

REDISTRIBUTION DES ISOTOPES DE L'URANIUM ET DU PLUTONIUM PRESENTS A L'ETAT D'ULTRA-TRACES DANS LES SEDIMENTS DES FLEUVES COTIERS DRAINANT LE PANACHE RADIOACTIF DE FUKUSHIMA

Fabien POINTURIER¹, Hugo JAEGLER², Amélie HUBERT¹, Olivier EVRARD²

1 : CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

2 : LSCE/IPSL, UMR 8212 (CEA-CNRS-UVSQ), Université Paris-Saclay, F-91198
Gif-sur-Yvette Cedex, France

Email: fabien.pointurier@cea.fr

L'essentiel de cette étude a été réalisé dans le cadre de la thèse d'Hugo Jaegler, soutenue le 19 septembre 2018.

L'accident de la centrale de Fukushima Dai-ichi en mars 2011 a conduit au rejet de nombreux radionucléides, dont certains se sont ensuite déposés à la surface des sols des bassins-versant côtiers du nord-est du Japon. La grande majorité des éléments rejetés est constituée de produits d'activation ou de produits de fission, qui ont été largement étudiés après l'accident. Par contre, peu d'études ont porté sur les actinides, qui ont été classés parmi les « radionucléides oubliés » dans plusieurs synthèses récentes de la littérature (Schneider et al., 2017 ; Steinhäuser, 2014). Pourtant, l'émission de plutonium lors de l'accident a été démontrée très rapidement après celui-ci (MEXT, 2011). Des traces de plutonium ont également été détectées dans des échantillons environnementaux prélevés à une distance pouvant atteindre plusieurs dizaines de kilomètres de la centrale accidentée (Evrard et al., 2014; Zheng et al., 2013). Les isotopes du plutonium et de l'uranium présentent des durées de vies (d'une décennie à quelques milliards d'années) beaucoup plus longues que la majorité des produits d'activation ou de fission qui ont été émis. Bien que rejetés en faibles quantités, ces radio-isotopes constituent donc une source de radioactivité à long terme dans l'environnement de la région. Si leur impact radiologique est indéniablement négligeable, les marquages en plutonium et en uranium sont particulièrement intéressants à étudier car, en se fixant aux particules du sol ou présents sous forme de fragments micrométriques, ils peuvent constituer d'excellents traceurs des sédiments contaminés. De plus, leur rémanence dans l'environnement sous forme particulaire est susceptible d'être beaucoup plus longue que celle des substances présentes sous forme dissoute.

Par ailleurs, dans le contexte topographique et climatique particulier du Japon, les bassins versants montagneux sur les sols desquels ces actinides ont pu se déposer sont exposés chaque année à d'intenses événements hydrologiques, dont les crues produites par les typhons. Ceux-ci génèrent l'érosion des sols et des épisodes de transfert sédimentaire en rivière. Dans ce contexte, il est très important d'étudier le devenir des actinides dans cette région, car ils pourraient être redistribués par ces phénomènes de transport hydro-sédimentaire depuis leur zone de dépôt initiale, vers des zones relativement épargnées par les retombées de 2011. En ce qui concerne les actinides, il faut en particulier être capable de discriminer les isotopes rejetés par la centrale lors de l'accident de ceux qui étaient déjà présents dans l'environnement, naturellement ou suite aux retombées globales des essais nucléaires atmosphériques. L'uranium, en particulier, comporte un isotope, le ²³⁶U, dont l'abondance naturelle dans l'environnement est extrêmement faible, mais qui est produit en quantités significatives dans les réacteurs des centrales nucléaires. Sa détection dans l'environnement permettrait donc, le cas échéant, de mettre en évidence un rejet d'uranium anthropique. Lors de cette thèse, la redistribution des isotopes de l'uranium et du plutonium

rejetés par la centrale de Fukushima Dai-ichi a été étudiée à travers l'analyse d'échantillons de sols et de sédiments de rivières des bassins versants de la Mano, puis de la Niida.

Toutefois, plusieurs difficultés se posent lors de la mesure d'actinides dans des échantillons environnementaux. La première, due aux rejets très limités d'actinides par la centrale, est liée aux très faibles concentrations des éléments à mesurer. Par conséquent, il a été nécessaire de développer et mettre en œuvre au cours de ces travaux des procédures de préparation spécifique des échantillons avant leur mesure, afin de séparer, purifier et concentrer les analytes. Ces préparations radiochimiques sont longues, et une attention particulière doit être portée à la « propreté » des expérimentations afin de minimiser et, si possible, d'éviter les contaminations externes ou croisées. En effet, lorsque les analytes sont à l'état d'ultra-traces comme les actinides dans les échantillons analysés au cours de ces travaux, une contamination, même infime, peut entraîner des erreurs très importantes dans les résultats. De plus, les instruments de mesures doivent également être très performants, d'une grande sensibilité et atteindre de très faibles limites de détections. Dans le cas du plutonium, l'instrument de mesure utilisé, un spectromètre de masse à source plasma créé par couplage inductif (ICPMS) multi-collection de dernière génération, permet d'obtenir des limites de détection de l'ordre du femtogramme ($1 \text{ fg} = 10^{-15} \text{ g}$), au prix cependant de calculs complexes de corrections de biais et d'interférences. Dans le cas de l'uranium, les très fortes disparités entre les abondances des différents isotopes de ce radioélément ont nécessité l'utilisation d'une technologie particulière (ICPMS/MS), ainsi que la mise au point d'une méthodologie d'analyse associée, qui permettent de réduire le pied de pic des isotopes les plus abondants (^{238}U et ^{235}U) sur les masses adjacentes, en particulier, celle du ^{236}U , ainsi que la formation d'interférences poly-atomiques telles que le $^{235}\text{UH}^+$. Pour atteindre les performances analytiques requises pour la mesure d'ultra-traces de plutonium et d'uranium, ces instrumentations nécessitent des étapes de réglages et d'optimisation. De plus, les mesures des solutions-échantillons après préparation radiochimique doivent être encadrées par de nombreuses mesures de solutions d'étalons certifiés afin de déterminer et de valider les facteurs de corrections des différentes interférences et biais qui se manifestent lors des mesures, ainsi que de solutions de rinçage afin de supprimer les effets mémoire. Avec de tels moyens, des concentrations isotopiques à l'état d'ultra-traces dans des échantillons environnementaux de sols et sédiments peuvent être mesurées.

La seconde difficulté majeure est la présence d'uranium et de plutonium dans l'environnement, antérieure à l'accident. Ainsi, l'uranium est présent naturellement dans les sols dans des teneurs relativement élevée (environ 2 ppm dans les sols japonais d'après Yoshida et al., 2000). De plus, les essais nucléaires atmosphériques ont introduit d'importantes quantités d'actinides dans l'environnement de manière relativement homogène sur l'ensemble de la surface du globe. Pour mettre en évidence le marquage en actinides provenant de la centrale de Fukushima dans les sols et les sédiments de rivières, il faut donc discriminer les différentes sources d'uranium et de plutonium dans l'environnement. Comme les taux de production des différents isotopes varient selon la source des radionucléides, les rapports isotopiques dépendent donc de l'origine des actinides. Ils peuvent alors être utilisés afin de mettre en évidence un rejet d'actinides dans l'environnement lors de l'accident de la centrale de Fukushima Dai-ichi.

Ainsi, la connaissance des signatures des rapports isotopiques caractérisant les retombées globales associées aux essais atmosphériques est essentielle pour cette étude. Or, les connaissances dans ce domaine proviennent classiquement de données de la littérature déterminées à partir d'analyses d'échantillons de sols prélevés en de nombreux points du globe. Ces rapports pouvant présenter des variations locales, il a donc fallu tout d'abord caractériser les rapports isotopiques des retombées globales pour la région de Fukushima, par l'analyse d'échantillons de sols (n=4) prélevés avant l'accident. Les résultats suggèrent que la signature locale des retombées globales du plutonium dans la région de Fukushima présente une hétérogénéité relativement importante par rapport aux données de la

littérature. Cette signature n'a pas pu être déterminée pour les isotopes de l'uranium, en raison des trop faibles concentrations du ^{236}U dans les sols.

Le dépôt du plutonium sur les sols des deux bassins versants étudiés (n=11) a ensuite été caractérisé. Les résultats obtenus montrent que le plutonium s'est déposé globalement selon un agencement spatial similaire à celui du radio-césium, en suivant la forme du panache de pollution radioactive généré par les retombées de ^{134}Cs et ^{137}Cs . Cependant, une hétérogénéité locale de ces rapports isotopiques a pu être mise en évidence dans le cadre de cette thèse, ce qui suggère que le plutonium s'est déposé sous forme de particules radioactives discrètes.

Les rapports isotopiques et les concentrations en plutonium et en uranium ont ensuite été déterminés dans des échantillons (n=7) le long d'une carotte sédimentaire prélevée dans le réservoir du barrage de la Mano. Ces résultats ont permis de mettre en évidence l'évolution temporelle de l'impact des rejets en plutonium par la centrale. Si, à la base de la carotte, on retrouve des valeurs correspondant à la signature locale des retombées globales, les rapports isotopiques du plutonium identifiés dans les couches de sédiments supérieures montrent une nette augmentation qui peut être expliquée par l'érosion des sols contaminés par l'accident dans le réservoir par les événements hydro-sédimentaires qui se sont produits entre 2011 et 2015. Les rapports isotopiques diminuent dans les sédiments déposés le plus récemment, ce qui montre que les sédiments transportés plus tardivement sont moins marqués par les retombées de l'accident. Les analyses de l'uranium n'aboutissent pas aux mêmes conclusions, car les rapports $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ déterminés dans la carotte sédimentaire sont très faibles sur tout le profil, même s'ils sont en légère augmentation depuis les sédiments des couches les plus anciennes vers les dépôts les plus récents. Ces résultats sont difficiles à interpréter car cette augmentation peut être due à une hétérogénéité des rapports $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans les sédiments déposés au fil du temps, mais les hypothèses les plus vraisemblables sont celles d'un trop faible apport de ^{236}U par la centrale, qui serait ainsi indétectable par rapport au rapport $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ issu des retombées globales des essais nucléaires atmosphériques ou bien au fait que l'uranium ne présente pas la même dynamique géochimique dans l'environnement que le plutonium ou le radio-césium. Néanmoins, ces résultats permettent de caractériser la signature des retombées globales dans la région étudiée, très peu contrainte dans la littérature.

Ainsi, les concentrations et rapports isotopiques du plutonium ont été déterminés dans les sédiments de la rivière Niida en quatre localisations différentes à trois moments différents (n=12) (novembre 2011, novembre 2013 et novembre 2014), afin de mettre en évidence l'évolution spatiale et temporelle du marquage en plutonium. Grâce à la mesure des rapports isotopiques en plutonium, en particulier du rapport $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, les fractions du plutonium contenu dans les échantillons analysés provenant respectivement de la centrale de Fukushima Dai-ichi et des retombées globales ont pu être déterminées. Globalement, les rapports isotopiques mesurés se rapprochent de ceux des retombées globales, ce qui correspond à une diminution avec le temps des concentrations du plutonium émis dans l'environnement suite à l'accident. Ceci illustre l'érosion progressive et le transport des sédiments contaminés par la rivière lors des épisodes de crues. Une exception est cependant observée au point de prélèvement situé le plus en amont du bassin de la Niida, pour lequel les rapports isotopiques augmentent. Cette augmentation est probablement due à la remobilisation de matériaux contaminés provenant de zones situées davantage en amont lors des typhons et des crues associées, ou encore de zone impactées par les travaux de décontamination. Un export préférentiel du plutonium provenant de Fukushima par rapport à celui des retombées globales des essais atmosphériques a également été observé, ce qui peut s'expliquer par un transport préférentiel lors des événements pluvieux du plutonium émis par la centrale et déposé à la surface des sols qui n'ont pas été travaillés et cultivés après l'accident de 2011.

Par ailleurs, l'analyse du plutonium dans des sédiments d'étangs (n=4) situés à environ 3 km de la centrale montre un marquage très faible en plutonium émis par l'accident, ce qui est particulièrement surprenant au vu de la localisation des étangs à proximité de la centrale et les activités élevées en radio-césium des mêmes échantillons. Ces résultats suggèrent que les phénomènes de transport avant le dépôt au sol des actinides sont relativement différents de ceux du ^{137}Cs , ce qui peut être dû à leurs caractéristiques physiques (composition, morphologie, dimension, etc.) et leur mode de dispersion. En effet, le césium est un élément volatil, tandis que les actinides (sous formes d'oxydes d'uranium et de plutonium) sont des éléments non-volatils, vraisemblablement portés en totalité par des microparticules.

La caractérisation de ces microparticules a donc été effectuée dans la dernière partie de ces travaux, à partir d'un échantillon de poussières prélevé au bord d'une route, un type de matériau connu pour fixer et concentrer les radionucléides. Pour cela, des techniques de criblage par détection des particules- α émises lors de la désintégration naturelle des actinides contenus dans les particules ont été effectuées. Ces expériences d'autoradiographie- α nécessitent cependant des durées d'exposition très longues en raison des faibles concentrations des actinides présents dans l'échantillon analysé. Après localisation, les particules contenant des actinides ont été observées avec un microscope électronique à balayage et analysées grâce au détecteur de rayons X à dispersion en énergie (EDX) associé au microscope. Ces analyses renseignent sur la forme géométrique et la composition élémentaire des particules observées. Plusieurs particules d'uranium ont pu être observées. Cependant, pour déterminer l'origine des particules – naturelle ou provenant de la centrale – il est nécessaire d'effectuer des analyses isotopiques à l'échelle particulaire. Pour cela, une particule d'uranium a pu être mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse à ions secondaires (SIMS). Les résultats démontrent une origine naturelle de la particule d'uranium analysée. Afin de mettre en évidence une particule provenant de la centrale, il faudrait donc analyser davantage de particules d'uranium, par criblage d'une plus grande quantité de matière, ou étudier un échantillon contenant davantage de plutonium provenant de la centrale. Néanmoins, ces travaux ont permis de développer une technique qui permet de détecter des particules d'actinides dans des échantillons de sol, puis de déterminer leur morphologie et leurs compositions élémentaire et isotopique.

Globalement, cette étude a donc permis de démontrer que le marquage en plutonium issu de la centrale et intégré à la matière transitant dans les bassins versants de la Niida et de la Mano a fortement diminué entre 2011 et 2014. Ces transferts sont contrôlés par l'érosion des sols contaminés lors de phénomènes pluvieux (notamment les typhons) et le transport des sédiments dans les rivières qui est particulièrement intense lors des crues. Néanmoins, les résultats montrent également que cette redistribution est contrôlée par d'autres paramètres, comme des facteurs anthropiques avec les travaux de décontamination. Cette redistribution est globalement similaire à celle du radio-césium, mais des différences peuvent être observées localement, probablement en raison de l'hétérogénéité qui résulte de la forme particulaire du marquage. Comme le plutonium est probablement intégré sous forme d'impuretés dans le combustible d' UO_2 irradié ou de composés minoritaires dans le combustible MOX, il est très probable que l'uranium et le plutonium soient restés liés après leur émission lors de l'accident. L'absence de détection de l'uranium de Fukushima montrerait alors que les concentrations en actinides rejetés par la centrale sont très faibles et représentent des proportions bien inférieures à celles déjà présentes dans l'environnement avant l'accident. Dans le cas du plutonium, les rejets sont détectables principalement par l'isotope ^{241}Pu .