended in a mixture of ethanol and of an organic polymer (collodion) and spread on polycarbonate disks (Lexan®, General Electric Plastic, USA). Coating with collodion was necessary both to immobilize particles and to prevent contamination of the detection media. Three disks referred to as 20B2, 20B16, and 20B20, were prepared and used for the experiments. A process blank was also prepared with the same method.

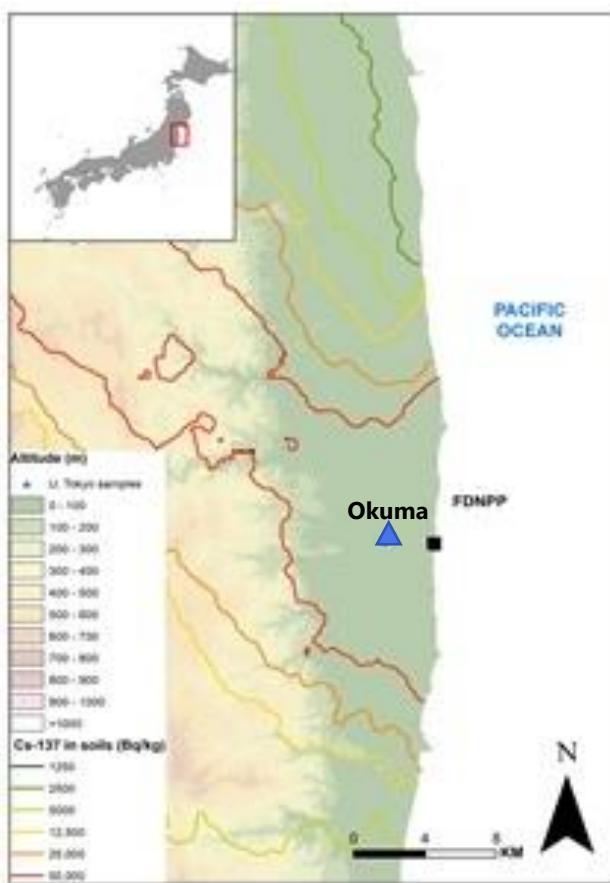


Figure IV-1: Background  $^{137}\text{Cs}$  level map in soils of the Fukushima prefecture after Chartin et al. (2013) with location of the Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant (FDNPP, black square) and the investigated sediment sample (yellow triangle).

Moreover, a subsample of the IAEA-472 certified material was also analysed as a control sample. This material, collected in Polesskoe, Kiev, Ukraine during summer in 1990, is a grass sample, which contains only  $\beta$  and  $\gamma$  emitters like  $^{40}\text{K}$  and  $^{137}\text{Cs}$  with a reference weight activity decay-corrected to 2020 of  $1 \text{ kBq} \cdot \text{kg}^{-1}$  in  $^{40}\text{K}$  and  $8 \text{ kBq} \cdot \text{kg}^{-1}$  in  $^{137}\text{Cs}$ . This standard sample was prepared using the same protocol as for the Okuma sample and dispersed onto two polycarbonate disks (1 mg, i.e.  $\approx 4.1 \times 10^{-3} \text{ Bq}$  of  $^{137}\text{Cs}$  per disk). The analysis of this certified material was used to estimate the contribution of  $\beta$  emissions during BeaQuant® acquisitions.

Finally, samples containing highly enriched uranium micro-particles (HEU MP) with a  $^{235}\text{U}$  atomic abundance of 40 % referred to as 19A32 and 19A33 were also used as a reference for  $\alpha$ -emitters because their specific  $\alpha$ -activity ( $\alpha$ -activity by mass unit) is higher than those of the naturally-occurring (non-purified) U (by a factor of  $\sim 6$ ) and of the U from reactor 3 (without Pu) from FDNPP (by a factor of  $\sim 17$ ). Therefore, we expect to have greater chances to detect such pure HEU particles by  $\alpha$ -autoradiography techniques instead of natural mineral particles rich U for the same U content. These particles, whose equivalent diameters range between 250

and 400 nm, were mixed with urban particulate matter (SRM 1648a, National Institute of Standards and Technology, USA) that contains element like aluminium, silicon and lead which are expected to be found in industrial environments. This SRM contains also natural U with an estimated concentration about 5 mg·kg<sup>-1</sup>, which is slightly larger than the estimate of the average concentration of U in soil (~ 3 mg·kg<sup>-1</sup>). The estimated mass of natural U was equal to about 16 ng and the mass of HEU equal to about 32 ng (IAEA, 2019). These particles were trapped in a piece of cotton. and were extracted from the cotton tissue in an ultrasonic bath filled with ethanol. After mixing with the organic polymer, particles were deposited on Lexan® disks like the Okuma sample.

#### IV.1.4.ii Methods for localising radioactive particles implemented in this study

##### IV.1.4.ii.a *Imaging Plates (IP) technique*

The imaging plate (IP) is a passive, two-dimensional radiation detector based on the photo-stimulated luminescence (PSL) phenomenon (Bonnet et al., 2013; Chen et al., 2011). Due to their high sensitivity on a large range of energy levels, IPs applications are widely used in medical and environmental sciences. There are three types of IPs: (1) TR (Tritium), (2) MS (Multipurpose Standard), and (3) SR (Super Resolution). Differences between these IP types are: (1) the absence of protective layers for the TR type and (2) variable thickness of the sensitive layer between IP types. In all of them, the active layer is made of a photo-stimulating phosphor crystal, typically BaF(Br,I):Eu<sup>2+</sup> (Chen et al., 2011). When exposed to an ionizing radiation – energetic charged particles, X-rays, and γ rays – some of the incoming ionizing particles deposit a part of their energy which is stored in the phosphorous layer in the form of FBr<sup>-</sup> or FI<sup>-</sup> centres and Eu<sup>3+</sup> ions (Bonnet et al., 2013). These electrons which are trapped in these sites, can be later released by visible light irradiation and reintegrated into the Eu<sup>3+</sup> ions followed by the emission of 3 eV photons called PhotoStimulated Light (PSL) (Bonnet et al., 2013). The emitted light in the blue part of the visible spectrum can be detected, usually by means of a photomultiplier tube (PMT), and its intensity is proportional to the incident radiation intensity recorded in the IP (Rahman et al., 2006) with a very large dynamic range of intensity, spanning typically five orders of magnitude.

To be used as a detector, IP must be calibrated for both the PSL response to radiation (energy and type) and for spatial resolution. In this study, we implemented TR films (IP, TR 12.5 cm × 25.2 cm, Perkin Elmer) without protective layer in order to increase the probability to detect α emitted at very low levels of activity and coming from actinide-bearing particles. Haudebourg and Fichet (2016) developed a methodology based on the overlay of several IPs to try to identify different radioisotopes. Indeed, γ rays and electrons can imprint several IPs depending on their energy while α emitted can only impact the first (closest to the same

sample) IP. Here, we applied this method by overlaying two IPs to discriminate the impact of  $\beta$  and  $\gamma$  versus  $\alpha$ -particles. The IP in contact with prepared disks (IP1) allows recording  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  PSL and the second IP (IP2) allows only recording of  $\gamma$  and  $\beta$  PSL. Therefore, PSL emissions observed only for IP1 and not for IP2, or significantly stronger for IP1 than for IP2, are very likely to indicate that samples contain  $\alpha$ -emitters.

Two disks of the Fukushima sample (Okuma) and two disks of the HEU MP were analysed with this device for an acquisition time of two weeks in the darkness of a lead shielding (Table IV-2). This acquisition time was set to improve the chance to detect alpha emission without too much loss of sensitivity due to fading effect. Autoradiography images were then recorded using the IP reader (Cyclone Plus, Perkin Elmer) with a pixel size of 150 dpi (dot per inch) corresponding to one measurement each 169  $\mu\text{m}$  in the IP screen. The IP reader quantified the radiation intensity as PSL for each pixel (a total of  $749 \times 1452$  pixels) and stored it in a TIFF image format.

To identify high-radioactivity spots, the autoradiography images of IP1 (Figure IV-4.A) and IP2 (Figure IV-4.B) were processed using the ImageJ software (<https://imagej.nih.gov/ij/>) in order to report the PSL values of each IP pixel in a table. Raw PSL values were corrected by the software's drift values of the IP reader (Eq. (1)).

$$PSL_{Corrected\ IP1} = PSL^2 \times 2.34 \times 10^{-5} \quad (1)$$

For the IP2 it is the same calculation taking into account the loss factor of  $\beta$ - $\gamma$  between the two IP 0.18 determined by Haudebourg and Fichet, (2016) on a  $^{137}\text{Cs}$  source (Eq. (2)).

$$PSL_{Corrected\ IP2} = PSL^2 \times 2.34 \times 10^{-5} / 0.18 \quad (2)$$

To highlight hot spots corresponding to  $\alpha$  emissions only, the PSL-corrected values of the IP2 were subtracted from the PSL-corrected values of the IP1 (Eq. (3)).

$$PSL_{1-2} = PSL_{Corrected\ IP1} - PSL_{Corrected\ IP2} \quad (3)$$

Finally,  $PSL_{1-2}$  was corrected from the background and the standard deviation (Eq. (4))

$$PSL_{1-2} = PSL_{1-2} - mean_{background} - 3 \times RSD_{background} \quad (4)$$

Results of the processed IP PSL were then converted into a new autoradiography image with ImageJ to visualize hot spot locations (**Fig. 4c**).

#### IV.1.4.ii.b Fission Tracks (FT) technique

An additional Lexan® disk, acting as solid state nuclear track detector and referred to as "FT disk", was welded onto each polycarbonate disk onto which the particulate sample was deposited (referred to as "deposition" disk). The disks were then packed into a capsule and irradiated in the TRIGA nuclear reactor (Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia). A specific

irradiation device was used for that purpose in order to get a well-thermalized neutron flux with a high fluence, in the  $10^{15}$  neutron  $\text{cm}^{-2}$  range, to be able to detect particles with low numbers of fissile nuclei (Radulović et al., 2018). Fissile nuclides ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ) underwent a fission reaction during which two fission fragments were emitted. These fragments then impacted the Lexan® disks and modified their surface structure (Esaka et al., 2004). After irradiation, the FT disk was chemically etched to make FT visible under an optical microscope. The sea urchin-shaped FT clusters are characteristic of the presence of a fissile nuclide-bearing particle. With appropriate landmarks on both deposition and revelation polycarbonate disks, it is possible to locate the particle that produced the FT cluster.

FT clusters may come from either (1) a mineral particle of significant size with a sufficiently high content of naturally-occurring U (like zircons, monazite or granites), or (2) a particle coming from the FDNPP which contains man-modified U (i.e. purified and enriched in fissile  $^{235}\text{U}$  isotope) and possibly  $^{239}\text{Pu}$  (produced within the nuclear fuel by neutron capture or initially added to  $\text{UO}_2$  to make a MOx fuel). Once the particle localised, its source can be identified by combining the determinations of the elemental composition by SEM-EDS and of the U isotopic composition by secondary ion mass spectrometry.

#### *IV.1.4.ii.c BeaQuant® technique*

The BeaQuant® is a digital autoradiography real-time acquisition system based on the use of a gaseous detection medium (Donnard et al., 2009; Sardini et al., 2016). The micro-pattern gaseous detector (MPGD) incorporates a micromesh parallel ionization multiplier (PIM) (Billon et al., 2020; Donnard et al., 2009; J. Donnard et al., 2009). In this gas mixture, charged particle emitted by the sample interact with the gas and release their energy by ionization of the gas mixture. Exposed to appropriate electric fields, the electrons created during the interaction are multiplied, drifted and sent to the segment anode. A  $\alpha$ -disintegration triggering the acquisition electronic is thus reported on an autoradiography image in real time. BeaQuant® has the capability to count and map  $\alpha$  or  $\beta$ -emitting particles without influence of  $\gamma$  emitters (Billon et al., 2020; Sardini et al., 2016) and with a high spatial resolution (maximum resolution of 20  $\mu\text{m}$  for both  $\alpha$  and  $\beta$  from tritium detection (Angileri et al., 2020; J. Donnard et al., 2009). With the MPGD, the BeaQuant's® sensitivity is about  $5 \times 10^{-5}$  cps. $\text{cm}^{-2}$  for a U concentration of 2 ppm at secular equilibrium (Sardini et al., 2016), with a detection linear response of 5 orders of magnitude (Billon et al., 2020). Moreover, by adjusting BeaQuant® amplification gains, it is possible to discriminate  $\alpha$  and  $\beta$  emissions.

However, samples analysed with BeaQuant® need to be perfectly flat: any surface roughness can induce artefacts corresponding to artificial hot spots on the autoradiography image. The sample preparation carried out in this study is therefore perfectly appropriate for BeaQuant® analyses. Disks were placed during four days within a GS-1010 sample holder (10

cm × 10 cm), in front of the gas detector and analysed with the measurement parameters configured for  $^{238}\text{U}$  in order to detect specifically  $\alpha$  emitters (referred to as method 1). As Fukushima samples are highly contaminated with  $^{137}\text{Cs}$  ( $>10 \text{ kBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), a second acquisition was realized with a configuration more restrictive on U energy in order to avoid the  $^{137}\text{Cs}$  detection (referred to as method 2). The acquisition time was set to ten days because the sensitivity was reduced with these settings. The IAEA-472 standard sample was also analysed with the method 2 in order to check the background decrease due to the energy limitation. For this method 2, the pixel size chosen for the analysis reached up to 50  $\mu\text{m}$  and increased to 400  $\mu\text{m}$  after post-processing in order to integrate a stronger signal per pixel.

After acquisition with both methods, post-processing was conducted to remove  $\beta$  contribution. Betas were identified by their significant contribution in the low amplitudes. The filtering consisted in removing these low amplitude signals to keep the background noise as low as possible.

#### IV.1.4.iii Morphological and elemental characterisation of the particles by SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive Spectroscopy)

A scanning electron microscope (FEI Quanta<sup>TM</sup> 3D FEG (Field Emission Gun), Eindhoven, The Netherlands) equipped with backscattered and secondary electron detectors was used to determine the size, the morphology and the elemental composition of the particles.

Elemental analyses on particles were realized in-situ via EDS with detector Octane Elect Plus (EDAX, Ametek, Tilburg, The Netherlands), which has a surface area of 30 mm<sup>2</sup>. Analyses were performed with an accelerating voltage of 30 kV to detect U X-ray at 13.6 keV.

### IV.1.5 Results and discussion

#### IV.1.5.i Theoretical performance of the three methods

Theoretical calculations were made to estimate the numbers of (1)  $\alpha$  emitted and (2) FT depending on the elemental/isotopic composition and the size of the particle. In this section, we considered a pure  $\text{UO}_2$  particle with a density of 10.97 g/cm<sup>3</sup> and a  $^{235}\text{U}$  abundance corresponding to that of fresh FDNPP fuel ( $^{235}\text{U} = 3.7$  atomic %). We considered also spent FDNPP  $\text{UO}_2$  fuel of the reactor 3 containing 0.7 wt% of Pu (Nishihara et al., 2012), MOx fuel of the reactor 3 containing 0.05 g/g of Pu (Nishihara et al., 2012), and a natural zircon with a U weight concentration around 1 % (determined in zircon crystals from the Saranac Prospect, Bancroft, Ontario) (Nasdala et al., 2010).

#### IV.1.5.i.a Calculation of the number of detected $\alpha$ -tracks

The theoretical number of  $\alpha$ -tracks detected by  $\alpha$ -autoradiography techniques,  $n_\alpha$ , for a solid sample is given by Eq. (5)

$$n_\alpha = \frac{\pi}{12} \times K \times N_A \times t_{ini} \times \eta_\alpha \times \eta'_\alpha \times \rho_P \times d_P^3 \times [\frac{C_U}{M_U} \times (\sum_{i=234,235,238} (X_{iU} \times \lambda_{iU}) + \sum_{j=1}^n (X_{Udp,j} \times \lambda_{Udp,j})) + \frac{C_{Pu}}{M_{Pu}} \sum_{i=239,240} (X_{iPu} \times \lambda_{iPu})] \quad (5)$$

Where  $K$  is the detector efficiency (ratio of the number of registered  $\alpha$  tracks and the theoretical  $\alpha$  emitted),  $N_A$  is the Avogadro constant,  $t_{ini}$  is the integration time processed for experimental analysis (10 days) (s),  $\eta_\alpha$  is the transmission coefficient of  $\alpha$ -nuclei within the particle,  $\eta'_\alpha$  transmission coefficient of  $\alpha$ -nuclei between the particle and the detector,  $\rho_P$  is the particle density ( $\text{g/cm}^3$ ),  $d_P$  is the equivalent particle diameter (cm),  $C_U$  is the weight concentration of U in the particle (0.88 g/g for pure  $\text{UO}_2$ ,  $\sim 10^{-3}$  g/g for zircon),  $C_{Pu}$  is the weight concentration of Pu in the particle ( $\sim 0.05$  g/g for MOx),  $M_U$  is the molar mass of U,  $M_{Pu}$  is the molar mass of Pu,  $X_{iU}$  is the isotope abundances of  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  isotopes in U,  $X_{iPu}$  is the isotope abundances of  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$  isotopes in Pu,  $X_{Udp,j}$  is the abundance of U decay products:

$$\sum_{j=1}^n (X_{Udp,j} \times \lambda_{Udp,j}) = 6 \times X_{^{234}\text{U}} \times \lambda_{^{234}\text{U}} = 6 \times X_{^{238}\text{U}} \times \lambda_{^{238}\text{U}}$$
 in the case of naturally-occurring U at secular equilibrium or negligible if the U had been chemically purified (U from FDNPP),  $\lambda$  is the disintegration constant of the radionuclides ( $\text{s}^{-1}$ ). According to the literature the efficiency (K) of IP for  $\alpha$  detection is 64% (derived from Haudebourg and Fichet, (2016) and Rahman et al, (2006) based on  $^{239}\text{Pu}$ ), while it reaches 51% for the BeaQuant® device (derived from Billon et al. (2020)).

The determination of the exact value of the product  $\eta_\alpha \times \eta'_\alpha$  was not carried out in this work because it is difficult to estimate it depends (1) on the particle composition which contained the  $\alpha$ -emitting radionuclides, (2) of the distribution of the  $\alpha$ -emitting radionuclides within the particles (i.e. homogeneously distributed or not, as inclusions, etc.), (3) of the radionuclide itself (particle type and emission energy) and (4) of the collodion layer thickness into which particles are trapped (Billon et al., 2020). Three transmission values were assumed for calculation: 0.01, 0.1 and 1, which correspond to low, medium and high transmissions respectively.

#### IV.1.5.i.b Calculation of the fission-tracks (FT) detected number

The theoretical number of FT ( $n_f$ ) observed in  $2\pi$ -steradian can also be estimated for the same types of particles according to Eq. (6) from Kalsi et al, 2007:

$$n_{FT} = \frac{\pi}{6} \times K_{dry} \times N_A \times t_{ir} \times \eta_{FT} \times \eta'_{FT} \times \rho_P \times d_p^3 \times \phi \times \left( \frac{X_{235U} \times C_U \times \sigma_{235U}}{M_U} + \frac{X_{239Pu} \times C_{Pu} \times \sigma_{239Pu}}{M_{Pu}} \right) \quad (6)$$

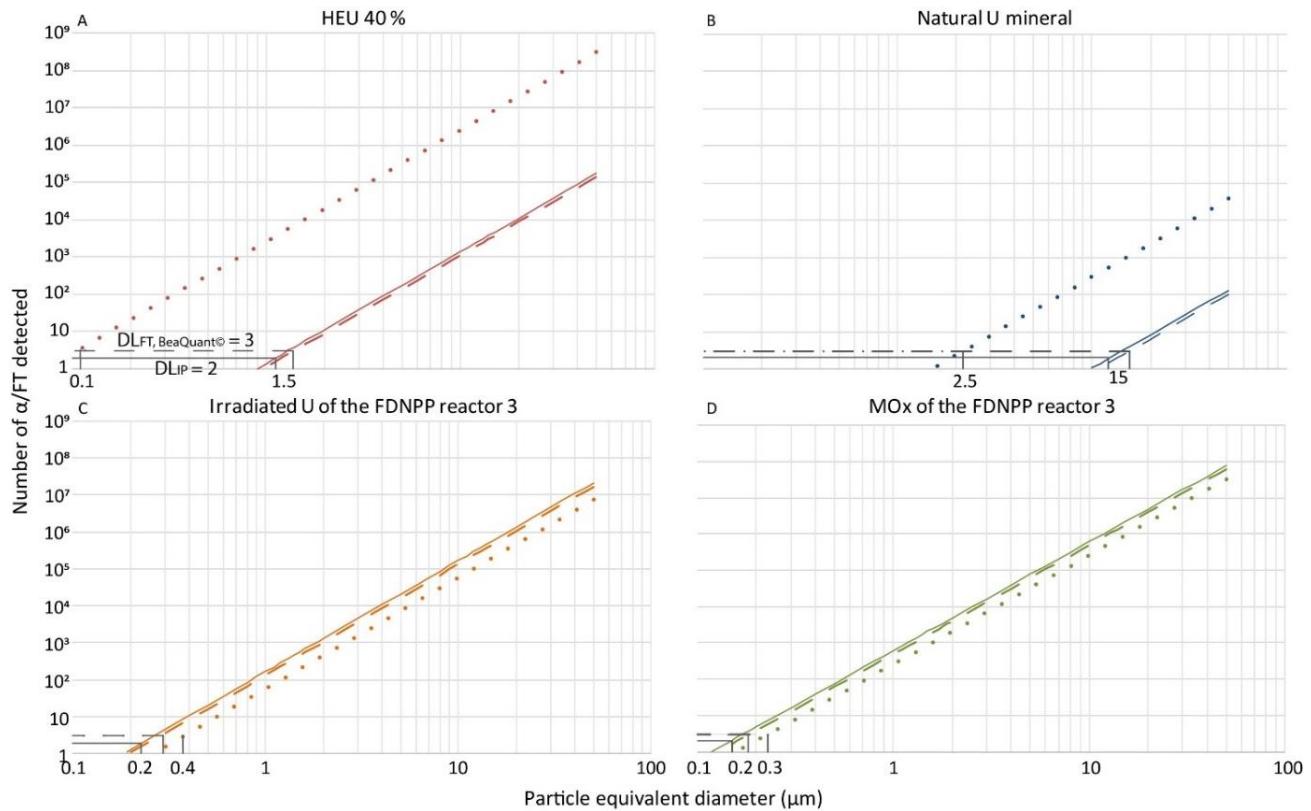
Where  $K_{dry}$  is the track registration efficiency of Lexan® which is estimated to 86 % ± 4 % (Kalsi et al., 2007),  $N_A$  is the Avogadro constant,  $t_{ir}$  is the irradiation time processed for experimental analysis (s),  $\eta_{FT}$  is the transmission coefficient of  $\alpha$ -nuclei within the particle,  $\eta'_{FT}$  transmission coefficient of  $\alpha$ -nuclei between the particle and the detector, the product  $\eta_{FT} \times \eta'_{FT}$  is determined to be 1,  $\rho_P$  is the particle density ( $\text{g/cm}^3$ ),  $d_P$  is the equivalent particle diameter (cm),  $\phi$  is the thermal neutron flux ( $1.00 \times 10^{15}$  neutrons/ $\text{cm}^2$ ) provided by the Triga reactor,  $\sigma$  is the fission cross section under thermal neutrons, i.e.  $5.80 \times 10^{-22}$   $\text{cm}^2$  for  $^{235}\text{U}$  and  $7.42 \times 10^{-22}$   $\text{cm}^2$  for  $^{239}\text{Pu}$ ,  $X_{235U}$  is the isotope abundances of  $^{235}\text{U}$  in U,  $X_{239Pu}$  is the isotope abundances of  $^{239}\text{Pu}$  in Pu,  $C_U$  is the weight concentration of U in the particle (0.88 g/g for pure  $\text{UO}_2$ ,  $\sim 10^{-3}$  g/g for zircon),  $C_{Pu}$  is the weight concentration of Pu in the particle ( $\sim 0.05$  g/g for MOx),  $M_U$  is the molar mass of U,  $M_{Pu}$  is the molar mass of Pu.

#### *IV.1.5.i.c Comparison of the $\alpha$ -autoradiography and FT methods theoretical performance for the actinide-bearing particles of interest*

These calculations are applied on elemental compositions chosen previously. Results are plotted in Figure IV-2.

Theoretical calculations demonstrate the impact of the transmission coefficient and of the particle size and composition to detect  $\alpha$ -emissions. For a transmission coefficient of the  $\alpha$  nuclei equal to 1 ( $\eta_\alpha \times \eta'_\alpha = 1$ ), the theoretical calculations show that only HEU particles larger than 1  $\mu\text{m}$  is necessary for IP and the BeaQuant®, whereas HEU particles larger than 0.1  $\mu\text{m}$  can theoretically be detected with the FT method. Regarding the naturally occurring U particles, they can be detected by all of three methods respectively with a full transmission of the  $\alpha$ -nuclei for equivalent diameters larger than 15  $\mu\text{m}$  for IP and BeaQuant®, and larger than 2  $\mu\text{m}$  for FT. By contrast, detection of irradiated U particles and MOx of reactor 3 particles with equivalent diameters larger than 0.2  $\mu\text{m}$  is possible even with the lowest transmission factor ( $\eta_\alpha \times \eta'_\alpha = 0.01$ ) by means of the three tested methods. Actually, as explained by Jaegler et al. (2019), a small fraction of Pu in U (in the  $10^{-3} - 10^{-2}$  range) strongly increases the number of  $\alpha$ -emissions.

Accordingly, the FT method may be the method offering the best chance of detecting U bearing-particles from FDNPP with an equivalent diameter greater than 0.3  $\mu\text{m}$ .



*Figure IV-2: Graphical representation of theoretical calculation results for  $\eta_\alpha \times \eta'_\alpha = 1$  (high transmission) expressed as the number of detected  $\alpha$ T/FT plotted against particle size, particle composition and technique used, with logarithmic scales for both axes. **A.** HEU 40 %; **B.** Natural U mineral; **C.** Irradiated U from the FDNPP reactor 3; **D.** MOx of the FDNPP reactor 3 (for graphs **C** and **D** the burnup average values determined by Nishihara et al. (2012) are considered). Colored solid line represent results for IP, colored dashed line represent results for BeaQuant®, colored dot line represent results for FT. These same black lines represent the detection limits of each method in our analytical conditions (see Table IV-1). Results for  $\eta_\alpha \times \eta'_\alpha = 0.1$  (medium transmission) and  $\eta_\alpha \times \eta'_\alpha = 0.01$  (low transmission) are given in Figure IV-9 (supplementary materials).*

#### IV.1.5.ii Experimental results

Results of the comparison of the three localisation methods for particles that create FT or  $\alpha$ -track clusters higher than the detection limits are summarized in Table IV-1. Regarding the BeaQuant®, we gathered the results obtained with the two-acquisition methods (methods 1 and 2), as the same post-processing was implemented for the two methods.

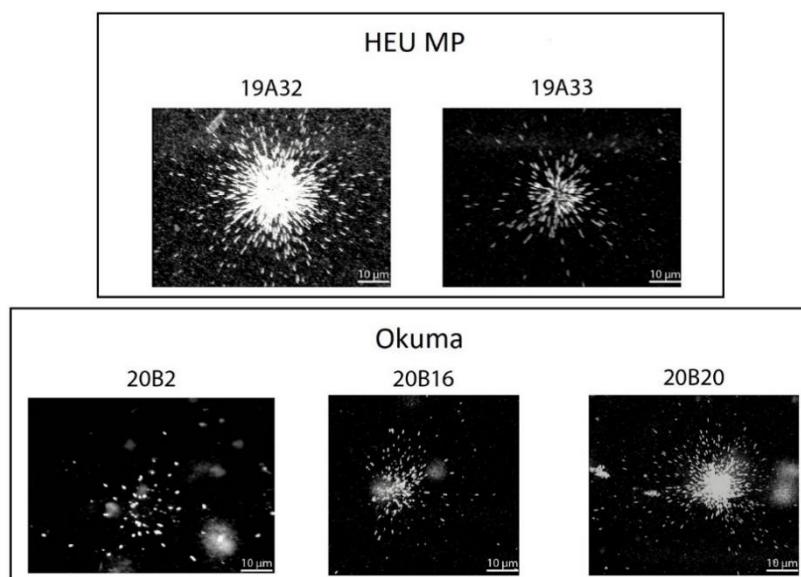
*Tableau IV-1: Results obtained with the three-localisation methods tested in this study. "/" corresponds to sample not analysed. For IP and BeaQuant® values of background noises and detection limits reported here are the averages for all of our experiments for all samples. Background noises and detection limits for the FT, IP and BeaQuant® methods are expressed in number of fission tracks observed per cluster, number of α-tracks observed per cluster, and counts per pixel, respectively.*

| <b>Localisation method</b> | <b>Background noise</b> | <b>Detection limit (DL) for a cluster</b> | <b>Number of clusters detected for samples</b> |              |            |             |             |         |
|----------------------------|-------------------------|---|--|--------------|------------|-------------|-------------|---------|
|                            |                         |   | HEU MP 19A32                                   | HEU MP 19A33 | Okuma 20B2 | Okuma 20B16 | Okuma 20B20 | Control |
| <b>FT</b>                  | 1                       | 3   | 4  | 4            | 3          | 2           | 1           | /       |
| <b>IP</b>                  | 2                       | 6   | 0  | /            | 9          | 1           | 14          | /       |
| <b>BeaQuant®</b>           | 1                       | 3   | /  | 0            | 0          | 3           | 1           | 1       |

Background noises are determined for parts of the detector without radioactive particles. The detection limit values are calculated according to the Eq. (7):

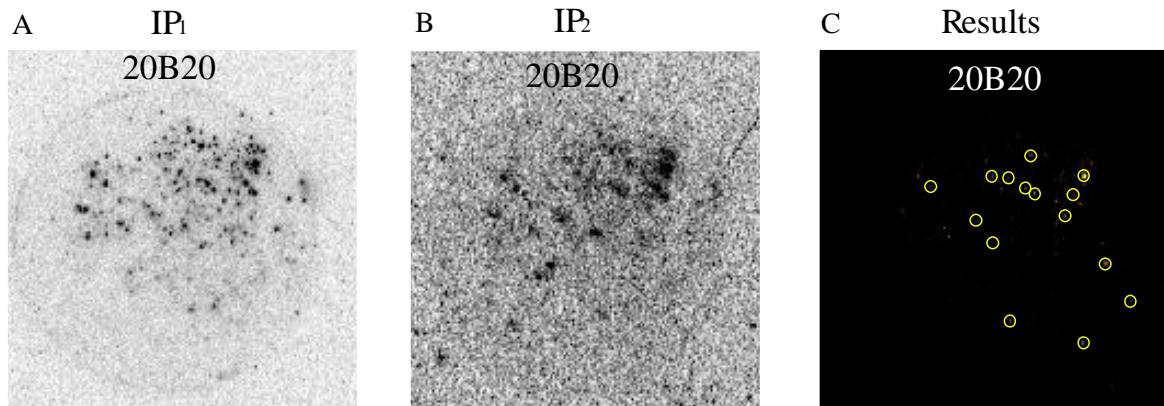
$$DL = mean_{background} + 3 \times RSD \quad (7)$$

FT method allows locating particles that contain fissile nuclei for both HEU MP and Okuma disks (Figure IV-3.). The advantage of this method is to be insensitive to the background associated with the high activity of  $^{137}\text{Cs}$ .



*Figure IV-3: Images of large FT clusters (more than 30 tracks) observed for HEU MP sample disks and Okuma sample disks. Observations were made with a binocular loupe ( $\times 6.5$ ).*

IP method revealed pixel clusters with significant PSL above DL only for Okuma disks (Figure IV-4.C).



*Figure IV-4: A. Autoradiography image of the IP1 without correction; B. Autoradiography image of the IP2 without correction; C. Autoradiography image after processing which allowed localising significant clusters of pixels. Yellow dots correspond to clusters of pixels above DL.*

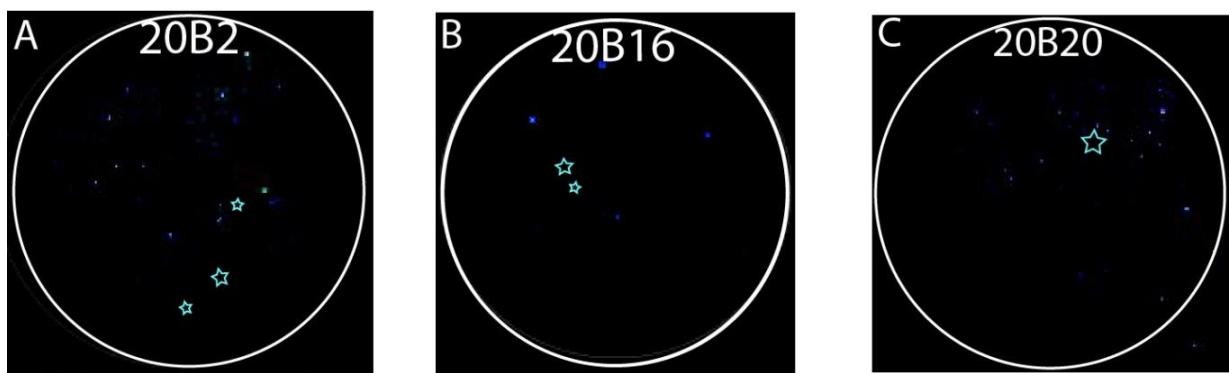
The BeaQuant® has a homogeneous background whatever the sample. Clusters are observed for the Okuma sample (disks 20B16, and 20B20) and for the Control sample (IAEA-472). The detection of one pixel above background for the Control sample, which has a relatively low  $^{137}\text{Cs}$  activity (Figure IV-10 (Supplementary materials)), suggests that the influence of the  $\beta$ - $\gamma$  activity is not fully removed. However, this method did not allow the detection of  $\alpha$ -emitting particles for the HEU MP and for the disk 20B2 of the Okuma.

#### *IV.1.5.ii.a Comparison of methods for the localisation of pure U-bearing particles and radioactive particles in a sediment sample from FDNPP*

Here were compared the performance of the methods applied to the HEU MP samples that contain only pure micrometric U particles. For these samples, only the FT method allowed the detection of particles as shown in Table IV.1. The inefficiency of IP and BeaQuant® methods may be associated with the particle diameter correlated to the transmission coefficient. As demonstrated in Figure IV-2., for transmission coefficients respectively equal to 1, 0.1, and 0.01, the equivalent diameter of particles may be higher than 1, 2, and 5  $\mu\text{m}$  to be detected. Accordingly, for detecting pure HEU particles ( $^{235}\text{U}$  atomic abundance of 40%), only the FT method was efficient. Indeed, SIMS measurements show that most of the HEU particles have diameters between 0.25 to 0.4  $\mu\text{m}$ . This can be explained by (1) the fact that particles are too small (in the micron range) and thus do not contain enough  $\alpha$ -emitting nuclei, (2) a too low transmission coefficient or yield for IP and BeaQuant® methods, or (3) a fading effect may limit their detection by IP (Muuri et al., 2019). Consequently,  $\alpha$  activity could not be recorded within 10 days.

The three methods were also applied to the sediment sample Okuma collected near the FDNPP. As explained previously, aliquots of the sample were deposited on three polycarbonate disks. The FT method enabled the detection of three particles in the disk 20B2, two particles in the disk 20B16 and one in disk 20B20.

However, the IP method did not allow the detection of  $\alpha$ -emitting particles at the same locations on the FT disks, although several clusters of pixels with an intensity higher than the detection limit were detected at other locations (Figure IV-5.). The pixel clusters (set of pixels with a spatial resolution of 150 dpi (169  $\mu\text{m}$ )) can be induced by  $\beta$  and  $\gamma$  emissions of radio-cesium that could not have been fully removed by the data treatment. It cannot be mineral particles that contain naturally occurring U as these particles would also have been detected by means of the FT method.



*Figure IV-5: Comparison between FT and IP results for disks 20B20 (A), 20B16 (B), and 20B2 (C). Star shapes correspond to the location of FT clusters and blue points correspond to clusters of pixels detected by IP (reading with a resolution of 150 dpi (169  $\mu\text{m}$ )).*

The BeaQuant® device showed few pixels with values above the DL, i.e. with 3 or 4 counts (pixel resolution: 400  $\mu\text{m}$ ). However, again, when results are compared to those of the FT method, no correlation is observed whereas any types of  $\alpha$ -emitters-bearing particles would have been detected with the FT method. So false pixel detection on the Control sample and blank samples may suggest that the BeaQuant® settings and/or data treatment does not fully remove  $\beta$  contributions (Figure IV-6.). Actually, considering the higher  $^{137}\text{Cs}$  activity of the Fukushima samples compared to that of Control sample, we cannot exclude the possibility of an increase of the background due to the  $\beta$  emissions of radio-cesium as observed with IP.

To summarise, no correspondence was observed between on one side the pixels above the DL recorded with the BeaQuant and the clusters of  $\alpha$ -tracks above DL with the IP method and on the other side the localisation of FT clusters that exceed the DL.

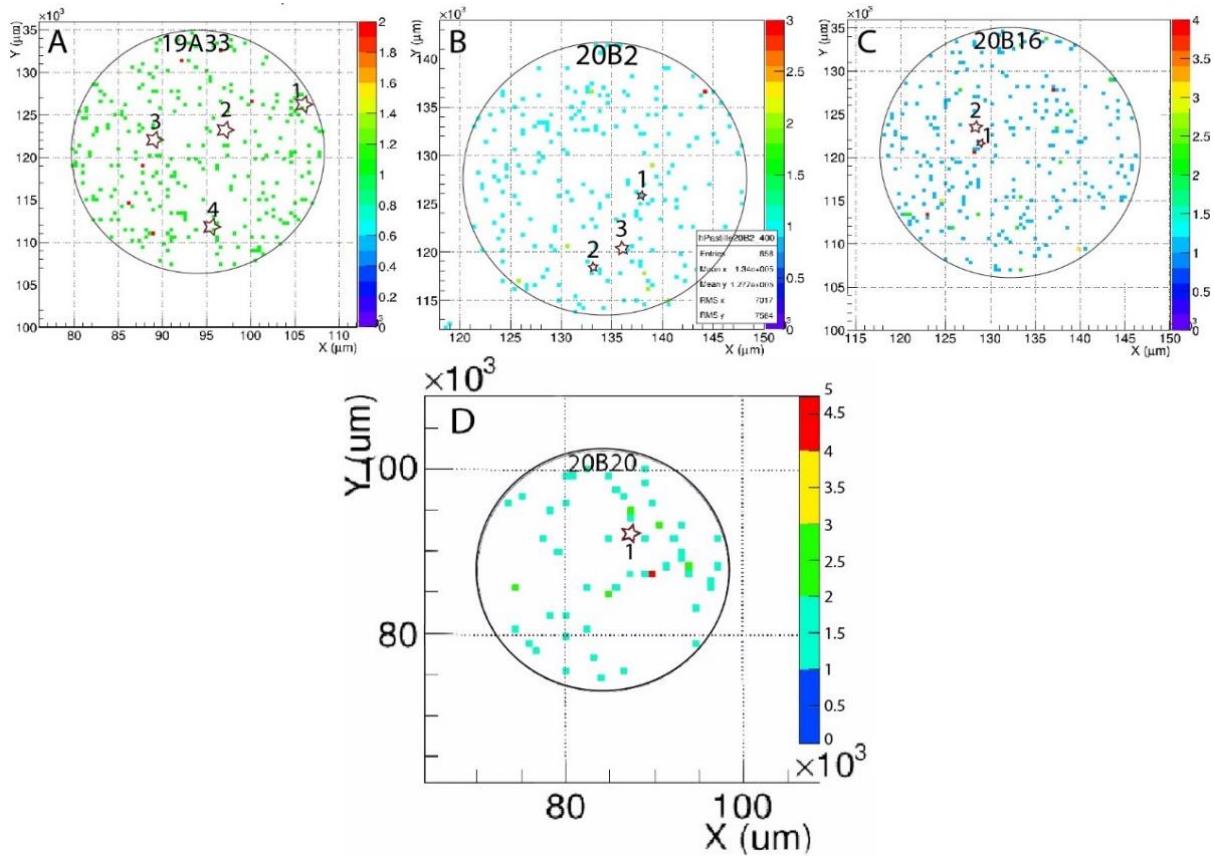


Figure IV-6: Comparison between FT and BeaQuant® results ( $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ ). **A.** HEU MP sample; **B.** Okuma disk 20B2; **C.** Okuma disk 20B16; **D:** Okuma disk 20B20. Purple star shapes correspond to the location of FT clusters and coloured pixels correspond to counts detected with the BeaQuant®.

Combination of theoretical calculation and experimental comparison of the three localisation methods revealed that only the FT method allows locating U-bearing particles for the Okuma and HEU MP samples. Several hypotheses can be put forward to explain the absence of particle detection by the two autoradiography methods:

- 1) Particles were too small, and consequently  $\alpha$ -activities were too low, to induce detectable  $\alpha$  activity per surface unit (IP pixel size  $169 \times 169 \mu\text{m}^2$ ; BeaQuant® pixel size  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ ).
- 2) The layer of organic polymer (collodion) used to fix the sediment particles may significantly reduce the number of  $\alpha$  emerging from the surface of the sample disks (low  $\eta'_\alpha$ ). It should be noted that the collodion thickness is not controlled or known.
- 3) The self-absorption phenomenon may be too high if the U is embedded in the form of nanoparticles within larger radioactive microparticles mainly made of silica for instance (low  $\eta_\alpha$ ). Actually, according to the literature,  $\alpha$ -emissions induced by actinides have a penetration of only a few  $\mu\text{m}$  in U-rich minerals (Angileri et al., 2018).

- 4) A fading effect may occur for the IP method, which can lead to lose information for low activities with the long two-week exposure time of this study (Muuri et al., 2019). Nevertheless, such a long exposure time was mandatory to increase the probability of detecting micrometric particles.

The size and U concentration of the three particles that gave large clusters of FT in disks 20B2, 20B16 and 20B20 were evaluated by SEM-EDS. The particle of the disk 20B2 (Figure IV-7.A<sub>1</sub>) has a pseudo-spherical shape with a diameter of ~40 µm. The particle on the disk 20B16 (Figure IV-7.A<sub>2</sub>) has a rod shape with a length of ~50 µm in the longest dimension. The particle on the disk 20B20 (Figure IV-7.A<sub>3</sub>) has no specific shape with a length of ~40 µm. These particles contain elements that are abundant in many minerals including Si, O, Al and Fe (Figure IV-7.B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> and B<sub>3</sub>) although they also include the following elements: Ti, Mg, Na, K, P and S for disk 20B2, and Zr for disks 20B16 and 20B20.

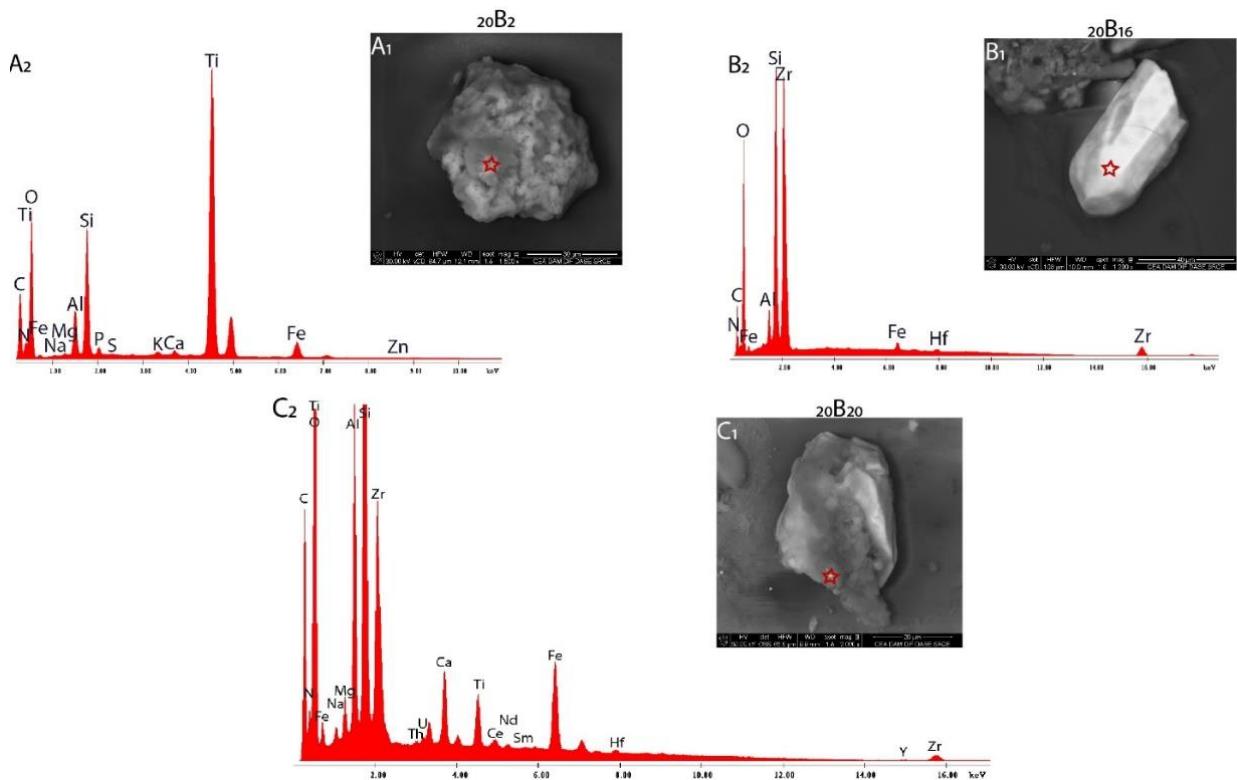
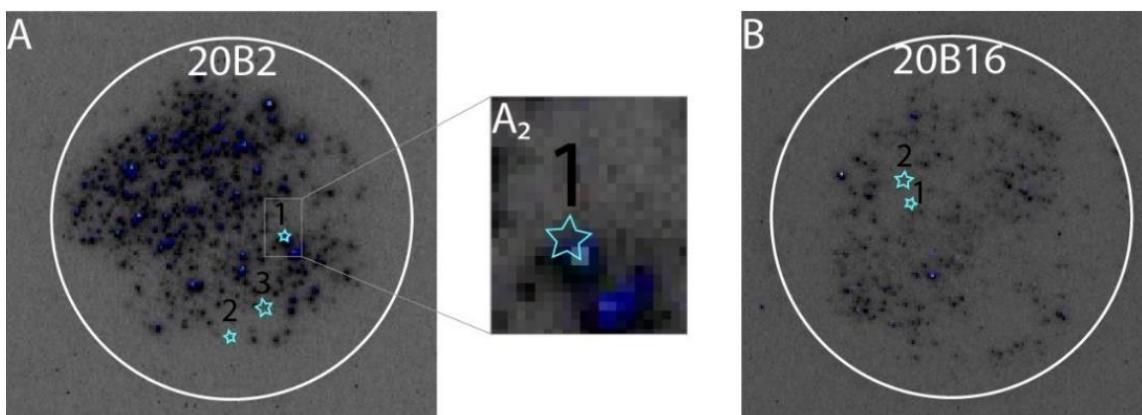


Figure IV-7: SEM images and EDS spectra of the three particles that produces large clusters (**A<sub>1</sub>**, **A<sub>2</sub>**, **B<sub>1</sub>**, **B<sub>2</sub>**, **C<sub>1</sub>** and **C<sub>2</sub>**), and an overlay map of FT and  $\beta$ - $\gamma$  detection by IP (**A<sub>3</sub>**, **B<sub>3</sub>**) are presented. **A<sub>1</sub>**. SEM image of the particle of the disk 20B2; **A<sub>2</sub>**. EDS spectrum of the particle of the 20B2 disk; **B<sub>1</sub>**. SEM image of the zircon of disk 20B16; **B<sub>2</sub>**. EDS spectrum of zircon of the disk 20B16; **C<sub>1</sub>**. SEM image of the zircon of the disk 20B20; **C<sub>2</sub>**. EDS spectrum of zircon of the disk 20B20. Red stars represent the spots where EDS spectra were performed.

Given their elemental composition and morphology, it is assumed that the particles detected in disks 20B16 and 20B20 are zircons. In contrast, the elemental composition of the particle observed on disk 20B2 is very close to that of the FDNPP-originating particles observed by Abe et al. (2014) and Martin et al. (2016). However, U was not detected by EDS in the particle found in the disk 20B2 despite the observation of a large FT cluster, which may indicate that its concentration remains below the EDS detection limit, i.e. less than 1 wt%.

In the current analytical conditions and in the investigated samples, among the three methods tested, only the FT method allows localising U-bearing particles (natural or anthropogenic). However, as shown by SEM-EDS results on disks 20B16 and 20B2, the FT method itself does not allow distinguishing between natural U particles and those that may originate from FDNPP. Coupling of FT imaging and IP  $\beta$ - $\gamma$  imaging could allow differentiating between naturally-occurring U in minerals and anthropogenic U-bearing particles from FDNPP. Indeed, the correlation of a FT cluster with an IP pixel cluster of radio-cesium  $\beta$ - $\gamma$  signals would strongly suggest that the corresponding particle originates from FDNPP. This method was implemented on these three disks. Instead of the IP data treatment described in Eq. 4, the IP1 autoradiography image was treated in order to detect large clusters induced by  $\beta$ - $\gamma$  emission. The obtained  $\beta$ - $\gamma$  images were then superimposed with the FT imaging.

In the case of the zircon particles, no correspondence with  $\beta$  signals was found (Figure IV-8.B), whereas in the case of the potential anthropogenic particle a coincidence was clearly observed (Figure IV-8..). Therefore, this particle has great chances to be an anthropogenic one, released by FDNPP. Further investigations will be performed on that particle in order to identify its origin. These preliminary results suggest that coupling of FT and  $\beta$ - $\gamma$  IP can be an alternative technique to determine the source of U-bearing particles. Such result could be improved by coupling FT and BeaQuant® in  $\beta$  mode thanks to its better pixel resolution and less sensitivity to the ambient background.



*Figure IV-8: Superimposition of the localisation FT and  $\beta$ - $\gamma$  cluster respectively for disks 20B2 and 20B16 (A and B). Light blue stars represent FT clusters.*

#### IV.1.6 Conclusions

The analytical and experimental results of this study demonstrated that under the chosen analytical conditions and the selected samples the fission track method is more effective than the two tested  $\alpha$ -autoradiography methods to detect and localise U-bearing particles.

In this study, HEU MP, as well as particles containing fissile nuclei (natural, or anthropogenic U) in a sediment sample collected in the vicinity of the FDNPP were only recorded by the fission track method. However, the current study also demonstrated that, for a sediment sample, this method alone does not allow to distinguish (1) particles released by FDNPP which contain fragments of nuclear fuel from (2) mineral particles which contain naturally-occurring U. Indeed, our experiments showed that natural zircon minerals with a diameter larger than 10  $\mu\text{m}$  were also detected by means of the FT method. On the contrary, the two  $\alpha$ -radiography methods did not provide any results for our samples. This may probably be explained by a too high auto-absorption (1) either in the collodion layer, which is nevertheless required to prevent contamination of the detector by radioactive particles, or (2) possibly within the particles themselves. Nevertheless, the results obtained for the two  $\alpha$ -radiography methods confirm that presently the developed data treatment did not enable to fully remove the contribution of the  $\beta$  and/or  $\gamma$  emitters on the  $\alpha$  images. Thus, the implementation of a method coupling the FT efficiency for the detection of  $\alpha$ -emitters and the IP efficiency for the detection of  $\beta$ - $\gamma$ -emitters was tested in order to attempt the discrimination between naturally occurring U-bearing particles and anthropogenic particles. Results are promising because it enabled the distinction between zircon particle and a particle that could potentially come from FDNPP. Restricting the analysis to particles detected by both methods will definitely avoid isolating U-rich minerals and significantly increase the probability to identify anthropogenic radioactive particles.

To conclude, this study opens new perspective for the detection and localisation of U-bearing particles in sediment/soil samples. The combined methodology will be applied to more sediment and soil samples collected in areas located within the main radioactive contamination plume of FDNPP in order to isolate U-bearing particles. The methodology can also probably be improved by coupling the FT method with the BeaQuant® instrument because of its better sensitivity and spatial resolution than IP.

#### IV.1.7 Acknowledgements

Aurélie Diacre received a PhD fellowship from CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, France). Sample collection was supported by MITATE Lab (CNRS International Research Project) and AMORAD projects (Programme d'Investissements d'Avenir en Radioprotection et Sûreté Nucléaire, grant no. ANR-11-RSNR-0002). The Ai4R company

staff is also acknowledged for the time invested in the current project, including that for optimising acquisitions in  $\alpha$  mode and data post-processing. The authors are also grateful to Gabriel Lambrot for formal analysis and Hugues Haedrich for his help to identify the different experimental methods.

## IV.2 Supplementary materials

Tableau IV-2 : **a.** Mass ratios of U, Pu and Cs in FDNPP reactors 10 years after the accident (Nishihara et al., 2012); **b.** (Zhang et al., 2010).

| Isotopic ratios                   | Fukushima Dai-Ichi reactor 1 | Fukushima Dai-Ichi reactor 2 | Fukushima Dai-Ichi reactor 3 | Global fallout in Japan (at. ratio) |
|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$   | 0.017 <sup>a</sup>           | 0.0193 <sup>a</sup>          | 0.0192 <sup>a</sup>          | /                                   |
| $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ | 0.339 <sup>a</sup>           | 0.315 <sup>a</sup>           | 0.351 <sup>a</sup>           | $\approx 0.180 \pm 0.012^b$         |
| $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ | 0.003 <sup>a</sup>           | 0.003 <sup>a</sup>           | 0.003 <sup>a</sup>           | /                                   |

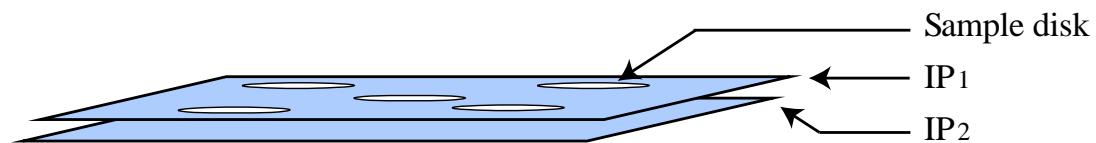


Figure IV-9: Scheme of imaging plate experiments.

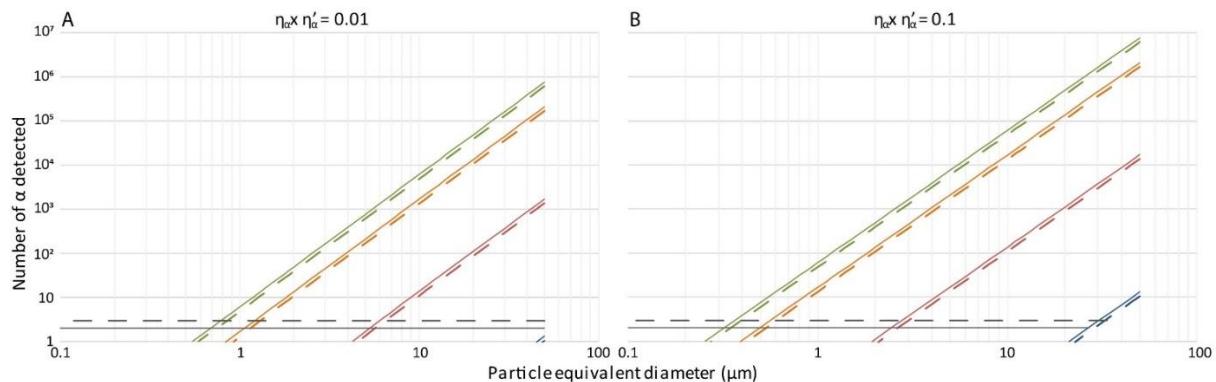


Figure IV-10: Graphical representation of theoretical calculation results for products **A**.  $\eta_\alpha \times \eta'_\alpha = 0.1$  (medium transmission) and **B**.  $\eta_\alpha \times \eta'_\alpha = 0.01$  (low transmission) expressed as the number of alpha/FT detected as a function of particle size, composition and technique used, at logarithmic scale. Colored solid line represent results for IP, colored dashed line represent results for BeaQuant®. These same black lines represent the detection limits of each method in our analytical conditions. Green line is for MOx of the FDNPP reactor 3; Orange line is for Irradiated U of the FDNPP reactor 3; Pink line is for HEU 40%; Blue line is for Natural U mineral.

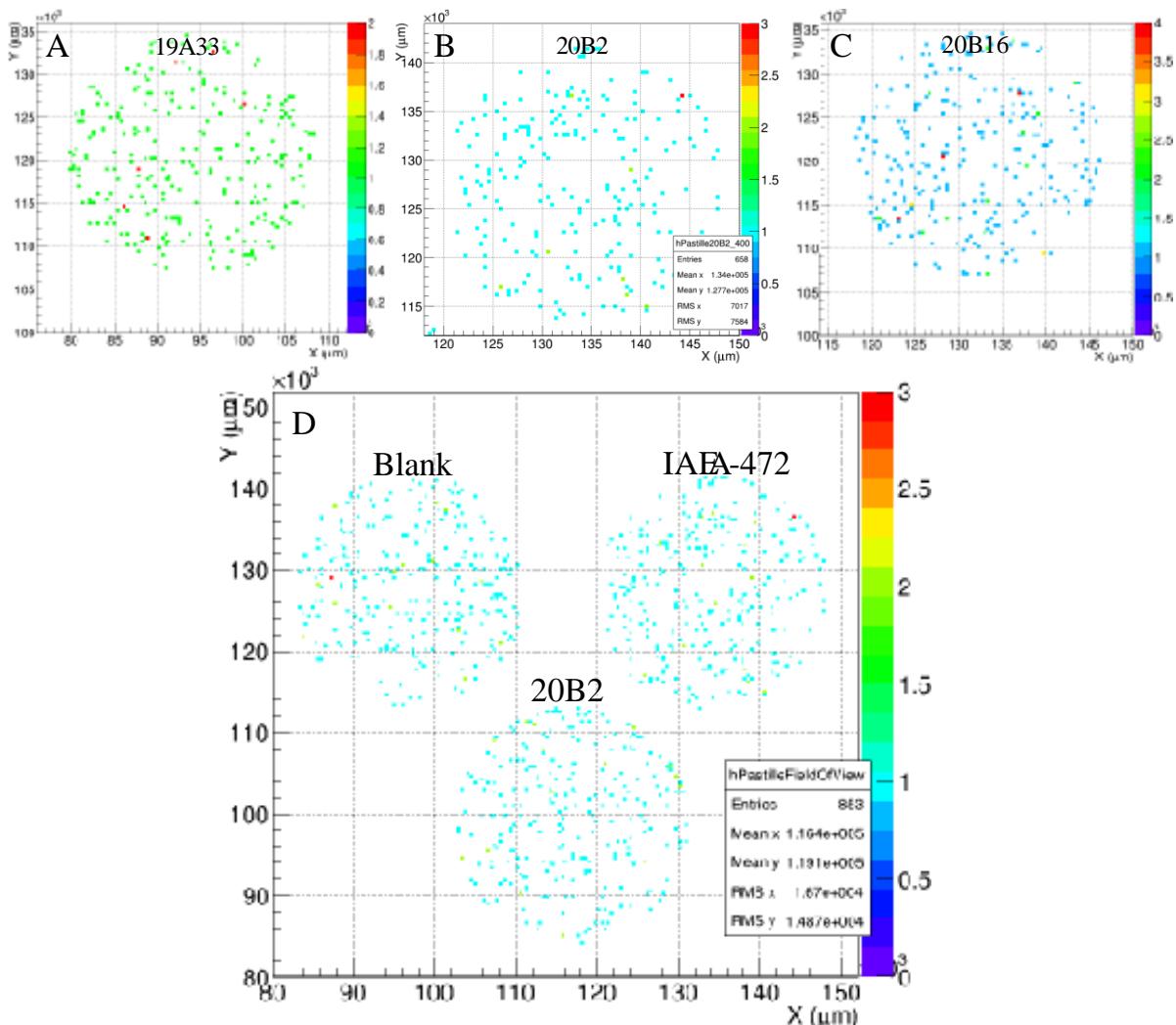


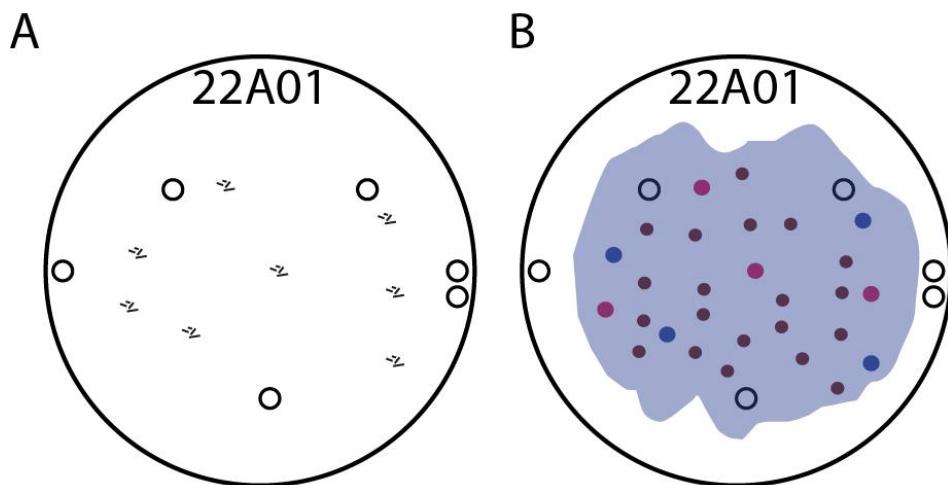
Figure IV-11: D: BeaQuant® results after the application of low amplitude filter **A**. Quality control disk 19A33; Fukushima samples; **B**. 20B2 (two acquisitions) and **C**. 20B16; **D**. Blank and IAEA-472 samples.

### IV.3 Développement de méthodes d'isolement des particules

Après localisation des particules dans la matrice sédimentaire, il est nécessaire de les isoler afin de réaliser les étapes de caractérisation. L'isolement des particules permet notamment de : (1) s'affranchir des effets de matrice, (2) imager et caractériser la particule avec les techniques disponibles, et, (3) éviter les biais ou les interférences produits par les particules de la matrice. Comme présenté dans le chapitre I.4.3, plusieurs méthodes d'isolement ont d'ores et déjà été développées et testées dans la littérature. Au cours de cette thèse, deux méthodes d'isolement des particules ont été mises en œuvre, la première pour la réalisation des analyses par rayonnement synchrotron, et, la seconde pour les analyses SIMS. Pour ces deux méthodes, la technique utilisée est basée sur le micro-prélèvement.

### IV.3.1 Micro-prélèvement de la particule d'intérêt

La particule d'intérêt est localisée précisément à partir de la méthode des traces de fission. Lors de la soudure du disque de traces de fission avec le disque échantillon, des points de repère sont réalisés pour permettre la transposition du cluster observé sur le disque de traces de fission avec la particule présente à la surface du disque échantillon (Figure IV-12). L'étape de micro-prélèvement est réalisée à l'aide d'un microscope optique. Grâce au logiciel Leica QWin, en utilisant deux des points de repère du disque de traces de fission, la transposition est réalisée sur le disque échantillon, en déplaçant la platine à l'emplacement de la particule d'intérêt. La particule est prélevée à l'aide d'une pointe fine en carbure de tungstène dédiée. Cette étape consiste à découper puis enrôler le collodion sur un carré de 50 µm x 50 µm pour envelopper la particule.



*Figure IV-12: Schéma du système de repérage utilisé pour la méthode des traces de fission. Les points de repère sont représentés par les petits cercles. **A.** Disque de traces de fission, les tirets représentent les clusters de traces de fission ; **B.** Disque échantillon, les points marrons représentent les particules de sol, les points roses et bleus représentent les particules contenant des actinides.*

### IV.3.2 Dépôt de la particule pour analyse par SIMS

Dans le cas des analyses SIMS, il est nécessaire de s'affranchir du collodion enveloppant la particule car il génère des interférences lors de l'analyse. Une fois le collodion contenant la particule prélevée avec la pointe en carbure de tungstène, celle-ci est amenée au-dessus du disque de carbone (Figure IV-13). Une goutte du mélange éther:éthanol 1:1 est déposée sur le disque, puis la particule est mise au contact du liquide, ce qui dissout le collodion. La particule

est ensuite observée par MEB pour vérifier l'absence de collodion (Figure IV-13). Enfin, les analyses par SIMS sont réalisées.

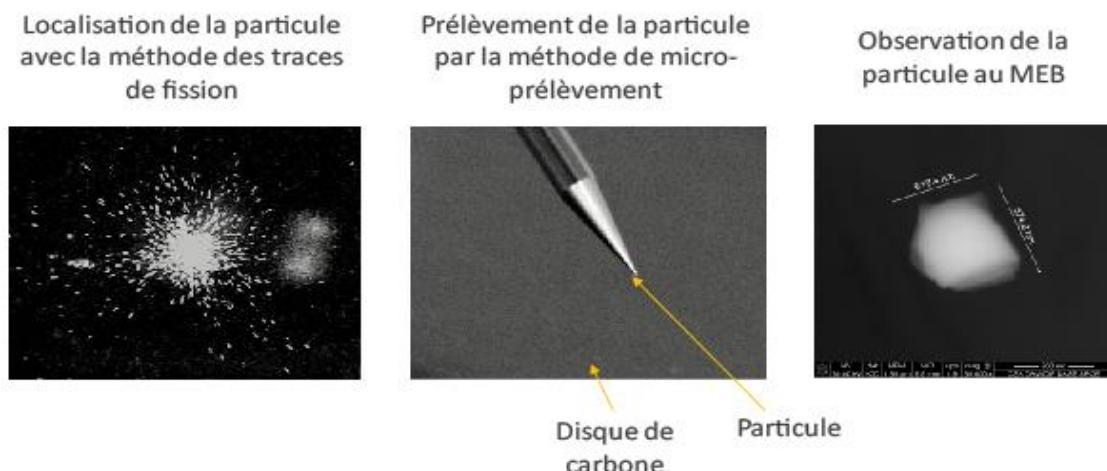
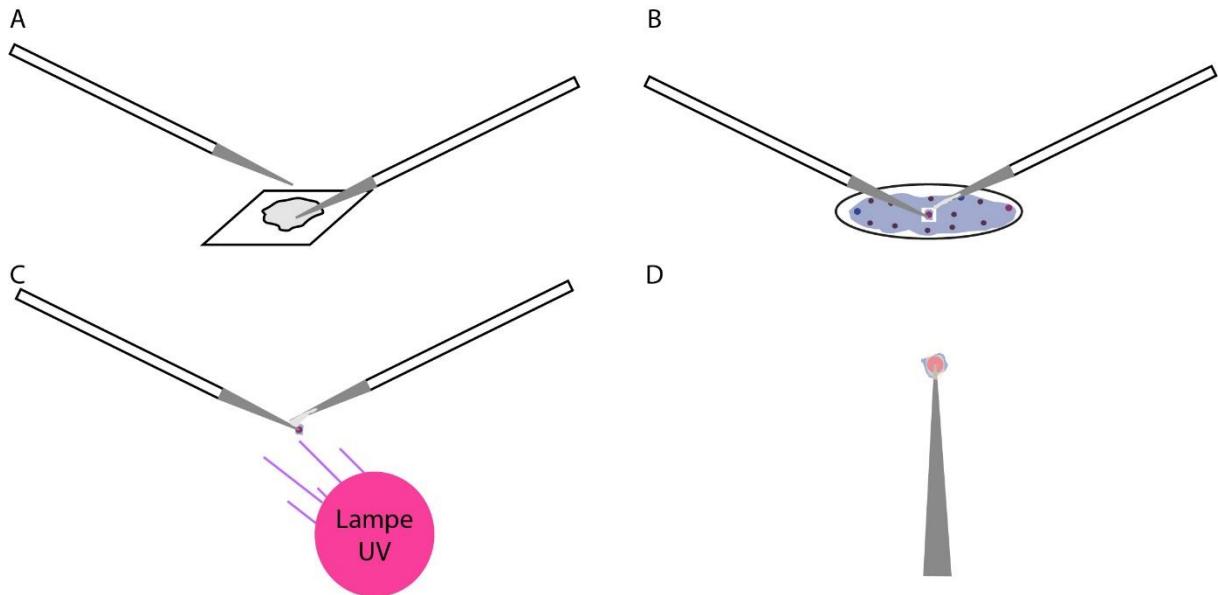


Figure IV-13 : Etapes de micro-prélèvement des particules pour la réalisation des analyses par SIMS.

#### IV.3.3 Fixation des particules sur pointe tungstène pour la réalisation des analyses par rayonnement synchrotron

Dans le cas des analyses par rayonnement synchrotron, il est nécessaire que les particules soient fixées sur un axe de rotation pour la réalisation d'analyses 3D. L'une des pointes en carbure de tungstène est humectée avec la colle NOA81 (Thorlabs, France) qui possède d'excellentes propriétés d'adhésion sur le métal, et est très solide et résistante (Figure IV-14.A). La seconde pointe en carbure de tungstène est utilisée pour prélever la couche de collodion contenant la particule avec le dispositif *Axis Pro* (Micro Support, Japon) (Figure IV-14.B). Une pression est exercée jusqu'à ce que la particule soit maintenue sur la pointe avec la colle (Figure IV-14.B). La pointe avec la particule est mise en contact avec la pointe contenant la colle ce qui permet de faire glisser une goutte de colle sur la particule. La colle est ensuite polymérisée avec une lampe UV (Figure IV-14.C). Ensuite, la particule isolée peut être analysée par rayonnement synchrotron. Pour finir, ces analyses peuvent être complétées avec des analyses par SIMS en coupant la pointe en carbure de tungstène au FIB (Figure IV-14.D).

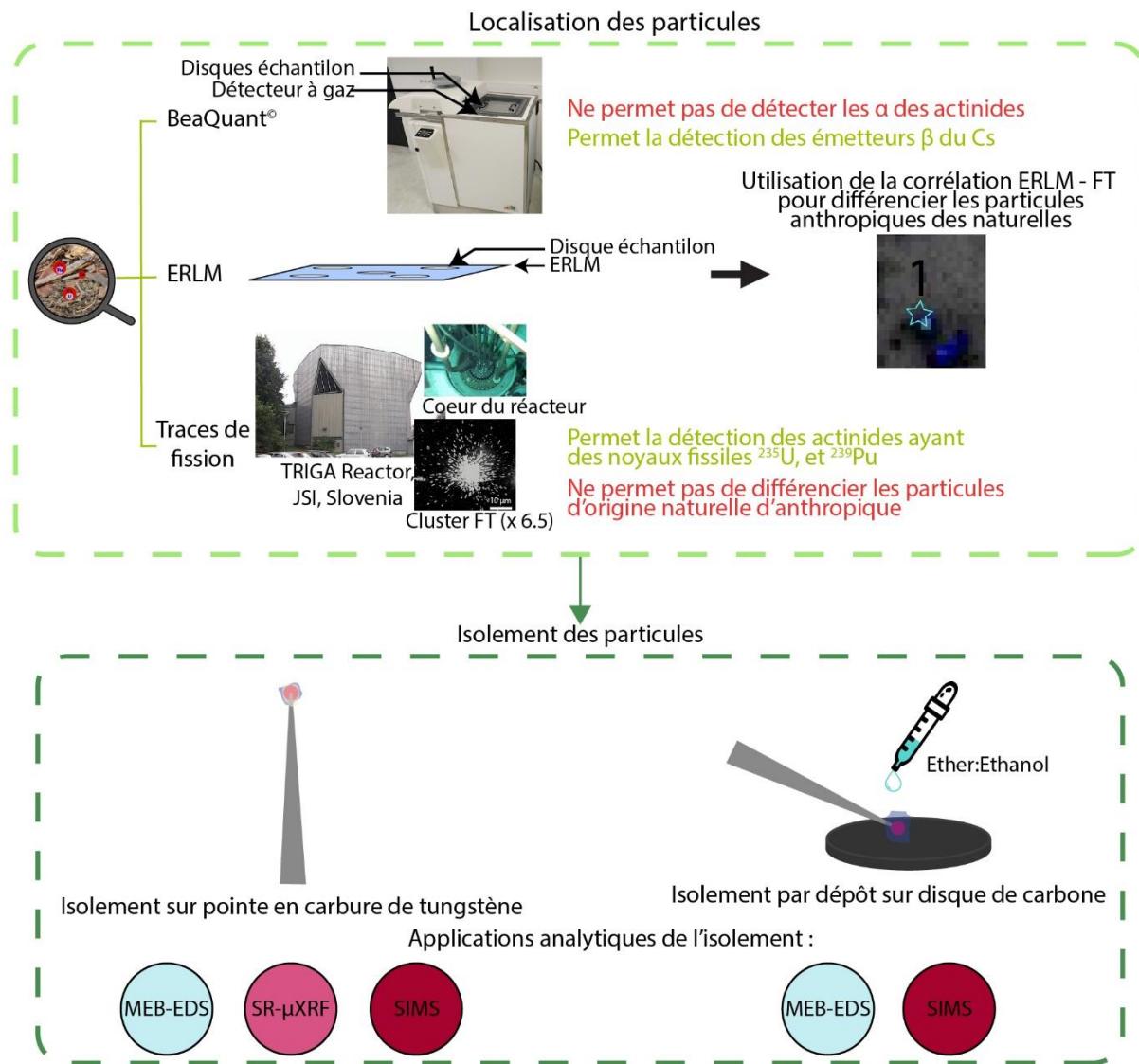


*Figure IV-14 : Schéma du principe d'isolement des particules par fixation sur une pointe en tungstène. **A.** Pointe humectée avec la colle UV ; **B.** Micromanipulation de la particule enrobée de collodion, la pointe enduite de colle exerce une pression pour maintenir la particule ; **C.** Polymérisation de la colle par irradiation avec la lampe UV pendant quelques minutes ; **D.** La particule est fixée sur la pointe de tungstène.*

#### IV.4 Conclusion

En conclusion, la méthode de localisation développée et privilégiée dans le cadre de cette thèse est l'association de la méthode des traces de fission avec le BeaQuant®. Cette technique permet de discriminer les particules contenant de l'uranium anthropique de celles contenant de l'uranium naturel. Dans le but de réaliser des analyses complémentaires des particules localisées, deux méthodes d'isolement des particules ont été développées. Ces méthodes répondent aux cahiers des charges définis pour mettre en œuvre les différentes techniques analytiques envisagées (rayonnement synchrotron, SIMS), qui nécessitent dans un cas, que la particule soit placée sur un axe de rotation sans matrice, et, dans l'autre cas, qu'elle soit déposée sur un disque de carbone. Ce micro-prélèvement est possible grâce à la localisation fine des particules par la méthode des traces de fission. La caractérisation morphologique, élémentaire et isotopique des particules peut ensuite être réalisée à partir des particules ainsi isolées.

## IV.5 Bilan





## Bibliographie

- Aarkrog, A., 1971. Radioecological Investigations of Plutonium in an Arctic Marine Environment. *Health Physics* 20, 31–47.
- Abe, Y., Iizawa, Y., Terada, Y., Adachi, K., Igarashi, Y., Nakai, I., 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. *Anal. Chem.* 86, 8521–8525. <https://doi.org/10.1021/ac501998d>
- Adachi, K., Kajino, M., Zaizen, Y., Igarashi, Y., 2013. Emission of spherical cesium-bearing particles from an early stage of the Fukushima nuclear accident. *Scientific reports* 3, 2554. <https://doi.org/10.1038/srep02554>
- Angileri, A., Sardini, P., Beaufort, D., Amiard, G., Beaufort, M.F., Nicolai, J., Siitari-Kauppi, M., Descotes, M., 2020. Mobility of daughter elements of  $^{238}\text{U}$  decay chain during leaching by In Situ Recovery (ISR): New insights from digital autoradiography. *Journal of Environmental Radioactivity* 220–221, 106274. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106274>
- Angileri, A., Sardini, P., Donnard, J., Duval, S., Lefèuvre, H., Oger, T., Patrier, P., Rividì, N., Siitari-Kauppi, M., Toubon, H., Descotes, M., 2018. Mapping  $^{238}\text{U}$  decay chain equilibrium state in thin sections of geo-materials by digital autoradiography and microprobe analysis. *Applied Radiation and Isotopes* 140, 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.06.018>
- Billon, S., Sardini, P., Angileri, A., Beaucaire, C., Parneix, J.C., Siitari-Kauppi, M., Descotes, M., 2020. Quantitative imaging of  $^{226}\text{Ra}$  ultratrace distribution using digital autoradiography: Case of doped celestines. *Journal of Environmental Radioactivity* 217, 106211. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106211>
- Billon, S., Sardini, P., Leblond, S., Fichet, P., Word, H., Laumonier, R., 2018. MAUD PROJECT-Comparative study of 3 Digital Autoradiography Techniques for characterization: Gas Detector -Solid Scintillation Detector -Phosphor Screens.
- Bonnet, T., Comet, M., Denis-Petit, D., Gobet, F., Hannachi, F., Tarisien, M., Versteegen, M., Aléonard, M.M., 2013. Response functions of imaging plates to photons, electrons and  $^{4}\text{He}$  particles. *Review of Scientific Instruments* 84, 103510. <https://doi.org/10.1063/1.4826084>
- Chartin, C., Evrard, O., Onda, Y., Patin, J., Lefèvre, I., Ottlé, C., Ayrault, S., Lepage, H., Bonté, P., 2013. Tracking the early dispersion of contaminated sediment along rivers draining the Fukushima radioactive pollution plume. *Anthropocene* 1, 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2013.07.001>
- Chen, B., Zhuo, W., Kong, Y., 2011. Identification and counting of alpha tracks by using an imaging plate. *Radiation Measurements* 46, 371–374. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.01.002>
- Donnard, J., Arlicot, N., Berny, R., Carduner, H., Leray, P., Morteau, E., Servagent, N., Thers, D., 2009. Advancements of labelled radio-pharmaceutics imaging with the PIM-MPGD. *J. Inst.* 4, P11022–P11022. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/4/11/P11022>
- Donnard, J., Berny, R., Carduner, H., Leray, P., Morteau, E., Provence, M., Servagent, N., Thers, D., 2009. The micro-pattern gas detector PIM: A multi-modality solution for novel investigations in functional imaging. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, New Developments In Photodetection NDIP08* 610, 158–160. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2009.05.186>

Donnard, J., Thers, D., Servagent, N., Luquin, L., 2009. High Spatial Resolution in  $\beta$ -Imaging With a PIM Device. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 56, 197–200. <https://doi.org/10.1109/TNS.2008.2005673>

Donohue, D.L., 2002. Peer Reviewed: Strengthened Nuclear Safeguards. *Anal. Chem.* 74, 28 A-35 A. <https://doi.org/10.1021/ac021909y>

Eriksson, M., Ljunggren, K., Hindorf, C., 2002. Plutonium hot particle separation techniques using real-time digital image systems. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 488, 375–380. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00438-2](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00438-2)

Esaka, K.T., Esaka, F., Inagawa, J., Iguchi, K., Lee, C.-G., Sakurai, S., Watanabe, K., Usuda, S., 2004. Application of Fission Track Technique for the Analysis of Individual Particles Containing Uranium in Safeguard Swipe Samples. *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, L915. <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.L915>

Furuki, G., Imoto, J., Ochiai, A., Yamasaki, S., Nanba, K., Ohnuki, T., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2017a. Caesium-rich micro-particles: A window into the meltdown events at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Scientific Reports* 7, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep42731>

Furuki, G., Imoto, J., Ochiai, A., Yamasaki, S., Nanba, K., Ohnuki, T., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2017b. Caesium-rich micro-particles: A window into the meltdown events at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Scientific Reports* 7, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep42731>

Haudebourg, R., Fichet, P., 2016a. A non-destructive and on-site digital autoradiography-based tool to identify contaminating radionuclide in nuclear wastes and facilities to be dismantled. *J Radioanal Nucl Chem* 309, 551–561. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4610-7>

Haudebourg, R., Fichet, P., 2016b. A non-destructive and on-site digital autoradiography-based tool to identify contaminating radionuclide in nuclear wastes and facilities to be dismantled. *J Radioanal Nucl Chem* 309, 551–561. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4610-7>

IAEA, 2019. Environmental Sample Particle Analysis Interlaboratory Comparison (No. SG-RP-15337).

Igarashi, Y., Kogure, T., Kurihara, Y., Miura, H., Okumura, T., Satou, Y., Takahashi, Y., Yamaguchi, N., 2019. A review of Cs-bearing microparticles in the environment emitted by the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 205–206, 101–118. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.04.011>

Imoto, J., Ochiai, A., Furuki, G., Suetake, M., Ikebara, R., Horie, K., Takehara, M., Yamasaki, S., Nanba, K., Ohnuki, T., Law, G.T.W., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2017. Isotopic signature and nano-texture of cesium-rich micro-particles: Release of uranium and fission products from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Scientific Reports* 7, 5409. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05910-z>

Jaegler, H., Pointurier, F., Onda, Y., Angulo, J.F., Griffiths, N.M., Moureau, A., Faure, A.-L., Marie, O., Hubert, A., Evrard, O., 2019. Method for detecting and characterising actinide-bearing micro-particles in soils and sediment of the Fukushima Prefecture, Japan. *J Radioanal Nucl Chem* 321, 57–69. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06575-w>

Jaegler, H., Pointurier, F., Onda, Y., Hubert, A., Laceby, J.P., Cirella, M., Evrard, O., 2018. Plutonium isotopic signatures in soils and their variation (2011–2014) in sediment transiting a coastal river in the Fukushima Prefecture, Japan. *Environmental Pollution* 240, 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.094>

Jiménez-Ramos, M.C., García-López, J., García-Tenorio, R., García-León, M., 2009. Characterization of terrestrial hot particles from the Palomares accident using destructive and non-destructive analytical techniques. *Radioprotection* 44, 345–350. <https://doi.org/10.1051/radiopro/20095067>

Jiménez-Ramos, M.C., García-Tenorio, R., Vioque, I., Manjón, G., García-León, M., 2006. Presence of plutonium contamination in soils from Palomares (Spain). *Environmental Pollution* 142, 487–492. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.030>

Kalsi, P.C., Sawant, P.D., Ramaswami, A., Manchanda, V.K., 2007. Track etching characteristics of polyester track detector and its application to uranium estimation in seawater samples. *J Radioanal Nucl Chem* 273, 473–477. <https://doi.org/10.1007/s10967-007-6845-4>

Kashparov, V.A., 2003. Hot Particles at Chernobyl. *Environmental Science and Pollution Research* 10.

Kurihara, E., Takehara, Masato, Suetake, M., Ikebara, R., Komiya, T., Morooka, K., Takami, R., Yamasaki, S., Ohnuki, T., Horie, K., Takehara, Mami, Law, G.T.W., Bower, W., W. Mosselmans, J.F., Warnicke, P., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2020. Particulate plutonium released from the Fukushima Daiichi meltdowns. *Science of The Total Environment* 743, 140539. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140539>

Kurihara, Y., Takahata, N., Yokoyama, T.D., Miura, H., Kon, Y., Takagi, T., Higaki, S., Yamaguchi, N., Sano, Y., Takahashi, Y., 2020. Isotopic ratios of uranium and caesium in spherical radioactive caesium-bearing microparticles derived from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant. *Scientific Reports* 10, 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59933-0>

Martin, P.G., Griffiths, I., Jones, C.P., Stitt, C.A., Davies-Milner, M., Mosselmans, J.F.W., Yamashiki, Y., Richards, D.A., Scott, T.B., 2016. In-situ removal and characterisation of uranium-containing particles from sediments surrounding the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 117, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.12.010>

Martin, P.G., Jones, C.P., Cipiccia, S., Batey, D.J., Hallam, K.R., Satou, Y., Griffiths, I., Rau, C., Richards, D.A., Sueki, K., Ishii, T., Scott, T.B., 2020. Compositional and structural analysis of Fukushima-derived particulates using high-resolution x-ray imaging and synchrotron characterisation techniques. *Scientific Reports* 10, 1636. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58545-y>

Martin, P.G., Louvel, M., Cipiccia, S., Jones, C.P., Batey, D.J., Hallam, K.R., Yang, I.A.X., Satou, Y., Rau, C., Mosselmans, J.F.W., Richards, D.A., Scott, T.B., 2019. Provenance of uranium particulate contained within Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Unit 1 ejecta material. *Nature Communications* 10, 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10937-z>

Muuri, E., Sorokina, T., Donnard, J., Billon, S., Helariutta, K., Koskinen, L., Martin, A., Siitari-Kauppi, M., 2019. Electronic autoradiography of  $^{133}\text{Ba}$  particle emissions; diffusion profiles in granitic rocks. *Applied Radiation and Isotopes* 149, 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.04.026>

Nasdala, L., Hanchar, J.M., Rhede, D., Kennedy, A.K., Vácz, T., 2010. Retention of uranium in complexly altered zircon: An example from Bancroft, Ontario. *Chemical Geology* 269, 290–300. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.10.004>

Nishihara, K., Iwamoto, H., Suyama, K., 2012. Estimation of fuel compositions in Fukushima-Daiichi nuclear power plant 202. <https://doi.org/JAEA-Data/Code-2012-018>

Ochiai, A., Imoto, J., Suetake, M., Komiya, T., Furuki, G., Ikebara, R., Yamasaki, S., Law, G.T.W., Ohnuki, T., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2018. Uranium Dioxides and Debris Fragments Released to the Environment with Cesium-Rich Microparticles from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Environ. Sci. Technol.* 52, 2586–2594. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06309>

Pöllänen, R., Ketterer, M.E., Lehto, S., Hokkanen, M., Ikäheimonen, T.K., Siiskonen, T., Moring, M., Rubio Montero, M.P., Martín Sánchez, A., 2006. Multi-technique characterization of a nuclear bomb particle from the Palomares accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 90, 15–28. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2006.06.007>

Radulović, V., Kolšek, A., Fauré, A.-L., Pottin, A.-C., Pointurier, F., Snoj, L., 2018. Qualification of heavy water based irradiation device in the JSI TRIGA reactor for irradiations of FT-TIMS samples for nuclear safeguards. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 885, 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.12.046>

Rahman, N.M., Iida, T., Yamazawa, H., Moriizumi, J., 2006. Determination of Alpha Particle Detection Efficiency of an Imaging Plate (IP) Detector. Jpn. J. Health Phys. 41, 272–278. <https://doi.org/10.5453/jhps.41.272>

Salbu, B., Krekling, T., Oughton, D.H., Østby, G., Kashparov, V.A., Brand, T.L., Day, J.P., 1994. Hot particles in accidental releases from Chernobyl and Windscale nuclear installations. Analyst 119, 125–130. <https://doi.org/10.1039/AN9941900125>

Sandalls, F.J., Segal, M.G., Victorova, N., 1993. Hot particles from Chernobyl: A review. Journal of Environmental Radioactivity 18, 5–22. [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(93\)90063-D](https://doi.org/10.1016/0265-931X(93)90063-D)

Sardini, P., Angileri, A., Descotes, M., Duval, S., Oger, T., Patrier, P., Rividi, N., Siitari-Kauppi, M., Toubon, H., Donnard, J., 2016. Quantitative autoradiography of alpha particle emission in geo-materials using the Beaver™ system. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 833, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.07.003>

Satou, Y., Sueki, K., Sasa, K., Adachi, K., Igarashi, Y., 2016. First successful isolation of radioactive particles from soil near the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. Anthropocene 14, 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2016.05.001>

Satou, Y., Sueki, K., Sasa, K., Yoshikawa, H., Nakama, S., Minowa, H., Abe, Y., Nakai, I., Ono, T., Adachi, K., Igarashi, Y., 2018. Analysis of two forms of radioactive particles emitted during the early stages of the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station accident. Geochemical Journal 52, 137–143. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0514>

Zhang, Y., Zheng, J., Yamada, M., Wu, F., Igarashi, Y., Hirose, K., 2010. Characterization of Pu concentration and its isotopic composition in a reference fallout material. Science of The Total Environment 408, 1139–1144. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.058>





# **Chapitre V**

## **Développement d'une méthode de caractérisation isotopique U/Pu par Spectrométrie de Masse à Ions Secondaires (SIMS)**



## **Chapitre V**

# **Développement d'une méthode de caractérisation isotopique U/Pu par Spectrométrie de Masse à Ions Secondaires (SIMS)**

---

Dans le chapitre précédent, les méthodes de localisation et d'isolement des particules développées dans le cadre de ce travail ont été décrites. Ces avancées permettent la réalisation d'analyses complémentaires plus pointues sur les particules afin de caractériser leur composition élémentaire et isotopique. L'une des méthodes d'isolement développée répond aux contraintes associées aux analyses par SIMS : la particule est (1) isolée et exemptée de collodion, (2) déposée sur un disque de carbone conducteur et parfaitement plan. La méthode de caractérisation isotopique de l'uranium à l'échelle particulaire est d'ores et déjà opérationnelle au sein du laboratoire (Fauré et al., 2013; Stebelkov et al., 2018). Toutefois, dans le cas de l'accident de FDNPP, le réacteur 3 était partiellement alimenté en MOX, et les réacteurs 1 et 2 contiennent également en très faibles quantités du Pu créé dans le combustible par capture neutronique à partir du  $^{238}\text{U}$ . Il est donc nécessaire de pouvoir caractériser l'isotopie de l'uranium et du plutonium simultanément pour déterminer le réacteur source des particules. Cette méthode de caractérisation simultanée des isotopes de l'uranium et du plutonium a tout d'abord été développée en monocollection avec le SG-SIMS 7f de Cameca. Ces travaux sont publiés dans le Journal *Talanta* (volume 252) dans un article intitulé « $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratio measurements in micrometric Pu and MOX particles using Secondary Ion Mass Spectrometry» et sont présentés dans la section suivante accompagné des « Supplementary Materials ».

### **Démarche entreprise :**

Pour réaliser une caractérisation isotopique robuste des particules de MOX, une étude paramétrique préalable est effectuée. Cette étude vise à déterminer les espèces ioniques de l'uranium et du plutonium optimales pour la caractérisation des particules de MOX par SIMS. D'après la littérature, les ions  $\text{UO}^+$  sont plus abondants que les ions  $\text{U}^+$  après bombardement d'un échantillon par des ions primaires oxygène ( $\text{O}_2^+$  dans notre cas) (Kurihara et al., 2020; Morrall et al., 2007), mais il faut considérer l'impact des interférences isobariques ( $^{239}\text{PuH}^+$  sur  $^{240}\text{Pu}^+$ ,  $^{238}\text{UH}^+$  sur  $^{239}\text{Pu}^+$ ,  $^{239}\text{Pu}^{12}\text{C}^+$  sur  $^{235}\text{U}^{16}\text{O}^+$ ). Les ions  $\text{UC}^+$ ,  $\text{UO}^+$ ,  $\text{U}^+$ ,  $\text{UH}^+$ , et  $\text{UOH}^+$ , sont mesurés pour des particules constituées d' $\text{U}_3\text{O}_8$  et d' $\text{UF}_4$  afin d'étudier l'influence de la forme chimique sur les taux de formation de ces ions polyatomiques.

Ensuite, il est constaté que les interférences majoritaires lors de l'analyse de particules de plutonium pur ou de MOX sont liées aux hydrures formés lors de l'analyse. Contrairement à

l'uranium, il n'est pas possible de mesurer le taux de formation d'hydrures de plutonium car les isotopes  $^{239}\text{Pu}$  et  $^{240}\text{Pu}$  sont interférés par les espèces  $^{238}\text{UH}$  et  $^{239}\text{PuH}$ . Pour remédier à l'impossibilité de déterminer ce taux à partir du plutonium, nous avons développé une méthode de correction basée sur l'application du facteur correctif mesuré dans des particules d'étalon d'uranium. La méthodologie a été d'appliquer cette correction au rapport isotopique  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  mesuré dans des particules de Pu pure de qualité militaire. La particularité de ce matériau, est que l'influence de l'hydrure  $^{239}\text{PuH}$  est importante en raison de la faible teneur en  $^{240}\text{Pu}$  alors que celle du  $^{238}\text{UH}$  est négligeable. La méthode a ensuite été appliquée aux particules de MOX pour lesquelles l'hydrure majoritaire est le  $^{238}\text{UH}$ . Bien que la contribution du  $^{239}\text{PuH}$  soit moins importante, celle-ci est aussi corrigée. Ces corrections sont appliquées à deux types de particules de MOX dont les teneurs en plutonium sont de 1 et 10 %. Cette gamme de teneur permet d'étudier l'impact de la double correction des hydrures pour ces particules. La méthode développée est transposable à certaines particules émises lors de l'accident de FDNPP, puisque la teneur en plutonium du MOX du réacteur 3 de FDNPP est de 3,9 %.

Dans le cas de particules de MOX, nous avons pour objectif de déterminer la teneur en plutonium dans l'uranium. Pour cela, nous avons développé une méthode basée sur la détermination du facteur de sensibilité relative (RSF), mesuré dans des particules de plutonium pur en se basant sur ses propriétés de décroissance radioactive. Ce facteur permet de convertir un rapport ionique mesuré, par exemple  $^{239}\text{Pu}^+/\text{U}^+$  en rapport atomique  $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$  exact.

### **Principaux résultats :**

Les résultats de l'étude paramétrique démontrent qu'il est préférable d'analyser l'uranium sous forme  $\text{UO}^+$  pour augmenter la sensibilité lors de l'analyse. Cependant, les ions  $\text{UO}^+$  sont davantage interférés par les ions  $\text{PuO}^+$  et  $\text{UC}^+$  et sont davantage soumis à la formation des hydrures. Ainsi, en supposant que le taux de formation des hydrures et autres ions polyatomiques est égal pour l'uranium et le plutonium, il est préférable d'analyser ces deux éléments sous leur forme élémentaire.

Les mesures réalisées avec des particules de plutonium pur, corrigées par le taux de formation des hydrures déterminé à partir des particules d'uranium étalons, sont en accord avec la valeur attendue. Cette méthode de correction est donc bien pertinente et permet de mesurer avec justesse le rapport  $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$  dans des particules de Pu de qualité militaire. Cette qualité isotopique étant la plus pénalisante en termes de contribution des hydrures de  $^{239}\text{PuH}$  sur le  $^{240}\text{Pu}$ , cette méthode peut ainsi être appliquée à tout type de Pu.

Les mesures réalisées sur les particules de MOX confirment la pertinence de la double correction des hydrures à partir des valeurs mesurées sur l'uranium. Sans cette correction, le rapport  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  est sous-estimé à cause de la contribution du  $^{238}\text{UH}$  sur le  $^{239}\text{Pu}$ .

L'application de la correction est vérifiée pour des particules de MOX ayant une teneur en plutonium comprise entre 1 et 10 %. Elle pourra ainsi être appliquée à la caractérisation de particules issues de l'accident de Fukushima.

Enfin, dans cette étude, le facteur de sensibilité relative (RSF) est calculé pour quantifier la teneur en plutonium dans les particules de MOX précédemment caractérisées. Le RSF  $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$  est calculé à partir des rapports  $^{235}\text{U}/^{239}\text{Pu}$  et  $^{236}\text{U}/^{240}\text{Pu}$  mesurés dans les particules de plutonium pur, le  $^{235}\text{U}$  et le  $^{236}\text{U}$  étant respectivement les produits de décroissance du  $^{239}\text{Pu}$  et du  $^{240}\text{Pu}$ . Les résultats montrent une hétérogénéité du rapport  $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$  entre les particules mais aussi au sein des particules, ce qui indique que la teneur en plutonium n'est pas homogène au sein du combustible MOX. Toutefois, la valeur moyenne reste en accord avec la valeur attendue ; ces phénomènes avaient déjà été observés dans la littérature. Dans le but de valider cette méthode, il serait intéressant de l'appliquer à d'autres particules de MOX.

### **Principales conclusions :**

Les ions monoxydes sont plus abondants mais aussi plus sensibles aux interférences isobariques. Par conséquent, il est préférable de mesurer l'uranium et le plutonium sous leur forme élémentaire pour déterminer leur isotopie dans des particules de MOX. Dans le cas des analyses isotopiques, la méthode de correction des hydrures du rapport  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  à partir du rapport UH/U mesuré avec des particules étalons d'uranium est validée pour les particules de plutonium pur et de MOX. Pour les deux types de particules de MOX qui diffèrent par leur teneur en Pu, les rapports  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  et  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  sont en accord avec les valeurs moyennes attendues. Enfin, la méthode de quantification du plutonium dans l'uranium en utilisant le RSF s'est révélée prometteuse malgré l'absence de particules de MOX homogènes qui auraient permis de la valider.

## V.1 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratio measurements in micrometric Pu and MOX particles using Secondary Ion Mass Spectrometry

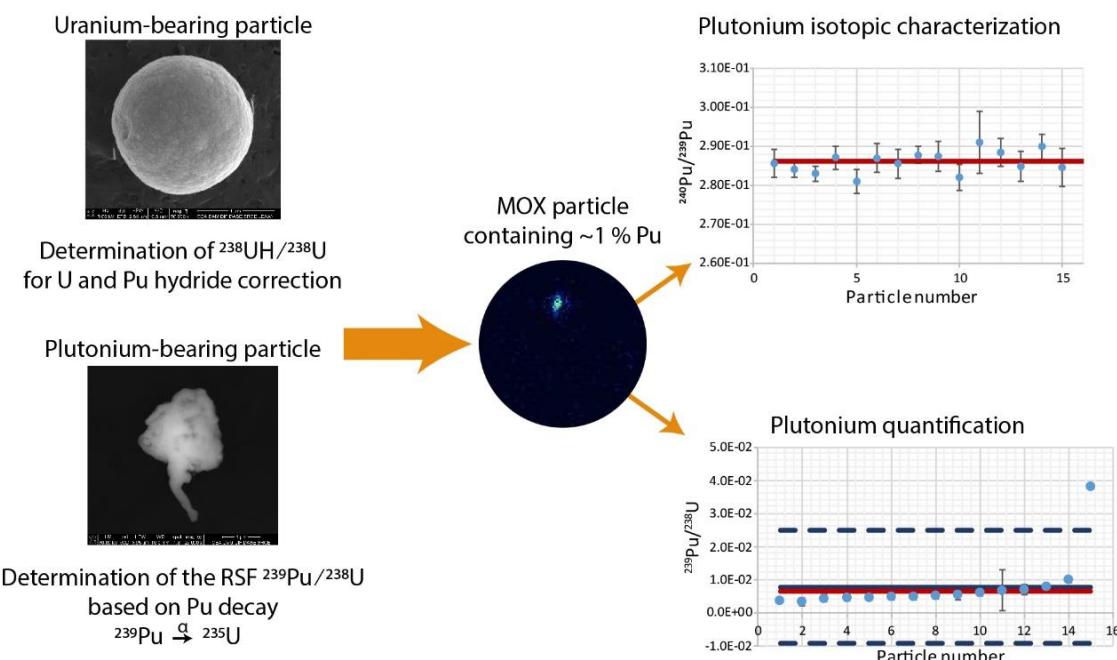
*Aurélie DIACRE<sup>a,b</sup>, Anne-Laure FAURE<sup>a</sup>, Manon CORNATON<sup>a</sup>, Fabien POINTURIER<sup>a</sup>, Olivier EVRARD<sup>b</sup>*

*<sup>a</sup>Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA, DAM, DIF), F-91297 Arpajon, France.*

*<sup>b</sup>Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL), Unité Mixte de Recherche 8212 (CEA/ CNRS/UVSQ), Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France.*

### V.1.1 Abstract

Every accident affecting industrial or nuclear facilities emits micrometric fragments of material into the environment whose elemental and isotopic compositions are characteristic of the process or event. Particle analysis, mainly implemented in the framework of the Non Proliferation Treaty to detect clandestine nuclear activities, provides a powerful tool to identify the origin of the nuclear particulate matter and to assess the environmental impact of nuclear accidents. Initially, particle-scale isotopic analyses aimed at the determination of the U isotopic composition. Now, focus is increasingly given on Pu isotopic measurements to address its origin and potential use. Such measurements are more challenging because of isobaric interferences, including those induced by hydride ions, like  $^{239}\text{PuH}^+$  on  $^{240}\text{Pu}^+$  and  $^{238}\text{UH}^+$  on  $^{239}\text{Pu}^+$  in Mixed Oxide (MOX). Such ions are generated during ionization processes by Secondary Ion Mass Spectrometry. Based on a parametric study aiming at the measurement of uranium oxide, uranium carbide and uranium single and double hydride rates, we determined that Pu and U should be detected as elementary ions to limit the impact of such interferences, although mono-oxide ions are more abundant. Thus, we developed an analytical methodology to obtain accurate  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atomic ratios both for weapon grade Pu and MOX materials. Hydride rate is first measured in U oxide particles and then applied to correct  $^{240}\text{Pu}^+$  and  $^{239}\text{Pu}^+$  signals. The relative difference of corrected  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios with expected values is reduced by a factor of 4 when measuring weapon grade Pu particles and by a factor of 10–100 when measuring MOX particles containing 1 to 10 wt% of Pu. We also proposed a method to determine the Relative Sensitivity Factor (RSF) based on the decay of Pu in order to quantify the Pu content in MOX samples. The estimated lowest measurable  $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$  atomic ratio in MOX particles is  $\sim 1.6 \times 10^{-3}$ .



## V.1.2 Introduction

Many industrial activities produce large amounts of particles (Chen et al., 2013; Kelley et al., 1995), with sizes ranging from a few nm to hundreds of  $\mu\text{m}$ . A fraction of these particles may be released into the environment. In the case of nuclear facilities, despite the strict precautions to confine nuclear materials, very small fractions of the particles may be released and they may ultimately settle onto surfaces within the facilities. The molecular, elemental and isotopic compositions of these particles are representative of the processed nuclear materials (Kuhn et al., 2001; Piddock et al., 2006), i.e. made of uranium (U) and/or plutonium (Pu), the main chemical elements used in the nuclear industry, both for civilian and military applications. They provide fingerprints of current and past activities in nuclear facilities. Therefore, the analysis of these particles is of major interest for nuclear safeguards. Inspectors of IAEA (International Atomic Energy Agency) regularly collect particulate materials in nuclear facilities by wiping surfaces by means of square pieces of cotton tissues referred to as "swipe samples" (Donohue, 1998). These samples mainly contain environmental and industrial dust and in many cases, a very small amount of particles made of nuclear material. The swipe samples are analyzed by a handful of specialized laboratories, members of the IAEA Network of Analytical Laboratories (NWAL), which are able to carry out "particle analysis", i.e. measurement of the isotopic composition of actinides (mainly U) in individual micro-particles (Donohue, 1998; Kuhn et al., 2001).

Consequently, precise and accurate methods for particle isotopic measurements were developed in the 1990s in the field of nuclear safeguards. Currently, two methods are implemented within the NWAL. The first method is the combination of the Fission Track (FT) technique and of Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS). The FT technique allows locating particles containing fissile nuclei under a flux of thermal neutrons (e.g.  $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ). Then, the isotopic composition of some of the localized particles are measured by TIMS (Baude and Chiappini, 2002; Esaka et al., 2009; Lee et al., 2007). The second method is the Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) method, which has been used since the 2000s (Stebelkov et al., 2018). SIMS is the only technique that can provide both particle location and isotopic measurements using a single instrument, with a high sensitivity and a high lateral resolution (Fauré et al., 2013). The development of the Automated Particle Measurement software by Cameca (Hedberg et al., 2011; Peres et al., 2013) allowed the SIMS method to be as efficient as the FT-TIMS method to detect U bearing-particles. The implementation of the large geometry – SIMS (LG-SIMS) has further improved the performance of isotopic measurements thanks to the increase of the mass resolution (to separate ions of interest from interfering species) and to the use of several detectors for simultaneous collection of the ion beams (multi-collection) (Hedberg et al., 2018, 2015; Ranebo et al., 2009). Initially, particle analyses only aimed at the determination of the isotopic composition of U. During the last 20 years, other methodologies

were developed to measure other characteristics of the U particles than their isotopic composition, for instance fluorine content(Fauré et al., 2013), abundance of the  $^{230}\text{Th}$  progeny of  $^{234}\text{U}$  to "date" U (i.e. determine the date of the last chemical purification of the U material) (Fauré and Dalger, 2017), minor and major elemental constituents of the particles by SEM-EDS (Scanning Electron Microscope- Energy Dispersive Spectroscopy) (Pointurier and Marie, 2010), chemical phases of the U compounds by micro-Raman spectrometry (Pointurier and Marie, 2010), etc.

Beyond U particle measurements, detection and characterization of Pu in particles is also of uttermost importance for nuclear safeguards, as Pu is also widely used in the nuclear industry. In addition to pure Pu compounds ( $\text{PuO}_2$  for instance), Pu is present in irradiated U, and in mixed U-Pu oxides fuel (i.e. MOX). Furthermore, this element can be found in the environment as a consequence of (1) weapons accidents such as Thule and Palomares (Jiménez-Ramos et al., 2006; Lind et al., 2005), (2) chronic discharges such as Sellafield releases, (3) atmospheric nuclear weapon tests (Danesi et al., 2002) or (4) the Chernobyl (CNPP) (Sandalls et al., 1993) and Fukushima Dai-Ichi (FDNPP) (Kurihara et al., 2020) accidents. During some of these events, Pu was emitted in the form of "Hot Particles" (Eriksson et al., 2002; Jiménez-Ramos et al., 2009; Lind et al., 2005; Sandalls et al., 1993; Shevchenko, 2004), which were defined in 1994 as radioactive particles with a size smaller than 100  $\mu\text{m}$  and an activity higher than 4 Bq (Entwistle et al., 2003; Tcherkezian(Cherkezyan) et al., 1994).

The measurement of the isotopic composition of Pu in Pu-bearing particles is essential as it enables to identify the source of Pu as well as its origin and potential use (irradiated fuel, MOX fuel for civilian reactors, nuclear weapons, etc.) (Wallenius et al., 2007). Isotopes of potential interest are  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  and  $^{242}\text{Pu}$ . The most abundant isotopes are generally  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$ . However, the Pu isotope analysis by SIMS is difficult because of isobaric interferences (Wallenius et al., 2007), especially (1) when Pu is present as a trace or a minor element in an U matrix like in MOX fuel or irradiated fuel, or (2) in the case of weapon grade Pu where the  $^{240}\text{Pu}$  concentration is low. In the first case, there is a strong interference of  $^{238}\text{UH}$  on  $^{239}\text{Pu}$  and in the second case, the main interference comes from  $^{239}\text{PuH}$  on  $^{240}\text{Pu}$ . It is necessary to correct for this hydride contributions to calculate accurate isotopic ratios and this will be investigated in the current research. The first analyses of Pu particle by SIMS were carried out by Betti et al. (1999) without hydride formation rate correction. More recently, attempts to produce and characterize reference  $\text{PuO}_2$  and MOX particles have been performed by Ranebo et al. (2010a). Other weapon grade Pu particles or MOX particles were also measured by SG-SIMS (Ranebo et al., 2010b) and LG-SIMS (Aleshin et al., 2019). No hydride correction was performed in these studies to the best of our knowledge. Ranebo et al. (2007) estimated the Pu hydride formation rate on synthetic Pu particles doped with  $^{242}\text{Pu}$  and estimated the U hydride rate from  $^{242}\text{Pu}/^{238}\text{U}$  isotopic ratio measured by Isotopic Dilution-TIMS.

Nevertheless, these hydride formation rates were not used to correct measured isotopic ratios resulting in some deviations from the isotopic composition of the starting material. Aleshin et al. (2019) also observed a significant negative bias on the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratio measured on MOX particles resulting from  $^{238}\text{UH}$  interferences. Ranebo et al. (2007) estimated the U hydride rate measured in particle coming from nuclear weapon material remaining from the Thule accident and assumed that this U hydride ratio is valid for Pu hydride formation. Nevertheless, they did not apply any correction on their results and only gave an interval of  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atomic ratio based on the estimation of the U hydride formation rates. In the current research, we proposed a methodology to correct for the hydride formation rate in order to improve the accuracy on Pu isotopic measurements conducted both on pure Pu and MOX particles. We also developed a methodology to quantify Pu in MOX particles based on the measurement of the Relative Sensitivity Factor (RSF). Previous studies described attempts to determine such factor from MOX particles but results showed that this factor exhibited large fluctuations during analysis or that they were not reproducible from one particle to the other (Sandalls et al., 1993; Tamborini et al., 2002). Here, we determined this factor on pure Pu particles based on the measurement of  $^{235}\text{U}/^{239}\text{Pu}$  analysed in old Pu particles,  $^{235}\text{U}$  being the progeny of  $^{239}\text{Pu}$ . Such determination of the RSF was also used by Wallenius et al. (2001) to determine the age of Pu particles. The originality of our methodology is to apply this RSF to the quantification of Pu.

The analyses described in this article were carried out on pure Pu or MOX particles in order to demonstrate the feasibility of our methodology and to avoid other isobaric interferences that can be caused by neighboring particles usually found in real-life sample (Ranebo et al., 2009).

Overall, the objectives of the current research are the following:

(1) Determining the optimal U and Pu ionic species to perform U and Pu isotopic measurements in mixed U-Pu bearing particles.  $\text{UO}^+$  ions being more abundant than  $\text{U}^+$  ions (Kurihara et al., 2020; Morrall et al., 2007), it may be better to perform isotopic measurements using mono-oxide ions for both U and Pu. However, such ions may also be more subject to isobaric interferences such as  $^{239}\text{PuC}^+$  on  $^{235}\text{UO}^+$ ,  $^{238}\text{UOH}^+$  on  $^{239}\text{PuO}^+$ . We proposed here a comprehensive parametric study on U particles in order to determine the formation rate of molecular U ions such as oxide, carbide, hydride, etc., to identify the most appropriate ones to characterize MOX particles. In this case, analyses were performed on U particles with different chemical forms ( $\text{U}_3\text{O}_8$  and  $\text{UF}_4$ ) to study the impact of this parameter on the ion formation rates.

(2) Developing a method to correct the hydride effect on the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratio in pure Pu particles. The hydride correction factor can be easily measured in pure U particles by calculating the isotopic ratio  $^{238}\text{UH}^+/\text{U}^+$ . In pure Pu particles, it is not possible to determine

the Pu hydride formation rate because of the isotopic composition of this element (Ranebo et al., 2007), i.e. presence of  $^{240}\text{Pu}$  that interferes with  $^{239}\text{PuH}$ . We proposed here to extrapolate the U hydride correction factor to Pu for correcting  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios.

(3) Applying the hydride correction method to the simultaneous determination of the isotopic composition of U and Pu in MOX samples. For that purpose, the influence of the Pu content on the Pu isotopic measurements was also studied.

(4) Providing a methodology to quantify the Pu content in MOX particles by the determination of the Relative Sensitivity Factor (RSF).

### V.1.3 Materials, sample preparation and instrumental settings

#### V.1.3.i Reference materials

Three types of samples were analysed: pure U particles, pure Pu particles and mixed U-Pu particles. Pure U particles from Certified Reference Materials (CRM), NBS U-100 and U-17B (New Brunswick Laboratory, Illinois, USA) were analysed for the parametric study aiming at the determination of the hydride, oxide, carbide, and hydroxide formation ratios on different chemical forms of U. CRM NBS U-100 and CRM U-17B are powdered materials made of tri-U octoxide,  $\text{U}_3\text{O}_8$ , and U tetrafluoride,  $\text{UF}_4$ , respectively.

Pure Pu particles from one of the samples of a nuclear forensic exercise (CMX-6 exercise or 6<sup>th</sup> Collaborative Material Exercise, organized by International Technical Working Group on Nuclear Forensics) were analysed for the determination of the Pu isotopic composition. This sample consisted in a metal lingot whose surface was contaminated with weapon grade Pu particles. The measurement of the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  in such Pu compounds is difficult due to their low  $^{240}\text{Pu}$  concentration. This sample was also used to determine the Pu/U relative sensitivity factors (RSF) according to previously described methods (Wallenius et al., 2007).

The simultaneous determination of U and Pu isotopic compositions and the Pu content in U were carried out with particles from two MOX samples referred to as UKMOX-010 and UKMOX-100. These samples are composed of low enriched U oxide and reactor grade Pu oxide powders. The U and Pu isotopic compositions of the two samples were identical, only the bulk mass Pu/U ratio differed (Table V-1).

*Tableau V-1 : Reference isotopic atomic ratio of samples with 2-sigma expanded uncertainties.  
 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atomic ratios are decay-corrected to the date of the analytical sessions.*

| Isotopic ratio                    | CMX-6                            | UKMOX-100                            | UKMOX-010          |
|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$   |                                  | $(1.5896 \pm 0.0038) \times 10^{-2}$ |                    |
| $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ | $(6.17 \pm 0.18) \times 10^{-2}$ | $(2.8666 \pm 0.0002) \times 10^{-1}$ |                    |
| <b>U/Pu (mass)</b>                |                                  | $119.79 \pm 0.15$                    | $12.484 \pm 0.017$ |

### V.1.3.ii Sample preparation

Micrometric particles from the CRMs NBS U-100 and U-17B were collected with plastic tips and transferred to cotton cloth (TX 303, Texwipe, NC, USA). Particles from the CMX-6 sample were collected by wiping the surface of the sample with a cotton cloth. Particles were then transferred from the cotton cloth onto a carbon planchet (grade FP2584 Schunk Electrographite SAS, Germany) under a glove bag filled with nitrogen using the Vacuum Impactor technique (Esaka et al., 2008; Fauré et al., 2013). This method consists in sucking up particles from the cotton cloth and depositing them by impaction on a carbon planchet beforehand covered with an organic compound, polyisobutylene in nonane, acting as a sticky agent.

Micrometric UKMOX-100 particles were received in an ethanol suspension. The ethanol suspension was mixed with collodion (Merck) and deposited on Lexan® polycarbonate disks (referred to as "deposition disk"). This process was carried out in a ISO 4 clean room facility. Then, an additional Lexan® disk, acting as a solid state nuclear track detector (SSNTD) and referred to as "FT disk", was welded onto the "deposition disk". The disks were then irradiated in the Triga nuclear reactor (Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia) by means of a specific irradiation device in order to get a well-thermalized neutron flux with a high fluence, in the  $10^{15} \text{ neutron.cm}^{-2}$  range (Radulović et al., 2018). Fission fragments are emitted by  $^{235}\text{U}$  and  $^{239}\text{Pu}$  during fission reaction, they impacted into the Lexan® disks and created surface damages (Esaka et al., 2004). Chemical etching of the "FT disk" using KOH solution at 80 °C during 15 min enabled to make visible the sea urchin-shaped fission track clusters characteristic of the presence of a fissile nuclide-bearing particle (as described by Diacre et al. (2022)). Thanks to appropriate landmarks on both deposition and FT disks, the particles that produced fission track clusters were localized. These particles were then micro sampled with a tungsten carbide needle under an optical microscope and deposited onto a carbon planchet in an ethanol-ether droplet previously deposited on it (Figure V-6 (Supplementary materials)). This droplet also dissolved the collodion that could induce charging effect during SIMS measurements. At the end of the micro-sampling step, the carbon planchet was heated in an oven at 400 °C during

30 min to remove all organic compounds that can generate isobaric interferences (Donohue, 2010).

UKMOX-010 micrometric particles were already loaded on carbon planchet according to Aleshin et al. (2019).

### V.1.3.iii Instrumental settings

A Secondary Ion Mass Spectrometer (IMS-7f, Cameca Ametek, France) was used for isotope ratio measurements. This instrument was equipped with an oxygen ion source called duoplasmatron. A primary ion beam of oxygen ions was typically used to enhance the production of electropositive ions such as  $\text{U}^+$  or  $\text{Pu}^+$ . All measurements described in this article were carried out with the  $\text{O}_2^+$  primary beam accelerated to 15 keV. The positive secondary ions were accelerated through 5 keV. The energy band-pass was set at 75 eV. The contrast and field apertures were respectively 400  $\mu\text{m}$  and 1800  $\mu\text{m}$  and the field of view was 75  $\mu\text{m}$  to enhance the transmission. The mass resolution was set to 400 to obtain flat top peaks and a good sensitivity, which improved the accuracy and the reproducibility of the measurements. Ion species were recorded in a magnet peak jump (PJ) sequence using a single electron multiplier detector (AF150H EM by ETP Electron Multipliers Pty Ltd.). Dead time was experimentally determined to be 32 ns. Raw count rates were corrected for dead time and for time linear drift. Both U and Pu isotopic ratios were corrected for the same instrumental mass fractionation factor per mass unit,  $\text{IMF}_{\text{amu}}$ , measured on NBS U-100 particles. This factor was calculated according to Eq 1.

$$\text{IMF}_{\text{amu}} = \left( 1 - \frac{\left( \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{measured}}}{\left( \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{certified}}} \right) \times \frac{1}{M_{^{238}\text{U}} - M_{^{235}\text{U}}} \quad (1)$$

With  $M_{^{238}\text{U}}$  and  $M_{^{235}\text{U}}$  are the molar masses of  $^{238}\text{U}$  and  $^{235}\text{U}$ , respectively.

In the literature, a similar approach was used to correct Pu isotopic ratios for mass fractionation effect (Ranebo et al., 2010b; Stoffel et al., 1994). The accuracy of these corrections on Pu measurements are discussed in the Results and Discussion section. The microbeam settings and the measured ion species used for the different studies described in this article are summarised in Table V.2.

Tableau V-2 : IMS-7f micro beam settings used for the studies described in this article.

| Type of measurement                   | Detector used  | Primary beam  | Primary beam intensity | Raster area  | Mass resolution (10% level)                   | Impact energy   | Secondary extraction voltage |
|---------------------------------------|--|---|------------------------|--|---|---|------------------------------|
| PJ                                    | EM (ETP)   | O <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | 250 pA                 | No   | 400   | 10 kV   | 5 kV                         |
| Objective of the measurement          | Parametric study for identification of the most appropriate ion species  |   |                        |  | Pu isotopic measurement and RSF determination | Measurement of U and Pu isotopic composition in MOX samples |                              |
| Isotopes (Integration time in second) | <sup>238</sup> U (1.04), <sup>238</sup> U <sup>1</sup> H (2),<br><sup>238</sup> U <sup>2</sup> H (3.04), <sup>238</sup> U <sup>12</sup> C (2), <sup>238</sup> U <sup>16</sup> O (1.04),<br><sup>238</sup> U <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H (2) | <sup>235</sup> U (3), <sup>236</sup> U (3), <sup>239</sup> Pu (1.04),<br><sup>240</sup> Pu (1.04) |                        | <sup>235</sup> U (2), <sup>238</sup> U (1), <sup>239</sup> Pu (3), <sup>240</sup> Pu (4) |   |   |                              |
| Number of cycles                      | 30   |   | 30                     |  | 30  |   |                              |

## V.1.4 Results and discussion

### V.1.4.i Parametric study for determination of the most appropriate ionic species to perform U and Pu isotopic analyses

The main difficulty when measuring the isotopic composition of U and Pu in MOX samples came from the isobaric interferences generated by molecular ions made of U or Pu and light elements (H, O, C). The parametric study aiming at determining (1) the U hydride, carbide, oxide and hydroxide formation rate and (2) the most appropriate U and Pu ionic species to measure isotopic ratios while minimizing isobaric interferences.

The carbide, oxide, hydride and hydroxide formation rates for particles from two U compounds were plotted in Figure V-1. The <sup>238</sup>U<sup>16</sup>O/<sup>238</sup>U ratios presented in Figure V.1.A. were above 1 whatever the U chemical form. Even if the oxide formation rate were slightly higher for U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> particles, these results suggest that the oxygen ions came mainly from the O<sub>2</sub><sup>+</sup> ions of the primary ion beam. The fact that the signal from UO<sup>+</sup> was higher than that from U<sup>+</sup> Confirms results previously described in the literature (Morrall et al., 2007; Ranebo et al., 2010b). The UC/U<sup>+</sup> ratios presented in Figure V.1.B. were below 10<sup>-3</sup> whatever the U chemical form. UC ions might be generated by the recombination of U ions with carbon coming from the carbon

planchet. The  $\text{UH}^+$ ,  $\text{UH}_2^+$  and  $\text{UOH}^+$  formation ratios were plotted in Figure V-1.C. The  $\text{UH}^+$  formation ratio depends on several factors such as the sample chamber vacuum conditions and the intrinsic hydrogen content of the sample and of the carbon planchet (Simons and Fassett, 2017). Experimentally observed  $\text{UH}^+/\text{U}^+$  ratios range from  $10^{-5}$  to  $10^{-3}$ .

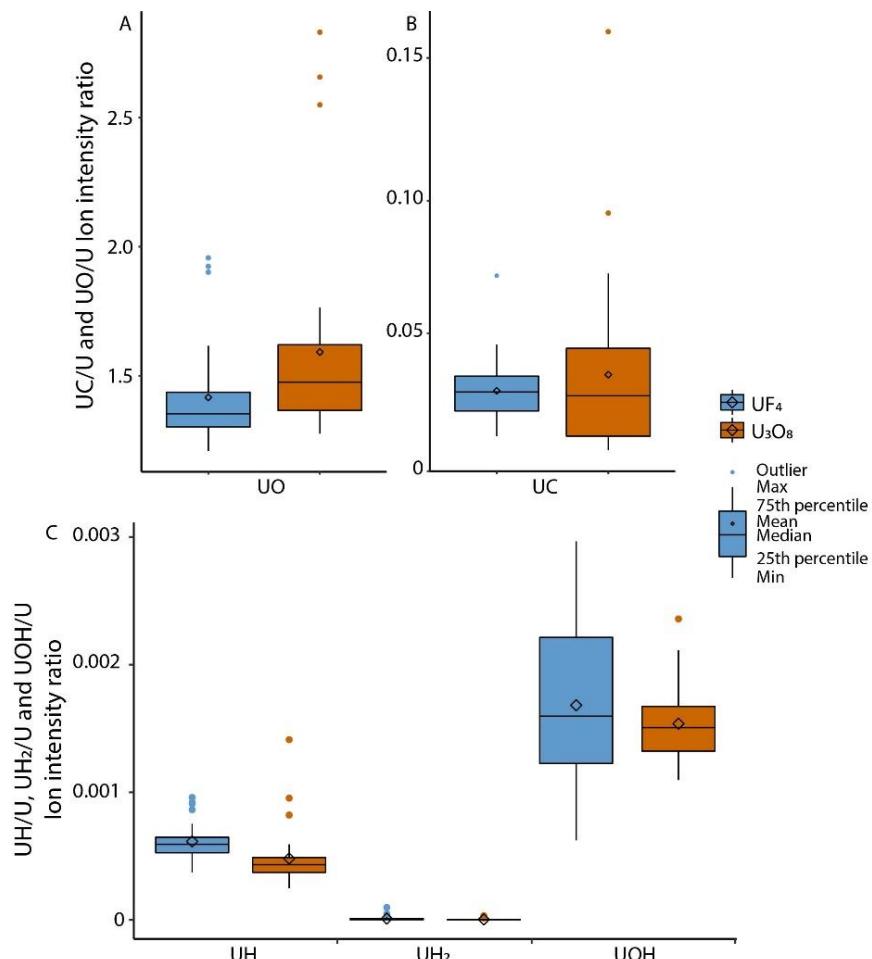


Figure V-1: **A.**  $\text{UC}/\text{U}$ ; **B.**  $\text{UO}/\text{U}$ ; **C.**  $\text{UH}/\text{U}$ ,  $\text{UH}_2/\text{U}$  and  $\text{UOH}/\text{U}$  ion intensity ratios for  $\text{UF}_4$  and  $\text{U}_3\text{O}_8$  particles. Measurements were carried out with a chamber pressure between  $1.2 \times 10^{-9}$  and  $6.7 \times 10^{-9}$  mbar.

Based on these results, it is apparently better to analyse U in its UO form to increase the sensitivity. However, interference of  $\text{UO}^+$  ions with polyatomic ions should also be considered and  $\text{UO}^+$  ions may be eventually more interfered than U ions; for instance,  $^{235}\text{U}^{16}\text{O}$  should be interfered by  $^{239}\text{Pu}^{12}\text{C}$ . Based on the formation rate measured on pure U particles, we estimate the contribution of the interfering species on the signal of U and Pu for MOX particles. Moreover, we assume that the formation rates of hydride, oxide and carbide ions are equivalent for U and Pu. Regarding the interference of  $^{239}\text{Pu}^{12}\text{C}$  with  $^{235}\text{U}^{16}\text{O}$ , the influence of the interference obviously increases with the Pu content in the particle. We calculate the

contribution of  $^{239}\text{Pu}^{12}\text{C}$  on  $^{235}\text{U}^{16}\text{O}$  in UKMOX-010 particles containing ~10 wt% of Pu. The  $^{239}\text{Pu}^{12}\text{C}$  signal is ~3 % of the total measured signal at 251 m/z, which causes a significant bias in U isotopic ratio if the  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratio is measured through the  $^{235}\text{U}^{16}\text{O}/^{238}\text{U}^{16}\text{O}$  ratio. Thus, it is recommended to measure U in its elemental form although sensitivity for  $\text{U}^+$  is lower than for  $\text{UO}^+$ .

In the case of Pu measurement, Pu was affected by U hydride interferences both in its elemental and mono oxide forms:  $^{239}\text{Pu}^{16}\text{O}$  is interfered by  $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^1\text{H}$  and  $^{239}\text{Pu}$  is interfered by  $^{238}\text{U}^1\text{H}$ . The influence of hydride interference is higher when the Pu content relative to U is low. Thus, the contributions of  $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^1\text{H}$  and  $^{238}\text{U}^1\text{H}$  were estimated from UKMOX-100 particles containing ~1 wt% of Pu. The contribution of  $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^1\text{H}$  on  $^{239}\text{Pu}^{16}\text{O}$  was ~19 % and the one of  $^{238}\text{U}^1\text{H}$  on  $^{239}\text{Pu}$  was ~7 %. Moreover, it was previously observed that the  $\text{PuO}/\text{Pu}$  ratio was lower than the  $\text{UO}/\text{U}$  ratio (Ranebo et al., 2007). Thus, the contribution of  $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^1\text{H}$  is probably underestimated. In conclusion, it is recommended to measure Pu in its elemental form.

Finally, based on the lower hydride formation rate measured for U particles, we estimated that the lowest measurable Pu/U atomic ratio in MOX particles is  $\sim 1.6 \times 10^{-3}$ .

#### V.1.4.ii Isotopic characterisation of Pu particles

Only the major isotopic Pu ratio,  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ , was measured in this study.  $^{241}\text{Pu}$  was interfered by its decay product  $^{241}\text{Am}$  and other minor Pu atomic abundances ( $^{242}\text{Pu}$  and  $^{244}\text{Pu}$ ) were too low to be efficiently measured with the current analytical conditions and in the single collection mode. A possible difficulty for the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  ratio measurements is associated with the  $^{239}\text{PuH}$  contribution to the  $^{240}\text{Pu}$  signal. In the case of pure U particles, the hydride correction factor is determined by measuring the ratio  $N(239)/N(238\text{U})$  where the signal only comes from  $^{238}\text{UH}^+$ . For Pu particles, this methodology cannot be applied because the  $^n\text{PuH}^+$  signal cannot be distinguished from the  $^{n+1}\text{Pu}^+$  signal. We assume that the  $\text{UH}/\text{U}$  and  $\text{PuH}/\text{Pu}$  ratios did not significantly depend on the chemical species. This hypothesis is supported by some studies in which  $\text{UH}/\text{U}$  and  $\text{PuH}/\text{Pu}$  ratios determined in micrometric clay spheres (~2  $\mu\text{m}$ ) containing U and Pu (Stoffel et al., 1994) were close.

Accordingly, we applied the  $\text{UH}/\text{U}$  ratio measured on NBS-U100 particles (made of  $\text{U}_3\text{O}_8$ ) during the same analytical session to subtract the  $^{239}\text{PuH}$  contribution to the measured  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atomic ratio. The accuracy of the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratio measurements with/without  $^{239}\text{PuH}$  corrections is discussed below.

The  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratio was corrected according to Equation 1:

$$\left(\frac{^{240}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}}\right)_{cor} = \frac{\frac{N_{240}}{N_{239}\text{Pu}} - \frac{N_{239}\text{Pu}^{-1}\text{H}}{N_{239}\text{Pu}}}{1 - IMF_{amu} \times (M_{239}\text{Pu} - M_{240}\text{Pu})} = \frac{\frac{N_{240}}{N_{239}\text{Pu}} - \frac{N_{238}\text{U}^{-1}\text{H}}{N_{238}\text{U}}}{1 - IMF_{amu} \times (M_{239}\text{Pu} - M_{240}\text{Pu})} \quad (1)$$

With  $N_{240}$  and  $N_{239}\text{Pu}$ : signals measured at m/z of  $^{240}\text{Pu}$  and m/z of  $^{239}\text{Pu}$ , respectively,

$M_{239}\text{Pu}$  and  $M_{240}\text{Pu}$ : molar masses of  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$ , respectively,

$\frac{N_{238}\text{U}^{-1}\text{H}}{N_{238}\text{U}}$ : U hydride ratio measured on NBS U-100 particles during the same analytical session

$IMF_{amu}$ : Instrumental mass fractionation factor measured on NBS U-100 particles during the same analytical session

The  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios in individual Pu particles from CMX-6 measured during three analytical sessions are presented in Figure V-2.

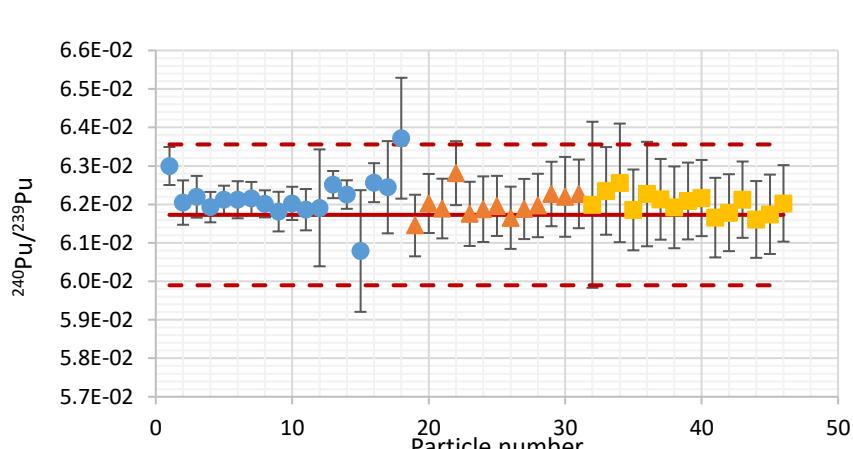


Figure V-2:  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios measured on individual CMX-6 particles in November 2020 (blue circles), in February 2021 (orange triangles) and in July 2021 (yellow squares). Expanded uncertainties are given for a 95% confidence level. The red line corresponds to the expected value. The red dashed lines correspond to the upper and lower uncertainties of the expected value.

For all analytical sessions, measurements were in agreement with the expected value within individual uncertainties. The average isotopic ratios for each analytical session are given in Table V-3.

*Tableau V-3 : Average  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atomic ratios measured on pure Pu particles from CMX-6 during three analytical sessions. Expanded uncertainties are given with a coverage factor of 2 (confidence level of 95 %). Corresponding ratios without  $^{239}\text{PuH}$  correction are also given. Values in parentheses below the atomic ratios are the relative difference with the expected ratio.*

| <b>Analytical session</b>  | <b>November 2020</b>                        | <b>February 2021</b>                        | <b>July 2021</b>                            |
|--|---|---|---|
| <b><math>^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}</math> with hydride correction</b>    | $(6.22 \pm 0.12) \times 10^{-2}$<br>(0.7 %) | $(6.20 \pm 0.10) \times 10^{-2}$<br>(0.4 %) | $(6.20 \pm 0.11) \times 10^{-2}$<br>(0.5 %) |
| <b><math>^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}</math> without hydride correction</b> | $(6.27 \pm 0.12) \times 10^{-2}$<br>(1.6 %) | $(6.30 \pm 0.07) \times 10^{-2}$<br>(2.1 %) | $(6.30 \pm 0.06) \times 10^{-2}$<br>(2.1 %) |
| <b>Number of analysed particles</b>  | 18  | 13  | 13  |

From the results in Table V.3., no bias was observed for  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  ratios with  $^{239}\text{PuH}$  correction, although the values are slightly above the expected ratio (relative difference of ~0.5% with respect to the expected values whereas relative expanded uncertainties are ~2%).

Assuming that the Pu hydride ratio is identical to the U hydride rate measured during the analytical sessions, the contribution of  $^{239}\text{PuH}$  to the  $^{240}\text{Pu}$  signal could be quantified. Depending on the session, the UH/U ratio varied between  $5.5 \times 10^{-4}$  and  $10^{-3}$ . Therefore, the  $^{239}\text{PuH}$  signal contributed to 1–2.4 % of the signal measured at the *m/z* ratio of  $^{240}\text{Pu}$ . Without hydride correction, the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios presented in Table V.3 is largely overestimated compared to the expected ratio (relative differences comprised between 1.6 % and 2.1 %).

As a conclusion, the results confirmed the relevance of the Pu hydride correction based on UH/U measurements to improve the accuracy of  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios.

#### V.1.4.iii Application to the isotopic characterisation of MOX particles

Only the  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotope ratios were measured. For the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratio determination, the hydride correction method described above was applied. Both  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$  isotopes were corrected for hydride contributions ( $^{238}\text{UH}$  on  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{239}\text{PuH}$  on  $^{240}\text{Pu}$ ).

For this study, particles from two MOX samples, UKMOX-100 and UKMOX-010, were analyzed. The U and Pu isotopic compositions were identical, only the Pu/U ratios differ (see Table V.1.). The  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratio was corrected according to Equation 2.

$$\left(\frac{^{240}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}}\right)_{cor} = \frac{\frac{N_{240} - N_{239}^{Pu\ 1H}}{N_{239} - N_{238}^{U\ 1H}}}{1 - IMF_{amu} \times (M_{239\ Pu} - M_{240\ Pu})} = \frac{\frac{N_{240}}{N_{239} - N_{238}^{U\ 1H}} - \frac{N_{238\ U\ 1H}}{N_{238\ U}}}{1 - IMF_{amu} \times (M_{239\ Pu} - M_{240\ Pu})} \quad (2)$$

With  $N_{240}$ ,  $N_{239}$  and  $N_{U238}$ : signals measured at m/z of  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{238}\text{U}$ , respectively,

$M_{239\ Pu}$  and  $M_{240\ Pu}$ : molar masses of  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$  respectively,

$\frac{N_{U238H1}}{N_{U238}}$ : hydride ratio measured on NBS U-100 particles during the same analytical session,

$IMF_{amu}$ : instrumental mass fractionation factor measured on NBS U-100 particles during the same analytical session.

Two analytical sessions were performed, the first for UKMOX-100 particles and the second for UKMOX-010 particles. The individual  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios are plotted in Figure V-3. Figure IV-7 (Supplementary materials) for  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotopic ratio results. For both analytical sessions, the results were in agreement with the expected value within individual uncertainties. The average isotopic ratios of U and Pu are given in Table V-4. for each sample.

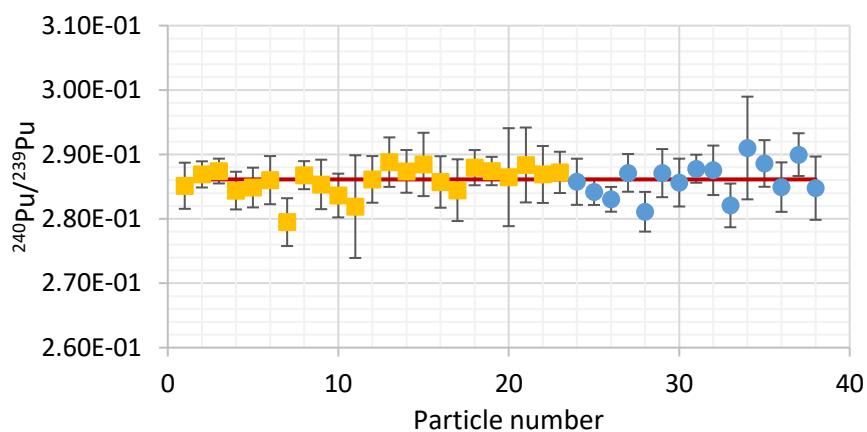


Figure V-3:  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios measured for individual UKMOX-010 (yellow squares) and UKMOX-100 (blue points) particles. Expanded uncertainties are given with a 95% confidence level. The red line corresponds to the reference value.

*Tableau V-4 : Average  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  and  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotopic ratios measured for MOX particles. Expanded uncertainties are given with a coverage factor of 2 (confidence level of 95 %).  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios without U and Pu hydrides correction are also given. Values in parenthesis below the atomic ratios are the relative difference with respect to the reference value.*

|   | <b>UKMOX-010</b>                                | <b>UKMOX-100</b>                                |
|---|---|---|
| $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ with U and PuH correction     | $(2.859 \pm 0.046) \times 10^{-1}$<br>(-0.06 %) | $(2.859 \pm 0.058) \times 10^{-1}$<br>(-0.03 %) |
| $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ without UH and PuH correction | $(2.844 \pm 0.064) \times 10^{-1}$<br>(-0.59 %) | $(2.749 \pm 0.12) \times 10^{-1}$<br>(-3.76 %)  |
| $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$                                 | $(1.590 \pm 0.031) \times 10^{-2}$<br>(+0.03 %) | $(1.584 \pm 0.034) \times 10^{-2}$<br>(-0.37 %) |
| <b>Number of analysed particles</b>                             | 23  | 15  |

The relative expanded uncertainty is below 2 % for the two samples. Depending on the MOX sample, the contribution of the  $^{238}\text{UH}$  to the signal at the m/z ratio  $^{239}\text{Pu}$  ranges from 0.9 % for UKMOX010 to 4.2 % for UKMOX-100. This contribution is significantly higher for UKMOX-100 than for UKMOX010 as expected because of its lower Pu content. Without  $^{239}\text{PuH}$  correction, the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratio is underestimated. Although the relative difference with respect to the expected value (-3.7 %) is slightly lower than the relative expended uncertainties (4.4 %), we conclude that a negative bias is observed for the UKMOX-100 material if no U and Pu hydride corrections in carried out. Aleshin et al. (2019), already observed such significant bias for the analysis of the same sample without hydride correction.

As a conclusion, the U and Pu hydride correction based on U measurements improves the accuracy of  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios in MOX with 1-10 wt% of Pu.

#### V.1.4.iv Pu quantification in MOX particles

To quantify the Pu content in a U matrix, it is necessary to determine the RSF between U and Pu. The RSF is mainly used in SIMS as a quantification factor to correlate ionic intensity to the concentration of the element in a given matrix.

This factor is calculated according to Equation 3:

$$RSF_{^{239}Pu/^{238}U} = \frac{\left(\frac{^{239}Pu}{^{238}U}\right)_{reference}}{\left(\frac{^{239}Pu}{^{238}U}\right)_{measured}} \quad (3)$$

To determine this factor, it is necessary to use a reference material with known U and Pu concentrations in a similar matrix. To our knowledge, there is no available U-Pu oxide reference material certified at the particle' scale. Here, we proposed a methodology to determine this factor from pure Pu particles with known purification date and isotopic ratios determined by ICP-MS measurements during the CMX-6 exercise. Equivalent methodologies for RSF determination with other isotopes,  $^{239}Pu/^{235}U$  and  $^{230}Th/^{234}U$ , were already developed respectively for the age dating of Pu particles (Wallenius et al., 2001) or that of U particles (Szakal et al., 2019). The novelty of our methodology is to extrapolate a RSF measured for the ratio  $^{235}U/^{239}Pu$  to the RSF used for correcting  $^{239}Pu/^{238}U$  ratio. As the decay products ("daughter nuclides") of some Pu isotopes are U isotopes ( $^{239}Pu$  and  $^{240}Pu$  decay into  $^{235}U$  and  $^{236}U$ , respectively), we can calculate the theoretical  $^{235}U/^{239}Pu$  and  $^{236}U/^{240}Pu$  atomic ratios by reversing Bateman's equation. The use of two different radiochronometers allows checking the absence of bias. However, this method is valid only if the Pu was perfectly purified. Otherwise, the determination of the isotopic ratio is biased by the presence of residual U. Here, we assume that (1) the number of atoms of the "daughter nuclides" (U isotopes) after purification are zero, and (2) the numbers of atoms of the "father" radionuclides, here Pu isotopes, did not significantly change during the elapsed time between the purification and the analysis, given the long half-lives of  $^{239}Pu$  and  $^{240}Pu$ . Previous measurements performed in our laboratory by means of a multiple-collector ICP-MS confirmed these hypotheses and demonstrated that the calculated model age based on  $^{236}U/^{240}Pu$  was in agreement with the purification date.  $^{235}U$ ,  $^{236}U$ ,  $^{239}Pu$  and  $^{240}Pu$  signals were measured in CMX-6 particles during three analytical sessions in order to calculate RSF between Pu and U thanks to the ratios  $^{240}Pu/^{236}U$  and  $^{239}Pu/^{235}U$  according to Equation 3.

The final  $RSF_{^{239}Pu/^{238}U}$  used to calculate the  $^{239}Pu/^{238}U$  ratio for the determination of the Pu content in U was calculated according to Equation 4:

$$RSF_{^{239}Pu/^{238}U} = \frac{1}{1 - IMF_{amu} \times (M_{^{238}U} - M_{^{235}U})} \times \frac{1}{RSF_{^{235}U/^{239}Pu}} \quad (4)$$

Where  $M_{^{238}U}$  and  $M_{^{235}U}$  are the molar masses of  $^{238}U$  and  $^{235}U$ , respectively.

A similar equation was used for calculating RSF<sup>236</sup>U/<sup>240</sup>Pu. The RSF<sup>239</sup>Pu/<sup>238</sup>U values calculated for all analytical sessions are plotted in Figure V-4. The measurements are clearly reproducible. It may also be noted that values calculated with the two U-Pu radio-chronometers are in perfect agreement. The RSF values measured in the present study are also in agreement with those reported in the literature: (1) in U-Pu oxide particles (0.41) (Wallenius et al., 2007), and (2) in U-Pu-bearing clay microspheres (0.34) (Stoffel et al., 1994).

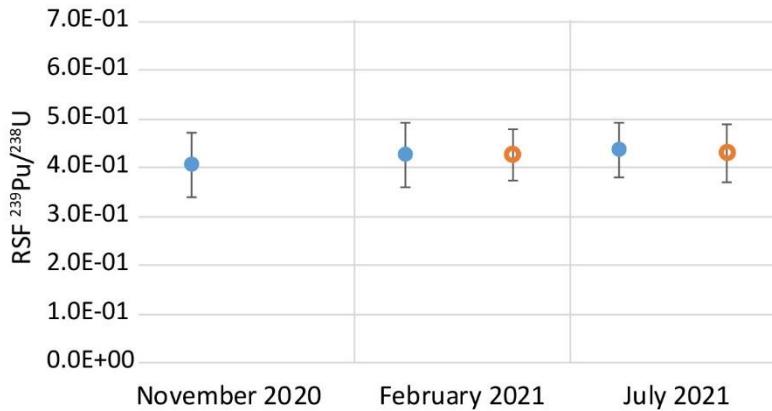


Figure V-4: Average RSF <sup>239</sup>Pu/<sup>238</sup>U measured with the <sup>235</sup>U/<sup>239</sup>Pu (blue point) and with the <sup>236</sup>U/<sup>240</sup>Pu (yellow circles) radio-chronometers. Expanded uncertainties are given with a 95 % confidence level. <sup>236</sup>U/<sup>240</sup>Pu isotopic ratio was not measured during the November 2020 analytical session.

The RSF<sup>239</sup>Pu/<sup>238</sup>U was then applied to MOX particles to quantify their Pu content according to Equation 5:

$$(\frac{^{239}\text{Pu}}{^{238}\text{U}})_{\text{corrected}} = (\frac{^{239}\text{Pu}}{^{238}\text{U}})_{\text{measured}} \times \text{RSF}_{^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}} \quad (5)$$

<sup>239</sup>Pu/<sup>238</sup>U ratios measured for individual UKMOX-100 and UKMOX-010 particles are plotted in Figure V-5.

The results presented in Figure V-5.A1 and B1. show that the average <sup>239</sup>Pu/<sup>238</sup>U ratios are in agreement with the expected values within uncertainties for both MOX samples. These results validate the RSF value measured in pure Pu particle. However, individual <sup>239</sup>Pu/<sup>238</sup>U ratios exhibited large variations between particles by a factor of 8 and 10 for UKMOX-010 and UKMOX-100 samples, respectively. Therefore, we observe the U and Pu proportions in these two materials are heterogeneous at the particle' scale. Moreover, <sup>239</sup>Pu/<sup>238</sup>U ratios measured against sputtering time for three individual particles from each MOX sample showed large variations up to a factor 2 (Figure V-5.A2 and B2). Such heterogeneities of the distributions of Pu content between and within particles were also observed by Aleshin et al. (2019) in UKMOX-010 particles.

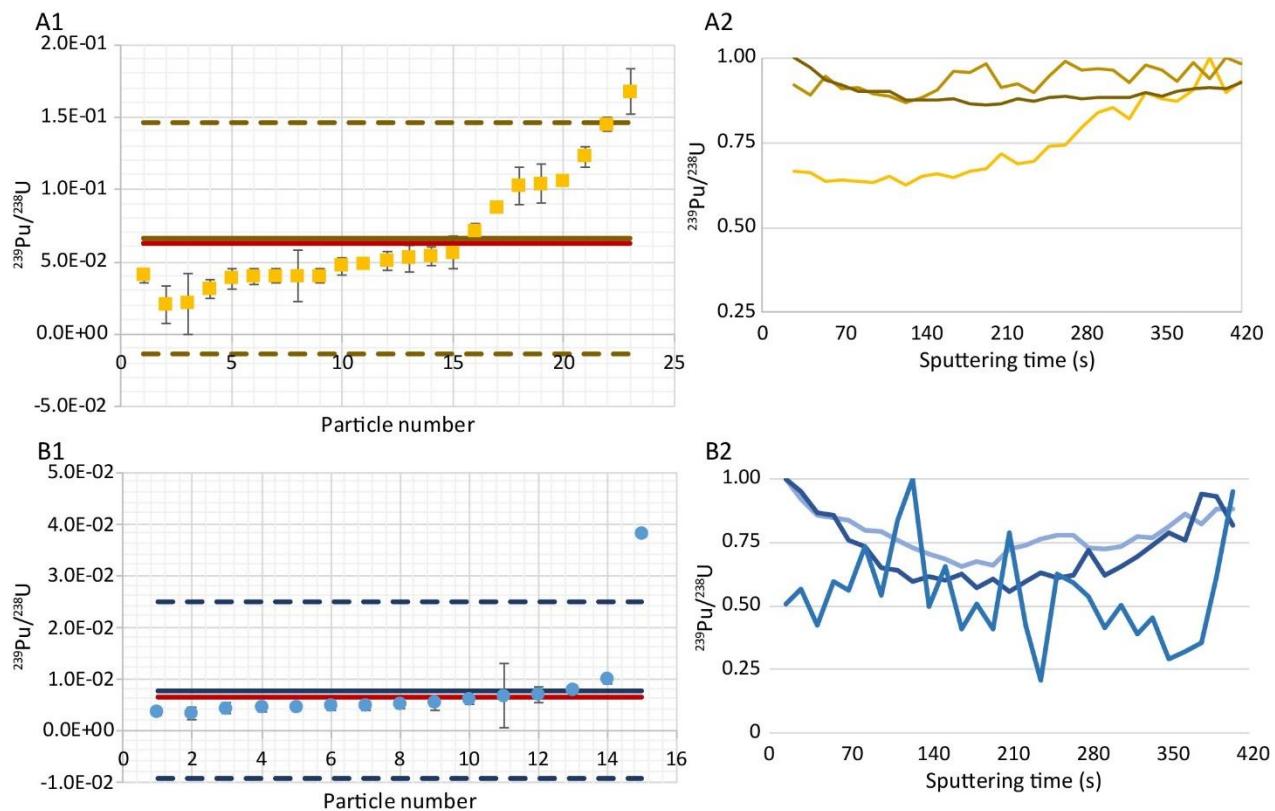


Figure V-5:  $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$  isotopic ratios measured in individual particles from (**A<sub>1</sub>**) UKMOX-010 sample (yellow squares), and (**B<sub>1</sub>**) UKMOX-100 sample (blue points). Individual expanded uncertainties are given with a 95% confidence level. The red line corresponds to the reference value. The yellow and blue lines correspond to the averages of the measured ratios for both samples. The coloured dashed lines correspond to the expanded uncertainties on the average ratio.  $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$  isotopic ratios (normalized to the highest ratio) plotted against the sputtering time for three UKMOX-010 particles (**A<sub>2</sub>**), and for three UKMOX-100 particles (**B<sub>2</sub>**).

### V.1.5 Conclusion

In this study, we demonstrate that it is preferable to measure U and Pu in their elemental form for MOX particle characterisation by SIMS. Indeed, mono-oxide ions are more abundant although they are also more sensitive to the isobaric interferences than elemental ions. We also propose and validate a U and Pu hydride correction ( $^{238}\text{UH}$  for  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{239}\text{PuH}$  for  $^{240}\text{Pu}$ ) for the measurement of the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atomic ratios based on the UH/U ratios measured in particles from the NBS U100 CRM. This method was then successfully applied to MOX particles. Analyses of MOX particles showed that (1) the isotopic ratios  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  were in agreement with the expected values, and (2) the hydride correction is robust for a Pu content comprised between 1 and 10 wt% in U. Lastly, we also propose and validate in this study a method for Pu quantification in U by the use of the RSF calculated with pure Pu particles of

known purification date. These analyses showed that heterogeneity of the Pu content between particles and within particles from UKMOX-010 and UKMOX-100.

The method described in this publication opens the way to the isotopic characterisation of environmental particles containing U, Pu or both elements, resulting from major nuclear power plant accidents (CNPP, FDNPP, etc.), weapon accidents (Thule, Palomares, etc.), atmospheric nuclear weapon tests, potential releases from nuclear facilities, etc.... Before applying this methodology to these samples, further studies are required to evaluate the impact of other potential isobaric interferences on U and Pu that can be induced by other elements coming from the particle itself or from neighboring particles. Actually, some isobaric interferences on U isotopic measurements are already well known (Ranebo et al., 2009) .The impact of such interferences could also be reduced by using a LG-SIMS, which enables to work with a higher mass resolution (Ranebo et al., 2009). Such instrument is also equipped with a multi-collection device that enables to collect up to five isotopes simultaneously, thus reducing the isotopic ratio uncertainties (Hedberg et al., 2015). Such device could be used to measure simultaneously the  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$  ratios.

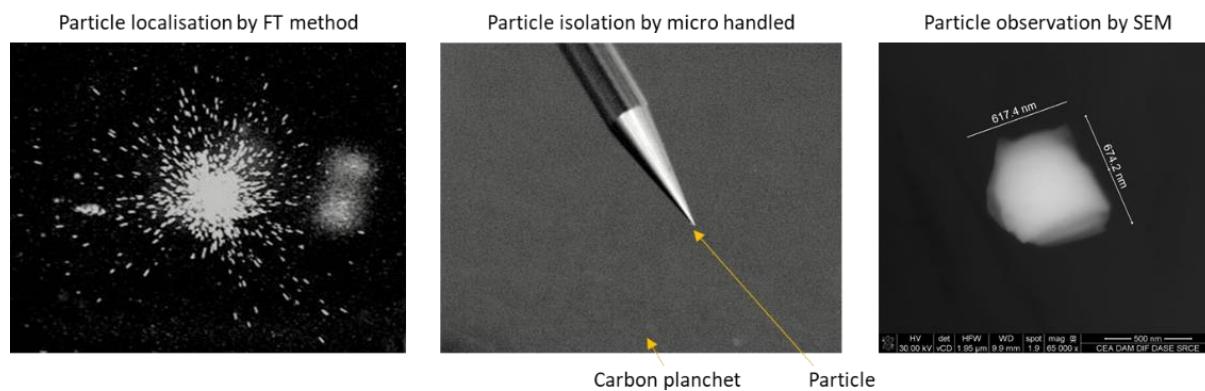
### V.1.6 Acknowledgements

Aurélie Diacre received a PhD fellowship from CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, France). The authors are also grateful to M. Aleshin, T. Tanpraphan, G. Stadelman, U. Repinc, L. Sangely, and A. Bosko (IAEA, Office of Safeguards Analytical Services) for providing the MOX samples.

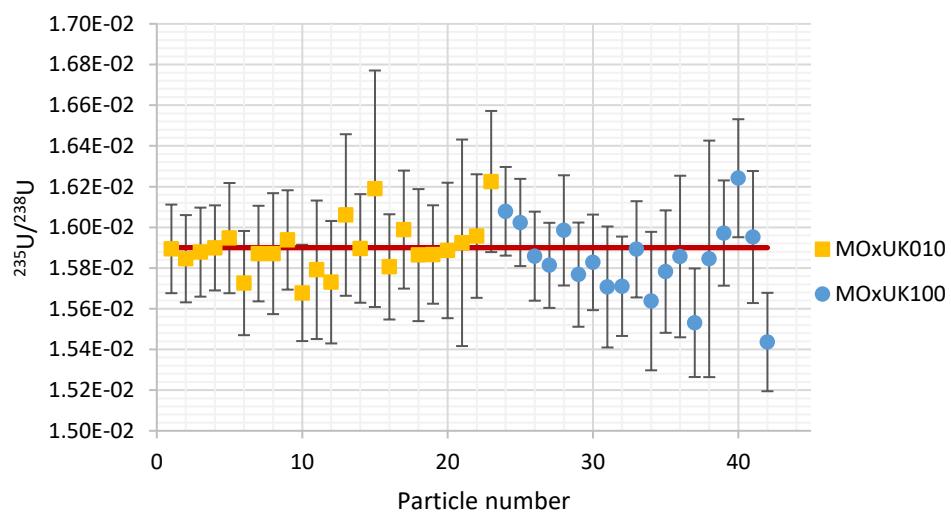
### V.1.7 Author contributions

**Diacre Aurélie:** Writing – original draft, Investigation, Data curation. **Fauré Anne-Laure:** Writing - Review – Supervision, Data curation. **Cornaton Manon:** Supervision, Data curation. **Pointurier Fabien:** Writing - Review – Supervision. **Evrard Olivier:** Writing - Review – Supervision.

## V.2 Supplementary materials

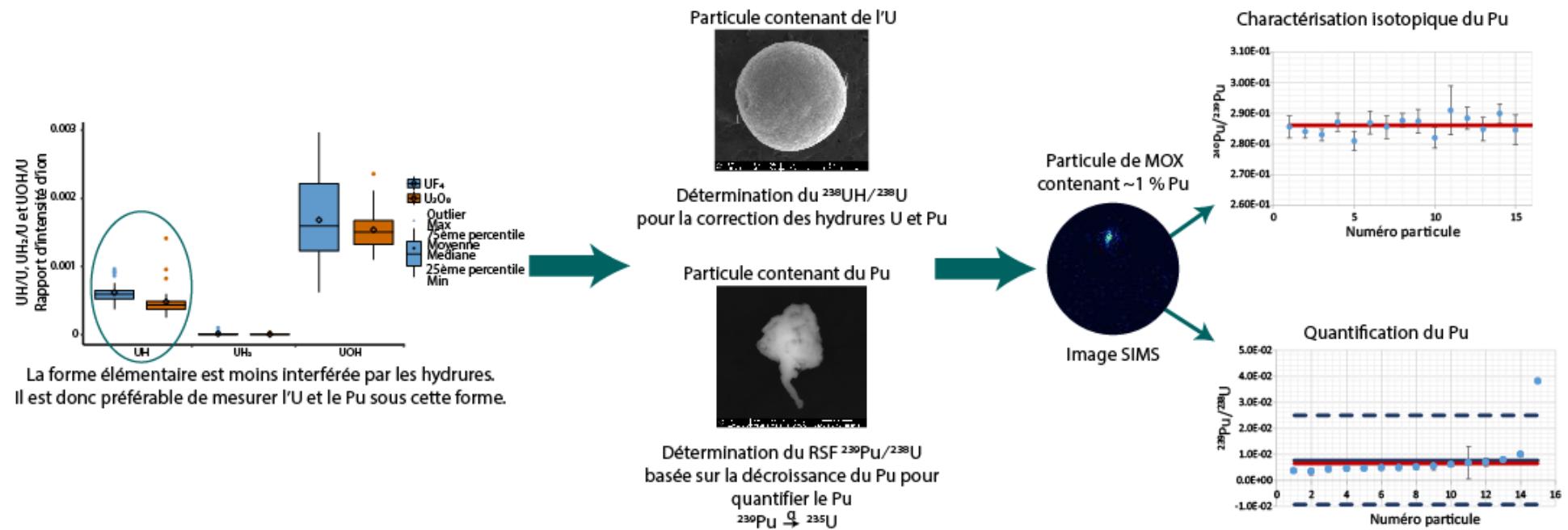


*Figure V-6: Particle isolation technique. A. Fission track observation under optical microscope (x 6.5); B. Fixing particle on the micro handled tip under optical microscope and deposit on a carbon planchet; C. particle observation SEM.*



*Figure V-7:  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotopic ratios measured for individual UKMOX-010 (yellow squares) and UKMOX-100 (blue points) particles. Expanded uncertainties are given with a 95% confidence level. The red line corresponds to the reference value.*

### V.3 Bilan





## Bibliographie

- Aleshin, M., Tanpraphan, T., Bildstein, O., Sangely, L., Repinc, U., Bosko, A., Poths, J., Vogt, S., Kuno, Y., 2019. Isotopic analysis of U-PU mixed particles using Large-Geometry Secondary Ion Mass Spectrometer (LG-SIMS).
- Baude, S., Chiappini, R., 2002. (No. IAEA-SM-367-10105).
- Betti, M., Tamborini, G., Koch, L., 1999. Use of Secondary Ion Mass Spectrometry in Nuclear Forensic Analysis for the Characterization of Plutonium and Highly Enriched Uranium Particles. *Anal. Chem.* 71, 2616–2622. <https://doi.org/10.1021/ac981184r>
- Chen, B., Stein, A.F., Maldonado, P.G., Sanchez de la Campa, A.M., Gonzalez-Castanedo, Y., Castell, N., de la Rosa, J.D., 2013. Size distribution and concentrations of heavy metals in atmospheric aerosols originating from industrial emissions as predicted by the HYSPLIT model. *Atmospheric Environment* 71, 234–244. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.013>
- Danesi, P.R., Moreno, J., Makarewicz, M., Radecki, Z., 2002. Residual radioactivity in the terrestrial environment of the Mururoa and Fangataufa Atolls nuclear weapon test sites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 253, 13. <https://doi.org/0236-5731/2002/USD 17.00>
- Diacre, A., Fichet, P., Sardini, P., Donnard, J., Fauré, A.-L., Marie, O., Shozugawa, K., Susset, M., Hori, M., Tsutomu, T., Pointurier, F., Evrard, O., 2022. Comparison of techniques to localise U-bearing particles in environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1701–1714. <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08229-w>
- Donohue, D.L., 2010. Environmental analysis, advances and future trends. <https://doi.org/IAEA-CN-184/1559>
- Donohue, D.L., 1998. Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis. *Journal of Alloys and Compounds* 271–273, 11–18. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00015-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00015-2)
- Entwistle, J.A., Flowers, A.G., Nageldinger, G., Greenwood, J.C., 2003. Identification and characterization of radioactive 'hot' particles in Chernobyl fallout-contaminated soils: the application of two novel approaches. *Mineral. mag.* 67, 183–204. <https://doi.org/10.1180/0026461036720094>
- Eriksson, M., Ljunggren, K., Hindorf, C., 2002. Plutonium hot particle separation techniques using real-time digital image systems. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 488, 375–380. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00438-2](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00438-2)
- Esaka, F., Magara, M., Lee, C.G., Sakurai, S., Usuda, S., Shinohara, N., 2009. Comparison of ICP-MS and SIMS techniques for determining uranium isotope ratios in individual particles. *Talanta* 78, 290–294. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.11.011>
- Esaka, F., Watanabe, K., Onodera, T., Lee, C.-G., Magara, M., Sakurai, S., Usuda, S., 2008. Dependence of the precision of uranium isotope ratio on particle diameter in individual particle analysis with SIMS. *Applied Surface Science, Proceedings of the Sixteenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS XVI* 255, 1512–1515. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.110>
- Esaka, K.T., Esaka, F., Inagawa, J., Iguchi, K., Lee, C.-G., Sakurai, S., Watanabe, K., Usuda, S., 2004. Application of Fission Track Technique for the Analysis of Individual Particles Containing Uranium in Safeguard Swipe Samples. *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, L915. <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.L915>

Fauré, A.-L., Dalger, T., 2017. Age Dating of Individual Micrometer-Sized Uranium Particles by Secondary Ion Mass Spectrometry: An Additional Fingerprint for Nuclear Safeguards Purposes. *Anal. Chem.* 89, 6663–6669. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00887>

Fauré, A.-L., Rodriguez, C., Marie, O., Aupiais, J., Pointurier, F., 2013. Detection of traces of fluorine in micrometer sized uranium bearing particles using SIMS. *J. Anal. At. Spectrom.* 29, 145–151. <https://doi.org/10.1039/C3JA50245G>

Hedberg, P.M.L., Peres, P., Cliff, J.B., Rabemananjara, F., Littmann, S., Thiele, H., Vincent, C., Albert, N., 2011. Improved particle location and isotopic screening measurements of sub-micron sized particles by Secondary Ion Mass Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 26, 406–413. <https://doi.org/10.1039/C0JA00181C>

Hedberg, P.M.L., Peres, P., Fernandes, F., Albert, N., Vincent, C., 2018. Latest improvements in isotopic uranium particle analysis by large geometry–secondary ion mass spectrometry for nuclear safeguards purposes. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 36, 03F108. <https://doi.org/10.1116/1.5016943>

Hedberg, P.M.L., Peres, P., Fernandes, F., Renaud, L., 2015. Multiple ion counting measurement strategies by SIMS – a case study from nuclear safeguards and forensics. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30, 2516–2524. <https://doi.org/10.1039/C5JA00382B>

Jiménez-Ramos, M.C., García-López, J., García-Tenorio, R., García-León, M., 2009. Characterization of terrestrial hot particles from the Palomares accident using destructive and non-destructive analytical techniques. *Radioprotection* 44, 345–350. <https://doi.org/10.1051/radiopro/20095067>

Jiménez-Ramos, M.C., García-Tenorio, R., Vioque, I., Manjón, G., García-León, M., 2006. Presence of plutonium contamination in soils from Palomares (Spain). *Environmental Pollution* 142, 487–492. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.030>

Kelley, J.A., Jaffe, D.A., Baklanov, A., Mahura, A., 1995. Heavy metals on the Kola Peninsula: aerosol size distribution. *Science of The Total Environment* 160–161, 135–138. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04351-Z](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04351-Z)

Kuhn, E., Fischer, D., Ryjinski, M., 2001. Environmental Sampling for IAEA Safeguards: A five year review (No. IAEA-SM-367/10/01). Vienne.

Kurihara, E., Takehara, Masato, Suetake, M., Ikebara, R., Komiya, T., Morooka, K., Takami, R., Yamasaki, S., Ohnuki, T., Horie, K., Takehara, Mami, Law, G.T.W., Bower, W., W. Mosselmans, J.F., Warnicke, P., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2020. Particulate plutonium released from the Fukushima Daiichi meltdowns. *Science of The Total Environment* 743, 140539. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140539>

Lee, C.G., Iguchi, K., Inagawa, J., Suzuki, D., Esaka, F., Magara, M., Sakurai, S., Watanabe, K., Usuda, S., 2007. Development in fission track-thermal ionization mass spectrometry for particle analysis of safeguards environmental samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 272, 299–302. <https://doi.org/10.1007/s10967-007-0519-0>

Lind, O.C., Salbu, B., Janssens, K., Proost, K., Dahlgaard, H., 2005. Characterization of uranium and plutonium containing particles originating from the nuclear weapons accident in Thule, Greenland, 1968. *Journal of Environmental Radioactivity* 81, 21–32. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.10.013>

Morrall, P., Price, D.W., Nelson, A.J., Siekhaus, W.J., Nelson, E., Wu, K.J., Stratman, M., McLean, W., 2007. ToF-SIMS characterization of uranium hydride. *Philosophical Magazine Letters* 87, 541–547. <https://doi.org/10.1080/09500830701286227>

Peres, P., Hedberg, P.M.L., Walton, S., Montgomery, N., Cliff, J.B., Rabemananjara, F., Schuhmacher, M., 2013. Nuclear safeguards applications using LG-SIMS with automated screening capabilities: Nuclear

safeguards applications using LG-SIMS. Surf. Interface Anal. 45, 561–565.  
<https://doi.org/10.1002/sia.5015>

Pidduck, A.J., Houlton, M.R., Williams, G.M., Donohue, D.L., 2006. Micro-analytical characterization of Uranium particles in support of environmental sampling for safeguards.

Pointurier, F., Marie, O., 2010. Identification of the chemical forms of uranium compounds in micrometer-size particles by means of micro-Raman spectrometry and scanning electron microscope. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 65, 797–804. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.06.008>

Radulović, V., Kolšek, A., Fauré, A.-L., Pottin, A.-C., Pointurier, F., Snoj, L., 2018. Qualification of heavy water based irradiation device in the JSI TRIGA reactor for irradiations of FT-TIMS samples for nuclear safeguards. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 885, 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.12.046>

Ranebo, Y., Eriksson, M., Tamborini, G., Niagolova, N., Bildstein, O., Betti, M., 2007. The Use of SIMS and SEM for the Characterization of Individual Particles with a Matrix Originating from a Nuclear Weapon. Microscopy and Microanalysis 13, 179–190. <https://doi.org/10.1017/S1431927607070353>

Ranebo, Y., Hedberg, P.M.L., Whitehouse, M.J., Ingeneri, K., Littmann, S., 2009. Improved isotopic SIMS measurements of uranium particles for nuclear safeguard purposes. J. Anal. At. Spectrom. 24, 277. <https://doi.org/10.1039/b810474c>

Ranebo, Y., Niagolova, N., Erdmann, N., Eriksson, M., Tamborini, G., Betti, M., 2010a. Production and Characterization of Monodisperse Plutonium, Uranium, and Mixed Uranium–Plutonium Particles for Nuclear Safeguard Applications. Anal. Chem. <https://doi.org/10.1021/ac9029295>

Ranebo, Y., Niagolova, N., Erdmann, N., Eriksson, M., Tamborini, G., Betti, M., 2010b. Production and Characterization of Monodisperse Plutonium, Uranium, and Mixed Uranium–Plutonium Particles for Nuclear Safeguard Applications [WWW Document]. <https://doi.org/10.1021/ac9029295>

Sandalls, F.J., Segal, M.G., Victorova, N., 1993. Hot particles from Chernobyl: A review. Journal of Environmental Radioactivity 18, 5–22. [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(93\)90063-D](https://doi.org/10.1016/0265-931X(93)90063-D)

Shevchenko, S.V., 2004. On the uncertainty in activity measurements for samples containing "hot particles." Applied Radiation and Isotopes 61, 1303–1306. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2004.02.022>

Simons, D.S., Fassett, J.D., 2017. Measurement of uranium-236 in particles by secondary ion mass spectrometry. J Anal At Spectrom 32, 393–401. <https://doi.org/10.1039/C6JA00402D>

Stebelkov, V., Elantyev, I., Hedberg, M., Wallenius, M., Fauré, A.-L., 2018. Determination of isotopic composition of uranium in the CMX-4 samples by SIMS. J Radioanal Nucl Chem 315, 417–423. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5664-5>

Stoffel(s), J.J., Briant, J.K., Simons, D.S., 1994. A particulate isotopic standard of uranium and plutonium in an aluminosilicate matrix. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 5, 852–858. [https://doi.org/10.1016/1044-0305\(94\)87008-X](https://doi.org/10.1016/1044-0305(94)87008-X)

Szakal, C., Simons, D.S., Fassett, J.D., Fahey, A.J., 2019. Advances in age-dating of individual uranium particles by large geometry secondary ion mass spectrometry. Analyst 144, 4219–4232. <https://doi.org/10.1039/C9AN00774A>

Tamborini, G., Wallenius, M., Bildstein, O., Pajo, L., Betti, M., 2002. Development of a SIMS Method for Isotopic Measurements in Nuclear Forensic Applications. Microchimica Acta 139, 185–188. <https://doi.org/10.1007/s006040200059>

Tcherkezian(Cherkezyan), V., Shkinev, V., Khitrov, L., Kolesov, G., 1994. Experimental approach to chernobyl hot particles. Journal of Environmental Radioactivity 22, 127–139. [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(94\)90018-3](https://doi.org/10.1016/0265-931X(94)90018-3)

Wallenius, M., Lützenkirchen, K., Mayer, K., Ray, I., de las Heras, L.A., Betti, M., Cromboom, O., Hild, M., Lynch, B., Nicholl, A., Ottmar, H., Rasmussen, G., Schubert, A., Tamborini, G., Thiele, H., Wagner, W., Walker, C., Zuleger, E., 2007. Nuclear forensic investigations with a focus on plutonium. Journal of Alloys and Compounds 444–445, 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.161>

Wallenius, M., Tamborini, G., Koch, L., 2001. The "age" of plutonium particles. Radiochimica Acta 89, 55–58. <https://doi.org/10.1524/ract.2001.89.1.055>





# **Chapitre VI**

## **Caractérisation de particules issues de sols de la ville d'Okuma (Fukushima, Japon) par rayonnement synchrotron avec la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL**



## **Chapitre VI**

# **Caractérisation de particules issues de sols de la ville d'Okuma (Fukushima, Japon) par rayonnement synchrotron avec la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL**

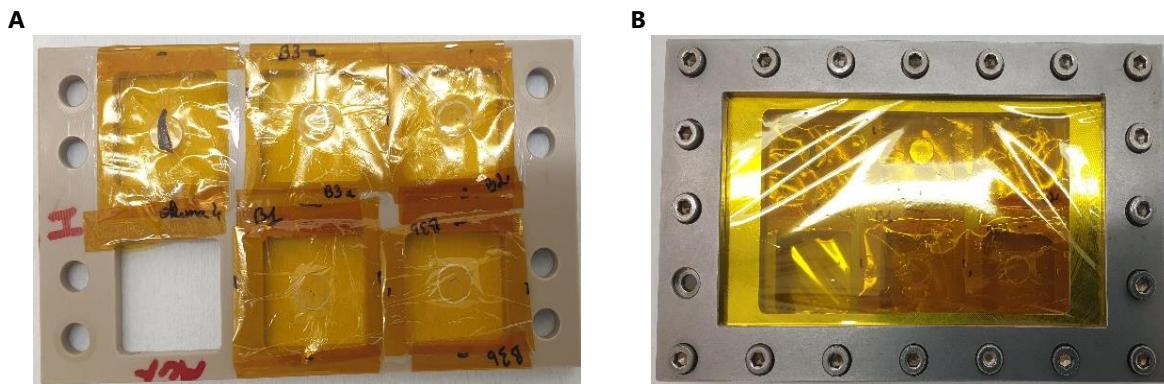
---

Dans les chapitres précédents, les méthodes de localisation, d'isolement et de caractérisation isotopique des particules développées dans le cadre de cette thèse ont été décrites. Ces avancées permettent l'application de méthodes jusqu'à présent utilisées dans de multiples domaines d'application tels que la biologie, la non-prolifération nucléaire ou encore la prospection minière, au domaine environnemental. Elles permettent plus particulièrement une application au cas des particules émises lors de l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-Ichi. Au cours de cette thèse, des particules prélevées dans un échantillon de sol fortement actif collecté dans la ville d'Okuma, ont été analysées par rayonnement synchrotron. Les analyses ont été réalisées sur la ligne de lumière MARS (Analyses multiples sur échantillons radioactifs, en anglais *Multi-Analyses on Radioactive Samples*) du synchrotron SOLEIL grâce à l'obtention d'un projet dédié déposé lors des appels à projets biennuels (Annexes B à E). L'objectif de cette étude est de mettre en évidence le césium, l'uranium, le plutonium et le zirconium au sein de particules de sols par pointés ponctuels et cartographie de micro-fluorescence X ( $\mu$ -XRF), et micro-tomographie en contraste d'absorption ( $\mu$ -CT). Ce chapitre est un chapitre exploratoire dans lequel je vais présenter la méthode de préparation des particules pour la réalisation des analyses par rayonnement synchrotron. Ensuite, les paramètres d'optimisation de la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL seront détaillés. Enfin, les principaux résultats et les limites analytiques rencontrées, ainsi que les solutions envisagées, seront présentés.

### **VI.1 Préparation des échantillons**

Les particules proviennent d'un échantillon de sol issu de la ville d'Okuma tamisé à un seuil de 100 - 400  $\mu\text{m}$ . Une fois l'échantillon tamisé, les particules de sol sont déposées sur un disque de polycarbonate comme présenté dans le chapitre II. Les particules porteuses de césium et de noyaux fissiles sont localisées à partir de la corrélation de méthodes présentée dans le chapitre IV. Les particules d'intérêt sont isolées de la matrice par découpe du disque de polycarbonate avec un emporte-pièce à frapper de diamètre 6 mm. Le disque obtenu est fixé sur un scotch Kapton®, recouvert d'une fine feuille de Kapton® de 8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur afin de

Chapitre VI - Caractérisation de particules issues de sols de la ville d'Okuma (Fukushima, Japon) par rayonnement synchrotron avec la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL réaliser un confinement des échantillons (Figure VI-1.A). Le Kapton® est utilisé pour sa capacité à être optiquement transparent dans la gamme d'énergie des rayons X, tout en ayant de très bonnes caractéristiques mécaniques pour assurer le confinement des échantillons radioactifs. Cependant, l'absorbance de ce polymère augmente significativement pour les rayons X d'énergie inférieure à 5 keV. Ceci a pour effet de dégrader la sensibilité de détection des mesures XRF aux plus basses énergies.



*Figure VI-1 : A. Photographie du support contenant les particules avec leur premier confinement ; B. Support avec le second confinement fixé.*

Pour la réalisation des analyses par rayonnement synchrotron, il est nécessaire de réaliser un double confinement des échantillons contenant des radionucléides et, plus particulièrement, des produits de fission tels que le  $^{137}\text{Cs}$ . Les particules isolées et confinées sont fixées sur un support rectangulaire permettant de placer jusqu'à six échantillons (Figure VI-1.A). Ce support est ensuite recouvert de chaque côté d'une feuille de Kapton®, qui sont fixées à l'aide d'un encadrement métallique (Figure VI-1.B). Ce support utilisé est adapté à la géométrie de la ligne de lumière, ce qui permet (1) de le fixer, (2) d'aligner les échantillons avec le faisceau, et, (3) de réaliser sa mise en rotation avec une étendue géométrique importante permettant de limiter l'ensemble de données manquantes pour la reconstruction des données de tomographie en contraste d'absorption.

## VI.2 Configuration de la ligne de lumière MARS

Tout d'abord, les échantillons analysés par la ligne de lumière MARS sont généralement sous forme liquide (Cot-Auriol et al., 2021; Husar et al., 2022; Llorens et al., 2014), de poudres placées dans des capillaires (Béchade et al., 2013) ou encore de pastilles (Bès et al., 2018; Bessada et al., 2017; Ice and Specht, 2012). Il s'agit donc ici d'une première caractérisation de microparticules issues d'échantillons de sols. Habituellement, les analyses sont réalisées avec

Chapitre VI - Caractérisation de particules issues de sols de la ville d'Okuma (Fukushima, Japon) par rayonnement synchrotron avec la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL une taille de faisceau standard de  $300 \times 200 \mu\text{m}^2$  (Béchade et al., 2012). Pour micro-focaliser le faisceau de rayons X, la ligne dispose sur le poste d'analyse CX3 d'une seconde optique de micro-focalisation en géométrie Kirkpatrick-Baez (optique KB) d'un facteur de grossissement de 100 (Kirkpatrick and Baez, 1948) (Figure VI-2). Cette optique est composée de deux miroirs successifs. En fonction des conditions de mise en forme de l'objet source qui sera imité par l'optique K-B (i.e. conditions de focalisation, divergences verticales et horizontales du faisceau, ouverture du jeu de fentes de définition de l'objet, angle d'éclairage du faisceau de rayons X sur l'échantillon, ...) une image plus ou moins grande et asymétrique est réalisée. Dans le cadre de cette thèse, il est nécessaire d'abaisser la taille de faisceau afin d'obtenir plusieurs points de mesure par fluorescence X (XRF) sur les particules. La taille de faisceau de la ligne de lumière a donc été abaissée à sa limite technique de  $11 \times 11 \mu\text{m}^2$  avec une énergie de faisceau de rayons X monochromatique de 20 keV. La résolution de l'analyse réalisée par  $\mu$ -XRF est ainsi définie par la taille du faisceau micro-focalisé sur l'échantillon.

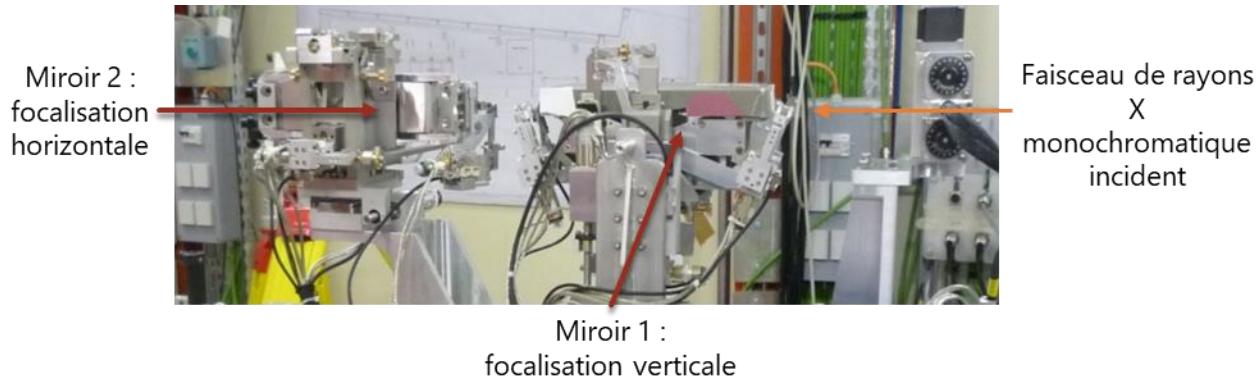


Figure VI-2 : Vue d'ensemble de l'optique de micro-focalisation de la ligne MARS exploitant la géométrie Kirkpatrick-Baez.

Au préalable de l'analyse par  $\mu$ -XRF, il est nécessaire d'utiliser une technique d'imagerie permettant de localiser la particule immobilisée sur le support. Pour cela, une caméra d'imagerie plein champ en contraste d'absorption a été placée en transmission pour réaliser une cartographie complète du logement dans lequel l'échantillon est confiné. D'autre part, l'imagerie plein champ permet de recueillir des informations sur la nature des phases grâce à l'analyse du coefficient d'atténuation de chaque pixel. Pour ce type d'imagerie, un faisceau collimaté de grande dimension (i.e. de dimension équivalente à la surface du scintillateur utilisé en entrée du système d'imagerie de la caméra) de  $7 \times 1 \text{ mm}^2$  est ainsi utilisé tout en permettant d'obtenir une image avec une résolution spatiale par pixel de la caméra de  $0,65 \times 0,65 \mu\text{m}^2$ .

Pour la réalisation des analyses, le porte échantillon est placé sur un système de positionnement motorisé multiaxes, et un détecteur compact Vortex 4ME SDD est utilisé pour optimiser la distance échantillon-détecteur et favoriser la détection des faibles énergies ( $< 10 \text{ keV}$ ) lors de l'acquisition des spectres XRF (Figure VI-3).

Chapitre VI - Caractérisation de particules issues de sols de la ville d'Okuma (Fukushima, Japon) par rayonnement synchrotron avec la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL

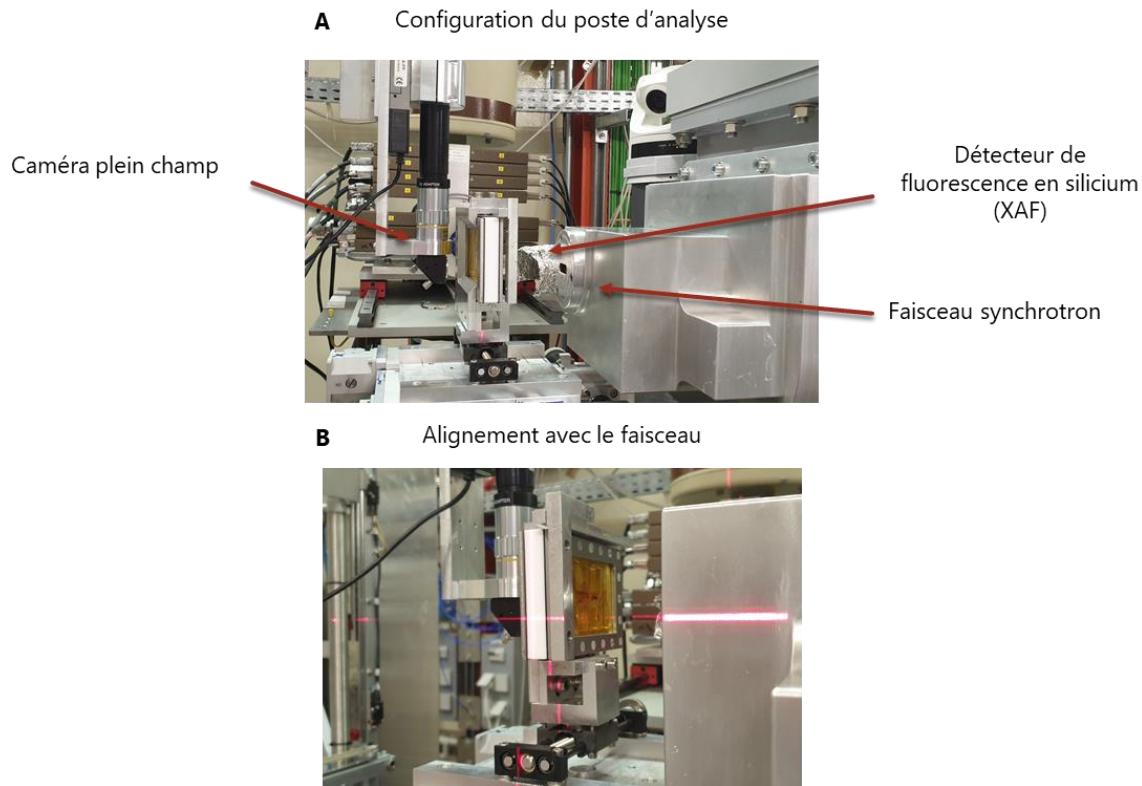


Figure VI-3 : Photographies : **A.** de la configuration de la zone expérimentale de la ligne MARS pour la caractérisation des particules de sol ; **B.** Alignement d'une particule avec le faisceau de rayons X.

### VI.3 Analyse des particules

Lors de la semaine d'analyse au synchrotron SOLEIL, un morceau d'aiguille de pin et trois particules de sol ont été analysés. Les caractéristiques des particules sont présentées ci-dessous (Tableau VI-1).

Chapitre VI - Caractérisation de particules issues de sols de la ville d'Okuma (Fukushima, Japon) par rayonnement synchrotron avec la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL

*Tableau VI-1 : Caractéristiques et résultats des particules analysées.*

| Numéro particule   | 1               | 2                      | 3          | 4              |
|--|-----------------|------------------------|------------|----------------|
| Taille de la particule ( $\mu\text{m}$ )                       | 1000            | 300                    | 300        | 200            |
| Présence de noyaux fissiles (détectés par la trace de fission) | Non             | Oui                    | Non        | Non            |
| Présence d'émetteurs $\beta$ - $\gamma$ (déTECTé par ERLM)     | Oui             | Oui                    | Oui        | Oui            |
| Composition déterminée par $\mu$ -XRF                          |                 | Fe, Zn, Ca, Sr, Rb, Cs | Ca, Zn, Sr | Fe, Zn, Ca, Ti |
| Observation Cs   | Non             | Oui                    | Non        | Non            |
| Détection d'U et/ou de Pu                                      | Non             | Non                    | Non        | Non            |
| Type de particule  | Aiguille de pin | Sol                    | Sol        | Sol            |

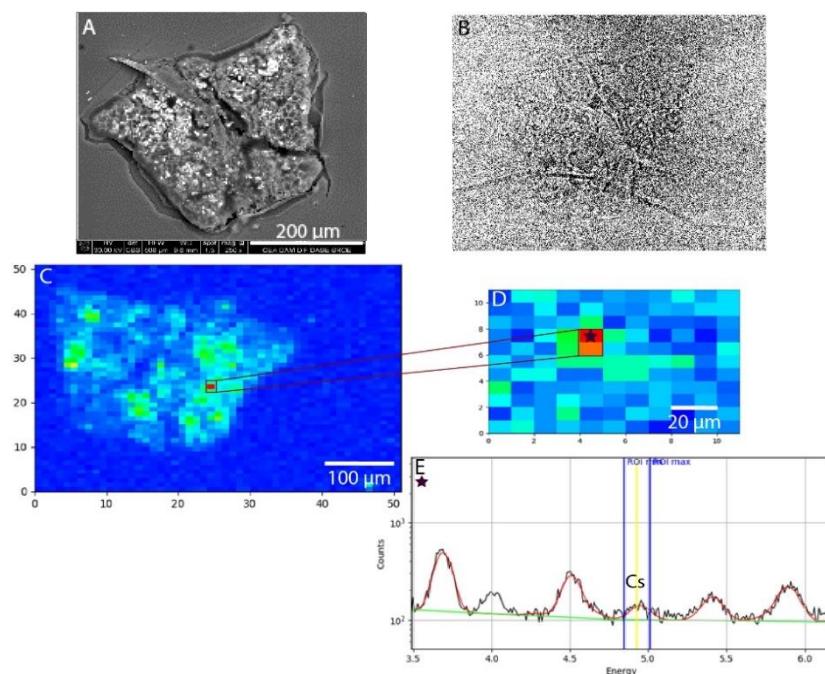
Les premiers résultats ont montré que les particules analysées sont moins denses que celles dont les caractéristiques sont décrites dans la littérature. Par conséquent, le faible contraste d'absorption des particules rend leur repérage compliqué. En effet, dans la littérature, les particules analysées sont principalement composées de Si, de Fe et de Zn (Abe et al., 2021, 2014; Adachi et al., 2013; Furuki et al., 2017; Imoto et al., 2017; Martin et al., 2020, 2019; Miura et al., 2018; Satou et al., 2018; Yamaguchi et al., 2016) (description des particules dans le chapitre I), ce qui les rend plus facilement analysables par rayonnement synchrotron, que les particules de sols composées de C, H, O, N, et de fragments minéraux.

Dans le cas du morceau d'aiguille de pin, sa très faible densité et sa dimension importante font qu'il a été difficile de la localiser par le biais de la tomographie plein champ à contraste de phase avec un faisceau de 20 keV. De plus, aucune analyse par XRF n'a pu être réalisée.

Dans le cas de la particule #2, l'utilisation de la tomographie plein champ à contraste de phase a permis la parfaite localisation de la particule (Figure VI-4.B). La réalisation d'une cartographie par  $\mu$ -XRF, avec un temps d'intégration de 15 secondes par pixel, a mis en évidence la présence d'une inclusion de Cs dans la partie centrale de la particule (Figure VI-4.C). Celle-ci n'avait pas été détectée lors des analyses par MEB-EDS. Une seconde cartographie par  $\mu$ -XRF focalisée sur la zone contenant l'inclusion de Cs avec un temps d'intégration de 3 minutes par pixel, a permis de confirmer la présence du Cs à une énergie de 4,9 keV sur une zone de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  à  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  (Figure VI-4.D et E) (traitement des données XRF avec le logiciel PyMCA (Solé et al., 2007)). Plusieurs analyses de l'inclusion de Cs ont démontré qu'elle contient aussi du Fe, Zn, Ca, Sr et Rb, pouvant provenir de la structure du réacteur. D'après la littérature, le Fe peut provenir des aciers inoxydables de la cuve du réacteur ou d'autres parties métalliques de l'assemblage du combustible (Furuki et al., 2017; Ochiai et al., 2018) ; le Zn est ajouté en routine dans l'eau du réacteur pour prévenir la corrosion de l'acier par les radiations

Chapitre VI - Caractérisation de particules issues de sols de la ville d'Okuma (Fukushima, Japon) par rayonnement synchrotron avec la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL (Furuki et al., 2017) ; le Ca provient du socle en béton (Kogure et al., 2016; Ochiai et al., 2018; Satou et al., 2018), le Sr et le Rb sont issus du combustible irradié (Furuki et al., 2017).

Il s'agit donc très certainement d'une particule émise lors de l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima. En se basant sur les données de la littérature, il s'agirait d'une particule de Type « B » car le Cs n'a été mis en évidence que par rayonnement synchrotron. De plus, elle contient du Sr et Rb comme identifié dans ce type de particules (Igarashi et al., 2019; Satou et al., 2018). Toutefois, l'uranium, le plutonium et le zirconium souvent associés à ces particules n'ont pas pu être mis en évidence au cours de ces analyses à cause de (1) la plus faible efficacité du détecteur SDD à haute énergie, (2) la présence du pic élastique de largeur très importante à partir de 17 keV, énergie correspondant aux raies de fluorescence de ces éléments.



*Figure VI-4 : **A.** Image MEB de la particule #2; **B.** Image de la particule par tomographie plein champ à contraste de phase; **C.** Cartographie XRF globale à 4,5 keV (énergie de fluorescence du Ca) par sélection sur le spectre en énergie; **D.** Cartographie focalisée sur la zone d'intérêt à 4,9 keV (énergie de fluorescence du Cs); **E.** Spectre de fluorescence dans la gamme d'énergie 3,5 à 6 keV (intervalle permettant de mettre en évidence le Cs).*

Pour les particules #3 et #4, les analyses n'ont pas permis de mettre en évidence le Cs, ni les actinides. Ce manque de résultats est lié à (1) la faible densité des particules, et (2) la distance entre le détecteur de fluorescence X et l'échantillons. En effet, la distance entre la particule et le détecteur étant de plusieurs dizaines de centimètres, une fluorescence de l'environnement peut générer un bruit de fond trop important, notamment lorsqu'il s'agit d'objet pluri-micrométriques.

## Chapitre VI - Caractérisation de particules issues de sols de la ville d'Okuma (Fukushima, Japon) par rayonnement synchrotron avec la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL

Lors des expérimentations, la tomographie 1D et 3D, ainsi que la fluorescence X 3D n'ont pas pu être réalisées, à cause de (1) la densité des particules, (2) l'opacification des disques supports des particules sous l'effet du faisceau, et (3) la géométrie du support qui ne permet pas de rester sur le même axe de rotation, ce qui génère une inclinaison impossible à corriger lorsque celle-ci est présente sur de nombreux angles. En effet, au regard du faible contraste d'absorption des échantillons, le temps d'alignement de la particule sur l'axe de rotation du support multiaxes aurait certainement été très chronophage. D'autre part, le support et la géométrie des échantillons (disque centimétrique placé dans un support rectangulaire) utilisés pour cette première expérience n'étaient pas complètement adaptés en raison d'un retard de livraison d'un fournisseur, la géométrie de support initialement prévue n'a pas pu être mise en place. Une solution technique standard de la ligne a ainsi été utilisée.

### VI.4 Optimisation des expérimentations

#### VI.4.1 Optimisation de la géométrie des échantillons

La géométrie des échantillons utilisée lors de ces analyses n'avait pas permis la réalisation des analyses 3D, à cause de la modification de l'axe de rotation générant une inclinaison lors des acquisitions. Pour pallier ce tilt, les particules sont désormais fixées sur la partie sommitale de pointes en carbure de tungstène.

Cette géométrie permet (1) d'accommoder plus facilement l'alignement du faisceau avec la particule d'intérêt grâce à la densité du carbure de tungstène, et, (2) de garder la particule sur l'axe de rotation principal.

#### VI.4.2 Optimisation de la configuration de la ligne de lumière

Lors des analyses, un bruit de fond ambiant sur les hautes énergies ( $> 10 \text{ keV}$ ) a été observé. Pour limiter ce phénomène de diffusion du faisceau de rayons X entrant et améliorer la détection des faibles énergies, l'idéal est de travailler sous atmosphère contrôlée et/ou en approchant les détecteurs de fluorescence X en silicium et germanium au plus proche de l'échantillon.

Actuellement, pour limiter ces phénomènes lors des analyses aux plus basses énergies, un « sac » d'hélium enveloppant l'échantillon et le trajet optique jusqu'au détecteur est installé pour limiter l'absorption d'air sur les trajets des rayons X (Llorens et al., 2014). Cependant, dans le cas des particules que j'analyse, ce type d'environnement n'est pas adapté au niveau de l'échantillon et à l'approche du détecteur qui risque d'être endommagé sous flux d'hélium. De plus, comme il s'agit d'objets de taille pluri-micrométriques, l'approche du détecteur au plus

Chapitre VI - Caractérisation de particules issues de sols de la ville d'Okuma (Fukushima, Japon) par rayonnement synchrotron avec la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL près de l'échantillon est un critère indispensable pour limiter la trajectoire du faisceau dans l'air.

Le développement d'une enceinte à atmosphère d'hélium semble plus adapté (Figure VI-5) et est envisagé. Cette enceinte se place autour du porte-échantillon sur la face supérieure du support motorisé multiaxes, et une porte permet de réaliser le changement des échantillons sans avoir à enlever l'enceinte. L'air ambiant est ensuite pompé et remplacé par un flux d'hélium. Cette atmosphère inerte limite la diffusion du faisceau de rayons X. De chaque côté de l'enceinte, des feuilles Kapton® sont disposées dans l'alignement du faisceau, pour favoriser le passage du faisceau de rayons X, et éviter les interactions optiques. Pour approcher le détecteur de fluorescence X au plus près de l'échantillon, une fente est réalisée dans l'enceinte avec le positionnement autour du détecteur (qui est sensible à l'hélium) d'une « chaussette » de protection.

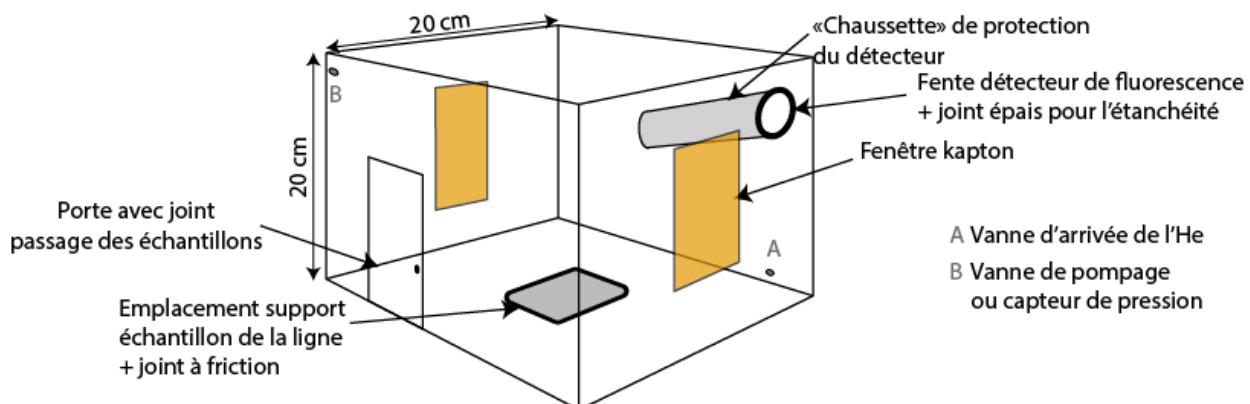


Figure VI-5 : Schéma de l'enceinte à atmosphère contrôlée.

Cependant, le double confinement étanche des échantillons reste obligatoire pour la gestion du risque de contamination. L'utilisation de doubles tubes Kapton® de faible épaisseur de parois est ainsi envisagé. La surface de détection du détecteur de XRF est alors approchée au plus près, quasiment au contact de l'environnement de l'échantillon, et centrée sur l'axe de rotation du support motorisé. L'utilisation de tube de petit diamètre permettrait également de diminuer la distance échantillon-détecteur, notamment pour la détection des plus faibles énergies de fluorescence X.

Enfin, un confinement des échantillons dans un environnement échantillon compatible avec les basses énergies comme cela se fait pour les observations MET ou STXM par rayonnement synchrotron serait certainement à envisager. La particule serait ainsi immobilisée sur une grille par un film polymère de type Formvar, pour être ensuite encapsulée par deux

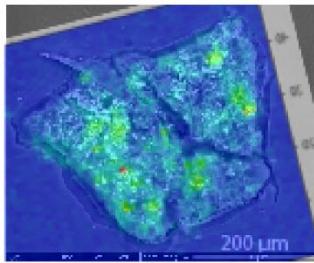
Chapitre VI - Caractérisation de particules issues de sols de la ville d'Okuma (Fukushima, Japon) par rayonnement synchrotron avec la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL fenêtres de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de très faible épaisseur, ou encore dans une double enceinte de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de faible épaisseur de parois (i.e. quelques dizaines de nanomètres).

## VI.5 Conclusion

Cette étude a permis (1) d'aller jusqu'aux limites techniques de la ligne de lumière en termes de résolution spatiale du faisceau, avec une taille de  $11 \times 11 \mu\text{m}^2$  afin de réaliser la caractérisation de microparticules, et (2) l'utilisation de la tomographie plein champ à contraste de phase pour la localisation d'objet pluri-micrométriques. Dans un second temps, pour la première fois la ligne MARS du synchrotron SOLEIL une inclusion de Cs, peut-être une microparticule de Cs inclue dans une particule de sol possiblement émise lors de l'accident de FDNPP a été mise en évidence. Dans la littérature, des caractérisations similaires avaient été réalisées dans d'autres synchrotrons : Diamond Light Source, Japan Synchrotron Radiation Research Institute, et Swiss Light Source. Cependant, elles l'avaient été sur des particules de taille plus importante et contenant des « gouttes » de combustibles. Cette inclusion de Cs au contenu également les éléments Fe, Zn, Ca, Sr et Rb, pouvant provenir de la structure du réacteur d'émission. La non-détection du Cs par MEB indique qu'il pourrait s'agir d'une particule de type « B ». Ces expérimentations ont aussi permis de mettre en évidence des limites techniques qui n'avaient pas été identifiées auparavant, comme la géométrie des échantillons et du support utilisé, ou encore de la ligne de lumière. Ces modifications de géométrie permettront certainement la réalisation d'analyses complémentaires en conditions optimales.

## VI.6 Bilan

Première caractérisation d'objets plurimicrométriques sur la ligne de lumière MARS



### Nouvelle configuration :

- Développement de la tomographie et XRF par contraste de phase plein champ avec une résolution de  $0,65 \times 0,65 \mu\text{m}^2$
- Optimisation du  $\mu$ -faisceau de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  à  $11 \times 11 \mu\text{m}^2$

### Première caractérisation d'une particule probablement émise lors de l'accident de FDNPP

- Le Cs associé aux éléments suivants : Fe, Zn, Ca, Sr, Rb pouvant provenir de l'enceinte du réacteur
- Cette particule est probablement une particule de type « B »

### Mise en évidence de limites expérimentales

#### Géométrie des échantillons

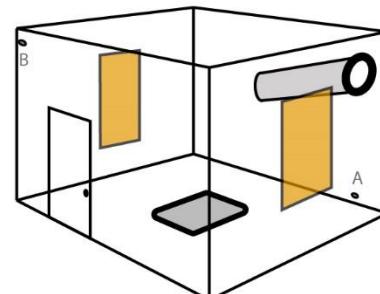
- Tilt lors de la mise en rotation ne permettant la réalisation d'analyses 3D
- Opacification des disques support



Isolement sur pointe en carbure de tungstène

#### Configuration de la ligne

- Diffusion du faisceau de rayons X entrant
- Détecteur de fluorescence X trop éloigné



Enceinte sous atmosphère d'hélium pour pallier ces phénomènes





## Bibliographie

Abe, Y., Iizawa, Y., Terada, Y., Adachi, K., Igarashi, Y., Nakai, I., 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. *Anal. Chem.* 86, 8521–8525. <https://doi.org/10.1021/ac501998d>

Abe, Y., Onozaki, S., Nakai, I., Adachi, K., Igarashi, Y., Oura, Y., Ebihara, M., Miyasaka, T., Nakamura, H., Sueki, K., Tsuruta, H., Moriguchi, Y., 2021. Widespread distribution of radiocesium-bearing microparticles over the greater Kanto Region resulting from the Fukushima nuclear accident. *Prog Earth Planet Sci* 8, 13. <https://doi.org/10.1186/s40645-020-00403-6>

Adachi, K., Kajino, M., Zaizen, Y., Igarashi, Y., 2013. Emission of spherical cesium-bearing particles from an early stage of the Fukushima nuclear accident. *Scientific reports* 3, 2554. <https://doi.org/10.1038/srep02554>

Béchade, J.-L., Menut, D., Doriot, S., Schlutig, S., Sitaud, B., 2013. X-ray diffraction analysis of secondary phases in zirconium alloys before and after neutron irradiation at the MARS synchrotron radiation beamline. *Journal of Nuclear Materials* 437, 365–372. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.02.020>

Béchade, J.-L., Menut, D., Sitaud, B., Schlutig, S., Llorens, I., Lescoat, M.-L., Ribis, J., Jonquères, N., Leterme, D., 2012. New characterizations at the MARS\* beamline (SOLEIL synchrotron radiation).

Bès, R., Ahopelto, T., Honkanen, A.-P., Huotari, S., Leinders, G., Pakarinen, J., Kvashnina, K., 2018. Laboratory-scale X-ray absorption spectroscopy approach for actinide research: Experiment at the uranium L3-edge. *Journal of Nuclear Materials* 507, 50–53. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.04.034>

Bessada, C., Zanghi, D., Pauvert, O., Maksoud, L., Gil-Martin, A., Sarou-Kanian, V., Melin, P., Brassamin, S., Nezu, A., Matsuura, H., 2017. High temperature EXAFS experiments in molten actinide fluorides: The challenge of a triple containment cell for radioactive and aggressive liquids. *Journal of Nuclear Materials* 494, 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.023>

Cot-Auriol, M., Virot, M., Micheau, C., Dumas, T., Nikitenko, S.I., 2021. Ultrasonically assisted conversion of uranium trioxide into uranium(VI) intrinsic colloids. *Dalton Transactions* 14.

Furuki, G., Imoto, J., Ochiai, A., Yamasaki, S., Nanba, K., Ohnuki, T., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2017. Caesium-rich micro-particles: A window into the meltdown events at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Scientific Reports* 7, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep42731>

Husar, R., Dumas, T., Schlegel, M.L., Schlegel, D., Guillaumont, D., Solari, P.-L., Moisy, P., 2022. X-ray absorption spectroscopy and actinide electrochemistry: a setup dedicated to radioactive samples applied to neptunium chemistry. *J Synchrotron Rad* 29, 1–10. <https://doi.org/10.1107/S1600577521011115>

Ice, G.E., Specht, E.D., 2012. Microbeam, timing and signal-resolved studies of nuclear materials with synchrotron X-ray sources. *Journal of Nuclear Materials* 233–237. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.038>

Igarashi, Y., Kogure, T., Kurihara, Y., Miura, H., Okumura, T., Satou, Y., Takahashi, Y., Yamaguchi, N., 2019. A review of Cs-bearing microparticles in the environment emitted by the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 205–206, 101–118. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.04.011>

## Chapitre VI - Caractérisation de particules issues de sols de la ville d'Okuma (Fukushima, Japon) par rayonnement synchrotron avec la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL

Imoto, J., Ochiai, A., Furuki, G., Suetake, M., Ikehara, R., Horie, K., Takehara, M., Yamasaki, S., Nanba, K., Ohnuki, T., Law, G.T.W., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2017. Isotopic signature and nano-texture of cesium-rich micro-particles: Release of uranium and fission products from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Scientific Reports* 7, 5409. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05910-z>

Kirkpatrick, P., Baez, A.V., 1948. Formation of Optical Images by X-Rays. *J. Opt. Soc. Am., JOSA* 38, 766–774. <https://doi.org/10.1364/JOSA.38.000766>

Kogure, T., Yamaguchi, N., Segawa, H., Mukai, H., Motai, S., Akiyama-Hasegawa, K., Mitome, M., Hara, T., Yaita, T., 2016. Constituent elements and their distribution in the radioactive Cs-bearing silicate glass microparticles released from Fukushima nuclear plant. *Microscopy* 65, 451–459. <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfw030>

Llorens, I., Solari, P.L., Sitaud, B., Bes, R., Cammelli, S., Hermange, H., Othmane, G., Safi, S., Moisy, P., Wahu, S., Bresson, C., Schlegel, M.L., Menut, D., Bechade, J.-L., Martin, P., Hazemann, J.-L., Proux, O., Auwer, C.D., 2014. X-ray absorption spectroscopy investigations on radioactive matter using MARS beamline at SOLEIL synchrotron. *Radiochimica Acta* 102, 957–972. <https://doi.org/10.1515/ract-2013-2241>

Martin, P.G., Jones, C.P., Cipiccia, S., Batey, D.J., Hallam, K.R., Satou, Y., Griffiths, I., Rau, C., Richards, D.A., Sueki, K., Ishii, T., Scott, T.B., 2020. Compositional and structural analysis of Fukushima-derived particulates using high-resolution x-ray imaging and synchrotron characterisation techniques. *Scientific Reports* 10, 1636. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58545-y>

Martin, P.G., Louvel, M., Cipiccia, S., Jones, C.P., Batey, D.J., Hallam, K.R., Yang, I.A.X., Satou, Y., Rau, C., Mosselmans, J.F.W., Richards, D.A., Scott, T.B., 2019. Provenance of uranium particulate contained within Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Unit 1 ejecta material. *Nature Communications* 10, 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10937-z>

Miura, H., Kurihara, Y., Sakaguchi, A., Tanaka, K., Yamaguchi, N., Higaki, S., Takahashi, Y., 2018. Discovery of radiocesium-bearing microparticles in river water and their influence on the solid-water distribution coefficient ( $K_d$ ) of radiocesium in the Kuchibuto River in Fukushima. *Geochemical Journal* 52, 145–154. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0517>

Ochiai, A., Imoto, J., Suetake, M., Komiya, T., Furuki, G., Ikehara, R., Yamasaki, S., Law, G.T.W., Ohnuki, T., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2018. Uranium Dioxides and Debris Fragments Released to the Environment with Cesium-Rich Microparticles from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Environ. Sci. Technol.* 52, 2586–2594. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06309>

Satou, Y., Sueki, K., Sasa, K., Yoshikawa, H., Nakama, S., Minowa, H., Abe, Y., Nakai, I., Ono, T., Adachi, K., Igarashi, Y., 2018. Analysis of two forms of radioactive particles emitted during the early stages of the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station accident. *Geochemical Journal* 52, 137–143. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0514>

Solé, V.A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, Ph., Susini, J., 2007. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62, 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.12.002>

Yamaguchi, N., Mitome, M., Kotone, A.-H., Asano, M., Adachi, K., Kogure, T., 2016. Internal structure of cesium-bearing radioactive microparticles released from Fukushima nuclear power plant. *Scientific Reports* 6, 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep20548>





# **Discussion générale, conclusions et perspectives**



## Discussion générale, conclusions et perspectives

---

L'accident de la centrale nucléaire de Fukushima Dai-Ichi survenu le 11 mars 2011 a conduit au rejet d'une quantité non-négligeable de produits de fission et d'activation provenant du combustible dans l'environnement. Les mesures et les modélisations atmosphériques ont mis en évidence que l'activité totale des radioéléments rejetés était d'environ 520 PBq (1 PBq =  $10^{15}$  Bq) en excluant les gaz nobles, dont une activité en  $^{137}\text{Cs}$  estimée à 10PBq (NERH, 2011; Steinhauser et al., 2014; Yamamoto, 2015). 20 % de ces rejets se sont déposés sur les surfaces continentales du nord-est du Japon (Mathieu et al., 2018; MEXT, 2011; Morino et al., 2013). Ces dépôts sur les surfaces continentales ont conduit à la mise en place d'une large zone de restriction qui a évolué au cours du temps, notamment (1) suite à la baisse de la radioactivité due à la décroissance radioactive de certains radioéléments en particulier (ex.  $^{134}\text{Cs}$  émis en abondance et présentant une demi-vie de 2 ans), et (2) aux phases successives de décontamination des sols toujours en cours actuellement (Evrard et al., 2019). Onze ans plus tard, la zone de retour difficile couvre encore 371 km<sup>2</sup>, soit 2,7 % de la surface de la Préfecture de Fukushima (Fukushima Prefectural Government, 2019). Celle-ci devrait être rouverte au printemps 2023. De plus, le Japon étant particulièrement touché par les typhons en été et à l'automne, l'érosion de ces surfaces contaminées est accrue par l'augmentation brutale de la pluviométrie qui augmente le transfert de la contamination des sols sources vers l'Océan Pacifique.

C'est pourquoi, dans ce contexte, de nombreuses équipes se sont concentrées sur la caractérisation du radiocésium et celle de son devenir dans les écosystèmes continentaux, alors que beaucoup moins d'études se sont focalisées sur les actinides. Les études sur les actinides présentent le plus souvent des résultats à l'échelle globale d'échantillons de sol, et très peu à l'échelle particulière, bien que ces études ciblées soient plus nombreuses depuis 2016. Les analyses globales rendent la détermination de la source d'émission des radionucléides difficile à identifier du fait de l'obtention d'une signature isotopique moyenne, intégrant l'ensemble des termes sources (essentiellement les retombées globales des essais thermonucléaires atmosphériques des années 1960, les émissions de FDNPP de 2011 et – dans le cas de l'uranium – les minéraux associés aux formations géologiques naturelles). L'identification de l'origine du plutonium par analyse globale peut toutefois être facilitée par la détermination de l'abondance des isotopes qui permettent de discriminer ces différentes sources présentant des signatures bien distinctes (principalement le  $^{241}\text{Pu}$ ).

La caractérisation des rapports isotopiques du plutonium dans les sédiments transportés dans les bassins versants côtiers de Takase et de l'Ukedo (22 échantillons de laisses de crues analysés au total) qui drainent une partie de la zone de retour difficile à environ 8 kilomètres au nord de FDNPP a été réalisée sur l'ensemble des prélèvements réalisés dans cette zone

entre 2013 et 2020. Ces deux bassins versants se distinguent par la présence du barrage Ogaki en amont du point de prélèvement pour la rivière Ukedo (et l'absence d'obstacle majeur à l'écoulement sur la rivière Takase), ainsi que par une contamination initiale en  $^{137}\text{Cs}$  plus importante dans le bassin versant de l'Ukedo que dans celui de la Takase. Les travaux menés lors de cette thèse ont permis de démontrer que la source principale du plutonium dans les laisses de crues de ces deux rivières correspond désormais aux retombées globales – avec des rapports  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  autour de 0,18 (Kelley et al., 1999). Les études réalisées avant cette période (2011 – 2014) observaient, au contraire, une contribution totale ou partielle de l'accident de FDNPP – de 1 % à 10 % de 2011 à 2014 (Jaegler et al., 2018) – à la signature isotopique en plutonium déterminée à partir des isotopes 239, 240 et 241 du plutonium (Evrard et al., 2014; Jaegler et al., 2018; Schneider et al., 2017; Steinhauser et al., 2015; Yang et al., 2017). Cette modification de la signature isotopique est accompagnée d'une diminution de la concentration en plutonium de 2013 à 2020, depuis  $258 \text{ fg.g}^{-1}$  en 2013 (Evrard et al., 2014) jusqu'à  $4 \text{ fg.g}^{-1}$  en 2020. Cette diminution de la concentration en plutonium des sédiments au cours du temps dans ces deux bassins versants est probablement principalement contrôlée par (1) l'abandon de la zone de retour difficile, ce qui a permis la reprise de la végétation naturelle des bassins, limitant ainsi l'érosion des surfaces ce qui rend la mobilisation des sources difficiles, (2) le piégeage de matières contaminées dans des zones d'accumulation privilégiées (i.e. présence du barrage Ogaki). La relation entre la concentration en plutonium des sédiments des rivières Ukedo et Takase et les propriétés sédimentaires a été déterminée par l'étude des corrélations linéaires de Pearson et non-linéaires de Spearman. Les résultats confirment que le transport du plutonium est similaire à celui du césum, en association aux minéraux fins et à la matière organique. Ce transport préférentiel des particules fines à l'aval s'explique par la présence du barrage Ogaki qui ne laisse passer que 10 % de la matière et réalise un fort tri granulométrique (Nakanishi et al., 2021). Cette caractérisation générale permet de comprendre le transfert du plutonium dans le bassin versant et de présélectionner les échantillons de sédiments dans lesquels une recherche de particules issues du combustible de Fukushima peut être réalisée. Toutefois, au vu des faibles teneurs en plutonium et de leur attribution aux retombées globales après 2013, la sélection d'échantillons plus actifs prélevés à proximité de FDNPP par l'université de Tokyo a été privilégiée pour les développements analytiques réalisées au cours de cette thèse. Ces méthodes pourront par la suite être utilisées sur des échantillons de sols et de sédiments prélevés dans l'environnement.

La caractérisation à l'échelle particulaire permet de mettre en évidence de manière spécifique les rejets en uranium et/ou plutonium de FDNPP, y compris l'identification du réacteur d'origine, et ainsi de distinguer des autres sources potentielles d'actinides dans l'environnement. Cependant, cette caractérisation se heurte aux difficultés suivantes :

- 1) L'importante proportion d'uranium naturel dans les sols japonais, les faibles activités d'actinides rejetées lors de l'accident et déposées sur les sols.

2) Leur incorporation sous forme d'inclusions dans des particules composées d'éléments de la structure des réacteurs (Furuki et al., 2017; Martin et al., 2016; Ochiai et al., 2018a).

3) Les difficultés analytiques posées par la matrice minérale qui impose d'en extraire les particules.

Dans la littérature, la localisation des particules a principalement été réalisée avec des écrans radioluminescents, en se basant sur les émissions  $\beta$  du  $^{137}\text{Cs}$  (radionucléide le plus abondant suite à l'accident de FDNPP) (Adachi et al., 2013; Furuki et al., 2017; Futagami et al., 2020; Igarashi et al., 2019; Imoto et al., 2017; Martin et al., 2020; Ochiai et al., 2018a; Satou et al., 2016; Yamaguchi et al., 2016). Pour l'étude des actinides inclus dans les particules émises lors de l'accident, il est néanmoins nécessaire de développer une méthode de localisation à partir des émissions  $\alpha$  des actinides. L'analyse conjointe d'un échantillon de Fukushima très actif en  $^{137}\text{Cs}$  (prélevé à moins de 3 km de FDNPP par l'Université de Tokyo), d'un échantillon d'herbe de Tchernobyl, et d'un échantillon constitué de particules d'uranium hautement enrichi a permis de vérifier la capacité des méthodes pour la détection des actinides et leur sensibilité au  $^{137}\text{Cs}$ . La comparaison de trois méthodes d'autoradiographie (BeaQuant®, traces de fission et ERLM) a permis de démontrer que l'abondance en  $^{137}\text{Cs}$  et en uranium naturel dans les sols constituait un réel frein au développement et à l'optimisation de ce type de technique. Qu'il s'agisse d'une méthode numérique ou plus classique comme celle des traces de fission, la localisation des actinides dans des échantillons de sols reste complexe. En effet, les ERLM et le BeaQuant® sont limités par (1) le positionnement de l'inclusion d'uranium dans les particules, qui produit une très forte auto-absorption des  $\alpha$  par les couches de la particule, (2) la résolution spatiale insuffisante des appareils par rapport à la petite taille des particules ( $< 63 \mu\text{m}$ ), (3) l'épaisseur de la couche de collodion qui est difficile à contrôler et qui peut absorber une part importante des émissions  $\alpha$  ou diminuer significativement leur énergie, ce qui peut les rendre indétectables, et par (4) l'effet de *fadding* et du bruit de fond lié au  $^{137}\text{Cs}$  dans le cas des ERLM. La méthode classique des traces de fission permet néanmoins de bien détecter des particules contenant des actinides dans ces échantillons de sol. Toutefois, plus de 90 % des détections réalisées ont été associées à des particules d'uranium naturel. Ces méthodes ne sont donc pas pertinentes pour atteindre l'objectif visé ici lorsqu'elles sont utilisées séparément. Par contre, la combinaison de la méthode des traces de fission pour la détection des particules contenant des actinides, avec les ERLM ou le BeaQuant® pour la détection des émissions  $\gamma$  du  $^{137}\text{Cs}$  permet la discrimination des particules d'origine naturelle des particules anthropiques par détections conjointes. En effet, une particule d'uranium naturel, qui ne contient donc pas de radiocésium, génère une faible émission  $\gamma$ , ce qui permet de l'exclure de la liste des particules anthropiques potentiellement issues de FDNPP. En d'autres termes, c'est bien la combinaison originale de plusieurs techniques permettant de détecter les particules émettrices à la fois de rayonnements  $\alpha$  et  $\gamma$  proposée dans cette thèse qui permettrait de localiser les particules anthropiques recherchées.

La seconde étape consiste à isoler ces particules. L'isolement des particules de la matrice sol ou sédiment constitue une phase préalable indispensable pour permettre une caractérisation fine de ces dernières. Une analyse de la particule d'intérêt comprise dans un ensemble de particules de sols peut engendrer des interférences isobariques lors de la caractérisation isotopique par spectrométrie de masse à ions secondaires par exemple (notamment à cause de la présence des isotopes du plomb, etc. (Ranebo et al., 2009)). Pour pallier ces difficultés, le procédé de localisation à partir des clusters de traces de fission et de micromanipulation des particules développé initialement pour la méthode d'analyse particulaire dite « FT-TIMS » utilisé pour la non-prolifération, a été optimisée au cours de cette thèse. La limite de cette méthode était liée à la présence du collodion utilisé pour fixer les particules sur les disques échantillons, car celui-ci génère des interférences lors des mesures par SIMS, contrairement au TIMS où la particule est carbonisée. Pour pallier cette limite, la particule est isolée comme le prévoit classiquement la méthode FT-TIMS, mais celle-ci est déposée sur un disque de carbone avec l'ajout d'une goutte d'un mélange de solvant pour l'exempter de collodion. La particule est ensuite placée à l'étuve pour éliminer les résidus organiques. Ce nouveau développement proposé dans le cadre de cette thèse permet ainsi de s'affranchir des interférences liées à l'utilisation du collodion pour la fixation des particules.

La caractérisation isotopique des particules a ensuite été réalisée par SIMS en monocollection. Dans le cas de la caractérisation de particules issues de sols ou de sédiments de Fukushima, il est indispensable d'analyser les isotopes de l'uranium ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) et du plutonium ( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ) pour confirmer leur source et discriminer leur réacteur d'émission. Le réacteur 3 de FDNPP étant alimenté en MOX, la caractérisation des isotopes du plutonium permet d'identifier sa contribution. Jusqu'à présent, au sein du laboratoire analytique au sein duquel ces travaux de thèse ont été conduits, les analyses SIMS étaient réalisées uniquement pour les isotopes de l'uranium, et rarement pour les isotopes de plutonium. La principale difficulté lors de la mesure des isotopes du plutonium dans des particules de plutonium pur ou de MOX est associée à la présence des hydrures formés par recombinaison d'un ion  $^{238}\text{U}$  avec un  $^1\text{H}$  ayant alors la masse du plutonium 239. La seconde difficulté rencontrée lors de la caractérisation de ces isotopes dans les particules de Fukushima est leur faible abondance. Il est donc nécessaire de rechercher la forme chimique optimale pour les mesurer. Kurihara et al. (2020), ont démontré que les ions  $\text{UO}^+$  et  $\text{PuO}^+$  étaient les plus abondants. Cependant, l'étude paramétrique réalisée au cours de ce travail de thèse a montré que les ions  $\text{UO}^+$  et  $\text{PuO}^+$  sont très fortement interférés par les hydroxydes d'actinides ( $\text{UOH}$  et  $\text{PuOH}$ ). Cette thèse a donc permis de montrer qu'il est préférable de mesurer les isotopes des actinides sous leur forme élémentaire et que, pour réaliser une mesure exacte du rapport isotopique  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ , il est nécessaire de corriger à la fois les isotopes  $^{239}\text{Pu}$  et  $^{240}\text{Pu}$  du taux de formation des hydrures (interférence  $^{238}\text{UH}$  pour le  $^{239}\text{Pu}$  et  $^{239}\text{PuH}$  pour le  $^{240}\text{Pu}$ ). Le taux de formation des hydrures d'uranium est déterminé à partir de particules d'uranium d'isotopie certifiée, et est ensuite

appliqué au rapport isotopique  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  en émettant l'hypothèse que ce taux de formation est identique pour l'uranium et le plutonium (Stoffel et al., 1994). L'application de cette correction à des particules de plutonium pur de qualité militaire a permis de démontrer la pertinence de cette correction qui évite la surestimation du rapport isotopique. L'étape suivante est alors l'analyse de particules de MOX, dont le rapport isotopique  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  est impacté par les hydrures  $^{238}\text{UH}^+$  et  $^{239}\text{PuH}^+$ . L'application de la correction a pu être vérifiée pour des particules de MOX ayant des teneurs en plutonium de 1 % et de 10 %. La non-correction de ce taux de formation entraînerait une sous-estimation du rapport, et ne permettrait pas d'identifier la source des particules. Les particules de MOX sont formées par des inclusions microscopiques de  $\text{PuO}_2$  dans une matrice d' $\text{UO}_2$ , il est possible de déterminer la teneur en plutonium dans cette matrice. Dans le cas présent, le plutonium est considéré comme une impureté dans la matrice, dont la teneur a été déterminée par le calcul du facteur de sensibilité relative (RSF). Le RSF est calculé à partir des rapports  $^{235}\text{U}/^{239}\text{Pu}$  et  $^{236}\text{U}/^{240}\text{Pu}$  mesurés dans les particules de plutonium pur, contenant des atomes de  $^{235}\text{U}$  et de  $^{236}\text{U}$  formés par décroissance radioactives respectives du  $^{239}\text{Pu}$  et du  $^{240}\text{Pu}$ . En se basant sur le taux de formation des hydrures pour des particules d'uranium, la limite de détection de cette méthodologie pour le rapport Pu/U est estimée à  $\sim 1,6 \times 10^{-3}$ . Comme attendu, les analyses des particules de MOX ont montré une hétérogénéité du rapport  $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$  entre particules mais aussi au sein de chaque particule, ce qui indique que la teneur en plutonium n'est pas homogène au sein du combustible MOX à l'échelle de la dimension typique des particules analysées (quelques  $\mu\text{m}$ ). La méthode de caractérisation isotopique du plutonium dans des particules développée au cours de cette thèse peut ainsi être appliquée aux particules issues de FDNPP.

Toutefois, pour parvenir à une caractérisation complète des particules émises dans l'environnement à la suite de l'accident de FDNPP, une étude morphologique et élémentaire des particules est également nécessaire. Dans la littérature, il a été montré que les particules de type « B », ont une forme variable et un diamètre compris entre 50 et 40  $\mu\text{m}$ , le Cs ne peut pas être détecté par MEB-EDS car celui-ci est présent en-deçà des limites de détection, mais peut seulement être identifié par rayonnement synchrotron. Ces études montrent également que le Cs et associé à plusieurs autres éléments chimiques (Si, O, Zn, Na, Mg, Al, Ca, Ti, K, Sn, Mn, Ni, Rb, Sr, Zr, Sn, Sb, Ba, Pb, U, Pu, répartis de manière hétérogène) qui peuvent aussi être mis en évidence par rayonnement synchrotron (Satou et al., 2018). C'est pourquoi plusieurs chercheurs ont utilisé le rayonnement synchrotron pour caractériser la composition élémentaire des particules (XRF, XAS) et leur morphologie (XRD, XRT) (Abe et al., 2021, 2014; Martin et al., 2020, 2019, 2016; Morooka et al., 2021; Ono et al., 2017; Satou et al., 2018). Au cours de ce travail de recherche, une caractérisation de particules issues d'un échantillon de sol de Fukushima (prélevé à moins de 3 km de FDNPP par un chercheur de l'Université de Tokyo) a été réalisée sur la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL avec, pour objectif l'identification du césium et de l'uranium. Initialement, la ligne de lumière MARS n'a pas été

conçue pour l'analyse d'objets pluri-micrométriques, puisque la taille minimale du faisceau de rayons X est de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ , ce qui correspond approximativement à la taille des particules de sols isolées dans le cadre de cette thèse. L'abaissement de la taille du faisceau à sa limite de  $11 \times 11 \mu\text{m}^2$  a été possible en utilisant les optiques K-B pour permettre une caractérisation élémentaire plus fine de ces particules, notamment en fluorescence X. Au préalable des analyses par  $\mu$ -XRF, une analyse micro-tomographique en contraste d'absorption ( $\mu$ -CT) de la particule avec une caméra d'imagerie plein champ en contraste d'absorption a été réalisée afin de localiser et de reconstruire le volume de la particule. Ces analyses ont mis en évidence une inclusion de césium dans une particule de sol collectée dans la ville d'Okuma, à 3 km de FDNPP. La présence du césium au sein de la particule associée aux éléments Fe, Zn, Ca, Sr et Rb, démontre que la particule a très certainement été émise lors de l'accident de FDNPP. D'après la littérature, les éléments la composant peuvent être issus de la structure du réacteur et, plus particulièrement, des aciers inoxydables de la cuve du réacteur, du socle en béton et du combustible irradié (Furuki et al., 2017; Kogure et al., 2016; Ochiai et al., 2018b; Satou et al., 2018). En se basant sur les données de la littérature, on peut confirmer qu'il s'agit d'une particule de type « B » car le Cs n'y a été mis en évidence que par rayonnement synchrotron. De plus, elle contient du Sr et Rb comme cela est généralement le cas pour ce type de particules (Igarashi et al., 2019; Satou et al., 2018).

En conclusion, ce travail de thèse a permis de caractériser l'évolution du radiocésium et du plutonium à l'échelle globale dans les bassins versants de Takase et de l'Ukedo, et de donner un éclairage original quant au transfert et au devenir de ces radionucléides depuis les surfaces continentales vers l'Océan Pacifique. Dans un second temps, des méthodes de localisation, et d'isolement des particules contenant des radionucléides à partir d'échantillons de sols et de sédiments ont été développées. Ensuite, la méthode de caractérisation isotopique du plutonium par SIMS en monocollection a pu être validée pour la première fois pour des particules de plutonium et de MOX en utilisant la correction du taux de formation des hydrures mesuré à partir de particules étalon d'uranium. Cette technique est ainsi applicable aux particules de Fukushima en utilisant le LG-SIMS pour éviter les interférences liées aux éléments de la matrice. Enfin, une première caractérisation d'une particule issue de FDNPP relevant probablement du type « B » a été réalisée sur la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL et a permis l'optimisation de la ligne de lumière, notamment avec le développement de l'imagerie plein champ et l'abaissement de la taille du microfaisceau.

Il serait toutefois intéressant de poursuivre le développement et l'optimisation des méthodes de localisation et d'isolement des microparticules. Ainsi, le développement d'un programme pour le micromanipulateur AxisPro® permettrait d'entrer les coordonnées des traces de fission en conservant les disques échantillons sur le support utilisé pour le BeaQuant®, dans le but de réaliser un isolement plus précis des particules. Il s'agirait aussi d'exporter la méthode de caractérisation isotopique par SIMS en monocollection à la

caractérisation par multi-collection afin de réduire les limites de détection, puisque cette seconde technique permet d'intégrer l'ensemble des signaux isotopiques en même temps et ainsi d'augmenter considérablement la durée de mesure effective de chaque isotope.

En ce qui concerne la caractérisation des actinides émis lors de l'accident de FDNPP, cette thèse a montré qu'il est très difficile de détecter les isotopes du plutonium dans les bassins versants côtiers drainant pourtant très largement la zone de retour difficile, notamment l'isotope  $^{241}\text{Pu}$ . C'est pourquoi il pourrait être intéressant d'analyser le plutonium par spectrométrie de masse par accélérateur (AMS), ou par MC-ICP-MS en augmentant la quantité de sédiment traitée par radiochimie. De plus, la modification de la signature isotopique après 2014 laisse supposer que, depuis l'abandon de la zone de retour difficile, l'absence de travail des sols et la forte croissance de la végétation ont de facto protégés ces sols très contaminés de l'érosion. Cet abandon s'est accompagné d'une modification de la signature en plutonium par réduction des apports de matière les plus marqués par les retombées de l'accident, ce qui démontre une diminution de l'érosion (ce qui est une excellente nouvelle pour la préservation de la ressource sol). La réouverture de la zone étant prévue en 2023, il serait intéressant de continuer le suivi de la teneur et de la signature isotopique en plutonium à l'exutoire de ces deux rivières pour évaluer l'impact de la décontamination des sols et la reprise des activités humaines sur la remobilisation potentielle de la contamination résiduelle des sols. Une différence de fonctionnement entre les deux bassins versants étudiés, en lien avec la présence du barrage Ogaki, a également été constatée. Le prélèvement et l'analyse d'une carotte sédimentaire dans ce lac-réservoir permettrait (1) de suivre l'évolution du plutonium au cours du temps pendant l'ensemble de la période pré- et post-accidentelle, (2) de mieux comprendre les mécanismes de transport du plutonium vers l'aval et peut-être modéliser les transport de matière dans ce bassin versant plus contaminé par le panache radioactif et, enfin, (3) de localiser et d'analyser des particules contenant des actinides dans une succession de couches de dépôts sédimentaires correspondant à différents épisodes d'érosion et de dépôt. Le dernier axe de développement pour ces deux bassins versants pourrait être l'étude plus précise du transport du plutonium notamment par l'analyse de MES prélevées en amont du barrage Ogaki et des radionucléides présents en phase dissoute dans les deux rivières. Ces travaux pourraient être menés en collaboration avec l'Institut de Radioactivité Environnementale de l'Université de Fukushima.

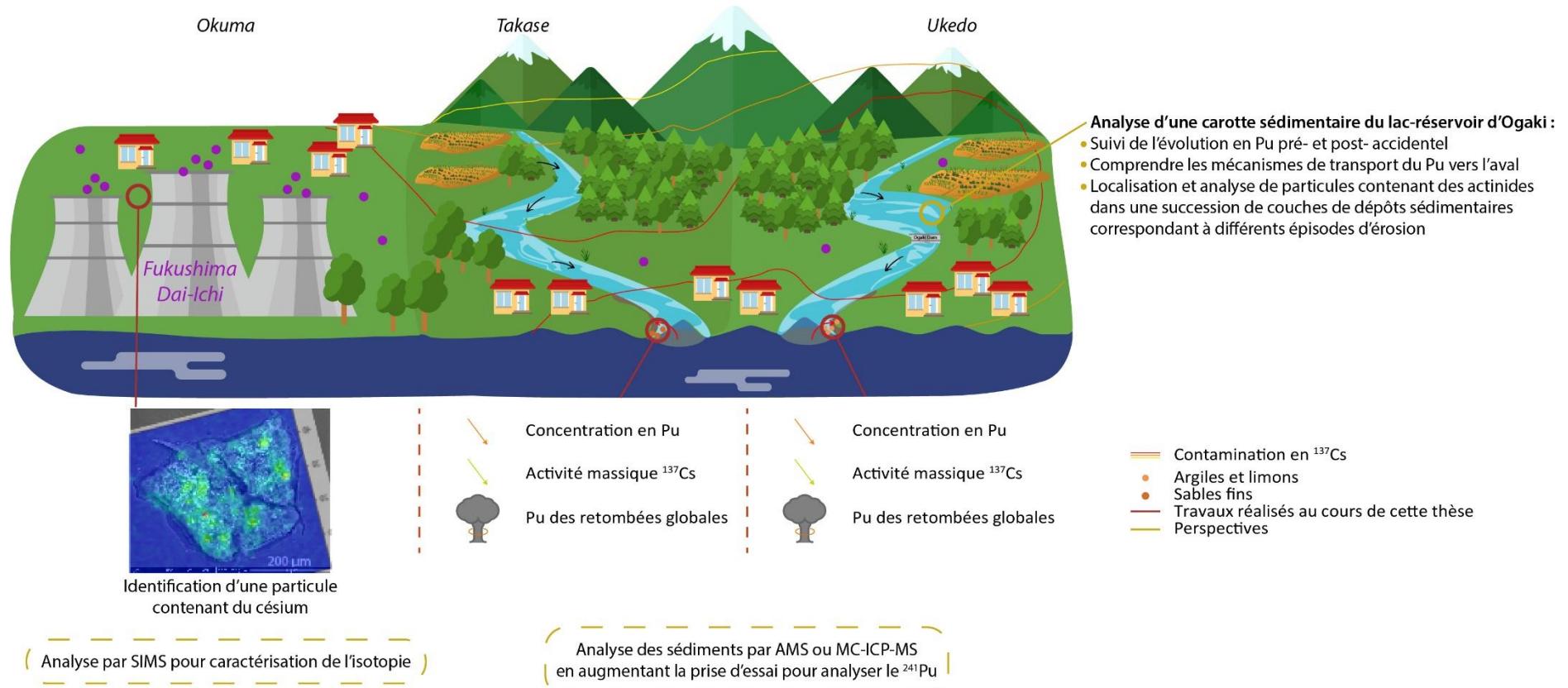
Par ailleurs, bien que la signature isotopique globale en plutonium n'ait pas mis en évidence de contribution de l'accident de FDNPP dans les laisses de crue des rivières Ukedo et Takase prélevées après 2013 ( $n=22$ ), une partie des fractions inférieures à  $40 \mu\text{m}$  et  $40 - 63 \mu\text{m}$  de ces échantillons ont été déposées sur des disques et irradiés. Il pourrait être intéressant d'analyser par SIMS l'ensemble des particules ayant généré des clusters, afin de déterminer leur isotopie (uranium naturel ou provenant de FDNPP). Une caractérisation de particules issues de la fraction  $63 - 100 \mu\text{m}$  riches en césium localisées par le BeaQuant® par rayonnement

synchrotron serait aussi pertinente, pour (1) déterminer leur morphologie, (2) caractériser les possibles inclusions de Cs et, (3) améliorer la caractérisation des particules émises dans des bassins versants plus éloignés de la FDNPP.

Enfin, en ce qui concerne la caractérisation des particules issues de FDNPP par rayonnement synchrotron sur la ligne de lumière MARS, il serait pertinent de poursuivre le développement de l'enceinte à atmosphère contrôlée. Une telle enceinte permettrait la réalisation des analyses par  $\mu$ -XRF dans de meilleures conditions, surtout pour les analyses à basse énergie, permettant de mettre plus facilement en évidence la présence potentielle de césium dans les microparticules. Pour réaliser une caractérisation des particules avec une résolution spatiale plus précise et accroître la possibilité de mettre en évidence la présence d'uranium et de plutonium, il est indispensable de déposer à nouveau des projets à l'ESRF Grenoble. En effet, l'ESRF dispose de lignes avec une taille de faisceau inférieure à celle de la ligne MARS du synchrotron SOLEIL et la possibilité de réaliser les analyses à une énergie de 44 keV pour mettre en évidence les actinides. Pour cela, les particules doivent préalablement être bien connues et caractérisées à minima par MEB, et collées sur des pointes de tungstène par micromanipulation ou par FIB. Des analyses en  $\mu$ -XRD et  $\mu$ -XRF 2D et 3D pourraient alors être réalisées à 44 keV sur la ligne de lumière ID11, et à 20 keV pour mettre en évidence le Cs et réaliser une tomographie 3D de la particule sur la ligne de lumière ID16.

Tous ces développements permettraient de poursuivre l'amélioration de notre compréhension de la distribution et du devenir des radionucléides émis par l'accident de FDNPP dans l'environnement, et permettraient, le cas échéant, de disposer de méthodes directement applicables si un autre événement venait à libérer des substances radioactives dans l'environnement.

## Bilan





## Bibliographie :

- Abe, Y., Iizawa, Y., Terada, Y., Adachi, K., Igarashi, Y., Nakai, I., 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. *Anal. Chem.* 86, 8521–8525. <https://doi.org/10.1021/ac501998d>
- Abe, Y., Onozaki, S., Nakai, I., Adachi, K., Igarashi, Y., Oura, Y., Ebihara, M., Miyasaka, T., Nakamura, H., Sueki, K., Tsuruta, H., Moriguchi, Y., 2021. Widespread distribution of radiocesium-bearing microparticles over the greater Kanto Region resulting from the Fukushima nuclear accident. *Prog. Earth Planet. Sci.* 8, 13. <https://doi.org/10.1186/s40645-020-00403-6>
- Adachi, K., Kajino, M., Zaizen, Y., Igarashi, Y., 2013. Emission of spherical cesium-bearing particles from an early stage of the Fukushima nuclear accident. *Sci. Rep.* 3, 2554. <https://doi.org/10.1038/srep02554>
- Evrard, O., Laceby, J.P., Nakao, A., 2019. Effectiveness of landscape decontamination following the Fukushima nuclear accident: a review. *SOIL* 5, 333–350. <https://doi.org/10.5194/soil-5-333-2019>
- Evrard, O., Pointurier, F., Onda, Y., Chartin, C., Hubert, A., Lepage, H., Pottin, A.-C., Lefèvre, I., Bonté, P., Laceby, J.P., Ayrault, S., 2014. Novel Insights into Fukushima Nuclear Accident from Isotopic Evidence of Plutonium Spread along Coastal Rivers. *Environ. Sci. Technol.* 48, 9334–9340. <https://doi.org/10.1021/es501890n>
- Fukushima Prefectural Government, 2019. Transition of evacuation designated zones - 福島県ホームページ [WWW Document]. URL <https://www.pref.fukushima.lg.jp/site/portal-english/en03-08.html> (accessed 9.4.22).
- Furuki, G., Imoto, J., Ochiai, A., Yamasaki, S., Nanba, K., Ohnuki, T., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2017. Caesium-rich micro-particles: A window into the meltdown events at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Sci. Rep.* 7, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep42731>
- Futagami, F., Soliman, M., Takamiya, K., Sekimoto, S., Oki, Y., Kubota, T., Konno, M., Mizuno, S., Ohtsuki, T., 2020. Isolation, characterization and source analysis of radiocaesium micro-particles in soil sample collected from vicinity of Fukushima Dai-ichi nuclear power plant. *J. Environ. Radioact.* 223–224, 106388. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106388>
- Igarashi, Y., Kogure, T., Kurihara, Y., Miura, H., Okumura, T., Satou, Y., Takahashi, Y., Yamaguchi, N., 2019. A review of Cs-bearing microparticles in the environment emitted by the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *J. Environ. Radioact.* 205–206, 101–118. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.04.011>
- Imoto, J., Ochiai, A., Furuki, G., Suetake, M., Ikebara, R., Horie, K., Takehara, M., Yamasaki, S., Nanba, K., Ohnuki, T., Law, G.T.W., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2017. Isotopic signature and nano-texture of cesium-rich micro-particles: Release of uranium and fission products from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Sci. Rep.* 7, 5409. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05910-z>
- Jaegler, H., Pointurier, F., Onda, Y., Hubert, A., Laceby, J.P., Cirella, M., Evrard, O., 2018. Plutonium isotopic signatures in soils and their variation (2011–2014) in sediment transiting a coastal river in the Fukushima Prefecture, Japan. *Environ. Pollut.* 240, 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.094>
- Kelley, J.M., Bond, L.A., Beasley, T.M., 1999. Global distribution of Pu isotopes and  $^{237}\text{Np}$ . *Sci. Total Environ.* 237–238, 483–500. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00160-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00160-6)
- Kogure, T., Yamaguchi, N., Segawa, H., Mukai, H., Motai, S., Akiyama-Hasegawa, K., Mitome, M., Hara, T., Yaita, T., 2016. Constituent elements and their distribution in the radioactive Cs-bearing silicate glass

microparticles released from Fukushima nuclear plant. *Microscopy* 65, 451–459. <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfw030>

Kurihara, E., Takehara, Masato, Suetake, M., Ikehara, R., Komiya, T., Morooka, K., Takami, R., Yamasaki, S., Ohnuki, T., Horie, K., Takehara, Mami, Law, G.T.W., Bower, W., W. Mosselmans, J.F., Warnicke, P., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2020. Particulate plutonium released from the Fukushima Daiichi meltdowns. *Sci. Total Environ.* 743, 140539. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140539>

Martin, P.G., Davies-Milner, M., Nicholson, J., Richards, D., Yamashiki, Y., Scott, T., 2019. Analysis of particulate distributed across Fukushima Prefecture: Attributing provenance to the 2011 Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident or an alternate emission source. *Atmos. Environ.* 212, 142–152. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.043>

Martin, P.G., Griffiths, I., Jones, C.P., Stitt, C.A., Davies-Milner, M., Mosselmans, J.F.W., Yamashiki, Y., Richards, D.A., Scott, T.B., 2016. In-situ removal and characterisation of uranium-containing particles from sediments surrounding the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 117, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.12.010>

Martin, P.G., Jones, C.P., Cipiccia, S., Batey, D.J., Hallam, K.R., Satou, Y., Griffiths, I., Rau, C., Richards, D.A., Sueki, K., Ishii, T., Scott, T.B., 2020. Compositional and structural analysis of Fukushima-derived particulates using high-resolution x-ray imaging and synchrotron characterisation techniques. *Sci. Rep.* 10, 1636. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58545-y>

Mathieu, A., Kajino, M., Korsakissok, I., Périllat, R., Quélo, D., Quérel, A., Saunier, O., Sekiyama, T.T., Igarashi, Y., Didier, D., 2018. Fukushima Daiichi-derived radionuclides in the atmosphere, transport and deposition in Japan: A review. *Appl. Geochem.* 91, 122–139. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.002>

MEXT, 2011. Results of the Fourth Airborne Monitoring Survey by MEXT.

Morino, Y., Ohara, T., Watanabe, M., Hayashi, S., Nishizawa, M., 2013. Episode Analysis of Deposition of Radiocesium from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident. *Environ. Sci. Technol.* 47, 2314–2322. <https://doi.org/10.1021/es304620x>

Morooka, K., Kurihara, E., Takehara, Masato, Takami, R., Fueda, K., Horie, K., Takehara, Mami, Yamasaki, S., Ohnuki, T., Grambow, B., Law, G.T.W., Ang, J.W.L., Bower, W.R., Parker, J., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2021. New highly radioactive particles derived from Fukushima Daiichi Reactor Unit 1: Properties and environmental impacts. *Sci. Total Environ.* 773, 145639. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145639>

Nakanishi, T., Funaki, H., Sakuma, K., 2021. Factors affecting  $^{137}\text{Cs}$  concentrations in river water under base-flow conditions near the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 328, 1243–1251. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07735-7>

NERH, (Nuclear Emergency Response Headquarters), 2011. Report of Japanese Government to the IAEA Ministerial Conference on Nuclear Safety.

Ochiai, A., Imoto, J., Suetake, M., Komiya, T., Furuki, G., Ikehara, R., Yamasaki, S., Law, G.T.W., Ohnuki, T., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2018a. Uranium Dioxides and Debris Fragments Released to the Environment with Cesium-Rich Microparticles from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Environ. Sci. Technol.* 52, 2586–2594. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06309>

Ochiai, A., Imoto, J., Suetake, M., Komiya, T., Furuki, G., Ikehara, R., Yamasaki, S., Law, G.T.W., Ohnuki, T., Grambow, B., Ewing, R.C., Utsunomiya, S., 2018b. Uranium Dioxides and Debris Fragments Released to the Environment with Cesium-Rich Microparticles from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Environ. Sci. Technol.* 52, 2586–2594. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06309>

Ono, T., Iizawa, Y., Abe, Y., Nakai, I., Terada, Y., Satou, Y., Sueki, K., Adachi, K., Igarashi, Y., 2017. Investigation of the chemical characteristics of individual radioactive microparticles emitted from reactor 1 by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident by using multiple synchrotron radiation X-ray analyses. *BUNSEKI KAGAKU* 66, 251–261. <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.66.251>

Ranebo, Y., Hedberg, P.M.L., Whitehouse, M.J., Ingeneri, K., Littmann, S., 2009. Improved isotopic SIMS measurements of uranium particles for nuclear safeguard purposes. *J. Anal. At. Spectrom.* 24, 277. <https://doi.org/10.1039/b810474c>

Satou, Y., Sueki, K., Sasa, K., Adachi, K., Igarashi, Y., 2016. First successful isolation of radioactive particles from soil near the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Anthropocene* 14, 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2016.05.001>

Satou, Y., Sueki, K., Sasa, K., Yoshikawa, H., Nakama, S., Minowa, H., Abe, Y., Nakai, I., Ono, T., Adachi, K., Igarashi, Y., 2018. Analysis of two forms of radioactive particles emitted during the early stages of the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station accident. *Geochem. J.* 52, 137–143. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0514>

Schneider, S., Bister, S., Christl, M., Hori, M., Shozugawa, K., Synal, H.-A., Steinhauser, G., Walther, C., 2017. Radionuclide pollution inside the Fukushima Daiichi exclusion zone, part 2: Forensic search for the "Forgotten" contaminants Uranium-236 and plutonium. *Appl. Geochem., Transformation and Fate of Natural and Anthropogenic Radionuclides in the Environments* 85, 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.022>

Steinhauser, G., Brandl, A., Johnson, T.E., 2014. Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts. *Sci. Total Environ.* 470–471, 800–817. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.029>

Steinhauser, G., Niisoe, T., Harada, K.H., Shozugawa, K., Schneider, S., Synal, H.-A., Walther, C., Christl, M., Nanba, K., Ishikawa, H., Koizumi, A., 2015. Post-Accident Sporadic Releases of Airborne Radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Site. *Environ. Sci. Technol.* 49, 14028–14035. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03155>

Stoffel, J.J., Briant, J.K., Simons, D.S., 1994. A particulate isotopic standard of uranium and plutonium in an aluminosilicate matrix. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 5, 852–858. [https://doi.org/10.1016/1044-0305\(94\)87008-X](https://doi.org/10.1016/1044-0305(94)87008-X)

Yamaguchi, N., Mitome, M., Kotone, A.-H., Asano, M., Adachi, K., Kogure, T., 2016. Internal structure of cesium-bearing radioactive microparticles released from Fukushima nuclear power plant. *Sci. Rep.* 6, 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep20548>

Yamamoto, M., 2015. Overview of the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant (FDNPP) accident, with amounts and isotopic compositions of the released radionuclides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303, 1227–1231. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3639-3>

Yang, G., Tazoe, H., Hayano, K., Okayama, K., Yamada, M., 2017. Isotopic compositions of  $^{236}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ , and  $^{240}\text{Pu}$  in soil contaminated by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Sci. Rep.* 7, 13619. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-13998-6>

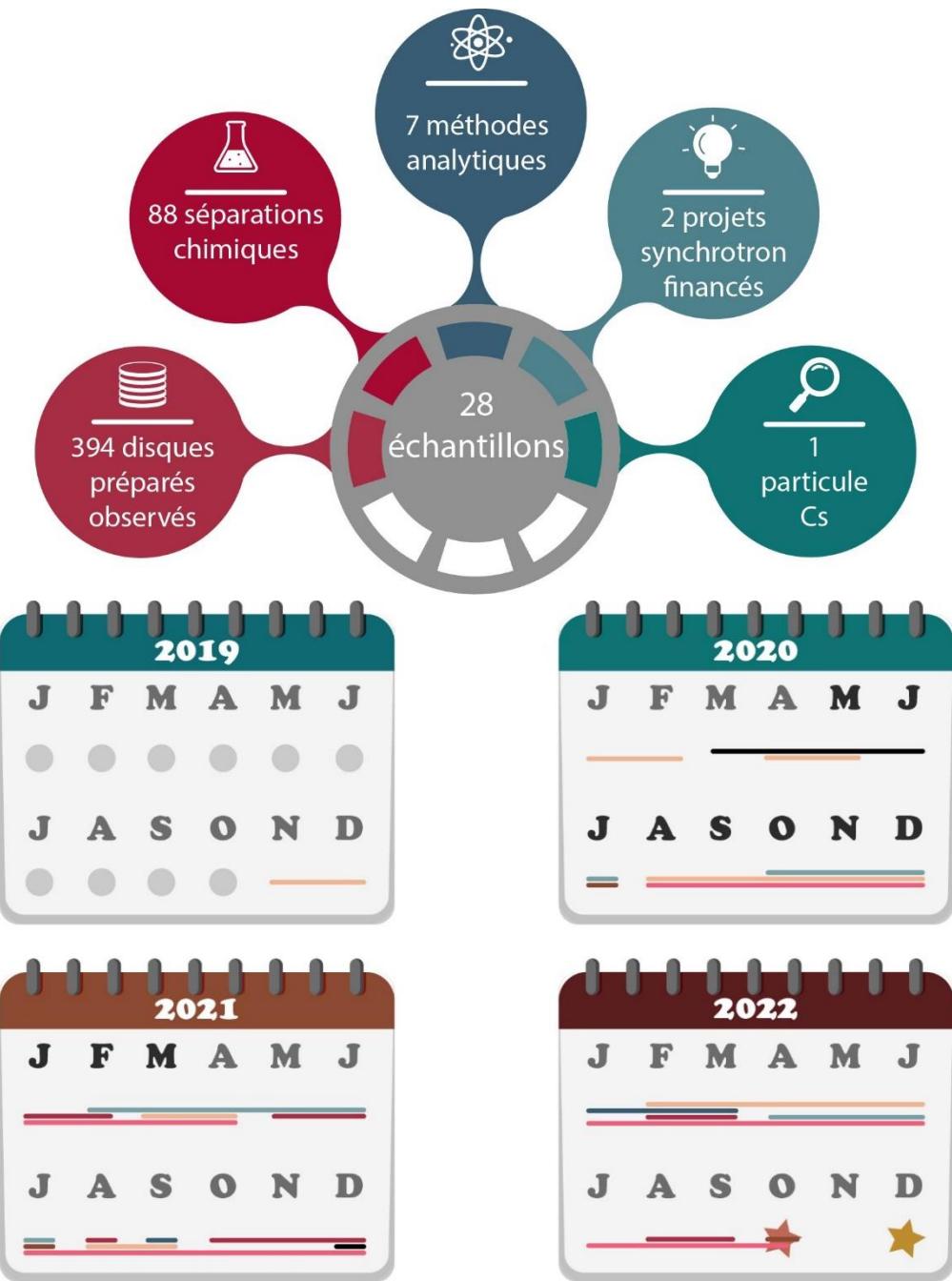


# **Ma thèse en quelques chiffres**



# Ma thèse en quelques chiffres





- J** Travail sur site 2 à 3 jours par semaine cause crise sanitaire  
 Début de thèse  
 — Bibliographie  
 Contact pour réalisation des analyses  
 — Arrêt maladie  
 — Réalisation de disques (tamisage, dépôt, soudure, révélation, observation)  
 — Tests analytiques, méthodes de localisation, SIMS  
 — Synchrotron  
 — Radiochimie  
 — Rédaction, conférence  
 ★ Soutenance théorique  
 ★ Soutenance réelle



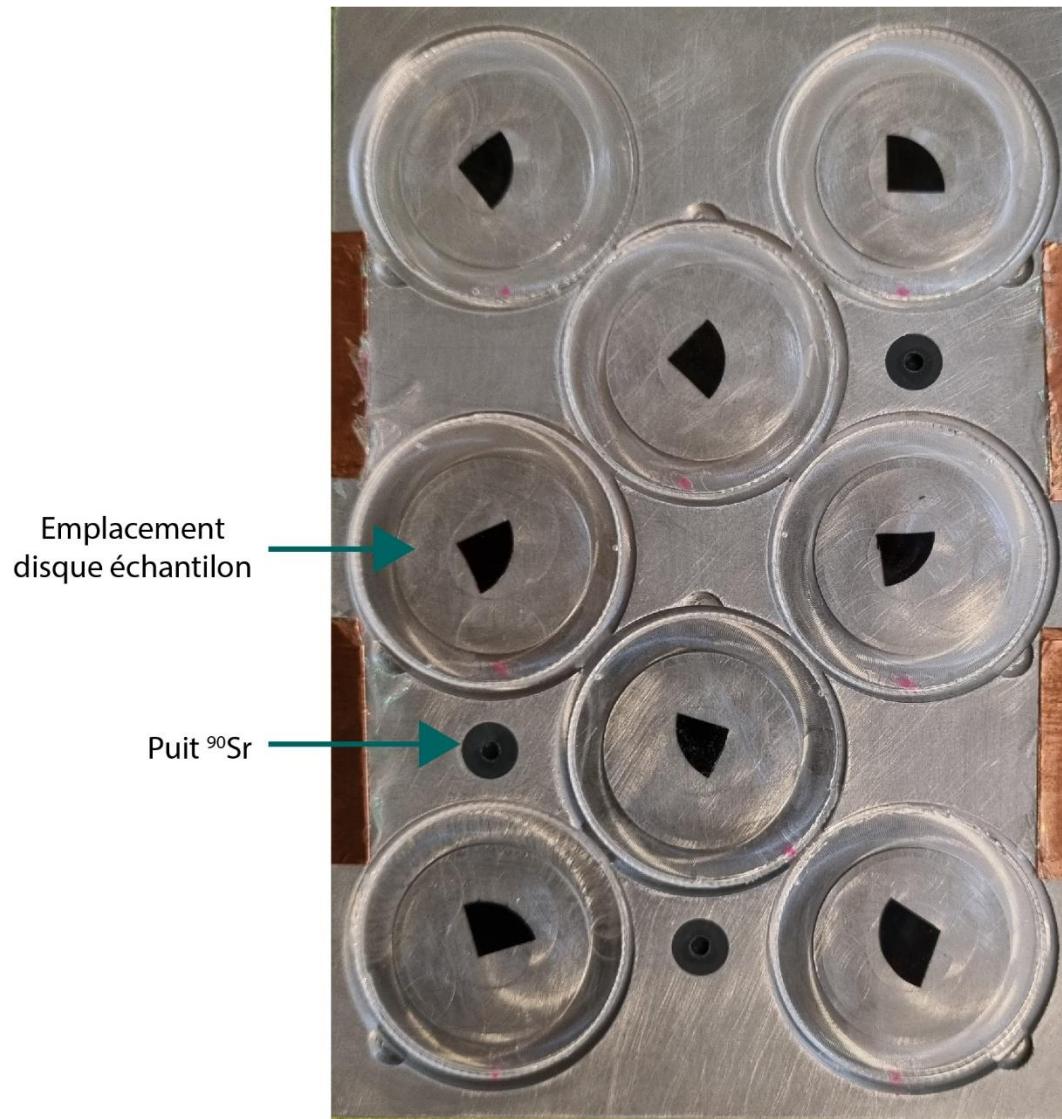


# **Annexes**



## Annexe A Portoir BeaQuant®

---

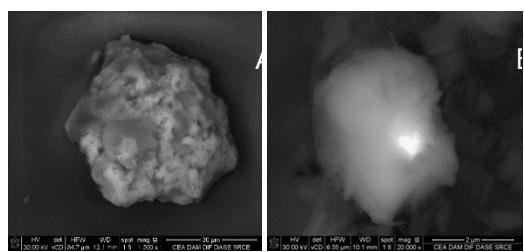


## Annexe B Projets synchrotron SOLEIL 20201323

### **1/ Background:**

The nuclear accident that occurred at the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant (FDNPP) on March 11, 2011 released large quantities of radionuclides into the environment, mainly under the form of microparticles. So far, studies on the actinides emitted during this accident have mainly been carried out at the scale of "bulk" samples, leading to a dilution effect, which complicates the isotopic identification of the radionuclide sources. Studies conducted at the particulate scale were mainly focused on radiocaesium. In the context of my PhD thesis, the objective is to develop methods for the localization, isolation and the elemental and isotopic characterization of actinide-bearing microparticles released into the environment during the FDNPP accident to better anticipate their fate in the environment.

First, sediment samples (known to concentrate radionuclides) were collected in the vicinity of FDNPP in collaboration with the [University of Tokyo](#). After sieving, the fraction <63 µm of these samples is then suspended in an ethanol/organic polymer mixture (1:1) to be deposited on polycarbonate disks with a thickness of 175 µm. Those discs are used for microparticle localization by digital autoradiography methods. Then, the microparticles are isolated as much as possible from the matrix (sediment particles) to characterize them by deposition on carbon disks or carbon adhesive. Finally, localized microparticles are observed with a SEM to eliminate uranium-containing microparticles of natural origin (U/Th mixtures, zircons).

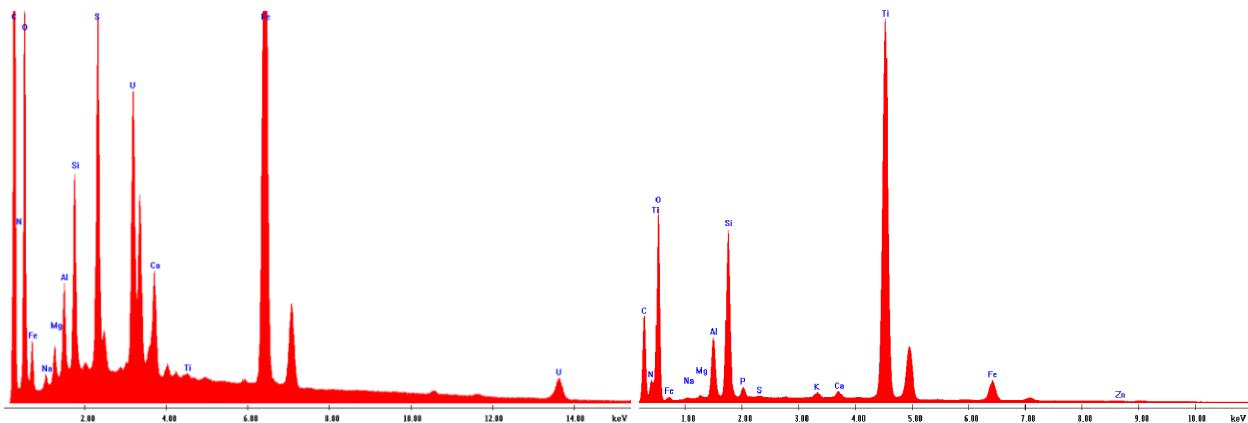


The first particles localized so far and identified as potentially emitted by FDNPP have diameters ranging between 6–60 µm (Figure 1). Elemental composition of these microparticles is shown in Figure 2: Microparticle A is mainly composed of Ti, Si, Al, Fe and Mg and microparticle B of Fe, S, U, Si, Al.

Figure 64: SEM observation of microparticles containing uranium from a Fukushima sediment sample (Okuma 7). A.

The interest of the determination of the constituting elements of these particles is to determine their potential source and their conditions of formation within the reactor. However, SEM-EDS analyses do not allow (1) to detect trace elements, and (2) to determine their chemical form. These data are primordial to characterize these actinide-bearing microparticles.

In the literature, five research groups<sup>1;2, 3, 4; 5; 6; 7</sup> carried out synchrotron analyses with



the  $\mu$ XANES technology to characterise the chemical form of the elements found in similar samples and determine their potential reactor source. They also used  $\mu$ XAS to examine the composition of the sample and the oxidation state of the main constituents, or  $\mu$ XRF to determine the elemental composition of the particles and notably the occurrence of cesium and uranium that are not detectable by SEM. These methods demonstrated that cesium is present on the surface of the microparticles and that uranium nanoparticles are included in the analyzed microparticles<sup>8</sup>.

## **2/ Objectives:**

The challenge here is to characterize (1) the morphology, (2) the elemental composition and (3) the chemical form of the elements composing the actinide-bearing microparticles emitted by FDNPP accident. The objective of this study is to (1) understand the incorporation of actinide (U/Pu) into the structure of these microparticles, (2) determine the mechanisms of formation of these microparticles, and (3) determine their fate in the environment in terms of stability/solubility as a function of the chemical form of the elements found in the microparticles.

## **3/ Experimental method:**

For the experiments, the microparticles will be deposited on individual supports, one sample = one microparticle. The microparticles will be deposited (1) on supports covered with a carbon adhesive of 0.5 inches in diameter, (2) on a carbon disk of 2.5 inches of diameter, or (3) fixed with an organic polymer (collodion) on a polycarbonate disk of 2.5 inches in diameter and 175  $\mu\text{m}$  thickness. In order to facilitate particle localization, platinum deposits will be made on the support to create a spatial referential to locate the microparticles within few  $\mu\text{m}$ . This

will be done over a maximum range of 10x10 mm (i.e., travel range of the drivers used to raster the sample holder).

Each samples will be shipped in their own air-tight double confined sample holder with two 8 mm-Kapton windows. Finally, due to their estimated activites in  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  these samples can only be analysed at the MARS beamline.

The methods envisaged to characterize these microparticles by synchrotron would be  $\mu\text{XANES}$ , and 2D  $\mu\text{XRF}$  in order to determine the microparticle characteristics. Therefore, it will be necessary to work with a beam size of 15  $\mu\text{m}$  diameter. The 2D XRF method will localize the microparticle using the coordinate system but also highlight the surface composition of microparticles. Then, the XANES method will be used at high energy (17-20 keV) on all samples to demonstrate the presence and/or chemical form of U, Pu and Zr. This method will then be performed at low energy (5-7 keV) for Fe, Ti and Cs with the use of an additional He-bag placed between the sample and the detector.

#### **4/ Expected results:**

We expect to find U and Pu (1) on the surface of microparticles as droplet impacts and/or (2) as nanoparticles included in the microparticle structure as described by Ochiai et al, 2018 for U. An observation of Cs is also expected on the outside boundary of the microparticles and it is assumed that the following elements will be present in the form of oxides: Fe, Ti, U, Pu, Zr. Finally, the microparticles will show a variable porosity depending on the speed of the cooling process and the presence of gas.

#### **5/ Beam time requested justification:**

We estimate the beam time required for these analyses to be 15 shifts or one week. This can be justified by (1) the number of samples, corresponding to 5 microparticles, (2) the time required to set up the sample, and (3) the acquisition time of the  $\mu\text{XANES}$  method, which will be few hours to integrate Pu, U, Zr, Ti, Fe and Cs.

#### **6/ References:**

##### **a/ Your publication(s) on the subject:**

[1](#); [2](#); [3](#); [4](#); [5](#); [6](#); [7](#)

## Annexe C Projet synchrotron SOLEIL 20210795

### **1/ Background:**

Ten years after the accident at the FDNPP on March 11, 2011, the Japanese authorities decided to progressively reopen the difficult-to-return zone without decontamination. This measure will impact the initially heavily contaminated municipalities located North of FDNPP, including Namie Town, which territory is mainly drained by the Ukedo River. Many questions emerged as to (1) the contribution of the sediment transiting this river to the radionuclide supply to the Pacific Ocean, and (2) the temporal evolution of contamination levels in a completely abandoned zone since the accident. A specific interest relies on the study of Cs- and/or actinide-bearing particles in order to anticipate their fate in the environment (shape, isotopic composition, contaminated particles proportion, etc...).

Since 2012, sediment samples have been collected annually at the Ukedo River outlet by the [Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement \(LSCE\)](#) and suspended in an ethanol:collodion mixture to be deposited onto polycarbonate disks of 750 µm thickness. A thinner disk is then welded on top to locate the fissile elements ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ) using the fission trace method. To determine the nature of the particles (i.e. anthropogenic or natural), this method is coupled with the imaging plate method to reveal the presence of beta/gamma emitters. If a correlation is observed, the particle is then identified and characterized by SEM-EDS. However, the detection limit of this technique is about 1%, which does not always allow to identify ultra-trace elements in Fukushima particles. In fact, as demonstrated by [Martin et al. \(2020\)](#) and [Ono et al. \(2017\)](#), elements such as Cs can only be observed by synchrotron radiation, particularly because of their low overall concentration. Thus, a high brilliance X-ray

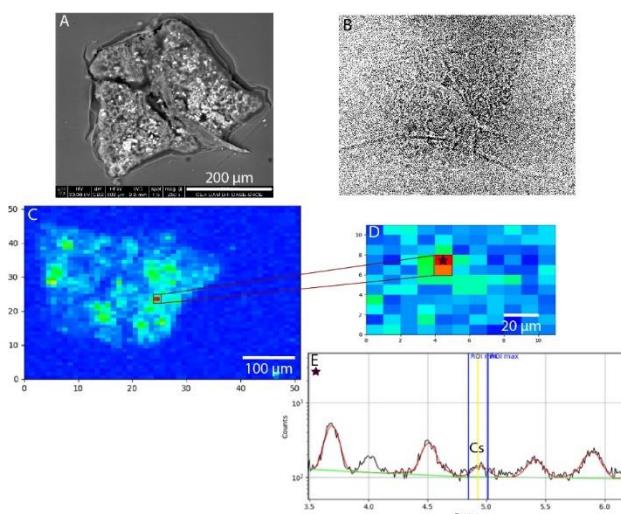


Figure 66: A. SEM image of the microparticle #2; B. Full field image of the particle; C. Global X-ray fluorescence mapping at 4.5 keV (Ca X-ray fluorescence energy) by selection on the total energy spectrum; D.

source combined with a low scattering background setup should be used to characterize the particles emitted by the FDNPP accident (porosity, shape, element distribution, ...). Accordingly, as a follow-up of our 20201323 project, we would like to continue investigating Fukushima particles with an optimized He-flushed set-up.

The first results obtained on the MARS beamline in 2021 with combined full-field imaging and microfocused XRF mapping demonstrated (1) the occurrence of an inclusion of Cs within a particle, which is a big first for SOLEIL, (2) a relation

between Cs and Fe, Zn, Ca, Sr and Rb, but (3) some technical limitations, associated with the geometry of the samples and the experimental set-up. Ways to improve and optimise the set-up were highlighted. Indeed, the use of a He-flushed sample environment is required in order promote lower energy detection and limiting the beam scattering at higher energies, such as that of moving the fluorescence detector closer to the sample.

Finally, the originality of this new project relies in the investigation of temporal particle changes at a double river sampling location draining a highly contaminated area – although abandoned and devoid of remediation works – (main Ukedo River) and a second location draining a less contaminated and remediated area (i.e. Takase River, main tributary of Ukedo River). This study will make it possible to demonstrate (1) the evolution and (2) most likely the source of the particles in the drainage area. Investigating temporal changes in microparticle characteristics at the same locations is novel, as – so far – all studies neglected this aspect and focused instead on the spatial distribution of particles and the repeatability of the analysis focusing on contrasted particles extracted from the same bulk sample (identical date and place of sampling).

## **2/ Objectives:**

The challenge here is to characterize (1) the morphology, (2) the elemental composition and (3) the chemical form of the elements composing the actinide-bearing particles emitted by FDNPP accident. The objective of this study is to investigate (1) the presence and incorporation of Cs and actinides in different types of particles collected at different time periods at the same river location, (2) their shape and porosity over time, and (3) the chemical form evolution of the elements over time in order to determine if at one point a degradation of particles or a change in sources is observed.

## **3/ Experimental method:**

For the experiments, the particles will be individually glued onto tungsten tips with SEM glue, one tip = one sample. The tungsten tips will allow to locate more easily the particle thanks to the high density of the support. An improved He-flushed sample environment will be operated in order to (1) promote lower energy detection and (2) reduced beam scattering at higher energies in XRF mode.

Each sample will be shipped in its own airtight, double-confined sample holder with two Kapton tubes. Finally, due to their estimated activity in  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$ , these samples can only be analyzed on the MARS beamline.

As described in the experimental report related to our first experiment, a He-flushed sample environment would be operated to promote the detection of the low XRF energies and limit the scattering background of the incoming X-ray beam. Si and Ge XRF detectors would be set-up closer to the sample. The methodology considered to characterize these particles by

synchrotron radiation is (1) full-field phase contrast tomography to locate the particles and more specifically phases inside the particles previously to (2) micro-focused XRF mapping to determine their elemental composition. Extensive 3D-XRD-XRF tomography would be made on selected small volume of interest. Then, the  $\mu$ -XANES analysis would be made by full-field imaging and/or micro-focused XRF measurement at high energy (17-20 keV) on all samples to demonstrate the presence and/or chemical form of U, Pu and Zr.

#### **4/ Expected results:**

We expect to find U and Pu (1) on the surface of particles as droplet impacts and/or (2) as nanoparticles included in the particle structure as described by [Ochiai et al. \(2018\)](#) for U. An observation of Cs is also expected on the outer boundary and/or in the inner structure of the particles and it is assumed that the following elements will be present: Fe, Zn, Ca, Rb, Sr as observed during the first session. Finally, the particles will have a variable shape and porosity depending on the speed of the cooling process and the presence of gas, and a composition varying depending on the year of sampling.

#### **5/ Beam time requested justification:**

We estimate the beam time required for these analyses to be 15 shifts or one week. This can be justified by (1) the number of samples, corresponding to 5 particles, (2) the time required to set up the sample, and (3) the acquisition time of the Full-field phase contrast tomography and extensive full-field XANES investigation and micro-focused XRF and XANES analyses, which will be few hours to integrate Pu, U, and Cs.

#### **6/ References:**

a/ Your publication(s) on the subject: [1](#); [2](#); [3](#); [4](#); [5](#); [6](#); [7](#)

# Annexe D Projet synchrotron SOLEIL 20220612

## **1/ Background:**

Based on proposal 20210795 that was placed on the waiting list, we incorporated feedback from PRC6 members. You will find below the modified proposal.

Eleven years after the accident at the FDNPP, the Japanese authorities decided to progressively reopen the difficult-to-return zone without decontamination. This will affect the initially highly contaminated municipalities to the north of the FNPP, including Namie Town, an area mainly drained by the Ukedo and Takase rivers. Several research questions emerged regarding (1) the contribution of the sediment transiting this river to the radionuclide supply to the Pacific Ocean, and (2) the temporal evolution of contamination levels in a completely abandoned zone since the accident. A specific interest relies on the characterization of Cs-bearing particles in order to anticipate their fate in the environment (shape, isotopic composition, contaminated particles proportion, etc...).

Since 2013, sediment samples have been collected annually at the Ukedo and Takase River outlets by the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) and suspended in an ethanol:collodion mixture to be deposited onto polycarbonate disks of 750 µm thickness. A thinner disk is then welded on top to locate the fissile elements ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ) using the fission track method. To determine the nature of the particles (i.e. anthropogenic or natural), this method is coupled with the BeaQuant® method to reveal the presence of beta emitters like Cs. If a correlation is observed, the particle is then identified and characterized by SEM-EDS. However, the detection limit of this technique is about 1%, which does not always

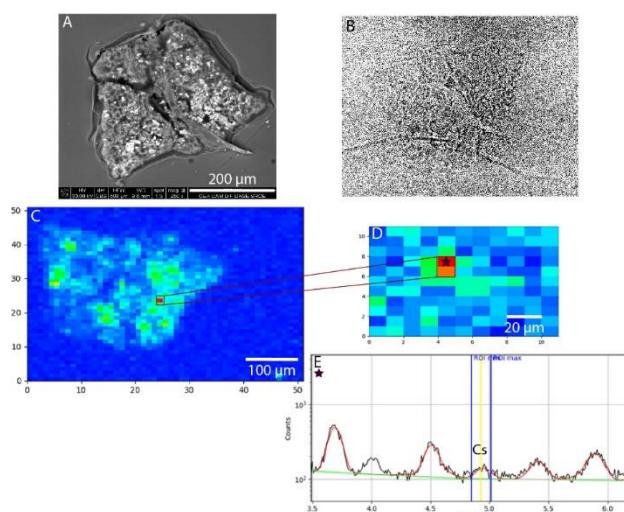


Figure 67: A. SEM image of the microparticle #2; B. Full field image of the particle; C. Global X-ray fluorescence mapping at 4.5 keV (Ca X-ray fluorescence energy) by selection on the total energy spectrum; D.

allow to identify ultra-trace elements in Fukushima particles. In fact, as demonstrated by Martin et al. (2020) and Ono et al. (2017), elements such as Cs can only be observed by synchrotron radiation, particularly because of their low overall concentration. Thus, a high brilliance X-ray source combined with a low scattering background setup should be used to characterize the particles emitted by the FDNPP accident (porosity, shape, element distribution, ...). The particles characterized for this study are non-to pseudo-spherical with a diameter of less than 63 µm. Accordingly, as a follow-up of our

20201323 project, we would like to continue investigating Fukushima particles with an optimized He-flushed set-up.

The first results obtained on the MARS beamline in 2021 with combined full-field imaging and micro-focused XRF mapping demonstrated (1) the occurrence of an inclusion of Cs within a particle, which is a big first for SOLEIL, (2) a relation between Cs and Fe, Zn, Ca, Sr and Rb, along with (3) some technical limitations, associated with the geometry of the samples and the experimental set-up. Set-up improvements and optimisation are proposed. Indeed, the use of a He-flushed sample environment is required in order to facilitate detection at lower energies (<10keV) and to limit the beam scattering at higher energies (>10 keV), such that obtained as through moving the fluorescence detector closer to the sample.

Finally, the originality of this follow-up project relies in the investigation of particle changes throughout time at two close although contrasted river sampling locations including one draining a highly contaminated area – although abandoned and devoid of remediation works – (main Ukedo River) and a second location draining a less contaminated and remediated area (i.e. Takase River, main tributary of Ukedo River). This study will make it possible to demonstrate (1) the evolution, and (2) will allow developing and testing a new set-up under controlled atmosphere on the MARS beamline. Investigating temporal changes in microparticle characteristics at the same river locations is novel, as – so far – all studies dealing with particles neglected this aspect and focused instead on the spatial distribution of particles and the repeatability of the analysis focusing on contrasted particles extracted from the same bulk sample (identical date and place of sampling).

## **2/ Objectives:**

The challenge here is to characterize (1) the morphology, (2) the elemental composition of the Cs-bearing particles emitted by FDNPP accident. The objective of this study is to investigate (1) the occurrence and incorporation of Cs in different types of particles collected at different times at the same river location, and (2) their change in shape and porosity over time in order to determine if at one point a degradation of particles is observed.

## **3/ Experimental method:**

For the experiments, the particles will be individually glued onto tungsten tips with SEM glue, one tip = one sample. The tungsten tips will allow to locate more easily the particle during the experiment thanks to the high density of the support. An improved He-flushed sample environment will be operated in order to (1) promote lower energy detection and (2) reduced beam scattering in XRF mode.

Each sample will be shipped in its own airtight, double-confined sample holder with two Kapton tubes. Finally, due to their estimated activity in  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$ , these samples can only be analyzed on the MARS beamline.

As described in the experimental report related to our first experiment, a He-flushed sample environment would be operated to promote the detection of the low XRF energies and limit the scattering background of the incoming X-ray beam. Si and Ge XRF detectors would be set-up closer to the sample. The methodology considered to characterize these particles by low energy synchrotron radiation (< 10 keV) is (1) calibration of the XRF detector with reference powders, (2) full-field phase contrast tomography to locate the particles and more specifically phases inside the particles previously to (3) micro-focused XRF mapping to determine their elemental composition. Extensive 3D-XRT-XRF tomography would be made on a selected small volume of interest.

#### **4/ Expected results:**

We expect to find Cs (1) on the outer boundary and/or in the inner structure of the particles and it is assumed that the following elements will also be present: Fe, Zn, Ca, Rb, Sr as observed during the first session and/or (2) as nanoparticles included in the particle structure as described by Furuki et al. (2017). Finally, the particles will have a variable shape and porosity depending on the speed of the cooling process and the presence of gas, and a composition varying depending on the year of sampling.

#### **5/ Beam time requested justification:**

We estimate the beam time required for these analyses to be 15 shifts or one week. This can be justified by (1) the number of samples, corresponding to 5 particles, (2) the time required to set up the sample, and (3) the acquisition time of the Full-field phase contrast tomography, extensive full-field and micro-focused XRF analyses, which will be few hours to integrate Cs.

# Annexe E Projet ESRF ID11 – ID16 2022

---

## EUROPEAN SYNCHROTRON RADIATION FACILITY



### ESRF User Office

CS 40220, F-38043 GRENOBLE Cedex 9, France

Delivery address: 71 avenue des Martyrs, 38000 GRENOBLE, France

Tel: +33 (0)4 7688 2552; fax: +33 (0)4 7688 2020; email:  
useroff@esrf.fr; web: <http://www.esrf.fr>

---

### Application for beam time at ESRF – Experimental Method

Template for ESRF Standard proposals, CRG proposals, MX Rolling Crystallography and MX Rolling BioSAXS proposals.

#### **Proposal Summary (should state the aims and scientific basis of the proposal):**

Eleven years after the accident at the FDNPP, the Japanese authorities decided to progressively reopen the difficult-to-return zone without decontamination. This will affect the initially highly contaminated municipalities to the north of the FNPP, including Namie Town, an area mainly drained by the Ukedo and Takase rivers. Several research questions emerged regarding (1) the contribution of the sediment transiting this river to the radionuclide supply to the Pacific Ocean, and (2) the temporal evolution of contamination levels in a completely abandoned zone since the accident. A specific interest relies on the characterization of Cs-bearing particles in order to anticipate their fate in the environment (shape, isotopic composition, contaminated particles proportion, etc...).

Since 2013, sediment samples have been collected annually at the Ukedo and Takase River outlets by the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) and suspended in an ethanol:collodion mixture to be deposited onto polycarbonate disks of 750 µm thickness. A thinner disk is then welded on top to locate the fissile elements ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ) using the fission track method. To determine the nature of the particles (i.e. anthropogenic or natural), this method is coupled with the BeaQuant® method to reveal the presence of beta emitters like Cs (Diacre et al., 2022). If a correlation is observed, the particle is then identified and characterized by SEM-EDS. However, the detection limit of this technique is about 1%, which does not always

allow identifying ultra-trace elements in Fukushima particles. In fact, as demonstrated by Martin et al. (2020), Ochiai et al. (2018) and Ono et al. (2017), elements such as Cs and U can only be observed by synchrotron radiation, particularly because of their low overall concentration. Thus, a high brilliance X-ray source combined with a low scattering background setup should be used to characterize the particles emitted by the FDNPP accident (porosity, shape, element distribution, ...). The particles characterized for this study are non-to pseudo-spherical with a diameter of less than 63 µm and a density around 2.65 g.cm<sup>-3</sup> (Miura et al., 2020).

Finally, the originality of this project relies in the investigation of particle changes throughout time at two close although contrasted river sampling locations including one draining a highly contaminated area – although abandoned and devoid of remediation works – (main Ukedo River) and a second location draining a less contaminated and remediated area (i.e. Takase River, main tributary of Ukedo River). This study will make it possible to demonstrate (1) the evolution, and (2) the investigation of temporal changes in microparticle characteristics at the same river locations is novel, as – so far – all studies dealing with particles neglected this aspect and focused instead on the spatial distribution of particles and the repeatability of the analysis focusing on contrasted particles extracted from the same bulk sample (identical date and place of sampling).

The challenge here is to characterize (1) the morphology, (2) the elemental composition and (3) crystal phases of the Cs/U, Pu-bearing particles emitted by FDNPP accident. The objective of this study is to investigate (1) the occurrence and incorporation of Cs/U, Pu in different types of particles collected at different times at the same river location, and (2) their change in shape, porosity and crystal phases over time in order to determine if at one point a degradation of particles is observed.

### **Scientific background:**

A first characterization step has been performed at the SOLEIL synchrotron on another type of particles coming from FDNPP. During this study, a Cs inclusion was demonstrated in a particle of about 400 µm by µ-XRF. This experiment demonstrated limitations in terms of (1) sample geometry, and (2) beamline ability. Indeed, the samples were not prepared as it will be done for the ESRF experiments, the particles were fixed on disks. In terms of beamline geometry, the limits are (1) beam energy and (2) spatial resolution.

A characterization at ESRF will allow the realization of a characterization with (1) a better resolution in terms of beam size, (2) a better detection at high resolution of chemical elements, morphology and porosity of the particles.

### **Experimental technique(s), required set-up(s), measurement strategy, sample details (quantity...etc):**

For the experiments, the particles will be individually glued onto tungsten tips with SEM glue, one tip = one sample. The tungsten tips will allow to locate more easily the particle during the experiment thanks to the high density of the support. Each sample will be shipped in its own airtight, double-confined sample holder with two Kapton tubes due to their estimated activity in  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$ .

The methodology considered to characterize these particles on the ID11 beamline at high energy synchrotron radiation (44 keV) is to (1) make a full-field XRD-XRF to locate more specifically phases inside the particles previously, and (2) 3D-XRD-XRF tomographic slices to map Zr, U, Pu, and Cs K XRF lines, porosity and to validate the amorphous characteristics of the matrix.

On the ID16B beamline at low energy (< 20 keV) to focus the project on the Cs detection, the strategy is (1) to make full-field XRF to locate more specifically phases inside the particles previously, and (2) 3D-XRF tomographic slices of particles to map Cs and the particle porosity.

Beamline(s) and beam time requested with justification:

We estimate the beam time required for these analyses to be 15 shifts or one week for each beamline. This can be justified by (1) the number of samples, corresponding to 5 particles, (2) the time required to set up the sample, and (3) the acquisition time of the extensive full-field, and 3D-XRD-XRF tomographic slices for ID11 beamline and 3D-XRF tomographic slices for ID16B beamline, which will be few hours to integrate Cs, U, Pu

**Results expected and their significance in the respective field of research:**

We expect to find Cs (1) on the outer boundary and/or in the inner structure of the particles and it is assumed that the following elements will also be present: Fe, Zn, Ca, Rb, Sr as observed during the SOLEIL session and/or (2) as nanoparticles included in the particle structure as described by Furuki et al. (2017). We also expected to find U and Pu (1) on the surface of microparticles as droplet impacts and/or (2) as nanoparticles included in the microparticle structure as described by [Ochiai et al. \(2018\)](#) for U. Finally, the particles will have a variable shape and porosity depending on the speed of the cooling process and the presence of gas, and a composition varying depending on the year of sampling.









**Titre :** Développement de méthodes d'identification et de caractérisation de particules contenant des actinides émis lors de l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima

**Mots clés :** érosion, traçage sédimentaire, micro-analyses, plutonium, dilution isotopique.

**Résumé :** Suite à l'accident de la centrale de Fukushima Dai-ichi survenu le 11 mars 2011, des radionucléides tels que les isotopes radioactifs du césium, de l'uranium et du plutonium ont été émis dans l'environnement. 20 % de la radioactivité s'est déposée sur les bassins versants du nord-est du Japon, notamment sous forme de microparticules formées à l'intérieur du réacteur ou lors des explosions. Au cours de cette thèse, l'étude du plutonium dans le bassin versant de l'Ukedo a montré une signature associée aux retombées globales, ainsi qu'une décroissance au fil du temps de la teneur en plutonium des sédiments transportés par cette rivière. Seules des méthodes de caractérisation à l'échelle particulaire permettent de s'affranchir de

l'effet de dilution lié aux retombées globales, et de déterminer les sources d'émission des actinides. Ainsi, des méthodes de localisation des particules par autoradiographie digitale (BeaQuant® et les écrans radio-luminescents) et par traces de fission, d'isolation des particules par micromanipulation, de mesure isotopique par spectrométrie de masse à ions secondaires et, enfin, de caractérisation morpho-chimique par rayonnement synchrotron ont été développées ou optimisées, et appliquées à des échantillons de sédiments très actifs en  $^{137}\text{Cs}$ . Les résultats de ces analyses permettent de tracer plus précisément la source des actinides déposés dans les bassins versant côtiers étudiés et de mieux anticiper leur devenir dans l'environnement.

**Title:** *Developments of methods for identifying and characterizing particles containing actinides emitted during Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident*

**Keywords:** erosion, sedimentary tracing, micro-analysis, plutonium, isotopic dilution.

**Abstract:** Following the Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant accident that occurred on March 11, 2011, radionuclides such as radioactive isotopes of cesium, uranium and plutonium were released into the environment. 20% of the radioactivity was deposited on Northeastern Japan catchments, especially under the form of microparticles produced within the reactor or during the explosions. During this thesis, the investigation of plutonium in the Ukedo catchment showed a signature associated with the global fallout, as along with a decrease over time in the plutonium content of sediment transported by this river. Only characterisation methods conducted at the particle scale can remove the dilution effect of

global fallout and determine the sources of actinide emissions. Accordingly, methods of particle localisation by digital autoradiography (BeaQuant® and radioluminescent screens) and by fission tracks, of particle isolation by micromanipulation, of isotopic measurements by secondary ion mass spectrometry and, finally, of morpho-chemical characterization using synchrotron radiation were developed or optimized and applied to samples of sediment with high  $^{137}\text{Cs}$  activity levels. Results of these analyses contributed to determine more precisely the source of actinides deposited onto the studied coastal catchments and to better anticipate their environmental fate.