

ETUDE DU COMPORTEMENT DU PLUTONIUM AU COURS DE LA
DIAGENESE PRECOCE DES SEDIMENTS MARINS :
APPLICATIONS A DEUX ENVIRONNEMENTS MARINS MARQUES PAR LES
REJETS ISSUS D'USINES DE RETRAITEMENT DE COMBUSTIBLES USES

Aurélien GOUZY

DECEMBRE 2004

ISRN IRSN – 2005/49 - FR

Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg-Octeville

IRSN - Siège social - 77, av. du Général-de-Gaulle - 92140 Clamart
Standard +33 (0)1 58 35 88 88 - RCS Nanterre B 440 546 018



UNIVERSITE DE CAEN/BASSE-NORMANDIE

U.F.R. : Sciences

ECOLE DOCTORALE : Structure, Information, Matière et Matériaux

THESE

présentée par

Mr Aurélien Gouzy

et soutenue

le 17 décembre 2004

en vue de l'obtention du

DOCTORAT de L'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité : TERRE SOLIDE et ENVELOPPE SUPERFICIELLE

(Arrêté du 25 avril 2002)

Titre :

**ETUDE DU COMPORTEMENT DU PLUTONIUM AU COURS DE LA DIAGENESE
PRECOCE DES SEDIMENTS MARINS :**

**APPLICATIONS A DEUX ENVIRONNEMENTS MARINS MARQUES PAR LES REJETS
ISSUS D'USINES DE RETRAITEMENT DE COMBUSTIBLES USES**

~~~~~

## **MEMBRES du Jury :**

|                                                                                                                         |                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Mr Jean-Claude BRUN-COTTAN, Docteur d'Etat, Chargé de recherche CNRS,<br>Université de Caen-Basse Normandie (M2C)       | <b>Directeur de thèse</b> |
| Mr Peter MITCHELL, Professeur , Directeur DEP,<br>University College Dublin (Irlande)                                   | <b>Rapporteur</b>         |
| Mr Michel WARTEL, Professeur Emérite,<br>Université des Sciences et Technologies de Lille                               | <b>Rapporteur</b>         |
| Mr Dominique BOUST, Docteur d'Etat, Ingénieur de recherche IRSN,<br>Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg-Octeville | <b>Examineur</b>          |
| Mr Jean-Marie JOUANNEAU, Docteur d'Etat, Directeur de recherche CNRS,<br>Université de Bordeaux I (DGO)                 | <b>Examineur</b>          |
| Mr Patrick LESUEUR, Professeur, Directeur M2C (UMR CNRS 6143),<br>Université de Caen-Basse Normandie                    | <b>Examineur</b>          |

---

---

**TITRE**

**ETUDE DU COMPORTEMENT DU PLUTONIUM AU COURS DE LA DIAGENÈSE PRÉCOCE DES SÉDIMENTS MARINS :  
applications à deux environnements marins marqués par les rejets  
issus d'usines de retraitement de combustibles usés**

---

---

**RESUME**

Le plutonium émis en Manche et en Mer d'Irlande par les usines de retraitement de combustibles usés s'associe majoritairement avec les sédiments. Cependant, cette association est partiellement réversible. Ce travail couple une étude de terrain, menée sur Cumbrian mud patch et dans l'estuaire de l'Esk (Mer d'Irlande orientale), et des expérimentations réalisées sur des sédiments grossiers et carbonatés provenant de Manche centrale. Il apporte des données nouvelles sur la partition solide du plutonium et sa partition solide-liquide dans les sédiments. Le rôle des sulfures réactifs a été mis en évidence comme phase puits temporaire dans les sédiments anoxiques : par oxydation, ils libèrent du plutonium dissous dans les eaux interstitielles. Ces eaux peuvent être entraînées par bioirrigation vers la surface. Le plutonium est inséré dans la matrice carbonatée et adsorbé sur les carbonates sous de forme de complexes de surface. Des schémas conceptuels du comportement du plutonium dans les sédiments marins sont proposés ; ils montrent la forte remobilisation potentielle du plutonium depuis les sédiments marins vers l'eau libre.

---

---

**MOTS-CLES**

plutonium, sédiments marins, diagenèse (précoce), Irlande (mer d'), Manche (mer), sulfures, extraction séquentielle, eau interstitielle

---

---

**TITLE**

***PLUTONIUM BEHAVIOR DURING THE EARLY DIAGENESIS OF MARINE SEDIMENTS:  
applications to two marine environments labelled by radionuclides released from reprocessing  
plants***

---

---

**ABSTRACT**

*The plutonium released into the English Channel and the Irish Sea by nuclear fuel reprocessing plants is mainly associated to sediments. Nevertheless, this association is partially reversible. This work combines a field study, carried out on the Cumbrian mud patch and the Esk estuary (Eastern Irish Sea), and laboratory experiments performed on carbonaceous coarse-grained sediments collected in the Central Channel. It presents new data on the plutonium solid partition in sediments and suggests realistic scenarios for describing its release from sediments to the water column. The role of reactive sulphides acting as temporary sink phases is shown in anoxic sediments; those sulphides are liable to release dissolved plutonium upon their oxidation. The plutonium is also bound to carbonates within the carbonaceous matrix and as carbonate surface complexes. Conceptual schemes of the behaviour of the plutonium in marine sediments are proposed; they highlight the strong remobilisation potential of plutonium from marine sediments to the interstitial water. Its plutonium content can be injected into the overlying water column.*

---

---

**KEY-WORDS**

*plutonium, marine sediments, (early) diagenesis, Irish Sea, English Channel, sulphides, sequential extraction, pore-water*

---

---

**DISCIPLINE**

GEOCHIMIE / SEDIMENTOLOGIE / TERRE SOLIDE ET ENVELOPPE SUPERFICIELLE

---

---

Thèse préparée à :

*l'UMR CNRS 6143, Morphodynamique continentale et côtière, 24 rue des  
Tilleuls, 14000 Caen, France,*

*l'IRSN, Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg-Octeville, rue Max Pol  
Fouchet, 50130 Cherbourg-Octeville, France.*

Financement : IRSN

---

---



*« Ceux qui sont féru de pratique, sans posséder la science, sont comme le pilote qui s'embarquerait sans timon ni boussole et ne saurait jamais avec certitude où il va. »*

Léonard de Vinci

*A mon Amour qui nous prépare le plus beau cadeau qui soit,*

## AVANT-PROPOS

C'est avec un grand plaisir que je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui, de façon plus ou moins directe, a contribué à la rédaction de cette thèse et à la finalisation du projet de recherche dont ce manuscrit rend compte.

En premier lieu, je rends un hommage appuyé à Messieurs Patrick Lesueur (Co-encadrant de la thèse et président du jury), Jean-Claude Brun-Cottan (Directeur de thèse et membre du jury) et Dominique Boust (Co-Directeur de thèse et membre du jury), pour m'avoir accompagné scientifiquement. Chacun à votre manière et chacun dans votre domaine vous m'avez été très précieux. Votre participation à mon jury de thèse ne rajoute qu'une ligne à la longue liste des choses pour lesquelles je vous suis redevable.

Je m'incline respectueusement devant messieurs Peter Mitchell (Directeur du Experimental Physics Department/University College Dublin) et Michel Wartel (Directeur du Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de Lille/Université des Sciences et Technologies de Lille), tout d'abord pour m'avoir accueilli de nombreuses fois dans leurs laboratoires, mais surtout pour avoir accepté la charge de rapporteur de ce manuscrit, et ce, malgré leur emploi du temps plus que chargé.

Je remercie tout aussi sincèrement M. Jean-Marie Jouanneau d'avoir accepté de faire partie de mon jury et qui apportera la pointe de soleil nécessaire à tout jury de thèse se déroulant au nord de la Loire.

Je remercie M. Pierre Germain (chef du Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg-Octeville/Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire) et M. Patrick Lesueur (Directeur de l'UMR CNRS 6143 "Morphodynamique Continentale et Côtière"/Université de Caen-Basse Normandie) pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires. Peut-être n'était-ce qu'une impression mais au cours de ces trois ans j'ai vraiment eu l'impression d'être partie intégrante des deux laboratoires.

J'exprime également ma gratitude à de nombreuses personnes soit, pour leur action au cours de cette thèse soit, plus simplement pour avoir été autour de moi durant ces trois ans. J'espère qu'ils ont de bons yeux :



# Sommaire Général

|                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUCTION GENERALE .....                                                                                                          | 11 |
| 2. ORIGINE ET DEVENIR DU PLUTONIUM DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN .....                                                                     | 15 |
| 2.1. Origine du plutonium .....                                                                                                         | 15 |
| 2.1.1. Plutonium d'origine naturelle.....                                                                                               | 16 |
| 2.1.2. Plutonium d'origine artificielle.....                                                                                            | 17 |
| 2.1.2.1. Le cycle du combustible nucléaire.....                                                                                         | 17 |
| 2.1.2.2. Les réacteurs nucléaires.....                                                                                                  | 18 |
| 2.1.2.3. Les armes et essais nucléaires.....                                                                                            | 19 |
| 2.2. Termes sources pour l'environnement marin.....                                                                                     | 20 |
| 2.2.1. Essais atmosphériques et accidents.....                                                                                          | 20 |
| 2.2.1.1. Essais atmosphériques d'armes nucléaires.....                                                                                  | 20 |
| 2.2.1.2. Accident lors de l'utilisation civile de l'énergie nucléaire.....                                                              | 22 |
| 2.2.2. Les usines de retraitement de combustibles usés .....                                                                            | 23 |
| 2.2.2.1. L'usine de la Hague (France).....                                                                                              | 23 |
| 2.2.2.2. L'usine de Sellafield (Royaume-Uni).....                                                                                       | 25 |
| 2.3. Bilan des activités émises .....                                                                                                   | 27 |
| 2.3.1. En Manche .....                                                                                                                  | 27 |
| 2.3.2. En Mer d'Irlande.....                                                                                                            | 28 |
| 2.4. Caractéristiques physico-chimiques et réactivité du plutonium dans<br>l'environnement marin.....                                   | 30 |
| 2.4.1. Spéciation du plutonium.....                                                                                                     | 30 |
| 2.4.1.1. Spéciation dans les eaux libres .....                                                                                          | 31 |
| 2.4.1.2. Spéciation dans les eaux interstitielles .....                                                                                 | 32 |
| 2.5. Facteurs pouvant induire ou favoriser la remobilisation du plutonium<br>depuis les sédiments vers la colonne d'eau.....            | 32 |
| 2.5.1. La diagenèse.....                                                                                                                | 32 |
| 2.5.1.1. L'activité bactérienne .....                                                                                                   | 33 |
| 2.5.1.2. Les transformations chimiques des phases minérales .....                                                                       | 35 |
| 2.5.1.3. Le cycle du soufre.....                                                                                                        | 35 |
| 2.5.2. Processus ou combinaisons de processus pouvant conduire à<br>l'émission de plutonium depuis les sédiments vers l'eau libre ..... | 37 |
| 2.5.3. La bioturbation .....                                                                                                            | 39 |
| 2.6. Mise en évidence du rôle de source secondaire de Pu joué par les<br>sédiments.....                                                 | 41 |
| 2.6.1. Evolution des concentrations en plutonium dans les eaux<br>marines .....                                                         | 41 |
| 2.6.2. Estimation des flux benthiques de plutonium.....                                                                                 | 42 |
| 2.6.3. Inventaires de plutonium dans les sédiments .....                                                                                | 44 |
| 2.6.4. Modélisation numérique .....                                                                                                     | 48 |
| 2.7. Fondements et optimisation de la stratégie .....                                                                                   | 49 |
| 2.8. Références bibliographiques sur l'origine et devenir du plutonium dans<br>l'environnement marin.....                               | 50 |

|                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3. COMPORTEMENT DU PLUTONIUM AU COURS DE LA DIAGENESE PRECOCE DES SEDIMENTS DE MER D'IRLANDE ORIENTALE : APPROCHE ENVIRONNEMENTALE ..... | 56  |
| 3.1. La campagne océanographique DIAPLU.....                                                                                             | 56  |
| 3.2. Présentation de la zone d'étude : la Mer d'Irlande.....                                                                             | 57  |
| 3.2.1. Hydrodynamisme de la Mer d'Irlande .....                                                                                          | 58  |
| 3.2.2. Sédimentologie de la Mer d'Irlande.....                                                                                           | 58  |
| 3.2.3. Sédimentologie de l'estuaire de l'Esk .....                                                                                       | 60  |
| 3.3. Echantillonnage et opérations à court terme.....                                                                                    | 61  |
| 3.3.1. Sélection des sites et des carottes.....                                                                                          | 61  |
| 3.3.2. Echantillonnage sédimentaire .....                                                                                                | 62  |
| 3.3.3. Extraction des eaux interstitielles.....                                                                                          | 64  |
| 3.4. Analyses.....                                                                                                                       | 66  |
| 3.4.1. Observations et analyses de terrain.....                                                                                          | 66  |
| 3.4.2. Caractérisation sédimentaire .....                                                                                                | 67  |
| 3.4.2.1. Paramètres sédimentaires .....                                                                                                  | 67  |
| 3.4.2.2. Contenu des sédiments en radioémetteurs gamma .....                                                                             | 69  |
| 3.4.2.3. Datation des sédiments par <sup>14</sup> C.....                                                                                 | 69  |
| 3.4.3. Caractérisation géochimique des sédiments et des eaux interstitielles .....                                                       | 70  |
| 3.4.3.1. Dosage du carbone organique particulaire, du carbone organique dissous et des sulfates.....                                     | 70  |
| 3.4.3.2. Dosage des sulfures particulaires (AVS et CRS).....                                                                             | 71  |
| 3.4.3.3. Dosage multiparamétrique par ICP-AES .....                                                                                      | 71  |
| 3.4.4. Méthodes d'analyse du plutonium des phases solides .....                                                                          | 72  |
| 3.4.4.1. But de l'extraction séquentielle .....                                                                                          | 72  |
| 3.4.4.2. Protocole et validation expérimentale de l'extraction séquentielle.....                                                         | 73  |
| 3.4.4.3. Mesure des concentrations en plutonium des différentes phases .....                                                             | 74  |
| 3.4.5. Méthodes d'analyse du plutonium des eaux interstitielles .....                                                                    | 77  |
| 3.4.5.1. Radiochimie du plutonium des eaux interstitielles .....                                                                         | 78  |
| 3.4.5.2. Mise en forme des échantillons pour l'analyse par AMS .....                                                                     | 78  |
| 3.5. Résultats .....                                                                                                                     | 79  |
| 3.5.1. Le Cumbrian mud patch.....                                                                                                        | 79  |
| 3.5.1.1. Construction de la carte bathymétrique .....                                                                                    | 80  |
| 3.5.1.2. Construction de la carte sédimentaire .....                                                                                     | 80  |
| 3.5.1.3. Comparaison de cartes sédimentaires .....                                                                                       | 82  |
| 3.5.2. Paramètres géochimiques et teneurs en plutonium des sédiments.....                                                                | 85  |
| 3.5.2.1. Carotte SUB079.....                                                                                                             | 86  |
| 3.5.2.2. Carotte SUB100.....                                                                                                             | 96  |
| 3.5.2.3. Carotte SUB110.....                                                                                                             | 107 |
| 3.5.2.4. Carotte SUB120.....                                                                                                             | 115 |
| 3.5.2.5. Carotte INT10 .....                                                                                                             | 124 |

|          |                                                                                                                                                                                                |     |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.5.2.6. | Synthèse des observations réalisées sur les sédiments de Mer d'Irlande Orientale .....                                                                                                         | 134 |
| 3.6.     | Caractérisation de la réactivité du plutonium dans les sédiments de Mer d'Irlande orientale.....                                                                                               | 135 |
| 3.6.1.   | Remobilisation du plutonium par diffusion depuis les eaux interstitielles .....                                                                                                                | 136 |
| 3.6.2.   | Tentative de caractérisation de la bioturbation dans les sédiments étudiés et conséquences potentielles sur la partition solide et la réactivité du plutonium en Mer d'Irlande orientale ..... | 137 |
| 3.6.2.1. | Intensité de la bioturbation.....                                                                                                                                                              | 137 |
| 3.6.2.2. | Conséquences de la bioturbation sur la répartition du plutonium des sédiments et des eaux interstitielles.....                                                                                 | 140 |
| 3.6.2.3. | Conséquences de la bioturbation sur la répartition du plutonium dans la phase sédimentaire sensible à l'extraction par le réactif R0 .....                                                     | 143 |
| 3.6.2.4. | Conséquences de la bioturbation sur la répartition du plutonium dans la phase sédimentaire sensible à l'extraction par le réactif R1 .....                                                     | 147 |
| 3.6.2.5. | Conséquences de la bioturbation sur la répartition du plutonium dans la phase sédimentaire sensible à l'extraction par le réactif R2 .....                                                     | 148 |
| 3.6.2.6. | Conséquences de la bioturbation sur la répartition du plutonium dans la phase sédimentaire sensible à l'extraction par le réactif R4 .....                                                     | 148 |
| 3.6.3.   | Etat de saturation des eaux interstitielles.....                                                                                                                                               | 149 |
| 3.6.3.1. | Etat de saturation des eaux interstitielles vis à vis des phases pures de plutonium.....                                                                                                       | 149 |
| 3.6.3.2. | Principe de l'étude de la saturation des eaux interstitielles .....                                                                                                                            | 150 |
| 3.6.3.3. | Etat de saturation des eaux interstitielles vis à vis de phases minéralogiques susceptibles de constituer des phases porteuses de plutonium.....                                               | 152 |
| 3.7.     | Conclusion : schéma conceptuel de réactivité du plutonium dans ces environnements.....                                                                                                         | 153 |
| 3.8.     | Références bibliographiques sur le comportement du plutonium au cours de la diagenèse précoce des sédiments de Mer d'Irlande orientale .....                                                   | 156 |
| 4.       | REACTIVITE DU PLUTONIUM DANS LES SEDIMENTS DE LA MANCHE CENTRALE : APPROCHE EXPERIMENTALE .....                                                                                                | 163 |
| 4.1.     | La campagne océanographique DIAMAN.....                                                                                                                                                        | 163 |
| 4.2.     | Zone d'étude : la partie centrale de la Manche .....                                                                                                                                           | 164 |
| 4.2.1.   | Hydrodynamisme de la Manche.....                                                                                                                                                               | 165 |
| 4.2.2.   | Sédimentologie de la Manche.....                                                                                                                                                               | 168 |
| 4.3.     | Echantillonnage et conservation des échantillons .....                                                                                                                                         | 169 |
| 4.3.1.   | Echantillonnage sédimentaire par carottage.....                                                                                                                                                | 169 |
| 4.3.2.   | Sélection des échantillons.....                                                                                                                                                                | 170 |
| 4.4.     | Caractérisation des prélèvements.....                                                                                                                                                          | 172 |
| 4.5.     | Expérimentation mises en œuvre en zone surveillée .....                                                                                                                                        | 173 |
| 4.5.1.   | Stratégie et protocoles .....                                                                                                                                                                  | 174 |
| 4.5.1.1. | Enrichissement des sédiments en plutonium.....                                                                                                                                                 | 174 |

|          |                                                                                                                                   |     |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.5.1.2. | Suivi de l'activité des eaux surnageantes au cours de l'incubation des sédiments.....                                             | 176 |
| 4.5.1.3. | Préparation des aliquotes sédimentaires après incubation .....                                                                    | 176 |
| 4.5.1.4. | Caractérisation de la teneur en eau des sédiments.....                                                                            | 178 |
| 4.5.1.5. | Teneur en sulfures particulaires.....                                                                                             | 178 |
| 4.5.1.6. | Extraction et analyse des eaux interstitielles .....                                                                              | 179 |
| 4.5.1.7. | Quantification de la désorption en plutonium sédimentaire .....                                                                   | 179 |
| 4.5.1.8. | Quantification du plutonium lié aux phases labiles et faiblement liées .....                                                      | 179 |
| 4.5.1.9. | Quantification de la teneur totale en plutonium des sédiments .....                                                               | 180 |
| 4.5.2.   | Mesure du plutonium par scintillation liquide .....                                                                               | 180 |
| 4.6.     | Résultats et interprétations de la réactivité du plutonium depuis les sédiments de la Manche centrale .....                       | 181 |
| 4.6.1.   | Caractéristiques sédimentaires.....                                                                                               | 181 |
| 4.6.2.   | Suivi des activités en plutonium dans les eaux de mer surnageantes au cours de l'incubation.....                                  | 183 |
| 4.6.3.   | Activité en plutonium dans les eaux interstitielles après incubation.....                                                         | 184 |
| 4.6.4.   | Activité en plutonium de la phase solide des sédiments après incubation.....                                                      | 186 |
| 4.6.5.   | Activité en plutonium désorbé par lavage des sédiments .....                                                                      | 187 |
| 4.6.6.   | Activités en plutonium dans les phases échangeables et sulfures labiles des sédiments.....                                        | 188 |
| 4.7.     | Réactivité du plutonium des sédiments de la Manche centrale .....                                                                 | 189 |
| 4.7.1.   | Le plutonium faiblement lié dans les sédiments de sub-surface de la Manche centrale.....                                          | 189 |
| 4.7.2.   | Le plutonium faiblement lié dans les sédiments fins de la Manche centrale .....                                                   | 191 |
| 4.7.3.   | Synthèse du comportement du plutonium des sédiments mis en évidence en Manche centrale .....                                      | 192 |
| 4.7.3.1. | Principaux acquis.....                                                                                                            | 192 |
| 4.7.3.2. | Limites à l'interprétation de l'expérimentation.....                                                                              | 193 |
| 4.8.     | Prévision du comportement du plutonium en Manche .....                                                                            | 193 |
| 4.8.1.   | Principe de l'étude de la remobilisation potentielle du plutonium depuis les sédiments de la Manche centrale .....                | 194 |
| 4.8.2.   | Applications et résultats de l'étude de la remobilisation potentielle du plutonium dans les sédiments de la Manche centrale ..... | 196 |
| 4.8.2.1. | Applications aux sédiments de la Manche.....                                                                                      | 196 |
| 4.8.2.2. | Remobilisation potentielle du plutonium en Manche.....                                                                            | 198 |
| 4.8.3.   | Interprétation de ces cartes de remobilisation potentielle du plutonium depuis les sédiments de la Manche centrale.....           | 201 |
| 4.9.     | Conclusions.....                                                                                                                  | 202 |
| 4.10.    | Références bibliographiques sur la réactivité du plutonium dans les sédiments de la Manche centrale .....                         | 206 |
| 5.       | CONCLUSIONS GENERALES .....                                                                                                       | 208 |

|                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1. La réactivité du plutonium dans les sédiments marins : acquis de l'approche environnementale ..... | 208 |
| 5.2. La réactivité du plutonium dans les sédiments marins : acquis de l'approche expérimentale .....    | 210 |
| 5.3. Perspectives.....                                                                                  | 211 |
| 6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....                                                                     | 212 |
| 7. ANNEXES .....                                                                                        | 218 |
| 8. LISTE DES TABLEAUX.....                                                                              | 293 |
| 9. LISTE DES FIGURES .....                                                                              | 295 |
| 10. GLOSSAIRE .....                                                                                     | 301 |

## 1. INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs décennies, les usines de retraitement de combustibles usés de COGEMA-La Hague (Nord Cotentin, France) et BNFL-Sellafield (Lake District, Royaume-Uni) effectuent des rejets contrôlés de radionucléides dans le milieu marin : respectivement en Manche et en Mer d'Irlande. Au sein de ces rejets, le plutonium est représenté par des isotopes émetteurs alpha et bêta, dont certains ont de longues périodes de décroissance. De plus, du fait de la forte affinité de cet élément pour la phase sédimentaire, une partie du plutonium émis par ces installations s'associe aux sédiments à proximité des points de rejet. Ainsi, en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques et de la distance à l'émissaire de rejet, les sédiments déposés présentent des concentrations variées en plutonium.

Ces quantités de plutonium associées aux sédiments méritent une attention particulière du fait de la forte radiotoxicité de cet élément pour l'homme et les organismes vivants en général, ainsi que pour son caractère polluant pour l'environnement. En effet, le relargage de plutonium depuis les sédiments vers l'eau libre a déjà été mis en évidence dans différents environnements marins (atolls, mer d'Irlande, fjords) mais les mécanismes responsables sont encore incompris. Ceci conduit à la définition de l'objectif central de ce travail : identifier et comprendre les processus qui peuvent conduire à l'émission vers l'eau libre du plutonium initialement lié aux sédiments (par désorption, diffusion moléculaire, dissolution de phases porteuse, remise en suspension, diffusion turbulente ou bien encore bioturbation).

Même si cela sort du strict cadre de ce travail, l'objectif à long terme est la modélisation du comportement du plutonium au cours de la diagenèse précoce des sédiments marins dans la perspective de son retour à l'Homme, via les chaînes trophiques, et de son impact potentiel sur les différentes composantes des écosystèmes marins. En ce sens, l'acquisition de nouvelles données sur les processus à l'œuvre dans les milieux étudiés et sur la réactivité du plutonium depuis les sédiments sélectionnés constitue un parfait ancrage dans les missions du Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg-Octeville (et plus généralement dans celles de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire). En effet, ce travail produit de nouveaux concepts ou outils opérationnels propres à asseoir ou renforcer la qualité et le champ de l'expertise de l'IRSN.

La principale difficulté pour atteindre ces objectifs réside dans les faibles concentrations en plutonium des sédiments naturels et de leurs eaux interstitielles. Ainsi, afin d'avoir accès aux paramètres permettant de caractériser précisément le comportement diagénétique de ce radioélément, une double approche a été menée :

- d'une part l'étude, d'un environnement où les concentrations en plutonium sont relativement élevées,
- d'autre part, des expériences en laboratoire sur des sédiments de la Manche, échantillons marqués en plutonium par voie expérimentale.

L'environnement marin proche de l'usine de Sellafield a été choisi comme zone-atelier. En effet, la compréhension des processus diagénétiques gouvernant le comportement du plutonium nécessite qu'on puisse le mesurer dans les eaux interstitielles des sédiments, ce qui promettait d'être plus aisé sur ce site où les rejets de plutonium ont été plus de mille fois supérieurs à ceux effectués en Manche par l'usine de retraitement située à la Hague.

Pour cela, de nombreux prélèvements de sédiments ont été effectués dans une vase off-shore (le Cumbrian mud patch) : les isotopes du plutonium y ont été quantifiés dans différentes phases sédimentaires (extraites par voie chimique), et dans les eaux interstitielles. De plus, de nombreux paramètres physico-chimiques ont été mesurés sur les mêmes échantillons : ils conduisent ainsi à une corrélation détaillée des propriétés des sédiments avec les processus diagénétiques qui s'y développent.

L'étude des modes d'association du plutonium aux différentes phases du mélange sédimentaire, ainsi que de leur réactivité, s'est poursuivie sur des sédiments de nature variée prélevés en Manche centrale et enrichis en plutonium par voie expérimentale. Cette approche a permis de conforter certaines observations réalisées en Mer d'Irlande et de préciser les phases responsables de l'adsorption du plutonium dans les sédiments grossiers et carbonatés. Comme il s'agit de sédiments marqués, les observations réalisées sont interprétées en tenant compte de ce mode spécifique de contamination.

Le couplage entre les observations de terrain et les expérimentations *in-vitro* conduit à proposer un ensemble de processus susceptibles d'expliquer la remobilisation du plutonium à partir des sédiments déposés. Il permet en outre de démontrer et de quantifier certains de ces processus. Finalement, il en découle une révision radicale des concepts concernant la réactivité du plutonium au cours de la diagenèse précoce des sédiments marins. A court terme, ceci impliquera donc également l'introduction de nouvelles contraintes au sein des modèles numériques visant à rendre compte du comportement de cet élément.

Dans la deuxième partie de ce manuscrit, nous présentons un état des lieux des connaissances sur le comportement du plutonium au cours de la diagenèse précoce des sédiments marins. Cette synthèse met en évidence certains manques dans les études

antérieures. De plus, elle nous a donc conduit à établir la stratégie qui a gouverné la réalisation de cette thèse.

Dans une troisième partie, est présentée ce qui constitue l'approche environnementale du comportement du plutonium des sédiments (l'étude des échantillons récoltés en Mer d'Irlande orientale).

La quatrième partie est consacrée à l'approche expérimentale menée sur des sédiments prélevés en Manche et sur l'implication des résultats obtenus en terme de potentielle remobilisation du plutonium depuis les sédiments de cette zone.

La cinquième et dernière partie s'attache à synthétiser l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse. Finalement, en annexe, seront présentés quelques documents clés se rapportant à ce travail (protocoles employés, liste des prélèvements et principales publications).

## **Sommaire Partie 2.**

|          |                                                                                                                               |    |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.       | ORIGINE ET DEVENIR DU PLUTONIUM DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN .....                                                              | 15 |
| 2.1.     | Origine du plutonium .....                                                                                                    | 15 |
| 2.1.1.   | Plutonium d'origine naturelle.....                                                                                            | 16 |
| 2.1.2.   | Plutonium d'origine artificielle.....                                                                                         | 17 |
| 2.1.2.1. | Le cycle du combustible nucléaire .....                                                                                       | 17 |
| 2.1.2.2. | Les réacteurs nucléaires.....                                                                                                 | 18 |
| 2.1.2.3. | Les armes et essais nucléaires.....                                                                                           | 19 |
| 2.2.     | Termes sources pour l'environnement marin.....                                                                                | 20 |
| 2.2.1.   | Essais atmosphériques et accidents.....                                                                                       | 20 |
| 2.2.1.1. | Essais atmosphériques d'armes nucléaires.....                                                                                 | 20 |
| 2.2.1.2. | Accident lors de l'utilisation civile de l'énergie nucléaire.....                                                             | 22 |
| 2.2.2.   | Les usines de retraitement de combustibles usés .....                                                                         | 23 |
| 2.2.2.1. | L'usine de la Hague (France).....                                                                                             | 23 |
| 2.2.2.2. | L'usine de Sellafield (Royaume-Uni).....                                                                                      | 25 |
| 2.3.     | Bilan des activités émises .....                                                                                              | 27 |
| 2.3.1.   | En Manche .....                                                                                                               | 27 |
| 2.3.2.   | En Mer d'Irlande.....                                                                                                         | 28 |
| 2.4.     | Caractéristiques physico-chimiques et réactivité du plutonium dans l'environnement marin.....                                 | 30 |
| 2.4.1.   | Spéciation du plutonium.....                                                                                                  | 30 |
| 2.4.1.1. | Spéciation dans les eaux libres .....                                                                                         | 31 |
| 2.4.1.2. | Spéciation dans les eaux interstitielles .....                                                                                | 32 |
| 2.5.     | Facteurs pouvant induire ou favoriser la remobilisation du plutonium depuis les sédiments vers la colonne d'eau.....          | 32 |
| 2.5.1.   | La diagenèse.....                                                                                                             | 32 |
| 2.5.1.1. | L'activité bactérienne .....                                                                                                  | 33 |
| 2.5.1.2. | Les transformations chimiques des phases minérales .....                                                                      | 35 |
| 2.5.1.3. | Le cycle du soufre.....                                                                                                       | 35 |
| 2.5.2.   | Processus ou combinaisons de processus pouvant conduire à l'émission de plutonium depuis les sédiments vers l'eau libre ..... | 37 |
| 2.5.3.   | La bioturbation .....                                                                                                         | 39 |
| 2.6.     | Mise en évidence du rôle de source secondaire de Pu joué par les sédiments.....                                               | 41 |
| 2.6.1.   | Evolution des concentrations en plutonium dans les eaux marines .....                                                         | 41 |
| 2.6.2.   | Estimation des flux benthiques de plutonium.....                                                                              | 42 |
| 2.6.3.   | Inventaires de plutonium dans les sédiments .....                                                                             | 44 |
| 2.6.4.   | Modélisation numérique .....                                                                                                  | 48 |
| 2.7.     | Fondements et optimisation de la stratégie .....                                                                              | 49 |
| 2.8.     | Références bibliographiques sur l'origine et devenir du plutonium dans l'environnement marin.....                             | 50 |

## 2. ORIGINE ET DEVENIR DU PLUTONIUM DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN

La production naturelle d'isotopes du plutonium à la surface de la Terre est insignifiante. Le plutonium présent dans l'environnement résulte donc essentiellement de l'utilisation militaire ou civile de l'énergie nucléaire. Il faut néanmoins différencier les essais atmosphériques d'armes nucléaires qui ont disséminé du plutonium à grande échelle, des usines de retraitement de combustibles irradiés qui sont responsables d'introductions ponctuelles de plutonium dans les milieux marins.

Dans les environnements marins, les concentrations en plutonium des différents constituants (essentiellement les eaux et les sédiments) sont faibles ; en revanche, cet élément présente une forte radiotoxicité. Une étude du comportement du plutonium en milieu marin doit donc prendre en compte la physico-chimie de ce radioélément, notamment en terme de stabilité de ses différentes espèces chimiques connues.

### 2.1. Origine du plutonium

En 1896, Henry Becquerel ayant rangé des échantillons de sels d'uranium au voisinage de plaques photographiques vierges constate que celles-ci ont été impressionnées. Il suppose alors qu'un rayonnement nouveau vient d'être mis en évidence et appelle "radioactivité" ce phénomène. Postérieurement, un grand nombre d'éléments radioactifs de numéro atomique supérieur à celui de l'uranium ( $Z = 92$ ) seront découverts ; on les appelle transuraniens.

Le plutonium ( $Z = 94$ ) appartient à ce groupe. Il a été découvert et fabriqué expérimentalement pour la première fois en décembre 1940 par l'équipe de Glenn T. Seaborg à Berkeley en Californie (Seaborg et Perlman, 1948). Cet élément se forme aussi spontanément dans les minerais d'uranium par un processus de transmutation (plutonium d'origine naturelle). Néanmoins, cette production naturelle est insignifiante. Ainsi, à l'échelle de l'ensemble de la planète, la présence d'isotopes du plutonium dans l'environnement découle essentiellement de l'exploitation de l'énergie nucléaire (plutonium d'origine artificielle) : essais atmosphériques d'engins nucléaires et, plus minoritairement, rejets de certaines installations industrielles.

Le plutonium présente quinze isotopes de nombre de masse compris entre 232 et 246. Eu égard à leur période et leur mode de formation, les isotopes les plus courants sont ceux dont la masse est comprise entre 238 et 242. Le tableau 2.1 rassemble certaines propriétés physiques de ces isotopes (période, activité spécifique, type et énergie de décroissance).

**Tableau 2.1. Propriétés physiques des principaux isotopes du plutonium**

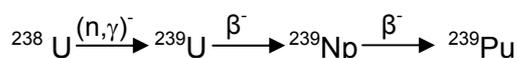
| Isotope           | Période (années)     | Activité spécifique (Bq.g <sup>-1</sup> ) | Type de décroissance | Energie de décroissance (MeV) |
|-------------------|----------------------|-------------------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| <sup>238</sup> Pu | 87,7                 | 6,46.10 <sup>11</sup>                     | α                    | 5,499 ; 5,456                 |
| <sup>239</sup> Pu | 2,44.10 <sup>4</sup> | 2,27.10 <sup>9</sup>                      | α                    | 5,156 ; 5,143 ; 5,105         |
| <sup>240</sup> Pu | 6 537                | 8,36.10 <sup>9</sup>                      | α                    | 5,168 ; 5,124                 |
| <sup>241</sup> Pu | 14,4                 | 4,15.10 <sup>12</sup>                     | β <sup>-</sup>       | max : 0,021 ; moy : 0,005     |
| <sup>242</sup> Pu | 3,87.10 <sup>5</sup> | 1,44.10 <sup>8</sup>                      | α                    | 4,90                          |
| <sup>244</sup> Pu | 8,3.10 <sup>7</sup>  | 6,53.10 <sup>5</sup>                      | α                    | 4,55                          |

### 2.1.1. Plutonium d'origine naturelle

Les différents isotopes d'un élément transuranien présents naturellement à la surface de la Terre sont dits primordiaux (c'est-à-dire produits avant ou au cours de la formation du système solaire) ou secondaires (c'est-à-dire produits à partir de minerais uranifères lors de réactions nucléaires dans le cas des isotopes du plutonium).

L'appartenance du <sup>244</sup>Pu à la catégorie des isotopes primordiaux est discutée. D'une part, une quantité importante de <sup>244</sup>Pu a été formée lors de formation du système solaire (Kuroda 1960). Cependant, la courte période du <sup>244</sup>Pu (8,3.10<sup>7</sup> ans) comparée à l'âge du système solaire (4,55.10<sup>9</sup> ans) implique que seule une quantité insignifiante de cet isotope peut avoir survécu jusqu'à nos jours. Ainsi, pour expliquer la relative abondance de cet isotope dans la croûte terrestre ~ 10<sup>-23</sup> g.kg<sup>-1</sup> (Taylor, 2001) Hoofman *et al.* (1971) proposent une origine liée aux rayonnements cosmiques et Choppin *et al.* (1995) avancent une origine liée à l'explosion d'une supernova postérieurement à la formation du système solaire.

L'isotope <sup>239</sup>Pu, qui présente une durée de vie de l'ordre de la dizaine de milliers d'années, n'a pas une période radioactive assez longue pour être primordial. Il est présent en faible quantité dans certaines matrices minérales (pechblende, ...) contenant de l'uranium 238. Cet isotope secondaire du plutonium se forme lors de réactions nucléaires naturelles dans des minerais uranifères par capture neutronique selon la succession présentée ci-après. La quantité de <sup>239</sup>Pu formée annuellement sur Terre est estimée à quelques kilogrammes (Taylor 2001).

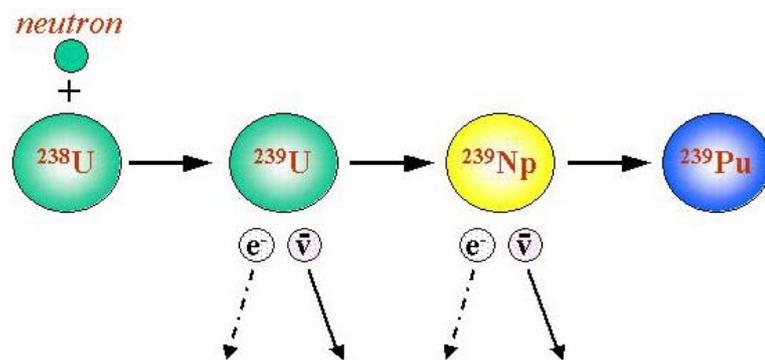


Pareillement, l'isotope  $^{238}\text{Pu}$  est également formé par double décroissance bêta à partir du  $^{238}\text{U}$  dans les minerais uranifères ; 200 mg sont ainsi répartis naturellement dans la croûte terrestre.

A l'échelle de la masse de la Terre ( $5,98.10^{24}$  kg), la quantité de plutonium d'origine naturelle est donc insignifiante.

### 2.1.2. Plutonium d'origine artificielle

Les transuraniens, tels que les différents isotopes du plutonium, peuvent être formés expérimentalement par capture d'un neutron par un noyau d'uranium 238 (Fig. 2.1). Ce phénomène libérant de l'énergie est à l'origine de l'utilisation industrielle, civile et militaire de l'énergie nucléaire.



**Figure 2.1.** L'uranium 239 résultant de la capture d'un neutron par  $^{238}\text{U}$  est radioactif  $\beta^-$ . Par émission d'un électron et d'un antineutrino, il se transforme en  $^{239}\text{Np}$ , qui étant lui-même instable se transforme de la même façon en  $^{239}\text{Pu}$

#### 2.1.2.1. Le cycle du combustible nucléaire

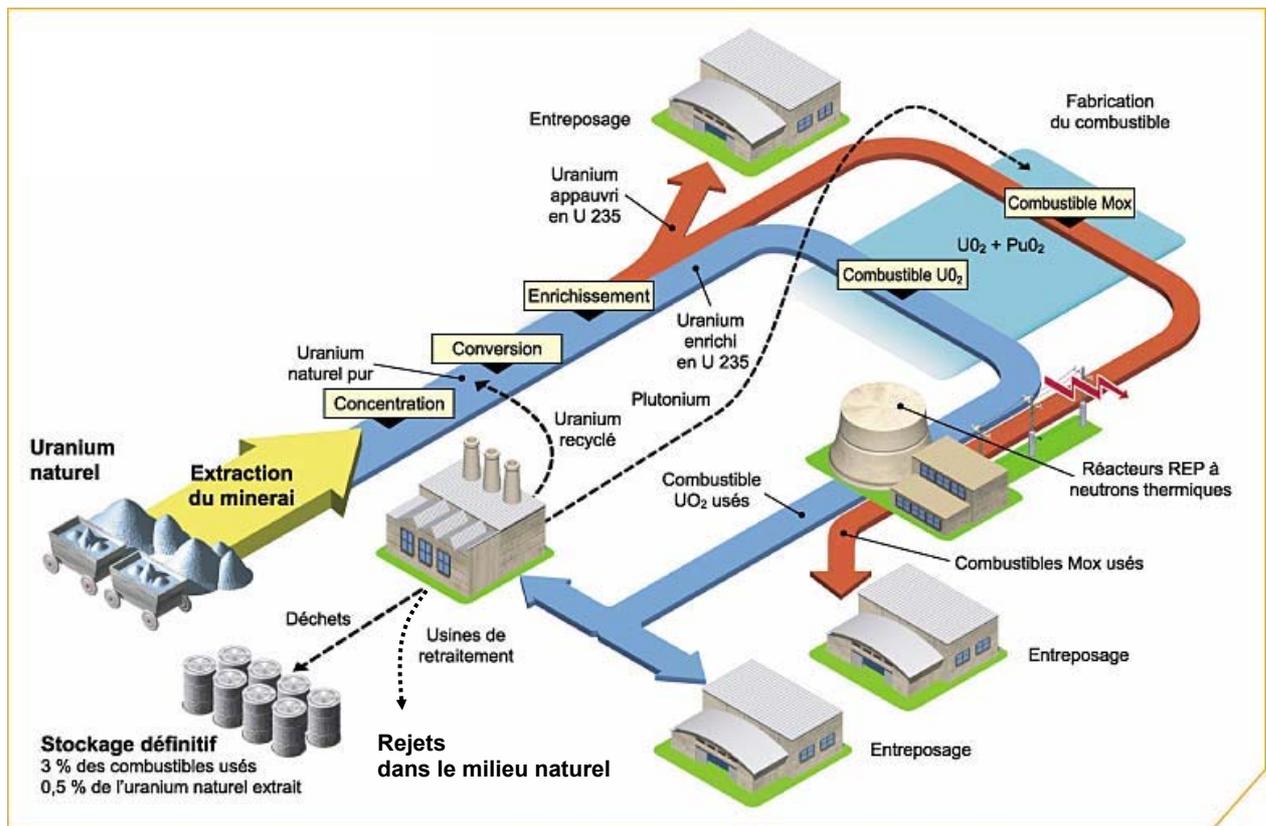
A l'origine du cycle des combustibles nucléaires se trouve l'extraction des minerais uranifères à teneur en uranium assez faible (de 0,1 à 0,5% pour les minerais français). La concentration de cet élément (étape d'enrichissement) est donc indispensable. Finalement, le combustible est mis en forme pour être utilisé.

Un assemblage de combustible va séjourner durant trois ou quatre ans dans un réacteur. Durant cette période, la fission de l'uranium 235 va fournir la chaleur nécessaire à la production d'électricité. Le produit de cette réaction, l'uranium 238, n'est pas fissile, cependant, certains noyaux capturent un neutron et se transforment en plutonium 239. Ce dernier peut fournir de l'énergie ou bien se transformer (par capture neutronique) en d'autres isotopes du plutonium. Ainsi, au fil du temps, dans les réacteurs, le combustible va subir certaines transformations qui

le rendent moins performant. Il doit donc être renouvelé périodiquement. Néanmoins, il contient encore des quantités importantes de matières énergétiques récupérables, notamment l'uranium et le plutonium. Le recyclage de ce combustible, visant à récupérer la matière encore utilisable pour produire à nouveau de l'électricité, est donc possible.

Lors du retraitement, des attaques chimiques successives du combustible dissolvent et permettent de séparer le plutonium et l'uranium des autres produits de fission. Ces derniers seront intégrés dans des verres spéciaux et stockés comme déchets nucléaires. L'uranium et le plutonium, qui représentent 96% de l'ensemble, sont séparés et participent à la formation d'un nouveau combustible composé d'un mélange d'oxyde d'uranium et oxyde de plutonium (le Mox).

Cette dernière étape de retraitement implique des rejets contrôlés de différents radionucléides dans le milieu naturel. L'ensemble des différentes étapes du cycle du combustible nucléaire est synthétisé dans la figure 2.2.



**Figure 2.2. Cycle simplifié du combustible nucléaire en France (schéma modifié d'après le site internet du CEA : <http://www.cea.fr/fr/pedagogie/Cycle/preparation.html>)**

### 2.1.2.2. Les réacteurs nucléaires

Les réacteurs nucléaires à usage civil sont conçus pour contrôler la fission de l'uranium. Au sein du combustible, les réactions nucléaires conduisent à la formation de différents

isotopes par capture neutronique ou décroissance radioactive. Le tableau 2.2 indique le mode de production des différents isotopes du plutonium.

**Tableau 2.2. Mode de production des différents isotopes du plutonium dans un réacteur nucléaire**

| Isotope           | Mode de production                                                                                                              |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $^{238}\text{Pu}$ | $^{242}\text{Cm}(\alpha) \rightarrow ^{238}\text{Pu}$                                                                           |
| $^{238}\text{Pu}$ | $^{237}\text{Np}(n,\gamma) \rightarrow ^{238}\text{Np}(\beta^-) \rightarrow ^{238}\text{Pu}$                                    |
| $^{239}\text{Pu}$ | $^{238}\text{U}(n,\gamma) \rightarrow ^{239}\text{U}(\beta^-) \rightarrow ^{239}\text{Np}(\beta^-) \rightarrow ^{239}\text{Pu}$ |
| $^{239}\text{Pu}$ | $^{238}\text{Pu}(n,\gamma) \rightarrow ^{239}\text{Pu}$                                                                         |
| $^{240}\text{Pu}$ | $^{239}\text{Pu}(n,\gamma) \rightarrow ^{240}\text{Pu}$                                                                         |
| $^{241}\text{Pu}$ | $^{240}\text{Pu}(n,\gamma) \rightarrow ^{241}\text{Pu}$                                                                         |
| $^{242}\text{Pu}$ | $^{241}\text{Pu}(n,\gamma) \rightarrow ^{242}\text{Pu}$                                                                         |

### 2.1.2.3. Les armes et essais nucléaires

Une bombe atomique est essentiellement constituée de deux masses distinctes non explosives par elles-mêmes. Brutalement mises en contact par une explosion conventionnelle, elles constituent une masse capable d'initier une réaction nucléaire explosive.

Seuls les essais atmosphériques d'armes nucléaires ont été à l'origine d'une pollution massive et généralisée des environnements en divers éléments transuraniens. Les essais souterrains ont permis de confiner les produits radioactifs engendrés lors des explosions.

Autant pour les centrales que pour les armes nucléaires, les différents types de combustibles utilisés ainsi que la variabilité des modes de fonctionnement entraînent des différences importantes dans les abondances des différents radio-isotopes formés. Néanmoins, Perkin et Thomas (1980) constatent que l'isotope du plutonium majoritairement produit est le  $^{241}\text{Pu}$  (données en activité).

Enfin, notons que les rapports entre les différents isotopes du plutonium (ou rapports isotopiques) sont caractéristiques du type de la source qui a généré ces transuraniens. Pour le plutonium, ces rapports sont aussi bien calculés à partir de données d'activité (en Bq) comme à

partir de celles de masse (en gramme). Dans la suite de cette étude, les rapports isotopiques seront exprimés en fonction de l'activité des différents isotopes.

## **2.2. Termes sources pour l'environnement marin**

L'utilisation de l'énergie nucléaire s'accompagne d'un fort potentiel de pollution, non seulement lors du fonctionnement normal des installations, mais, surtout, en cas d'accidents (par exemple l'explosion d'une tranche de la centrale de Tchernobyl en 1986) et plus encore lors d'essais atmosphériques d'armes nucléaires.

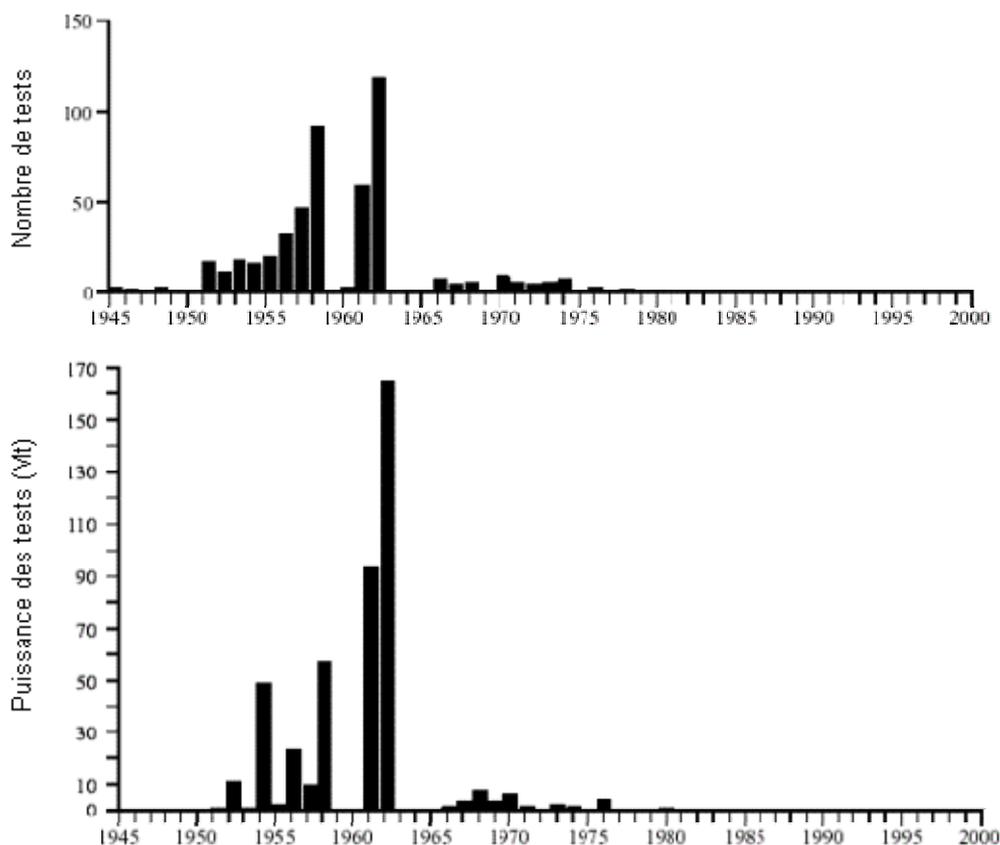
Suite à une explosion atmosphérique ou à un accident, le temps maximal de résidence des radionucléides injectés dans l'atmosphère est de deux ans (Pentreath, 1988). Les radioéléments sont donc rapidement entraînés vers le sol, essentiellement par la pluie, et, dans une moindre mesure, par la chute directe d'aérosols.

### **2.2.1. Essais atmosphériques et accidents**

#### **2.2.1.1. Essais atmosphériques d'armes nucléaires**

Les explosions atmosphériques de bombes nucléaires ont débuté en 1945 aux Etats-Unis. Ces pratiques ont proliféré jusqu'en 1963, date de l'entrée en vigueur du traité d'interdiction partielle des essais d'armes nucléaires entre les Etats-Unis et l'URSS. Postérieurement à l'arrêt des essais aériens par la France en 1974, ces tests atmosphériques ont définitivement cessé en 1980 avec le renoncement de ce mode de mise au point par la Chine.

Ainsi, la presque totalité des essais nucléaires atmosphériques (Fig. 2.3) a eut lieu avant 1963 (en nombre mais aussi en puissance). Ainsi, on peut estimer qu'à l'échelle de l'hémisphère nord, une majeure partie des radionucléides produits lors des explosions s'est déposée avant 1970 et que les flux actuels de dépôt sont très faibles : Hirose *et al.* (2001) rapportent qu'à Tokyo/Tsukuba (Japon) les retombées de  $^{239, 240}\text{Pu}$  ont été divisées par 1000 entre 1965 et 1995 (de  $3 \cdot 10^{-1}$  à  $3 \cdot 10^{-4} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mois}^{-1}$ ).



**Figure 2.3. Tests atmosphériques d'armements nucléaires (UNSCEAR, 2000)**

Selon l'UNSCEAR (1982), au cours de la période "historique" d'essais d'armements nucléaires en atmosphère, l'ensemble des explosions a conduit à la dispersion à l'échelle mondiale des isotopes  $^{238}\text{Pu}$  à  $^{242}\text{Pu}$  du plutonium. Le tableau 2.3 indique les quantités totales de plutonium ainsi introduites dans l'atmosphère au début des années 1980.

**Tableau 2.3. Quantités des différents isotopes du plutonium produites lors des essais atmosphériques d'armes nucléaires (UNSCEAR 1982)**

| Isotope           | Activités introduites dans l'atmosphère (Bq) |
|-------------------|----------------------------------------------|
| $^{238}\text{Pu}$ | $0,33 \cdot 10^{15}$                         |
| $^{239}\text{Pu}$ | $7,80 \cdot 10^{15}$                         |
| $^{240}\text{Pu}$ | $5,20 \cdot 10^{15}$                         |
| $^{241}\text{Pu}$ | $170 \cdot 10^{15}$                          |
| $^{242}\text{Pu}$ | $0,016 \cdot 10^{15}$                        |

Dans les évaluations d'impact sur l'environnement des retombées postérieures aux essais atmosphériques, il faut ajouter aux isotopes du plutonium, l'américium 241. En effet, le  $^{241}\text{Pu}$  de 14,4 ans de période a pour descendant le  $^{241}\text{Am}$  de période longue (432 ans). Par conséquent, le  $^{241}\text{Am}$  est le fruit de la décroissance du  $^{241}\text{Pu}$  ; il sera donc présent dans l'environnement bien après la disparition de son élément père (Day et Cross, 1981).

### **2.2.1.2. Accident lors de l'utilisation civile de l'énergie nucléaire**

Seuls deux accidents ayant eu un impact notable sur les bilans environnementaux de plutonium seront ici pris en compte, ceux du satellite Transit-5BN-3 et de la centrale de Tchernobyl. En effet, les autres accidents ne constituent pas des sources de pollution notable en radioéléments pour des milieux déjà marqués par des rejets anthropiques. Pour la même raison, un quelconque impact des déchets nucléaires immergés en Atlantique de Nord ou bien en Manche n'a jamais pu être mis en évidence (Charmasson, 1998).

#### **SNAP-9A**

En 1964, le satellite américain Transit-5BN-3 n'a pas atteint son orbite et s'est désintégré lors de son entrée dans l'atmosphère. Le  $^{238}\text{Pu}$  de son générateur SNAP-9A ( $6,3 \cdot 10^{14}$  Bq soit environ 1 kg) s'est répandu par vaporisation à la surface de la Terre. Hardy *et al.* (1973) ont estimé qu'un sixième de cette radioactivité s'est déposée dans l'hémisphère nord. A la suite de cet accident, les rapports isotopiques en activité  $^{238}\text{Pu}/^{239, 240}\text{Pu}$  ont augmenté de façon globale pour atteindre 0,036 dans l'hémisphère nord et 0,18 dans l'hémisphère sud (HASL, 1975).

#### **Tchernobyl**

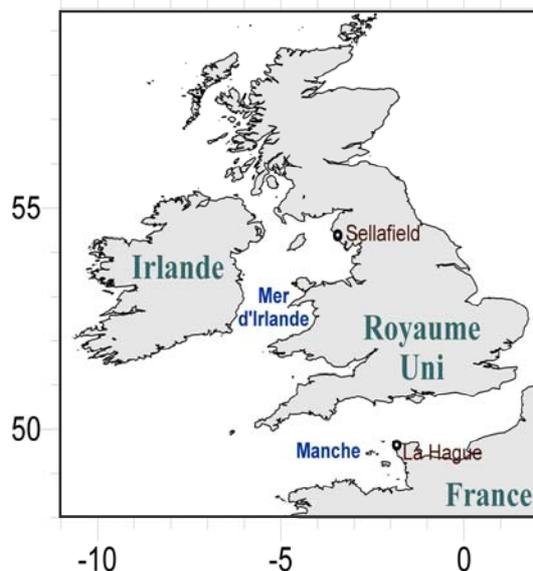
Lors de l'accident de Tchernobyl (Ukraine), en 1986, 4% du combustible ont été répandus dans l'environnement dont seulement 1,5% en dehors des frontières de l'ex-URSS (Borovoy, 1990). L'activité totale de l'ensemble des rejets de  $^{238}\text{Pu}$  est estimée entre  $30 \cdot 10^{12}$  et  $35 \cdot 10^{12}$  Bq, celle du  $^{239}\text{Pu}$  entre  $24 \cdot 10^{12}$  Bq et  $33 \cdot 10^{12}$  Bq, celle de  $^{240}\text{Pu}$  entre  $30 \cdot 10^{12}$  Bq et  $53 \cdot 10^{12}$  Bq, enfin celle de  $^{241}\text{Pu}$  entre  $5,1 \cdot 10^{15}$  Bq et  $6,3 \cdot 10^{15}$  Bq (UNSCEAR, 2000).

Par ailleurs, simultanément aux rejets de plutonium, l'isotope 242 du curium a été émis dans des proportions estimées entre  $7,8 \cdot 10^{14}$  Bq et  $11 \cdot 10^{14}$  Bq (UNSCEAR, 1988). Le  $^{242}\text{Cm}$  est précurseur du  $^{238}\text{Pu}$ . La concentration de ce dernier isotope du plutonium a donc augmenté avec le temps ainsi que le rapport isotopique  $^{238}\text{Pu}/^{239, 240}\text{Pu}$ . Les retombées étudiées à Monaco et au Danemark (Holm *et al.*, 1992) par des mesures dans les eaux de pluie et sur les filtres à air, peu après l'accident, avaient un rapport isotopique  $^{238}\text{Pu}/^{239, 240}\text{Pu}$  en activité de 0,47.

## 2.2.2. Les usines de retraitement de combustibles usés

Les différentes étapes du cycle des combustibles nucléaires ne présentent pas un égal impact pour l'environnement. Les radionucléides rejetés dans l'environnement proviennent essentiellement des activités de retraitement des combustibles usés. Ainsi, les usines de retraitement effectuent dans l'environnement marin des rejets contrôlés d'effluents liquides contenant de faibles quantités de transuraniens : le rendement de récupération des différents isotopes du plutonium est supérieur à 99,8% (Grouiller, 2002). Les teneurs et proportions relatives des radio-isotopes dans l'effluent dépendent de nombreux paramètres : nature des combustibles retraités, durée d'utilisation dans les réacteurs, temps de refroidissement avant retraitement... (Pentreath, 1988).

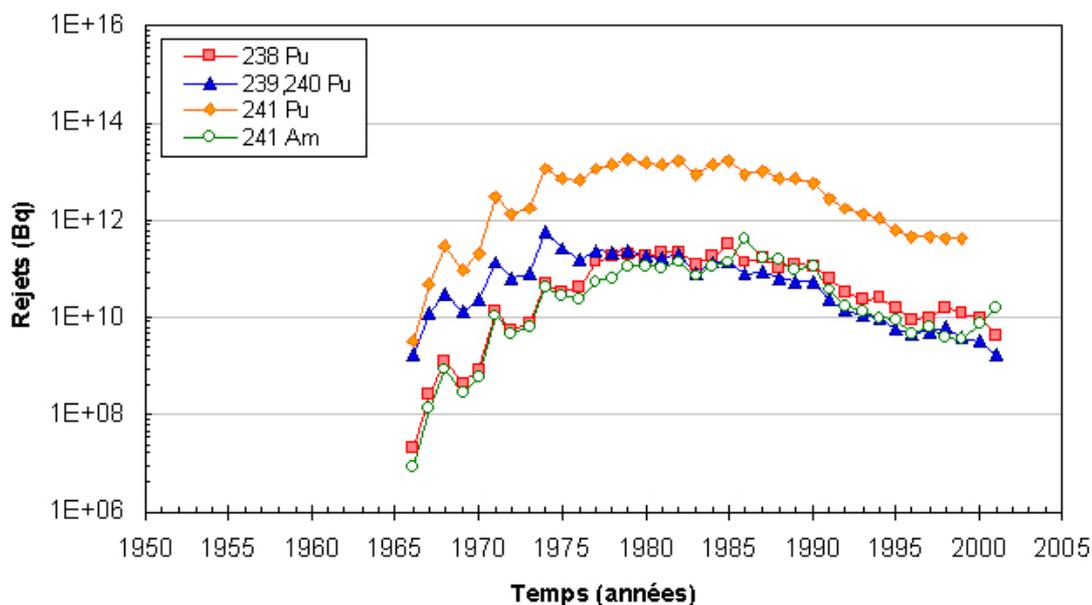
Les sources de plutonium répertoriées dans ce paragraphe se limitent à celles susceptibles d'influer sur la distribution de cet élément dans les environnements concernant notre étude (Fig. 2.4) : l'usine COGEMA-La Hague (France) et l'usine British Nuclear Fuels (BNFL)-Sellafield (Royaume-Uni).



**Figure 2.4. Localisation des usines de retraitement de La Hague et de Sellafield**

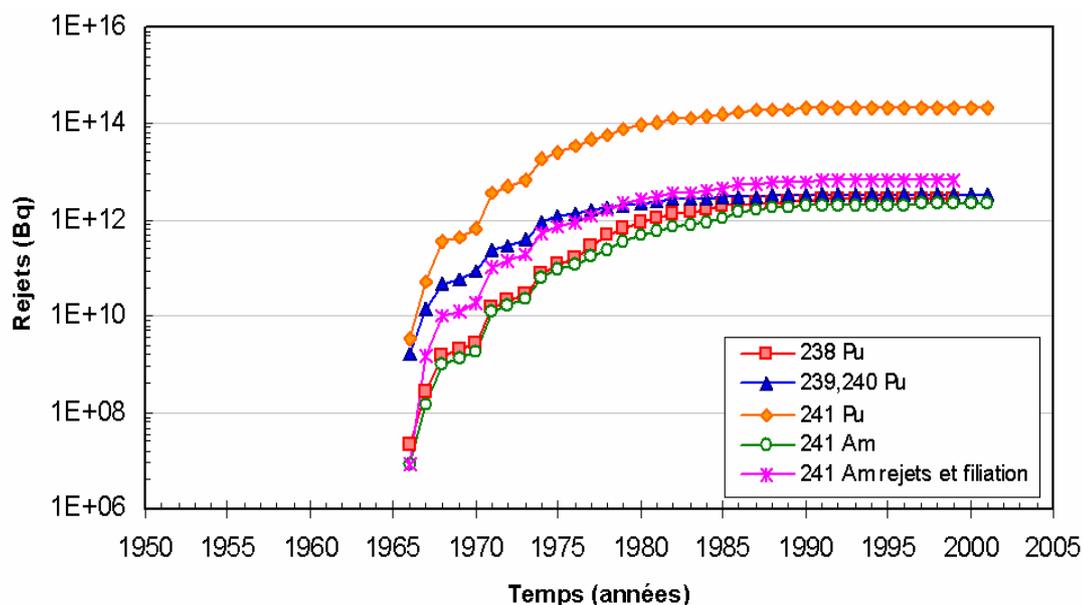
### 2.2.2.1. L'usine de la Hague (France)

L'usine COGEMA de La Hague est située à la pointe nord-ouest du Cotentin (Fig. 2.4) et rejette des effluents radioactifs dans la Manche depuis 1965 par un émissaire débouchant à ~ 3 km de la côte dans le Raz Blanchard. La figure 2.5 présente les rejets annuels des différents isotopes du plutonium et de l'américium 241.



**Figure 2.5. Historique des rejets en plutonium et en américium de l'usine COGEMA La Hague**

La figure 2.6 présente ces mêmes données sous forme d'historique des rejets cumulés. Notons que depuis 1985, la pente des courbes représentatives des principaux isotopes du plutonium s'annule. Actuellement, les rejets de plutonium en Manche sont donc peu sensibles vis à vis de l'ensemble déjà émis par le passé. Ainsi, la contribution des rejets de 1999 au cumul 1965-1999 reste inférieure à 0,5% pour les différents isotopes rejetés (Tab. 2.4).



**Figure 2.6. Historique des rejets cumulés en plutonium et en américium de l'usine COGEMA La Hague**

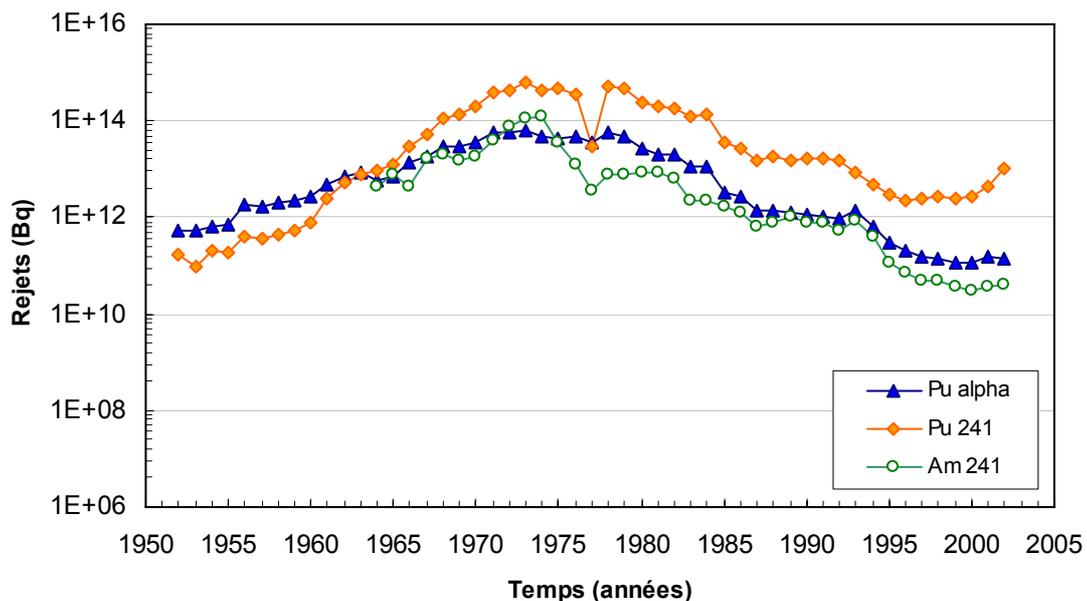
**Tableau 2.4. Rejets de l'usine COGEMA-La Hague en différents isotopes du plutonium, de  $^{241}\text{Am}$  et rapport isotopique  $^{238}\text{Pu}/^{239, 240}\text{Pu}$  en activité : en 1999 et de 1965 à 1999**

|                                                          | $^{238}\text{Pu}$ | $^{239, 240}\text{Pu}$ | $^{241}\text{Pu}$ | $^{238}\text{Pu}/^{239, 240}\text{Pu}$ | $^{241}\text{Am}$ |
|----------------------------------------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|----------------------------------------|-------------------|
| Rejets 1999 ( $10^9\text{Bq}$ )                          | 12,07             | 4,00                   | 426,64            | 3,0                                    | 3,49              |
| Rejets 1965-1999 ( $10^9\text{Bq}$ )                     | 2 767             | 3 368                  | 211 370           | 0.8                                    | 2 108             |
| Contribution des rejets de 1999 au cumulât 1965-1999 (%) | 0,44              | 0,12                   | 0,20              | -                                      | 0,17              |

Précisons que le rapport isotopique  $^{238}\text{Pu}/^{239, 240}\text{Pu}$  des rejets augmente de façon constante d'année en année du fait de modifications des caractéristiques des combustibles irradiés retraités. De même, la décroissance radioactive de  $^{242}\text{Cm}$  ( $T = 163$  jours) qui produit du  $^{238}\text{Pu}$  contribue à l'augmentation des rapports isotopiques. L'activité de  $^{242}\text{Cm}$  dans les rejets est de l'ordre de  $16 \cdot 10^6 \text{ Bq} \cdot \text{an}^{-1}$ , soit cinq cent fois moins que celle du  $^{238}\text{Pu}$ . Le curium est donc une source de  $^{238}\text{Pu}$  de faible importance.

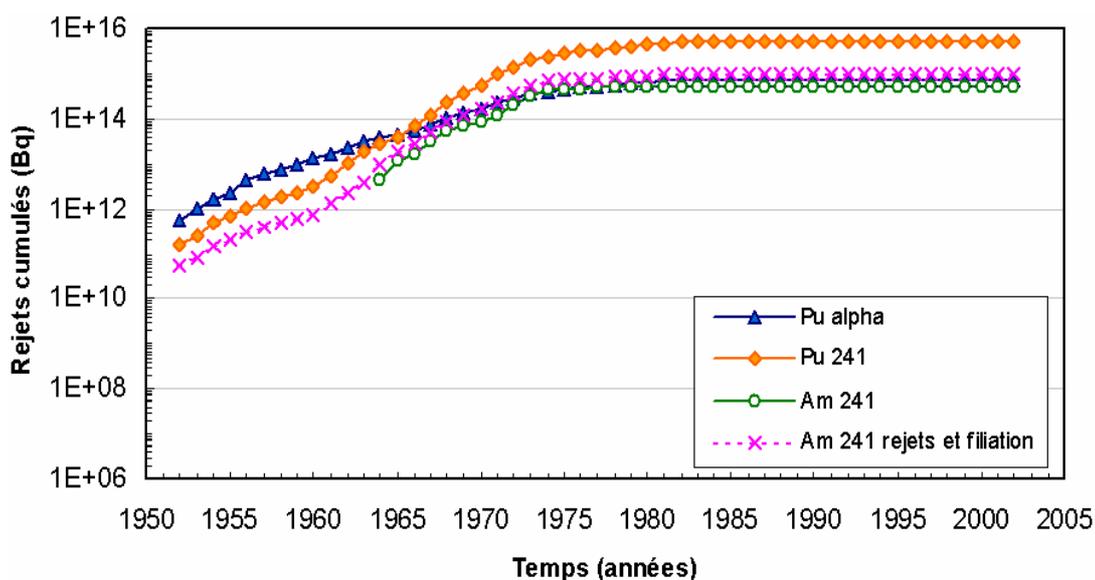
### 2.2.2.2. L'usine de Sellafield (Royaume-Uni)

Depuis 1952, l'usine de retraitement de combustibles irradiés BNFL de Sellafield, située sur la côte ouest de l'Angleterre, rejette des effluents en mer d'Irlande à 2,5 km de la côte. La figure 2.7 présente les rejets annuels en plutonium ( $^{241}\text{Pu}$  ainsi que la somme des différents isotopes du plutonium émetteurs  $\alpha$ ).



**Figure 2.7. Historique des rejets de  $\text{Pu}(\alpha)$ ,  $^{241}\text{Pu}$  et  $^{241}\text{Am}$  de l'usine BNFL-Sellafield**

La figure 2.8 présente ces mêmes données sous forme d'historique des rejets cumulés. Notons que, depuis 1980, la pente des courbes représentatives des principaux isotopes du plutonium s'annule. Actuellement, les rejets de plutonium en Mer d'Irlande sont donc peu importants au regard de l'ensemble émis par le passé. Ainsi, la contribution des rejets de 1999 au cumul 1952-1999 reste inférieure à 0,1% pour les différents isotopes rejetés (Tab. 2.5).



**Figure 2.8. Historique des rejets cumulés de  $Pu(\alpha)$ ,  $^{241}Pu$  et  $^{241}Am$  de l'usine BNFL-Sellafield**

**Tableau 2.5. Rejets de l'usine BNFL-Sellafield en différents isotopes du plutonium, de  $^{241}Am$  et rapport isotopique  $^{238}Pu/^{239,240}Pu$  en activité : en 1999 et de 1952 à 1999**

|                                                                 | $^{238}Pu$ | $^{239,240}Pu$ | $^{241}Pu$ | $^{238}Pu/^{239,240}Pu$ | $^{241}Am$ |
|-----------------------------------------------------------------|------------|----------------|------------|-------------------------|------------|
| <b>Rejets (<math>10^9 Bq</math>)</b>                            | 36,4       | 78,67          | 2 871      | 0,46                    | 35         |
| <b>Rejets 1952-1999 (<math>10^9 Bq</math>)</b>                  | 50 477     | 689 157        | 20 588 420 | 0.073                   | 538 043    |
| <b>Contribution des rejets de 1999 au cumulât 1952-1999 (%)</b> | 0.07       | 0.01           | 0.01       | -                       | 0.007      |

Il a donc été introduit en Mer d'Irlande ~ 200 fois plus de  $^{239,240}Pu$  qu'en Manche (soit  $689,2 \cdot 10^{12}$  contre  $3,4 \cdot 10^{12}$  Bq).

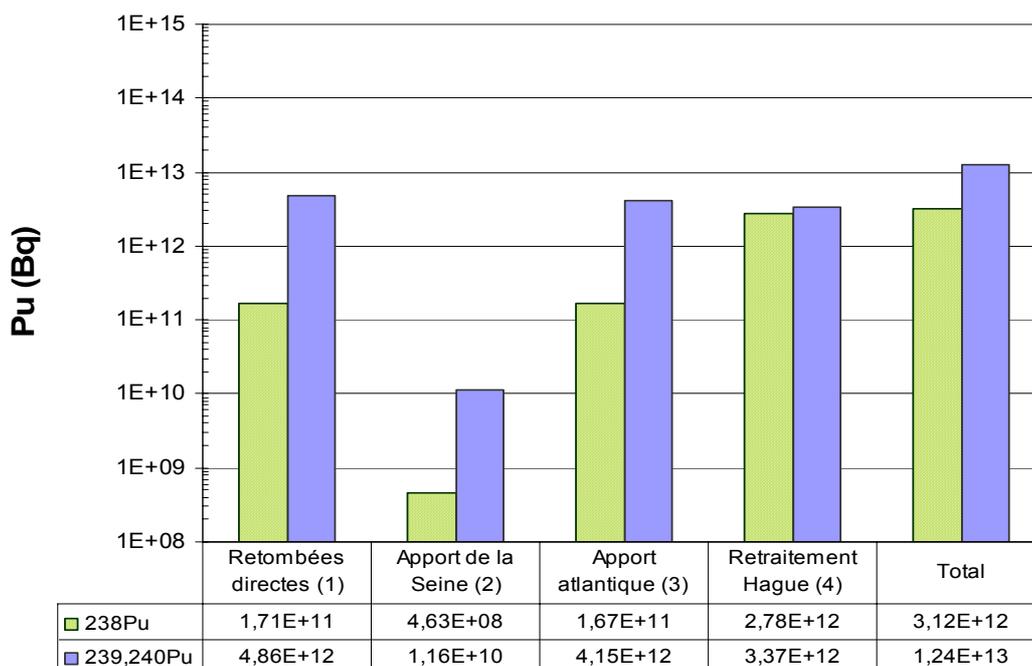
## **2.3. Bilan des activités émises**

Une fois les sources de plutonium identifiées, il convient de quantifier les différents apports potentiels pour les deux milieux d'étude : la Manche et la Mer d'Irlande orientale. Pour cela, nous avons effectué deux bilans prenant en compte les rejets des usines de retraitement de combustibles usés, les retombées directes et indirectes de plutonium liées aux essais atmosphériques d'armes nucléaires et l'entrée de masse d'eaux depuis l'Atlantique elles-mêmes marquées par les retombées. Pour chacun des milieux récepteurs considérés, le bilan représente la totalité des apports en plutonium, c'est-à-dire la quantité maximale potentiellement présente dans le milieu si tout le plutonium y demeure.

### **2.3.1. En Manche**

La figure 2.9 présente le bilan des principales sources de plutonium dans l'environnement marin de la Manche, et ce, pour l'ensemble des quantités émises d'origine humaine de 1945 à 2000. Ces sources sont :

- les retombées directes de plutonium à la surface de la Manche des essais atmosphériques d'armes nucléaires ;
- l'introduction en Manche des eaux de la Seine et de ses affluents (principal mode de retour en mer d'une partie des retombées atmosphériques qui se sont effectuées sur les bassins versants) ;
- l'entrée en Manche d'eaux atlantiques (elles-mêmes marquées par les retombées à la surface de l'Atlantique) ;
- les rejets contrôlés en Manche (plutonium originaire de l'usine de retraitement de combustibles usés de la Hague).



**Figure 2.9. Contribution des différentes sources potentielles de plutonium en Manche ; 1 : Hardy et al. (1973) ; 2 : Garcia (1997) ; 3 : Boust et al. (1997) ; Boust (1999) ; 4 : Bailly-du-Bois et Guéguéniat (1999)**

Notons que trois de ces sources sont de même importance (de l'ordre de  $10^{12}$  Bq de  $^{239,240}\text{Pu}$ ) : les retombées directes, les apports atlantiques, les rejets liés au retraitement des combustibles irradiés. Tous ces modes d'introduction conduisent à des totaux estimés à  $\sim 3 \cdot 10^{12}$  Bq de  $^{238}\text{Pu}$  et  $\sim 12 \cdot 10^{12}$  Bq  $^{239,240}\text{Pu}$  introduits en Manche depuis le début des essais nucléaires atmosphériques à nos jours.

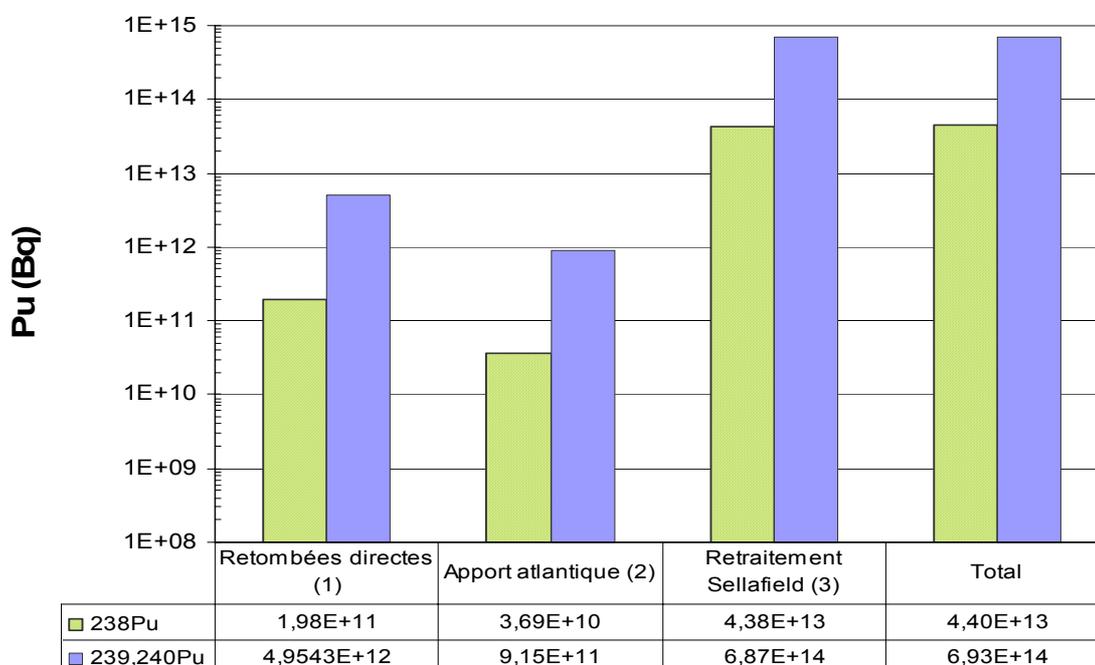
En 1993, les concentrations induites par l'ensemble de ces apports dans la fraction dissoute des eaux de la Manche (c'est-à-dire la fraction traversant une membrane de diamètre de pore  $0,45 \mu\text{m}$ ) sont de l'ordre de quelques dizaines de  $\text{mBq} \cdot \text{m}^{-3}$  pour les isotopes  $^{238}\text{Pu}$  et  $^{239,240}\text{Pu}$  (Garcia, 1997). Les rapports isotopiques des eaux ont évolué dans le temps pour atteindre 1,5 à 2 de nos jours (Garcia, 1997).

### 2.3.2. En Mer d'Irlande

La figure 2.10 présente le bilan des principales sources d'introduction de plutonium dans l'environnement marin de la Mer d'Irlande, et ce, pour l'ensemble des quantités émises d'origine humaine de 1945 à 2002. Ces sources sont :

- les retombées directes de plutonium à la surface de la Mer d'Irlande des essais atmosphériques d'armes nucléaires,
- l'entrée en Mer d'Irlande d'eaux atlantiques (elles-mêmes marquées par les retombées à la surface de l'Atlantique)
- les rejets contrôlés en Mer d'Irlande (plutonium originaire de l'usine de retraitement de combustibles usés de BNFL Sellafield),

Dans le cas de la Mer d'Irlande, les sources de plutonium que sont le drainage des bassins versants ainsi que l'introduction d'eau originaire de la Manche sont négligeables devant les autres sources.



**Figure 2.10. Contribution des différentes sources potentielles de plutonium en Mer d'Irlande ; 1 : Hardy et al. (1973) ; 2 : Boust et al. (1997), Boust (1999) ; 3 : Hunter (1995)**

Contrairement au cas de la Manche, les rejets de plutonium liés au retraitement sont les plus importants de tous. De plus, pour l'ensemble des sources, des totaux estimés à  $\sim 40 \cdot 10^{12}$  Bq de  $^{238}\text{Pu}$  et à  $\sim 693 \cdot 10^{12}$  Bq de  $^{239, 240}\text{Pu}$  ont été introduits en Mer d'Irlande depuis le début des essais nucléaires atmosphériques à nos jours, c'est-à-dire d'environ 15 à 60 fois plus qu'en Manche.

Les concentrations induites par l'ensemble de ces rejets mesurées en 1996 au large de l'usine BNFL-Sellafield sont, dans la fraction dissoute, de 2 à 4 Bq.L<sup>-1</sup> de  $^{239, 240}\text{Pu}$  (Leonard et al., 1999). Les eaux de la Mer d'Irlande sont donc jusqu'à cent fois plus riches en plutonium

que les eaux de la Manche. Les rapports isotopiques  $^{238}\text{Pu}/^{239, 240}\text{Pu}$  des eaux de la Mer d'Irlande sont stables à environ 0,25 (Mitchell *et al.*, 1995).

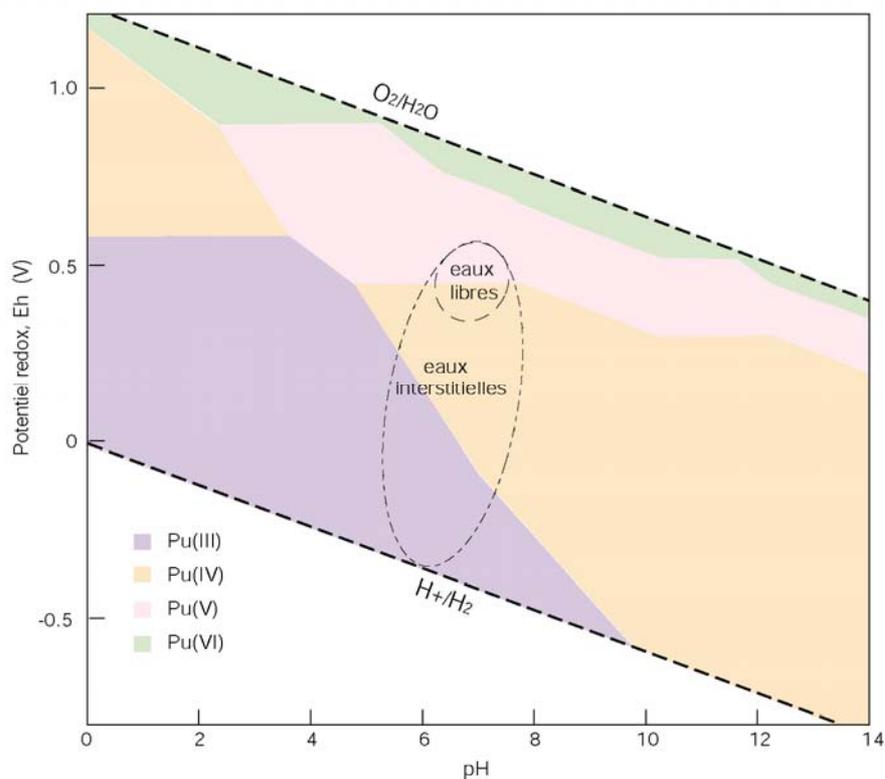
## **2.4. Caractéristiques physico-chimiques et réactivité du plutonium dans l'environnement marin**

Depuis le développement de l'industrie nucléaire et des rejets contrôlés dans le milieu marin, de nombreuses recherches sur le comportement du plutonium dans divers environnements marins ont été réalisées (Holm, 1995 ; Kershaw *et al.*, 1995 ; Buessler et Benitez, 1994 ; Boust, 1999). Je vais donc brièvement présenter les propriétés physico-chimiques de cet élément qui ont été identifiées comme ayant une influence sur la réactivité du plutonium dans les conditions naturelles des environnements marins : l'état de valence du plutonium et son affinité pour la phase sédimentaire.

### **2.4.1. Spéciation du plutonium**

Du fait de la configuration électronique incomplète de la couche la plus externe de l'atome du plutonium (la sous-couche 5f), différents états d'oxydation peuvent exister. Ainsi, en solution, le plutonium peut présenter simultanément jusqu'à quatre états d'oxydation : du Pu(III) au Pu(VI) soit respectivement  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^+$  et  $\text{PuO}_2^{2+}$  (McMahon *et al.*, 2000). La distribution des différents états d'oxydation du plutonium est gouvernée par des réactions d'oxydoréduction (Choppin, 1991 ; Choppin et Kobashi, 1990).

La figure 2.11 résume les domaines d'existence des différentes formes du plutonium en fonction des deux paramètres majeurs décrivant les conditions géochimiques des environnements marins : le pH et l'Eh. De l'eau libre aux sédiments, ces conditions sont fortement variables, d'où la grande complexité de la spéciation du plutonium (Runde, 2000). De plus, la réactivité de ce radioisotope diffère selon son état d'oxydation et de sa forme chimique. En effet, dans la colonne d'eau, le plutonium est majoritairement sous forme oxydée (majoritairement Pu(V)) (Mitchell *et al.*, 1995 ; Boust *et al.*, 1996) alors que les formes réduites (majoritairement Pu(IV)) sont dominantes dans les sédiments (Nelson et Lovett, 1981).



**Figure 2.11. Diagramme Eh-pH du plutonium dans les conditions naturelles des milieux marins ; d'après W. Runde (2000) modifié**

#### 2.4.1.1. Spéciation dans les eaux libres

Il est remarquable que les valences V,VI soient présentes en forte proportion dans les eaux marines filtrées à 0,45  $\mu\text{m}$  (Tab. 2.6). Ainsi, en Manche, 4/5 du plutonium dissous présentent une valence V,VI contre 9/10 en Mer d'Irlande.

**Tableau 2.6. Distribution des degrés d'oxydation dans les eaux de la Manche et de la Mer d'Irlande**

|                      | % $^{239, 240}\text{Pu}$ (V,VI) | Référence :                     |
|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| <b>Manche</b>        | 77                              | (Boust <i>et al.</i> , 1996)    |
| <b>Mer d'Irlande</b> | 87                              | (Mitchell <i>et al.</i> , 1995) |

Le plutonium est rejeté dans l'environnement à l'état IV par les usines de retraitement de combustibles usés (Pentreath *et al.*, 1984 ; Garcia, 1997). Cet élément s'associe donc préférentiellement avec les particules en suspension dans les eaux marines. Au fur et à mesure de la sédimentation, le plutonium est donc incorporé dans les dépôts sédimentaires. Garcia

(1997) a d'ailleurs démontré que, suite à l'introduction en mer de Pu(IV), une période d'environ 15 jours était nécessaire pour que cet équilibre Pu(IV)/Pu(V) s'établisse.

Mackenzie *et al.* (1999) ont estimé que 90% du plutonium issus de l'usine BNFL-Sellafield étaient rapidement incorporés dans les sédiments.

#### **2.4.1.2. Spéciation dans les eaux interstitielles**

La spéciation du plutonium a été étudiée dans les eaux interstitielles qui imprègnent les sédiments. Malcolm *et al.* (1990) ont réalisé ces mesures pour des eaux interstitielles provenant de sédiments de la Mer d'Irlande Orientale. Ils démontrent qu'à l'exception des quelques premiers centimètres sous l'interface eau/sédiment, le plutonium des eaux interstitielles est à plus de 96% sous forme réduite. Ils soulignent aussi la coïncidence entre le passage des formes oxydées (près de l'interface) aux formes réduites (plus en profondeur) et la redoxcline (chute brutale des teneurs d'Eh dans les premiers centimètres sous l'interface).

### **2.5. Facteurs pouvant induire ou favoriser la remobilisation du plutonium depuis les sédiments vers la colonne d'eau**

Les caractéristiques physico-chimiques du plutonium n'expliquent qu'en partie la réactivité de cet élément après le dépôt des sédiments. En effet, certains phénomènes modifient les équilibres géochimiques au sein des sédiments : la bioturbation et la diagenèse sont successivement envisagées. Enfin, je présente les processus ou combinaisons de processus par lesquels le plutonium initialement piégé dans les sédiments peut être ré-émis vers la colonne d'eau.

#### **2.5.1. La diagenèse**

La diagenèse regroupe l'ensemble des processus bio-géochimiques qui conduisent la transformation du sédiment en roche cohérente. La diagenèse précoce commence juste après le dépôt des particules sédimentaires. Deux phénomènes majeurs liés entre eux contrôlent ce processus : l'activité biologique (bioturbation ; cf. 2.5.3)/décomposition bactérienne de la matière organique) et les phénomènes de néoformation (authigenèse)/dissolution de phase(s) minérale(s).

De plus, une attention particulière sera portée au cycle du soufre. En effet, certains minéraux formés dans les sédiments à partir de cet élément (les sulfures) ont déjà été identifiés comme phase porteuse pour les métaux traces (Boust *et al.*, 1999).

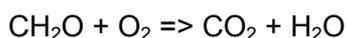
### 2.5.1.1. L'activité bactérienne

Conduite par les bactéries et les micro-organismes, la diagenèse précoce a pour effet la dégradation de la matière organique qui s'accompagne de la production de dioxyde de carbone. Cette finalité est atteinte à travers des réactions d'oxydoréduction successives : chaque étape fait intervenir un donneur d'électron (le réducteur étant toujours le carbone contenu dans la matière organique) qui sera oxydé et un accepteur d'électron (l'oxydant) qui sera réduit.

Un sédiment fin constitue un milieu confiné où les oxydants sont des réactifs limitants. Ainsi, les différents oxydants se succèdent depuis l'interface eau-sédiment vers la profondeur en fonction de la décroissance de leur potentiel d'oxydoréduction. Néanmoins, en pratique, on observe couramment de larges recouvrements entre ces réactions redox.

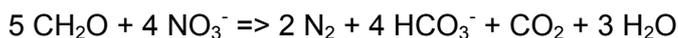
Pour la dégradation de la matière organique des sédiments, la séquence des différents oxydants est synthétisée dans le tableau 2.7.

- **l'oxygène dissous** dans les eaux interstitielles, originaire de l'atmosphère (ou, dans une moindre mesure, pour les sédiments constamment recouverts, produit par la photosynthèse), est consommé selon la réaction simplifiée suivante :

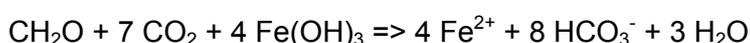


Dans les sédiments fins, l'oxygène diffuse mal à partir de l'eau libre, de sorte qu'il disparaît totalement de l'eau interstitielle dès les premiers millimètres sous l'interface eau-sédiment (Luther *et al.*, 2000).

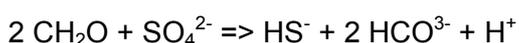
- **les nitrates**, apportés indirectement par la matière organique, disparaissent selon la réaction simplifiée suivante :



- **les oxydes de fer et de manganèse**, présents dans des minéraux plus ou moins bien cristallisés, sont déstabilisés selon les réactions simplifiées suivantes :



- **les sulfates**, contenus dans les eaux interstitielles, sont consommés par les micro-organismes sulfato-réducteurs selon la réaction simplifiée suivante :

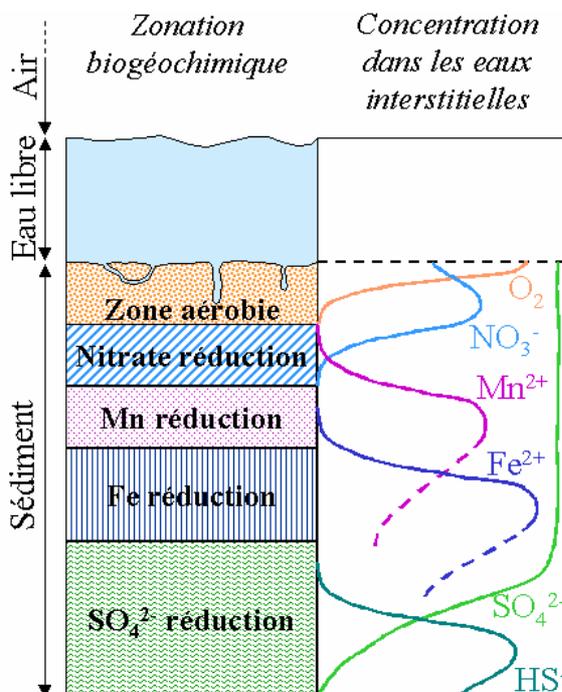


Cette réaction, faisant partie du cycle du soufre, conditionne en partie la distribution de certains métaux ou radionucléides dans la phase solide (Billon, 2001).

**Tableau 2.7. Séquence des oxydants successifs utilisés par les bactéries pour la minéralisation du carbone organique dans les sédiments**

|                  |                                         |                                           |
|------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|
| <b>EAU LIBRE</b> |                                         |                                           |
| <b>SEDIMENT</b>  | Réduction de l'oxygène                  | $O_2 \Rightarrow H_2O$                    |
|                  | Dénitrification                         | $NO_3^- \Rightarrow N_2$                  |
|                  | Réduction des (hydr)oxydes de manganèse | $Mn(III,IV)_{solide} \Rightarrow Mn^{2+}$ |
|                  | Réduction des (hydr)oxydes de fer       | $Fe(III)_{solide} \Rightarrow Fe^{2+}$    |
|                  | Réduction des sulfates                  | $SO_4^{2-} \Rightarrow HS^-$              |

Indirectement, la teneur de ces éléments peut être utilisée comme marqueur de la diagenèse. En effet, la concentration théorique de ces différents éléments est fonction à la fois des réactions diagénétiques qui se déroulent dans le sédiment et de la diffusion à partir des eaux interstitielles des espèces produites. La figure 2.12 présente les profils types fréquemment rencontrés.



**Figure 2.12. Influence de la diagenèse sur les concentrations des eaux interstitielles en éléments marqueurs des réactions de minéralisation de la matière organique (réactions liées à l'activité bactérienne)**

### 2.5.1.2. Les transformations chimiques des phases minérales

Comme nous l'avons vu précédemment, la diagenèse précoce entraîne des modifications des caractéristiques originelles des sédiments. Celles-ci se réalisent par des processus chimiques complexes entre les particules solides et les fluides interstitiels.

- **La précipitation** correspond à la cristallisation de solides à partir d'une solution aqueuse. Le développement d'un cristal suppose l'apport d'éléments dissous (ions, atomes, molécules) puis des réactions de surface (adsorption, nucléation en surface, diffusion...) dont résultent l'incorporation d'éléments dans le réseau cristallin, et parfois l'élimination de certains produits de la réaction. Notons que les minéraux diagénétiques les plus fréquents sont les carbonates (calcite, dolomite), les silicates, les minéraux argileux, les minéraux ferrifères (oxydes tels l'hématite, ou sulfures tels la pyrite), les minéraux magnésiens (oxydes) et les phosphates.
- **La dissolution** (réaction inverse de la précipitation) participe à la modification de la composition minéralogique originelle des sédiments. Par ailleurs, la redissolution contribue largement à la cristallisation de nouvelles phases grâce au renouvellement des éléments en solution. Notons que ce type de réaction affecte particulièrement les phases carbonatées et les sulfures.
- **La néoformation** des minéraux s'effectue directement à partir des ions en solution. Certains minéraux argileux (glauconie) se forment ainsi en milieu océanique dans des vases littorales.
- **La recristallisation** correspond à une modification cristallographique d'un composé sans modification de composition chimique. Cette transformation s'effectue vers une plus grande stabilité du minéral. Citons l'exemple de la transformation de l'aragonite en calcite.

### 2.5.1.3. Le cycle du soufre

Dans la colonne sédimentaire, les fortes variations de potentiel d'oxydoréduction mesurées sur la profondeur, ont des répercussions importantes sur la distribution du soufre sédimentaire ainsi que sur la distribution des éléments qui lui sont liés (métaux lourds, radionucléides...). Dans les sédiments côtiers, les formes minérales stables sont les sulfures, le soufre élémentaire et les sulfates, néanmoins, d'autres formes peuvent être minoritairement présentes (Luther et Church, 1992).

Le soufre parvient à l'interface eau/sédiment essentiellement sous forme de sulfate et est consommé lors de la dégradation de la matière organique par les micro-organismes et les bactéries sulfato-réductrices. La réduction de ces sulfates produit du sulfure d'hydrogène qui peut être réoxydé. Néanmoins, en l'absence de réoxydation, le sulfure d'hydrogène produit demeure dans l'eau interstitielle ou précipite si le produit de solubilité des FeS est atteint.

Les sulfures métalliques formés de la sorte, précipitent avec les métaux disponibles et principalement le fer ferreux qui est abondant dans les sédiments anoxiques (Billon 2001). Thermodynamiquement, la forme la plus stable combinant fer et soufre réduit est la pyrite (FeS<sub>2</sub>). Cependant, en fonction de paramètres variables dans la colonne sédimentaire (les cinétiques des différentes réactions, la température, le pH, l'activité bactérienne et les concentrations des différentes espèces), d'autres composés intermédiaires métastables peuvent cristalliser : notamment les sulfures de fer amorphes (FeS<sub>am</sub>).

Les principaux sulfures de fer présents dans les sédiments (Tab. 2.8) se partagent en deux familles en fonction de leurs réactivités :

- les AVS (Acid Volatile Sulfides) facilement oxydables à l'air libre et solubles en milieu acide ;
- les CRS (Chromium Reducible Sulfides) réductibles par du chrome II à chaud.

**Tableau 2.8. Composition des deux familles de sulfure de fer et formule chimique des principaux composés**

| Sulfures acido-réductibles (AVS) | Formule                        | Sulfures chromo-réductibles (CRS) | Formule          |
|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| Sulfure d'hydrogène              | H <sub>2</sub> S               | Soufre élémentaire                | S <sup>0</sup>   |
| Sulfure de fer amorphe           | FeS <sub>am</sub>              | Pyrite                            | FeS <sub>2</sub> |
| Sulfure de manganèse amorphe     | MnS <sub>am</sub>              |                                   |                  |
| Greigite                         | Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub> |                                   |                  |
| Mackinawite                      | FeS <sub>(1-x)</sub>           |                                   |                  |

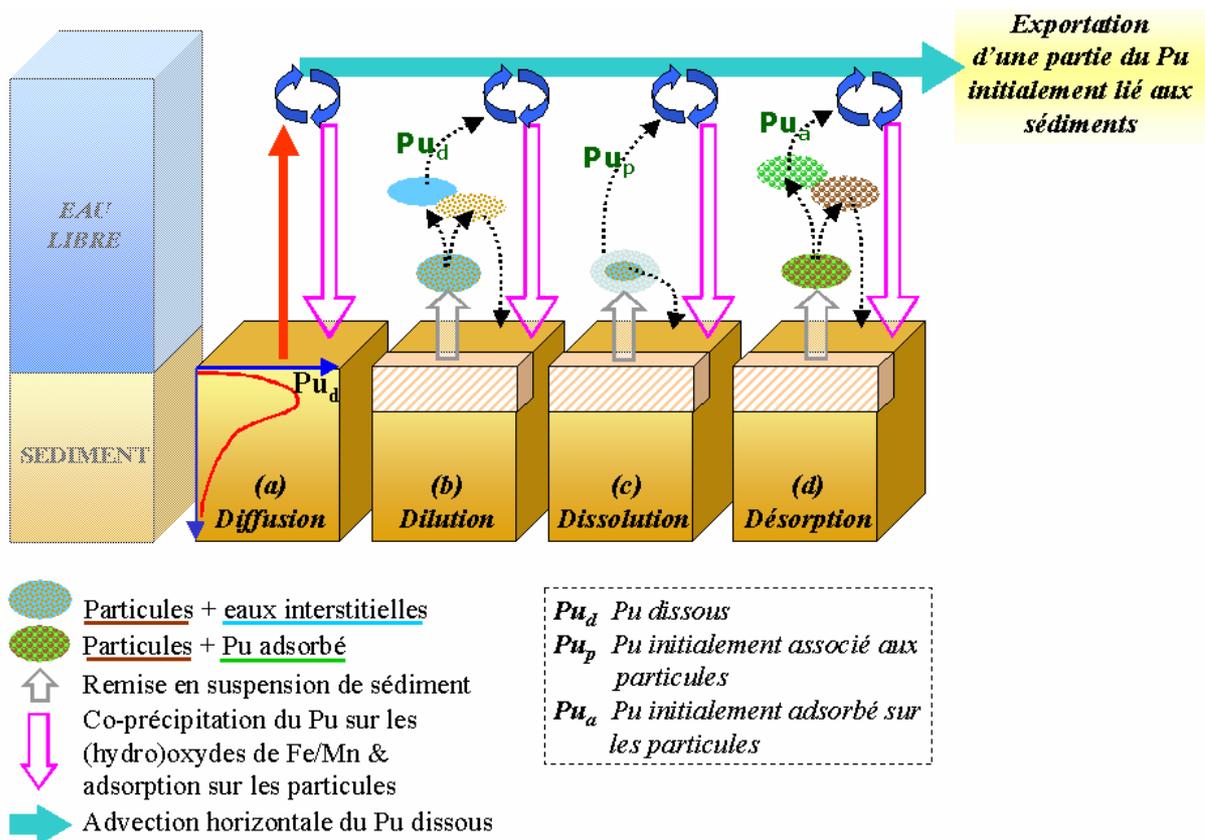
Ainsi, les AVS qui ont déjà été identifiés au sein des sédiments comme phase porteuse pour les métaux traces (Boust *et al.*, 1999) sont hautement réactifs. Une attention toute particulière devra donc leur être portée au cours de cette étude.

### **2.5.2. Processus ou combinaisons de processus pouvant conduire à l'émission de plutonium depuis les sédiments vers l'eau libre**

La remobilisation du plutonium depuis des sédiments marins a été mise en évidence en Mer d'Irlande orientale par Hunt et Kershaw (1990). En revanche, les processus par lesquels le plutonium retourne à l'eau libre n'ont pas encore été précisément observés et compris. Cet état de fait est lié à l'extrême pauvreté des données disponibles sur le comportement du plutonium durant la diagenèse précoce des sédiments marins (Malcolm *et al.*, 1990). Un effort particulier doit porter sur cette thématique en insistant sur le rôle essentiel joué par les phases porteuses du plutonium (sulfures, (hydro)oxydes et carbonates).

Ainsi, par analogie avec ce qui a déjà été observé pour le relargage de métaux traces depuis les sédiments (Boust *et al.*, 1999), la figure 2.13 présente les processus de retour à l'eau libre du plutonium des sédiments que l'on a cherché à examiner durant cette étude :

- (a). Diffusion ou transfert de plutonium sans changement de phase ; ce phénomène a pour moteur la mise à l'équilibre des eaux interstitielles riches en plutonium avec l'eau libre moins concentrée ;
- (b). Dilution des eaux interstitielles dans l'eau libre lors de la remise en suspension de l'interface eau-sédiment ;
- (c). Dissolution des phases porteuses du plutonium après remise en suspension de l'interface eau-sédiment ; ce phénomène a pour conséquence le transfert du plutonium des phases solides à la phase liquide ;
- (d). Libération du plutonium faiblement lié aux particules.



**Figure 2.13. Représentation schématique des processus physico-chimiques impliqués dans la remobilisation du plutonium à l'interface eau-sédiment. (a) phénomène de diffusion depuis les eaux interstitielles vers l'eau libre ; (b) phénomène de libération de plutonium dans l'eau libre par dilution des eaux interstitielles ; (c) phénomène de libération de plutonium dans l'eau libre par dissolution des phases porteuses ; (d) libération dans l'eau libre de la fraction faiblement liée**

Quatre phénomènes majeurs ont été identifiés comme ayant une influence sur la réactivité du plutonium après le dépôt des sédiments (Fig. 2.13). Pour vérifier chacun d'eux, j'ai réalisé au cours de cette étude différentes mesures du plutonium associé aux sédiments. Néanmoins, bien que certains paramètres soient accessibles directement à partir de prélèvements dans le milieu naturel, la plupart des autres données seront plus efficacement acquises par une combinaison de mesures sur les échantillons naturels et d'expérimentations *in-vitro*. Cette double approche de la remobilisation du plutonium depuis les sédiments apportera des éléments de réponse sur l'ensemble des processus à l'œuvre.

Néanmoins, la bioturbation (phénomène intense dans les sédiments de Mer d'Irlande) ajoute à la complexité du système en favorisant ou bien en inhibant certains processus.

### 2.5.3. La bioturbation

Dans les premiers centimètres du sédiment, différents processus ont une influence sur l'interface eau/sédiment. En effet, en plus des phénomènes physiques impliquant une remise en suspension (marées, tempêtes, dragages...), un sédiment subit aussi l'action de la faune benthique. Certains organismes ont la capacité d'affecter la surface du sédiment lors de leurs déplacements. D'autres, comme *Maxmülleria lankesteri* (Echiura) et *Callianasa subterranea* (Crustacea) ont été reconnus en Mer d'Irlande Orientale pour homogénéiser les sédiments sur de grandes profondeurs (Kershaw *et al.*, 1983, 1984 ; Hughes *et al.*, 1996). Par exemple, des spécimens de *M. lankesteri* d'une vingtaine de centimètres ont été observés ; leurs terriers sinueux pouvaient atteindre plusieurs décimètres de profondeur (jusqu'à plus d'1,4 m) (Nickell *et al.*, 1995).

Ainsi, à proximité du point de rejet de l'usine BNFL-Sellafield, Hughes *et al.* (Hughes *et al.*, 1993 ; 1994 ; 1996) ont estimé à  $\sim 10^{-2}$  kg.jour<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> la quantité de matière sèche échangée entre la surface et les couches plus profondes par bioturbation par *M. lankesteri*.

De même, Swift (1993) a étudié la bioturbation des sédiments subtidiaux en Mer d'Irlande pour une zone de 35 km de longueur et de 25 km de largeur à  $\sim 2,5$  km de la côte entre St Bee's Head et l'estuaire de l'Esk. Cet auteur a :

- identifié les principaux organismes benthiques présents dans les sédiments du Cumbrian mud patch (Tab. 2.9),
- quantifié l'abondance de ces organismes (Tab 2.9) dans les sédiments (cette donnée est exprimée par le pourcentage de sites où les organismes ont été observés),
- établi un indice de bioturbation (Tab. 2.9) pour chacun d'eux (cet indice rend compte de la mobilité, du mode d'alimentation et de la propension des organismes au creusement de terrier).

En combinant ces données avec l'estimation de remobilisation sédimentaire effectuée par les organismes benthiques *M. lankesteri* (Hughes *et al.*, 1996), j'ai pu estimer la quantité totale de sédiment remobilisée par an et par m<sup>2</sup> pour les organismes les plus représentatifs du benthos (Tab. 2.7) à  $\sim 5,3$  kg de sédiment sec.an<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. Néanmoins, cette estimation ne peut à elle seule rendre compte de la bioturbation des sédiments, en effet, certains organismes tels que *M. lankesteri* et *C. subterranea* creusent des terriers sur des dizaines de centimètres de profondeur alors que les Annelida se limitent en général aux dix premiers centimètres des dépôts.

**Tableau 2.9. Liste des principaux organismes benthiques présents dans le Cumbrian mud patch renseignée de leur abondance, indice de bioturbation et action biotubatrice ; données d'après Swift (1993) et Hughes et al. (1996)**

| Organisme       | Phylum        | Abondance (%) | Indice de bioturbation | Bioturbation (g.an <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> ) |
|-----------------|---------------|---------------|------------------------|-----------------------------------------------------|
| P. koreni       | Annelida      | 47,1          | 9                      | 1371                                                |
| M. lankesteri   | Echiura       | 61,55         | 10                     | 1107                                                |
| E. cordatun     | Echinodermata | 54,8          | 5                      | 651                                                 |
| G. vulgaris     | Sipuncula     | 45,15         | 4                      | 632                                                 |
| Polynoidae      | Annelida      | 51,9          | 4                      | 554                                                 |
| C. subterranea  | Crustacea     | 90,4          | 11                     | 304                                                 |
| N. latericeus   | Annelida      | 83,65         | 6                      | 283                                                 |
| O. ophiura      | Echinodermata | 57,7          | 2                      | 244                                                 |
| A. filiformis   | Echinodermata | 63,45         | 1                      | 105                                                 |
| Nephtyidae      | Annelida      | 97,15         | 4                      | 33                                                  |
| C. variopedatus | Annelida      | 48,1          | 0                      | 0                                                   |
| O. fusiformis   | Annelida      | 69,2          | 0                      | 0                                                   |
| TOTAL           |               |               |                        | 5284                                                |

Quoiqu'il en soit, ces phénomènes sont susceptibles d'avoir une action sur la redistribution des radionucléides des sédiments (Hughes *et al.*, 1996) et, en particulier, pour le plutonium (Kershaw *et al.*, 1983) :

- actions sur la composition chimique de la phase solide du sédiment (phénomènes d'oxydoréduction, acido-solubilité...),
- modifications et/ou augmentations des échanges entre l'eau interstitielle et l'eau libre (flux benthiques),
- modifications et/ou augmentations des échanges entre l'eau libre et les sédiments (bio-irrigation),
- modifications de la résistance du sédiment à l'érosion.

Néanmoins, en première approximation, on peut avancer que les processus de bioturbation favorisent les échanges intra-sédimentaires et augmentent les flux diffusifs originaires des sédiments.

## **2.6. Mise en évidence du rôle de source secondaire de Pu joué par les sédiments**

Le relargage du plutonium depuis les sédiments est communément admis pour le Cumbrian mud patch. Quatre approches différentes permettent d'arriver à cette conclusion : l'évolution des concentrations en plutonium dans les eaux marines, l'estimation des flux benthiques de plutonium, les inventaires de plutonium dans les sédiments et la modélisation. La présentation de ces différentes approches permettra de mettre en évidence leurs lacunes et donc de contribuer à l'élaboration d'une stratégie adaptée à l'étude du comportement du plutonium durant la diagenèse précoce des sédiments marins.

### **2.6.1. Evolution des concentrations en plutonium dans les eaux marines**

Leonard *et al.* (1999) ont publié plusieurs cartes de concentration en plutonium dans les eaux de la Mer d'Irlande orientale. Leurs prélèvements ont été effectués entre 1973 à 1996. Durant cette période, bien que les rejets de  $^{239, 240}\text{Pu}$  par l'usine de retraitement de combustibles usés BNFL-Sellafield aient été divisés par 40, les concentrations de ces mêmes isotopes dans les eaux libres n'ont, quant à elles, été divisées que par quatre.

De plus, en considérant la grande affinité du plutonium pour les particules sédimentaires, Pentreath *et al.* (1984) ont démontré que la majorité des rejets de Pu originaires de l'usine BNFL-Sellafield s'associe aux dépôts sédimentaires à proximité de l'émissaire.

Le plutonium étant rapidement soustrait de l'eau de mer par son association avec les sédiments, Leonard *et al.* (1999) interprètent l'excès de plutonium qu'ils observent dans l'eau de mer par la présence d'une source secondaire de plutonium pour la colonne d'eau. Ils attribuent ce rôle aux sédiments.

Afin de préciser l'importance de cette source secondaire pour les eaux libres, je me suis fondé sur les données de Leonard *et al.* (1999). En effet, ces auteurs ont publié à différentes périodes les concentrations en  $^{239, 240}\text{Pu}$  des eaux libres pour un site de prélèvement situé à proximité immédiate du point de rejet de l'usine de BNFL-Sellafield.

En croisant leurs données pour l'année 1973 avec les valeurs des rejets industriels, j'ai pu calculer un coefficient de diffusion caractérisant le site de prélèvement (Tab. 2.10), et ce pour une période où le stock de plutonium sédimentaire était deux fois moins important que de nos jours et que les rejets étaient plus de trois cents fois plus importants qu'en 2002. De fait, en 1973, l'apport à la concentration en plutonium des eaux libres par alimentation depuis la source sédimentaire est négligeable face à l'importance des rejets de l'époque.

Le coefficient de dilution ( $C_{dil}$ ) étant lié aux caractéristiques locales du milieu et non pas à l'importance des rejets en radio-isotopes ( $R_r$ ), il est possible de l'appliquer à n'importe quelle valeur de concentration en  $^{239, 240}\text{Pu}$  pour des échantillons prélevés sur le même site. Ainsi, pour les rejets de novembre 1996, j'ai pu calculer la concentration théorique ( $C_t$ ) qui devrait se trouver dans l'eau de mer sans aucune participation de la source sédimentaire (selon la formule suivante :  $C_t = R_r \times C_{dil}$ ). La participation de la dilution des rejets industriels à la concentration mesurée ne représente qu'environ  $64 \mu\text{Bq.L}^{-1}$  alors que la concentration en plutonium des eaux sont de l'ordre de  $3,7 \text{ mBq.L}^{-1}$ . Même à proximité de l'émissaire, la source secondaire de plutonium est largement prédominante quant à la concentration totale en  $^{239, 240}\text{Pu}$  des eaux marines.

**Tableau 2.10. Caractérisation de l'importance de la source sédimentaire pour la concentration en  $^{239, 240}\text{Pu}$  des eaux de la Mer d'Irlande orientale ; données Leonard et al. (1999)**

| Rejets Sellafield      | Mesure de la concentration de l'eau de mer | Facteur de Dilution                                       | Calcul de la concentration théorique de l'eau de mer |
|------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| $\text{GBq.mois}^{-1}$ | $\mu\text{Bq.L}^{-1}$                      | $\frac{\mu\text{Bq.L}^{-1}}{\text{GBq}^{-1}.\text{mois}}$ | $\mu\text{Bq.L}^{-1}$                                |
| nov-73                 | 5,5E+03                                    | 5                                                         | -                                                    |
| nov-96                 | 1,3E+01                                    | -                                                         | 64                                                   |

Bien que cette approche mette en évidence la réalité et l'importance du retour à l'eau libre du plutonium initialement lié au sédiment, elle ne permet pas d'identifier les processus qui en sont responsables.

### 2.6.2. Estimation des flux benthiques de plutonium

Livingston et Bowen (1979) ont mis en évidence une remobilisation du plutonium depuis les sédiments (sédiments côtiers d'Amérique du nord : Buzzards Bay) par l'étude des variations de leur rapport  $^{239, 240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ . Ces auteurs concluent à la migration du plutonium depuis les sédiments vers l'interface eau-sédiment suite à un mécanisme non identifié de translocation de cet élément dans les eaux interstitielles.

Sur le même site d'étude, Sholkovitz et Mann (1984) illustrent le fait que, vis à vis du plutonium, le sédiment et ses eaux interstitielles sont à l'équilibre mais cet équilibre n'est pas gouverné par les paramètres diagénétiques et géochimiques classiques : sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), salinité, alcalinité, fer (Fe), manganèse (Mn), carbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbone organique dissous (COD), silice (Si), phosphate ( $\text{PO}_4$ ), ammoniaque ( $\text{NH}_4$ ), dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2^-$ ). La

concentration en plutonium des eaux interstitielles est trente fois plus importante que celle des eaux libres. Ainsi, les auteurs calculent un flux diffusif de  $\sim 0,8 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$  qui est extrêmement faible en regard du stock sédimentaire de plutonium.

De nombreux auteurs ont cherché à confirmer ou à infirmer ces observations dans le cadre géographique de la mer d'Irlande. En effet, cette zone se caractérise par de fortes teneurs de plutonium sédimentaire. Les sédiments sont donc susceptibles de renfermer des eaux interstitielles présentant une forte concentration de plutonium (donc relativement facile à mesurer).

Ainsi, après une étude sur les eaux interstitielles extraites de sédiments marins du Cumbrian mud patch, Nelson et Lovett (1981) ont conclu à l'absence (ou à l'extrême faiblesse) des échanges de plutonium à l'interface eau-sédiment depuis les eaux interstitielles vers les eaux libres. Néanmoins, il est notable que cette étude se fonde sur un protocole d'extraction des eaux interstitielles ne respectant pas l'anoxie des dépôts. L'extraction se réalisant à l'air libre, une partie du plutonium initialement dissous dans les eaux interstitielles a probablement co-précipité avec d'autres éléments au contact de l'oxygène. Bray *et al.* (1973) et Lyons *et al.* (1979) ont d'ailleurs démontré que le fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) est l'une des composantes les plus réactives des eaux interstitielles et qu'au contact de l'oxygène, il précipite sous forme d'hydroxyde(s) ferrique en entraînant certains éléments initialement dissous. Ainsi, le fait que Nelson et Lovett (1981) mesurent les quantités de plutonium dans les eaux interstitielles des centaines de fois moins importantes que dans les eaux libres tend, à la fois à valider cette sensibilité à l'oxygène, ainsi qu'à invalider leurs conclusions.

En respectant l'anoxie des prélèvements, Malcolm *et al.* (1990) ont mesuré des teneurs de  $^{239, 240}\text{Pu}$  dans les eaux interstitielles de l'ordre de grandeur de celles mesurées en mer à la même époque (quelques  $\text{mBq}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $^{239, 240}\text{Pu}$  en 1984). Les auteurs avancent l'hypothèse d'une relation hors équilibre de type adsorption/désorption pour le plutonium entre les eaux interstitielles et les sédiments. Leurs données conduisent à un flux diffusif de  $^{239, 240}\text{Pu}$  inférieur à  $1 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ . Cette valeur est très faible vis à vis du stock sédimentaire ; de plus, elle est très largement insuffisante pour induire les concentrations de plutonium dissous observées actuellement dans les eaux marines.

En zone intertidale, Livens *et al.* (1994) parviennent aux mêmes conclusions après l'étude d'un site situé dans l'estuaire de l'Esk.

Malgré les teneurs en plutonium dans les eaux interstitielles jusqu'à des dizaines de fois plus fortes que celles des eaux libres sus-jacentes, la réalité ainsi que l'importance relative de la

remobilisation du plutonium par flux diffusif est encore discutée. En effet, les flux calculés ne permettent pas de rendre compte quantitativement de la remobilisation du plutonium depuis les sédiments. De même, le ou les facteurs gouvernant la réactivité du plutonium dans le système eau interstitielle/sédiment sont toujours à identifier.

### 2.6.3. Inventaires de plutonium dans les sédiments

Les inventaires sédimentaires de plutonium publiés à ce jour sont rares. Ce genre d'étude nécessite une grande quantité d'analyses afin de cerner la distribution du plutonium en surface et en profondeur.

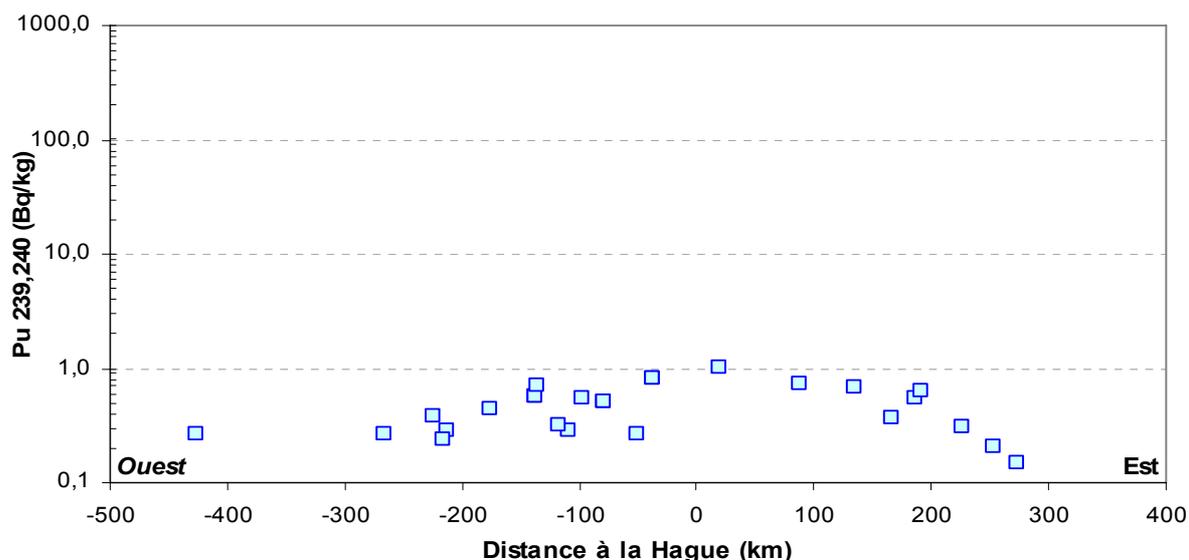
De nombreux auteurs ont adopté une approche de type "inventaire". En général, une première campagne intensive de prélèvements de sédiment est réalisée et aboutit à l'établissement d'une carte de concentration des dépôts en plutonium. Quelques années plus tard et sur la même zone, l'exercice est répété. Une simple comparaison des deux cartes est donc porteuse d'informations en terme de déficit ou bien d'excès des sédiments en plutonium. Le calcul d'un inventaire sédimentaire complet nécessite un grand nombre d'analyses sur des sédiments carottés aussi profondément que le plutonium a pénétré ; ils conduisent donc difficilement à une estimation exhaustive du stock sédimentaire de ce radioélément.

#### - En Manche

Pour la zone de la Manche, un seul inventaire a été publié à ce jour (Boust *et al.*, 1999). Ces auteurs estiment à quelques TBq de  $^{239, 240}\text{Pu}$  le stock sédimentaire en Manche (Tab. 2.11). De plus, ils ont montré une grande variabilité spatiale des concentrations de plutonium en Manche (Fig. 2.14). En 1994, les concentrations des sédiments de surface atteignaient, à proximité du point de rejet,  $0,45 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de sédiment sec pour le  $^{238}\text{Pu}$ ,  $1 \text{ Bq.kg}^{-1}$  pour le  $^{239, 240}\text{Pu}$ .

**Tableau 2.11. Inventaire sédimentaire du  $^{238}\text{Pu}$  et du  $^{239, 240}\text{Pu}$  stocké dans les sédiments de la Manche (Boust, 1999)**

| Inventaire sédimentaire |                           |
|-------------------------|---------------------------|
| $^{238}\text{Pu}$       | $1,05.10^{12} \text{ Bq}$ |
| $^{239, 240}\text{Pu}$  | $4,64.10^{12} \text{ Bq}$ |



**Figure 2.14. Répartition des teneurs en  $^{239, 240}\text{Pu}$  des sédiments en Manche ; les distances sont centrées sur l'émissaire marin de l'usine de la Hague : elles sont comptées positivement vers l'est et négativement vers l'ouest (Boust, 1999)**

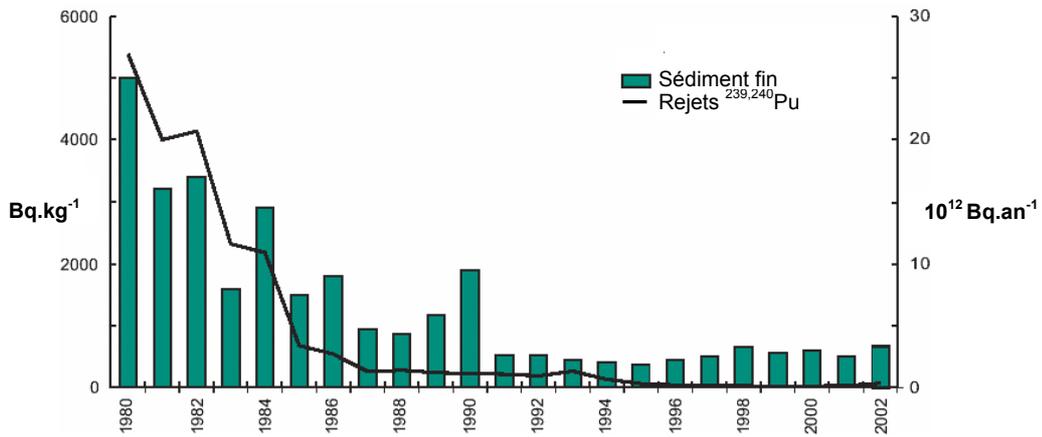
Néanmoins, cette campagne de mesure est la seule qui ait été réalisée à ce jour en Manche centrale. Aucune information sur la remobilisation du Pu en Manche ne peut donc être tirée de ce travail.

#### - En Mer d'Irlande

En Mer d'Irlande, de nombreux auteurs se sont intéressés aux variations spatiales et temporelles des concentrations des sédiments en radioéléments (McCartney *et al.*, 1994 ; Kershaw *et al.*, 1995 ; Poole *et al.*, 1997 ; Kershaw *et al.*, 1999).

Durant les années 1980, McCartney *et al.* (1994) ont observé que, bien que la sédimentation en Mer d'Irlande soit quasiment nulle et que la quasi-totalité du plutonium émis par l'usine de retraitement de BNFL-Sellafield demeure dans le bassin de la mer d'Irlande, les concentrations en plutonium des sédiments de surface diminuaient avec le temps (sans rapport avec la décroissance naturelle de ces radioisotopes). Ils ont donc attribué cette particularité à l'enfouissement des radionucléides dans les sédiments suite à l'intense bioturbation que subissent les dépôts.

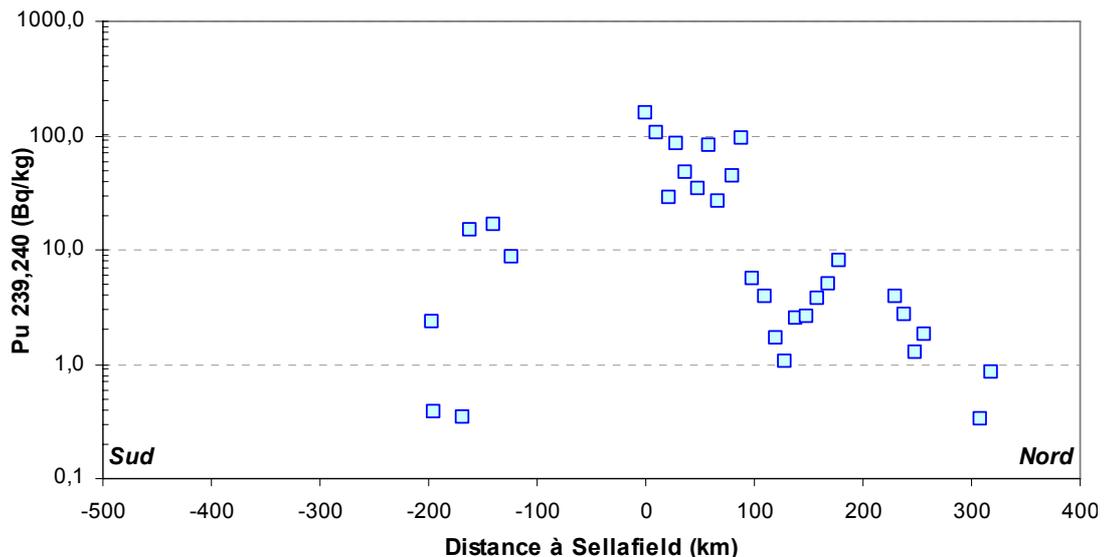
Cette tendance a aussi été soulignée par un suivi annuel des sédiments situés à 10 km du point de rejet (Fig. 2.15) : la réduction des émissions depuis l'usine de retraitement de Sellafield se traduit par une chute simultanée des teneurs en plutonium des sédiments de surface.



**Figure 2.15. Rejets annuels de Pu( $\alpha$ ) par l'usine de Sellafield et teneurs en  $^{239, 240}\text{Pu}$  des sédiments à proximité du point de rejet (RIFE-8, 2003)**

En 2002, les concentrations des sédiments de surface atteignaient, à proximité du point de rejet,  $130 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de sédiment sec pour le  $^{238}\text{Pu}$ ,  $670 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de sédiment sec pour le  $^{239, 240}\text{Pu}$ ,  $7400 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de sédiment sec pour le  $^{241}\text{Pu}$  et  $1100 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de sédiment sec pour le  $^{241}\text{Am}$  (RIFE-8, 2003).

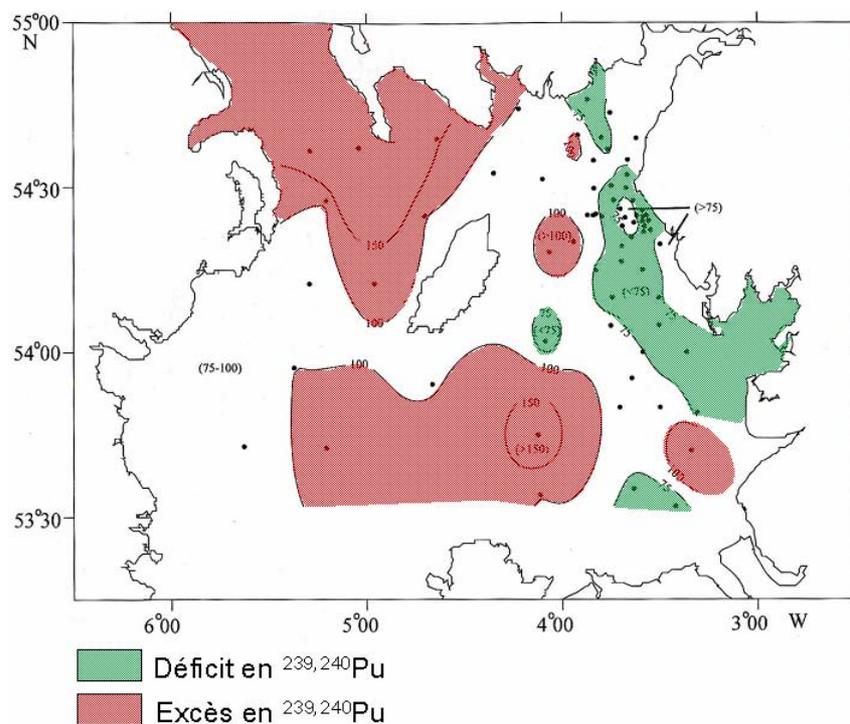
En 1995, Kershaw *et al.* (1995) se fondent sur plusieurs inventaires sédimentaires de plutonium pour remettre en question l'association définitive de ce radioélément avec les sédiments. Cette variabilité spatiale des concentrations de plutonium au sein des sédiments de Mer d'Irlande est représentée par la figure 2.16. Elle compile des données recueillies dans la décennie 1980-1990.



**Figure 2.16. Répartition des teneurs en  $^{239, 240}\text{Pu}$  des sédiments en Mer d'Irlande, les distances sont centrées sur l'exutoire marin de l'usine de Sellafield : elles sont comptées positivement vers le nord et négativement vers le sud (Mitchell *et al.*, 1991 ; McKay et Pattenden, 1993)**

A proximité de l'exutoire de l'usine de BNFL-Sellafield, les sédiments sont donc plus de 100 fois plus concentrés en  $^{239, 240}\text{Pu}$  qu'à proximité de l'usine de retraitement française. Néanmoins, tout comme en Manche, cette seule approche ne permet pas de conclure quant à la remobilisation du Pu depuis les sédiments.

D'autres mesures ont été publiées par Kershaw *et al.* (1999). Je les présente sous forme d'une carte de distribution du  $^{239, 240}\text{Pu}$  (Fig. 2.17) exprimant les variations des stocks de plutonium sédimentaire entre deux inventaires sédimentaires (1988 et 1995).



**Figure 2.17.**  $^{239, 240}\text{Pu}$  des sédiments de surface (exprimé en % des valeurs mesurées en 1995 par rapport à celles de 1988) d'après Kershaw *et al.* (1999)

Ce document met en évidence la présence de zones en déficit en  $^{239, 240}\text{Pu}$  à proximité de l'exutoire de l'usine BNFL-Sellafield. De même, des zones en excès en  $^{239, 240}\text{Pu}$  sont observées majoritairement au nord et au sud de l'île de Man. Ainsi, Kershaw *et al.* (1999) ont prouvé l'influence de la remise en suspension et du transport des sédiments dans la redistribution du plutonium.

De plus, ces auteurs affirment que cette redistribution sédimentaire s'accompagne de la perte d'une partie des quantités de plutonium que portent les particules. Ils estiment d'ailleurs que, malgré la forte affinité sédimentaire du plutonium, seuls ~ 60% de la quantité de ce radioélément rejetée par l'usine BNFL-Sellafield se voit immobilisée dans les sédiments marins

de la Mer d'Irlande. Ce chiffre se fonde à la fois sur des mesures de terrain (les différents inventaires sédimentaires) ainsi que sur les valeurs de plutonium rejeté en mer (données corrigées de la décroissance naturelle des radio-isotopes). Bien qu'une partie des 40% manquants soient imputables à une sous-représentation de l'échantillonnage, il est remarquable que plusieurs centaines de TBq de  $^{239, 240}\text{Pu}$  (données de 1995) restent indétectables. Néanmoins, à ce jour, trop d'incertitudes entachent les données (par exemple, sur la quantité de plutonium rejetée par l'usine BNFL-Sellafield qui demeure à l'état dissous et quitte donc la Mer d'Irlande en suivant les masses d'eau) pour pouvoir estimer fidèlement la quantité de plutonium manquante.

La conclusion de ces études de type inventaire est que les sédiments peuvent jouer le rôle de source secondaire de Pu pour les eaux libres. En revanche, du fait de la lourdeur expérimentale de telles approches, il est impossible, à l'heure actuelle, de les utiliser pour réaliser une estimation fiable des quantités de plutonium remobilisé.

#### **2.6.4. Modélisation numérique**

Abril et García León (1993a, 1993b), Periañez (1999, 2000, 2002) ont publié des modèles numériques développés pour simuler les échanges de plutonium uniquement entre les phases dissoutes et solides (les sédiments) en prenant en compte l'hydrodynamisme et la quantité de matières en suspension. Bien que ces modèles produisent des résultats raisonnablement en accord avec les données expérimentales, ils ne décrivent qu'une partie du phénomène : le transfert des radionucléides depuis la phase dissoute vers les phases solides. Les phénomènes liés à la remise en suspension de sédiments et à la diagenèse ne sont pas pris en compte.

Néanmoins, en couplant l'usage d'un modèle "classique" (c'est-à-dire ne gérant pas la redissolution) avec une approche de type inventaire, Aldridge *et al.* (2003) suggèrent que la désorption de plutonium depuis les sédiments est un mécanisme de première importance pour la redistribution de ce radioélément.

A ce jour, les modèles ne sont pas à même de rendre compte de l'ensemble des phénomènes régissant le comportement du plutonium dans les sédiments. Les auteurs concluent à l'influence prédominante de la remise en suspension pour la simulation du comportement du plutonium immobilisé sur les sédiments. L'obtention de données théoriques rigoureusement établies sur la redistribution du plutonium permettra de combler ce manque et donc de proposer une estimation plus réaliste du devenir du plutonium dans les environnements marins.

## 2.7. Fondements et optimisation de la stratégie

A ce jour, aucune étude n'a permis de statuer sur les mécanismes de la remobilisation du plutonium depuis les sédiments. En effet, tous les travaux publiés sont incomplets ou bien comportent des artefacts analytiques.

Pour cette étude, une stratégie a donc été définie et la méthodologie optimisée afin d'obtenir des données n'étant pas sujettes aux mêmes critiques que les travaux précédemment présentés tout en en comblant les lacunes.

Afin de pouvoir statuer sur les flux diffusifs ainsi que sur l'importance de la dilution des eaux interstitielles dans les eaux libres, il est apparu impératif d'avoir des échantillons d'eau interstitielle préparés et conservés dans des conditions d'anoxie stricte. De plus, un volume suffisant est requis pour y mesurer en parallèle le plutonium dissous et les paramètres physico-chimiques permettant de comprendre les processus diagénétiques à l'œuvre dans les milieux étudiés.

De plus, afin d'évaluer l'importance de la dissolution des phases porteuses du plutonium lors des épisodes de remise en suspension de sédiments, nous nous sommes heurtés à un double problème : (1) connaître la partition solide du plutonium dans les sédiments (c'est-à-dire identifier les phases sédimentaires avec lesquelles le plutonium s'associe et estimer la contribution de chacune de ces phases) et (2) évaluer la réactivité de ces phases lors de la remise en suspension des sédiments.

Pour cela, un protocole d'extraction séquentielle du plutonium des sédiments a été établi et validé. Celui-ci consiste en une attaque sélective et graduée des sédiments (par cinq réactifs employés successivement) afin de solubiliser à chaque étape la ou les phases sédimentaires susceptibles d'être porteuses de plutonium.

En outre, une attention particulière a été portée aux phases ciblées dont la réactivité est avérée au cours de la diagenèse précoce.

Puisque le phénomène de désorption du plutonium lors de la remise en suspension des sédiments n'est pas observable *in-situ*, nous avons mené une série d'expérimentations *in-vitro*. Celles-ci ont porté sur des échantillons récoltés en Manche centrale et expérimentalement enrichis en  $^{238}\text{Pu}$  (valence +IV).

Enfin, comme nous avons identifié la bioturbation comme un facteur susceptible d'amplifier les phénomènes de remobilisation à partir des sédiments, nous avons cherché à caractériser ce comportement. Pour cela, différentes approches ont été menées afin de pouvoir observer la présence (ou l'absence) de terriers, leur taille, leur fonctionnalité... Ainsi, en routine, nous avons mené une description de tous les prélèvements couplée à un suivi photographique et une analyse rayons X de toutes les carottes.

L'ensemble de ce travail a conduit à l'établissement d'une base de données géochimiques inédite sur le comportement du plutonium durant la diagenèse des sédiments marins. De plus, toutes les expérimentations ont été menées avec le souci constant de ne pas être victime des biais analytiques mis en évidence par l'étude bibliographique.

Cette approche pragmatique de l'étude du comportement du plutonium au cours de la diagenèse des sédiments marins nous a conduit à nous intéresser à deux environnements marins marqués par des rejets de radionucléides issus d'usines de retraitement : la Mer d'Irlande orientale et la Manche centrale.

Nous avons ainsi plus particulièrement cherché à caractériser les phénomènes diagénétiques classiques agissant sur la réactivité du plutonium à travers une étude de sédiments récoltés en Mer d'Irlande. Cette étude fera l'objet de la troisième partie de cette thèse : "Comportement du plutonium au cours de la diagenèse précoce des sédiments de Mer d'Irlande orientale : approche environnementale".

La quatrième partie de cette thèse "Réactivité du plutonium dans les sédiments de la Manche centrale : approche expérimentale" sera, quant à elle, plus particulièrement dédiée à l'étude de la réactivité du plutonium lors de la remise en suspension de la pellicule de surface des sédiments.

## **2.8. Références bibliographiques sur l'origine et devenir du plutonium dans l'environnement marin**

- Abril, J. M. and M. Garcia Leon (1993a). "A 2D 4-Phases Marine Dispersion Model for Non-Conservative Radionuclides. Part 2: Two Applications." *Journal of Environmental Radioactivity* 20: 89-115.
- Abril, J. M. and M. Garcia Leon (1993b). "A 2D-Phases Dispersion Model for Non-Conservative Radionuclides. Part 1: Conceptual and Computational Model." *Journal of Environmental Radioactivity* 20: 71-81.

- Aldridge, J. N., P. Kershaw, J. Brown, D. McCubbin, K. S. Leonard and E. F. Young (2003). "Transport of plutonium ( $^{239/240}\text{Pu}$ ) and caesium ( $^{137}\text{Cs}$ ) in the Irish Sea: comparison between observations and results from sediment and contaminant transport modelling." *Continental Shelf Research* 23: 869-899.
- Bailly-du-Bois, P. and P. Guéguéniat (1999). "Quantitative assessment of dissolved radiotracers in the English Channel: sources, average impact of la Hague reprocessing plant and conservative behaviour (1983, 1986, 1988 and 1994)." *Continental Shelf Research* 19: 1977-2002.
- Billon, G. (2001). *Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et le l'Authie*. LCAM. Lille, USTL: 206.
- Borovoy, A. A. (1990). Fission product and transuranic elements release during Chernobyl accident. The fission of nuclei - 50 years, Leningrad, URSS.
- Boust, D. (1999). "Distribution and inventories of some artificial and naturally occurring radionuclides in medium to coarse-grained sediments of the channel." *Continental Shelf Research* 19(15): 1959-1975.
- Boust, D., C. Colin, G. Leclerc and Y. Baron (1997). "Distribution and transit times of Plutonium-bearing Particles Throughout the Channel." *Radioprotection - Colloques* 32(C2): 123-128.
- Boust, D., J. C. Fischer, B. Ouddane, F. Petit, M. Wartel, A. Abarnou, A. Ficht, R. Gandon, D. Hebert, R. Hocdé, M. Michel, M. Rozet and J. J. Voyer (1999). *Fer et manganèse : réactivité et recyclage*, IFREMER / Région Haute-Normandie / Agence de l'eau Seine-Normandie.
- Boust, D., P. I. Mitchell, K. Garcia, O. Condren, L. L. Vintro and G. Leclerc (1996). "A Comparative Study of the Speciation and Behaviour of Plutonium in the Marine Environment of Two Reprocessing Plants." *Radiochimica Acta* 74: 203-210.
- Bray, J. T., O. P. Bricker and B. N. Troup (1973). "Phosphate in interstitial waters of anoxic sediments: Oxidation effects during sampling procedure." *Science* 180: 1362-1364.
- Buesseler, K. O. and C. R. Benitez (1994). "Determination of mass accumulation rates and sediment radionuclide inventories in the deep Black Sea." *Deep Sea Research* 41(11-12): 1605-1615.
- Charmasson, S. (1998). *Cycle du combustible nucléaire et milieu marin. Devenir des effluents rhodaniens en Méditerranée et des déchets immergés en Atlantiques Nord-Est*. CEA, Aix-Marseille II: 365.
- Choppin, G., J. O. Liljenzin and J. Rydberg (1995). *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*. Oxford, Butterworth-Heinemann.
- Choppin, G. R. (1991). "Redox speciation of plutonium in natural waters." *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* 147: 109-116.
- Choppin, G. R. and A. Kobashi (1990). Distribution of Pu (5) and Pu (6) in seawater. *Marine chemistry*. A. Elsevier Science B.V. 30: 241-247.
- Day, J. P. and J. E. Cross (1981). " $^{241}\text{Am}$  from the decay of  $^{241}\text{Pu}$  in the Irish Sea." *Nature* 292: p43-45.
- Garcia, K. (1997). *Distribution et comportement du plutonium dans les eaux de la Manche et de l'estuaire de la Seine*. CEA-R-5752. IPSN, Thèse de l'Université Paris XI - Orsay: 307p.
- Grouiller, J. P. (2002). "Non pas une mais plusieurs solutions pour la maîtrise en amont des déchets nucléaires." *clef CEA* 46.
- Hardy, E. P., P. W. Krey and H. L. Volchok (1973). "Global Inventory and Distribution of Plutonium." *Nature* 241(444-445).
- HASL (1975). *Transuranic data*, Health and Safety Laboratory: 25.
- Hirose, K., Y. Igarashi, M. Aoyama and T. Miyao (2001). Long-term trends of plutonium fallout observed in Japan. *Radioactivity in the Environment*. M. S. Baxter, Elsevier. 1: 251-266.
- Hoffman, D. C., F. O. Lawrence, J. L. Mewherter and F. M. Rourke (1971). "Detection of plutonium-255 in nature." *Nature* 234(132-132).
- Holm, E. (1995). "Plutonium in the Baltic Sea." *Applied Radiation and Isotopes* 46(11): 1225-1229.
- Holm, E., J. Rioseco and H. Petterson (1992). "Fallout of transuranium elements following the Chernobyl accident." *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* 156(1): 183-200.

- Hughes, D. J., A. D. Ansell and R. J. Atkinson (1996). "Sediment bioturbation by the echiuran worm *Maxmulleria lankesteri* (Herdman) and its consequences for radionuclide dispersal in Irish Sea sediments." *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 195: 203-220.
- Hughes, D. J., A. D. Ansell and R. J. A. Atkinson (1994). "Resource utilisation by sedentary surface deposit feeder, the echiuran worm *Maxmulleria lankesteri*." *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 112: 267-275.
- Hughes, D. J., A. D. Ansell, R. J. A. Atkinson and L. A. Nickell (1993). "Underwater television observations of surface activity of the echiuran worm *Maxmulleria lankesteri* (Echiura: Bonelliidae)." *J. Nat. Hist.* 27(219-248).
- Hunt, G. J. and P. J. Kershaw (1990). "Remobilisation of artificial radionuclides from the sediment of the Irish Sea." *J. Radiol. Prot.* 10 No.2: 147-151.
- Hunter, J. R. (1995). "The determination of current velocities from diffusion/advection processes in the Irish Sea." *Estuar. Coast Mar. Sci.* 12(655-663).
- Kershaw, P. J., D. C. Denoon and D. S. Woodhead (1999). "Observations on the redistribution of plutonium and americium in the Irish Sea sediments, 1978 to 1996: concentrations and inventories." *Journal of Environmental Radioactivity* 44: 191-221.
- Kershaw, P. J., D. J. Swift, R. J. Pentreath and M. B. Lovett (1983). "Plutonium redistribution by biological activity in Irish Sea sediments." *Nature* 306(5945): 774-775.
- Kershaw, P. J., D. J. Swift, R. J. Pentreath and M. B. Lovett (1984). "The Incorporation of Plutonium, Americium and Curium into the Irish Sea Seabed by Biological Activity." *The Science of total Environment* 40: 61-81.
- Kershaw, P. J., D. S. Woodhead, M. B. Lovett and K. S. Leonard (1995). *Plutonium from European Reprocessing Operations - Its Behaviour in the marine Environment.* *Appl. Radiat. Isot.* Pergamon, Elsevier Science Ltd. 46: 1121-1134.
- Kuroda, P. K. (1960). "Nuclear fission in the early history of the Earth." *Nature* 187: 36-38.
- Leonard, K. S., D. McCubbin, P. Blowers and B. R. Taylor (1999). "Dissolved plutonium and americium in surface waters of the Irish Sea, 1973-1996." *Environmental Radioactivity* 44: 129-158.
- Livens, F. R., A. D. Horill and D. L. Singleton (1994). "Plutonium in Estuarine Sediments and the Associated Interstitial Waters." 479-489.
- Livingston, H. D. and V. T. Bowen (1979). "<sup>239</sup>Pu and <sup>137</sup>Cs in coastal sediments." *Earth Planet. Sci. Lett.* 43: 29-45.
- Luther, G. W. and T. Church (1992). *An Overview of the Environmental chemistry of Sulphur in Wetland Systems. Sulphur cycling in the continents.* R. Howarth, J. Wiley.
- Luther, G. W., S. M. Theberge and D. Rickard (2000). "Determination of stability constants for metal-ligand complexes using the voltametric oxidation wave of the anion/ligand and the Deford and Hume formalism." *Talanta* 51: 11-20.
- Lyons, W. B., H. E. Gaudette and G. M. Smith (1979). "Pore water sampling in anoxic carbonate sediments: oxidation artefacts." *Nature* 277: 48-49.
- Mackenzie, A. B., G. T. Cook and P. McDonald (1999). "Radionuclide distributions and particle size associations in Irish Sea surface sediments: implications for actinide dispersion." *Journal of Environmental Radioactivity* 44.
- Malcolm, S. J., P. J. Kershaw and M. B. Lovett (1990). "The interstitial water chemistry of <sup>239</sup>Pu, <sup>240</sup>Pu and <sup>241</sup>Am in the sediments of the north-east Irish Sea." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54(1): 29-35.
- McCartney, M., P. J. Kershaw, D. S. Woodhead and D. C. Denoon (1994). *Artificial radionuclides in the surface sediments of the Irish Sea, 1968-1988.* *The Science of the Total Environment.* Elsevier. 141: 103-138.
- McKay, W. A. and N. J. Pattenden (1993). "The behaviour of plutonium and americium in the shoreline waters of the Irish Sea: A review of Harwell studies in the 1980's." *Journal of Environmental Radioactivity* 18(99-1993).
- McMahon, C. A., L. Leon-Vintro, P. I. Mitchell and H. Dahlgaard (2000). "Oxidation-state distribution of plutonium in surface and subsurface waters at Thule, northwest Greenland." *Applied Radiation and Isotopes* 52: 697-703.

- Mitchell, P. I., J. Vives-Batlle, T. P. Ryan, W. R. Sanchez-Cabeza and A. Vidal-Quadras (1991). Studies on the speciation of plutonium and americium in the Western Irish Sea. Radionuclides in the Study of Marine Processes. P. J. Kershaw and D. S. Woodhead. London, Elsevier.
- Mitchell, P. I., J. Vives-Battle, A. B. Down, O. M. Condren, L. Leon-Vintro and J. A. Sanchez-Cabeza (1995). "Recent observations on the physico-chemical speciation of plutonium in the Irish Sea and the Western Mediterranean." *Applied Radiation and Isotopes* 46(11): 1175-1190.
- Nelson, D. M. and M. B. Lovett (1981). Measurements of the Oxidation State and Concentration of Plutonium in Interstitial Waters of the Irish Sea. Impact of Radionuclide Releases into the Marine Environment (Proceedings Symposium, Vienna, 1980). Vienna, International Atomic Energy Agency: 105-118.
- Nickell, L. A., R. J. A. Atkinson, D. J. H. A. D. Ansell and C. J. Smith (1995). "Burrow morphology of the echiuran worm *Maxmulleria lankesteri* (Echiura: Bonelliidae) and a brief review of burrow structure and related ecology of the Echiura." *J. Nat. Hist.* 29: 871-885.
- Pentreath, R. J. (1988). Sources of artificial radionuclides in the marine environment. Radionuclides: a Tool for Oceanography. J. C. Guary, P. Guegueniat and R. J. Pentreath. London-New York, Elsevier: 12-34.
- Pentreath, R. J., M. B. Lovett, D. F. Jefferies, D. S. Talbot and N. T. Mitchell (1984). The impact on public radiation exposure of transuranium nuclides discharged in liquid wastes from fuel reprocessing at Sellafield, U.K. *Radioactive Waste Management, Seattle*.
- Periañez, R. (1999). "Three-dimensional modelling of the tidal dispersion of non-conservative radionuclides in the marine environment. Application to  $^{239}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  dispersion in the eastern Irish Sea." *Journal of Marine Systems* 22: 37-51.
- Periañez, R. (2000). "Modelling the physico-chemical speciation of plutonium in the eastern Irish Sea." *Journal of Environmental Radioactivity* 49(1): 11-33.
- Periañez, R. (2002). "Modelling the physico-chemical speciation of plutonium in the eastern Irish Sea: a further development." *Journal of Environmental Radioactivity* 62(3): 263-276.
- Perkin, R. W. and C. W. Thomas (1980). Worldwide Fallout. *Transuranic Elements in the Environment*. W. C. Hanson: 53-82.
- Poole, A. J., D. C. Denoon and D. S. Woodhead (1997). "The Distribution and Inventory of  $^{137}\text{Cs}$  in sub-tidal sediments of the Irish Sea." *Radioprotection - Colloques* 32(C2): 263-270.
- RIFE-8 (2003). *Radioactivity in Food and the Environment, 2002*, Environment Agency, Environment and Heritage Service, Food Standards Agency, Scottish Environment Protection Agency.
- Runde, W. (2000). "The Chemical Interactions of Actinides in the environment." *Los Alamos Science* 26: 392-411.
- Seaborg, G. T. and M. L. Perlman (1948). "Search for elements 93 and 94 in nature. Presence of  $^{94}\text{Pu}^{239}$  in pitchblende." *J. Am. Chem. Soc.* 70: 1571-1573.
- Sholkovitz, E. R. and D. R. Mann (1984). "The pore water chemistry of  $^{239}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in sediment of Buzzards Bay, Massachusetts." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 1107-1114.
- Swift, D. J. (1993). "The macrobenthic infauna off Sellafield (north-eastern Irish Sea) with special reference to bioturbation." *J. mar. biol. ass. U.K.* 73: 143-162.
- Taylor, D. M. (2001). *Environmental plutonium - creation of the universe to twenty-first century mankind. Plutonium in the environment*. A. Kudo, *Journal of Environmental Radioactivity*.
- UNSCEAR (1982). *Ionizing Radiation: sources and biological effects*, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.
- UNSCEAR (1988). *Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation*, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.
- UNSCEAR (2000). *Sources and Effects of Ionizing Radiation, Volume II: Effects*, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.

## **Sommaire Partie 3.**

|                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3. COMPORTEMENT DU PLUTONIUM AU COURS DE LA DIAGENESE PRECOCE DES SEDIMENTS DE MER D'IRLANDE ORIENTALE : APPROCHE ENVIRONNEMENTALE ..... | 56  |
| 3.1. La campagne océanographique DIAPLU.....                                                                                             | 56  |
| 3.2. Présentation de la zone d'étude : la Mer d'Irlande.....                                                                             | 57  |
| 3.2.1. Hydrodynamisme de la Mer d'Irlande .....                                                                                          | 58  |
| 3.2.2. Sédimentologie de la Mer d'Irlande.....                                                                                           | 58  |
| 3.2.3. Sédimentologie de l'estuaire de l'Esk .....                                                                                       | 60  |
| 3.3. Echantillonnage et opérations à court terme.....                                                                                    | 61  |
| 3.3.1. Sélection des sites et des carottes.....                                                                                          | 61  |
| 3.3.2. Echantillonnage sédimentaire .....                                                                                                | 62  |
| 3.3.3. Extraction des eaux interstitielles.....                                                                                          | 64  |
| 3.4. Analyses.....                                                                                                                       | 66  |
| 3.4.1. Observations et analyses de terrain.....                                                                                          | 66  |
| 3.4.2. Caractérisation sédimentaire .....                                                                                                | 67  |
| 3.4.2.1. Paramètres sédimentaires .....                                                                                                  | 67  |
| 3.4.2.2. Contenu des sédiments en radioémetteurs gamma .....                                                                             | 69  |
| 3.4.2.3. Datation des sédiments par $^{14}\text{C}$ .....                                                                                | 69  |
| 3.4.3. Caractérisation géochimique des sédiments et des eaux interstitielles .....                                                       | 70  |
| 3.4.3.1. Dosage du carbone organique particulaire, du carbone organique dissous et des sulfates.....                                     | 70  |
| 3.4.3.2. Dosage des sulfures particulaires (AVS et CRS).....                                                                             | 71  |
| 3.4.3.3. Dosage multiparamétrique par ICP-AES .....                                                                                      | 71  |
| 3.4.4. Méthodes d'analyse du plutonium des phases solides .....                                                                          | 72  |
| 3.4.4.1. But de l'extraction séquentielle .....                                                                                          | 72  |
| 3.4.4.2. Protocole et validation expérimentale de l'extraction séquentielle.....                                                         | 73  |
| 3.4.4.3. Mesure des concentrations en plutonium des différentes phases .....                                                             | 74  |
| 3.4.5. Méthodes d'analyse du plutonium des eaux interstitielles .....                                                                    | 77  |
| 3.4.5.1. Radiochimie du plutonium des eaux interstitielles .....                                                                         | 78  |
| 3.4.5.2. Mise en forme des échantillons pour l'analyse par AMS .....                                                                     | 78  |
| 3.5. Résultats .....                                                                                                                     | 79  |
| 3.5.1. Le Cumbrian mud patch.....                                                                                                        | 79  |
| 3.5.1.1. Construction de la carte bathymétrique .....                                                                                    | 80  |
| 3.5.1.2. Construction de la carte sédimentaire .....                                                                                     | 80  |
| 3.5.1.3. Comparaison de cartes sédimentaires .....                                                                                       | 82  |
| 3.5.2. Paramètres géochimiques et teneurs en plutonium des sédiments.....                                                                | 85  |
| 3.5.2.1. Carotte SUB079.....                                                                                                             | 86  |
| 3.5.2.2. Carotte SUB100.....                                                                                                             | 96  |
| 3.5.2.3. Carotte SUB110.....                                                                                                             | 107 |

|          |                                                                                                                                                                                                |     |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.5.2.4. | Carotte SUB120.....                                                                                                                                                                            | 115 |
| 3.5.2.5. | Carotte INT10 .....                                                                                                                                                                            | 124 |
| 3.5.2.6. | Synthèse des observations réalisées sur les sédiments de Mer d'Irlande Orientale .....                                                                                                         | 134 |
| 3.6.     | Caractérisation de la réactivité du plutonium dans les sédiments de Mer d'Irlande orientale.....                                                                                               | 135 |
| 3.6.1.   | Remobilisation du plutonium par diffusion depuis les eaux interstitielles .....                                                                                                                | 136 |
| 3.6.2.   | Tentative de caractérisation de la bioturbation dans les sédiments étudiés et conséquences potentielles sur la partition solide et la réactivité du plutonium en Mer d'Irlande orientale ..... | 137 |
| 3.6.2.1. | Intensité de la bioturbation.....                                                                                                                                                              | 137 |
| 3.6.2.2. | Conséquences de la bioturbation sur la répartition du plutonium des sédiments et des eaux interstitielles.....                                                                                 | 140 |
| 3.6.2.3. | Conséquences de la bioturbation sur la répartition du plutonium dans la phase sédimentaire sensible à l'extraction par le réactif R0 .....                                                     | 143 |
| 3.6.2.4. | Conséquences de la bioturbation sur la répartition du plutonium dans la phase sédimentaire sensible à l'extraction par le réactif R1 .....                                                     | 147 |
| 3.6.2.5. | Conséquences de la bioturbation sur la répartition du plutonium dans la phase sédimentaire sensible à l'extraction par le réactif R2 .....                                                     | 148 |
| 3.6.2.6. | Conséquences de la bioturbation sur la répartition du plutonium dans la phase sédimentaire sensible à l'extraction par le réactif R4 .....                                                     | 148 |
| 3.6.3.   | Etat de saturation des eaux interstitielles.....                                                                                                                                               | 149 |
| 3.6.3.1. | Etat de saturation des eaux interstitielles vis à vis des phases pures de plutonium.....                                                                                                       | 149 |
| 3.6.3.2. | Principe de l'étude de la saturation des eaux interstitielles .....                                                                                                                            | 150 |
| 3.6.3.3. | Etat de saturation des eaux interstitielles vis à vis de phases minéralogiques susceptibles de constituer des phases porteuses de plutonium.....                                               | 152 |
| 3.7.     | Conclusion : schéma conceptuel de réactivité du plutonium dans ces environnements.....                                                                                                         | 153 |
| 3.8.     | Références bibliographiques sur le comportement du plutonium au cours de la diagenèse précoce des sédiments de Mer d'Irlande orientale .....                                                   | 156 |

### **3. COMPORTEMENT DU PLUTONIUM AU COURS DE LA DIAGENESE PRECOCE DES SEDIMENTS DE MER D'IRLANDE ORIENTALE : APPROCHE ENVIRONNEMENTALE**

Ce chapitre de la thèse est fondé sur l'étude de sédiments prélevés durant une campagne océanographique en Mer d'Irlande Orientale : la campagne DIAPLU. Nous traitons successivement de la zone d'étude, des techniques d'échantillonnage développées spécifiquement, des analyses effectuées ainsi que des interprétations que ces données permettent vis à vis de la réactivité diagénétique du plutonium des sédiments de Mer d'Irlande orientale.

#### **3.1. La campagne océanographique DIAPLU**

La campagne DIAPLU (DIAGenèse du PLUtonium) s'est déroulée du 2 au 21 juillet 2002 en Mer d'Irlande orientale (Fig. 3.1). Les équipes anglaise (Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Sciences, Lowestoft), irlandaise (Physics and Radiocarbon Laboratory, University College Dublin) et françaises (Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de Lille - Université des Sciences et Technologies de Lille ; Laboratoire de Biogéochimie et Environnement du Littoral - Université du Littoral Côte d'Opale ; Laboratoire Morphodynamique Continentale et Côtière - Université de Caen-Basse Normandie ; Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg-Octeville - Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire) avaient pour objectif de prélever des échantillons sédimentaires dans les meilleures conditions expérimentales possibles. Cette campagne avait pour objectif la connaissance des processus de remobilisation du plutonium initialement lié aux sédiments. Pour cela, la caractérisation des phases solides des sédiments (i.e. étude sédimentologique et géochimique) ainsi que des eaux interstitielles (i.e. paramètres géochimiques et éléments majeurs) était nécessaire. D'autre part, du fait de la grande réactivité de certaines phases sédimentaires, des précautions de prélèvement ont dû être prises afin de ne pas compromettre la qualité et la représentativité des résultats.

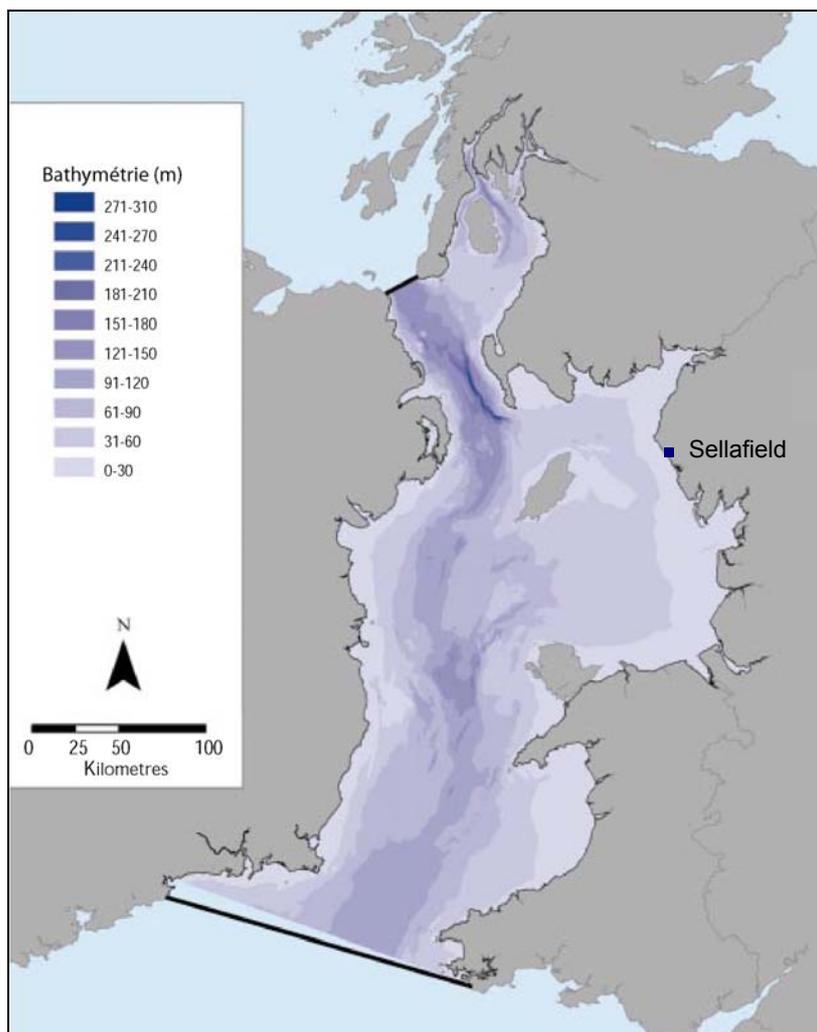
Durant cette campagne, deux types d'environnements ont été étudiés : un en milieu marin ou zone subtidale (zone où les dépôts sédimentaires sont en permanence recouverts) ; l'autre en milieu estuarien ou zone intertidale (zone de balancement des marées). Pour les opérations à la mer, nous avons bénéficié du N/O Côtes de la Manche mis à disposition par l'INSU/CNRS. Tous environnements confondus, près de deux cents échantillons ont été prélevés, de même,

cinq carottes de sédiment, destinées aux études diagénétiques, ont été entièrement traitées sur place, immédiatement après leur prélèvement.

### 3.2. Présentation de la zone d'étude : la Mer d'Irlande

La Mer d'Irlande (Irish Sea) est une mer semi-fermée (Fig. 3.1) de  $\sim 1.10^5$  km<sup>2</sup> de surface, de  $\sim 60$  m de profondeur moyenne et de  $\sim 6.10^3$  km<sup>3</sup> de volume. De forme allongée (300 km de long pour 80 km de large), elle s'étend selon une direction nord-sud et communique avec l'Atlantique, au nord par le "North Channel", et au sud par le "St George's Channel".

L'usine de retraitement de combustible nucléaire de BNFL-Sellafield (Fig. 3.1) rejette ses effluents dans la partie orientale de la Mer d'Irlande : cette zone se caractérise par des profondeurs modérées (< 60 m).

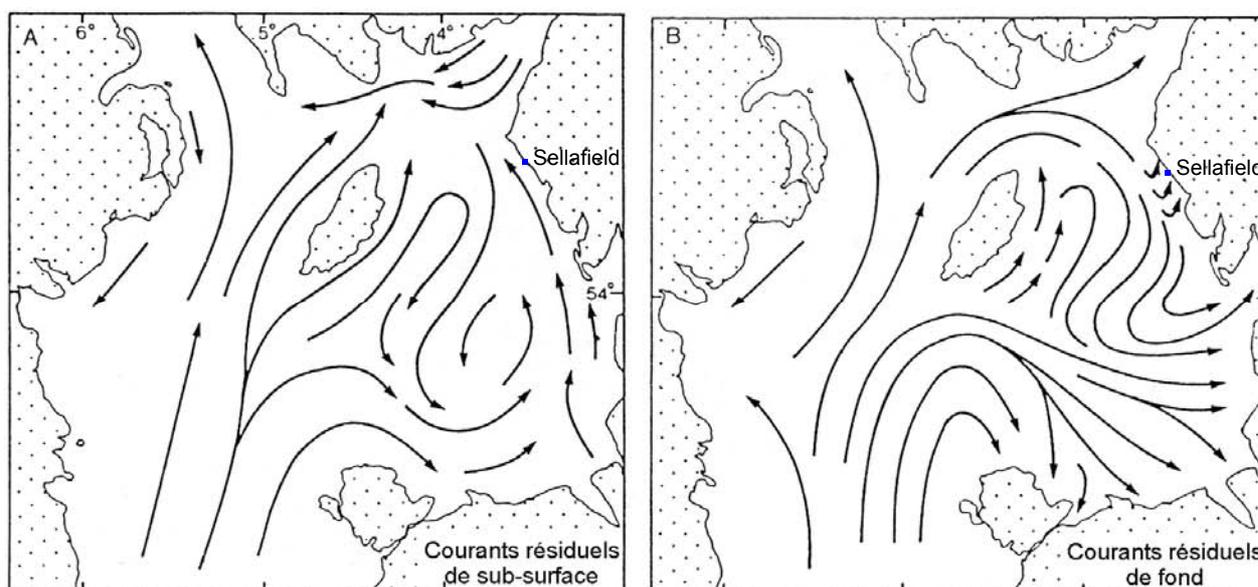


**Figure 3.1. Bathymétrie de la Mer d'Irlande et situation de l'usine de Sellafield (Vincent et al., 2004)**

### 3.2.1. Hydrodynamisme de la Mer d'Irlande

En Mer d'Irlande, la circulation des masses d'eau dépend du vent et des gradients de densité (Ramster et Hill, 1969). Initiés par le Gulf Stream, les courants qui résultent de cette interaction sont globalement dirigés vers le nord. Néanmoins, à ce schéma général de circulation s'ajoute les courants résiduels liés à l'asymétrie tidale de la Mer d'Irlande (Fig. 3.2). Ceux-ci atteignent  $0,1$  à  $0,5 \text{ cm.s}^{-1}$  (McKay et Pattenden, 1993) entraînant un temps de résidence moyen des masses d'eau de  $\sim 18$  mois (Bowden, 1955 ; McKay *et al.*, 1986).

Les mouvements instantanés des masses d'eau en Mer d'Irlande sont dominés par les marées : les vitesses maximales peuvent atteindre  $0,5 \text{ m.s}^{-1}$  ; de même, on observe jusqu'à  $8 \text{ m}$  de marnage le long des côtes anglaises. Ainsi, les effluents de l'usine de Sellafield sont initialement dispersés par les courants de marée (Howarth et Jorgensen, 1984). A plus long terme, cette dispersion s'effectue conformément aux courants résiduels qui résultent de l'intégration dans le temps des courants de marée (McKay *et al.*, 1986 ; McKay et Pattenden, 1993).



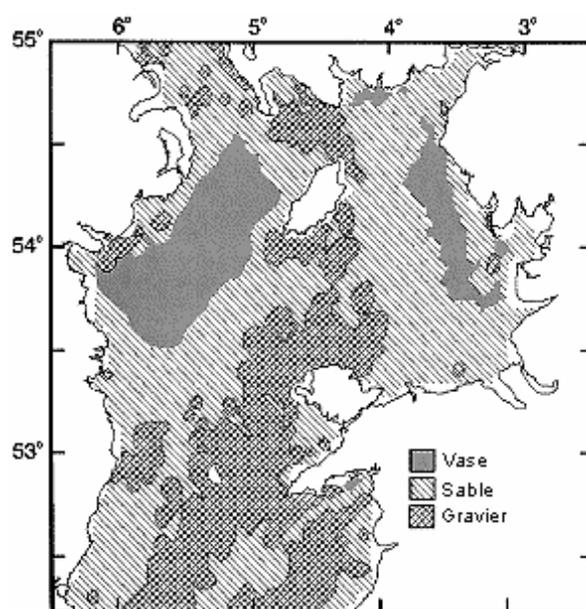
**Figure 3.2. Courants résiduels de sub-surface (A) et à proximité du fond (B) en Mer d'Irlande (d'après Ramster et Hill, 1969 modifié)**

### 3.2.2. Sédimentologie de la Mer d'Irlande

La couverture sédimentaire en Mer d'Irlande (Fig. 3.3) est essentiellement constituée de graviers et de sables ainsi que deux zones plus vaseuses : une à proximité du point de rejet de l'usine de Sellafield (le Cumbrian mud patch) et l'autre entre l'île de Man et l'Irlande (le Western mud patch ; fig. 3.3). Ces deux environnements vaseux correspondent à des zones où les

courants sont faibles (Howarth et Jorgensen, 1984). La possibilité d'une sédimentation locale par décantation de particules fines est encore actuellement discutée (Pantin, 1977 ; Hamilton et Clarke, 1984 ; Kershaw *et al.*, 1988). Néanmoins, pour la Mer d'Irlande orientale, cette sédimentation atteindrait au maximum  $1 \text{ mm.a}^{-1}$  (Kershaw *et al.*, 1988).

En Mer d'Irlande orientale, les courants résiduels de fond (Fig. 3.2.B) sont nettement dirigés vers l'est. En conséquence, les quantités de sédiments s'échappant de cette zone sont relativement faibles. Mitchell *et al.* (1995) ont d'ailleurs démontré que l'alimentation en radionucléides du Western mud patch ne s'effectuait pas par des mouvements des particules marquées mais par le transfert de radionucléides sous forme dissoute depuis les sédiments intensément mélangés du Cumbrian mud patch.



**Figure 3.3. Distribution des principaux faciès sédimentaires en Mer d'Irlande (d'après Aldridge *et al.*, 2003)**

D.J. Swift (1993) a étudié l'abondance et la distribution de la macro-faune benthique en Mer d'Irlande du nord-est. Ainsi, à proximité de l'usine de Sellafield, 40 taxa ont été identifiés : les polychètes sont le groupe prédominant et correspondent aux organismes les plus largement répartis. La présence de cette vie benthique s'accompagne principalement du creusement de nombreux terriers. Ainsi, dans les sédiments, on en observe différents types : terriers ouverts sur l'eau libre ou bien remplis, affectant une profondeur de quelques millimètres à 20 cm (Swift, 1993) et présentant des formes variables. Cette activité biologique a une influence sur la stabilité des sédiments : Hughes *et al.* (1996) ont, par exemple (cf. fig. 2.9), estimé que, quotidiennement, l'équivalent de  $\sim 13 \text{ g}$  de sédiment sec était susceptible d'être localement remobilisés par la présence d'un seul organisme *Maxmülleria lankesteri* (Echiura).

### 3.2.3. Sédimentologie de l'estuaire de l'Esk

L'estuaire de l'Esk est situé à une dizaine de kilomètres au sud du point de rejet de l'usine de retraitement de combustibles nucléaires BNFL-Sellafield (Fig. 3.4). Cet estuaire possède une structure sinueuse et peu profonde qui s'est mise en place après le creusement de la vallée de l'Esk (SCOPE, 1993) et son remplissage à l'Holocène terminal (~ 6.000 ans). Cet estuaire est fortement marqué par les marées et est flanqué d'un système schorre-slikke. Du fait de la proximité de l'usine de retraitement, cette zone est alimentée en particules marquées par des radionucléides. Ainsi, c'est un lieu de prélèvement privilégié pour des études radioécologiques (Aston et Stanners, 1982 ; Carr et Blackley, 1986 ; Kershaw *et al.*, 1992 ; Hamilton-Taylor *et al.*, 1993a ; Hamilton-Taylor *et al.*, 1993b ; Livens *et al.*, 1994 ; Morris et Livens, 1996 ; Morris *et al.*, 2000 ; Lucey *et al.*, 2004).

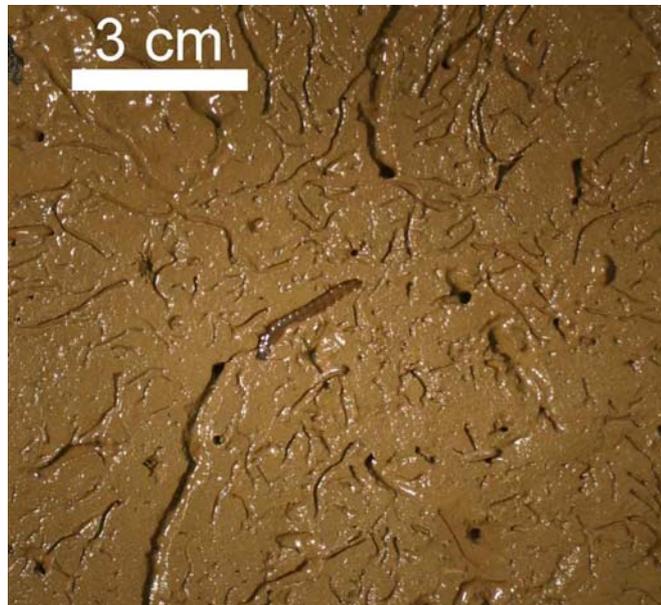


**Figure 3.4. Localisation de l'estuaire de l'Esk (Cumbria, Royaume-Uni) ; la croix localise le site de prélèvement des échantillons de sédiment ; la ligne pointillée symbolise la limite de plus basse mer**

Les sédiments de l'estuaire de l'Esk sont majoritairement représentés par des particules fines de vase silto-argileuse qui se composent essentiellement de silicates et de bio-matériaux (carbonates et matière organique). Les principaux apports s'effectuent depuis la mer lors des épisodes d'inondations tidales. Ceci conduit à des taux d'accumulation très variables en fonction de la localisation du point de mesure : de 0,2 à 6,5 cm.a<sup>-1</sup> (Aston et Stanners, 1982 ; Clifton et Hamilton, 1982 ; Lucey *et al.*, 2004).

La force des courants tidaux de flot peut totalement bloquer la sortie des eaux douces vers la mer. Il en résulte donc de fortes variabilités de salinité au sein de l'estuaire qui ont été identifiées comme facteur de remobilisation du plutonium associé aux sédiments (Assinder *et al.*, 1990 ; Hamilton-Taylor *et al.*, 1993a).

Cet estuaire se caractérise par une forte activité biologique du fait d'importants apports de matière organique. De cette colonisation résulte une importante bioturbation des sédiments (Fig. 3.5). De plus, aux perturbations des sédiments par les annélides (organismes les plus représentés dans l'estuaire) s'ajoutent localement l'action des plantes. Afin de se prémunir de ce dernier facteur de perturbation, nous avons toujours pris garde de prélever des sédiments de la slikke nue (Fig. 3.4).



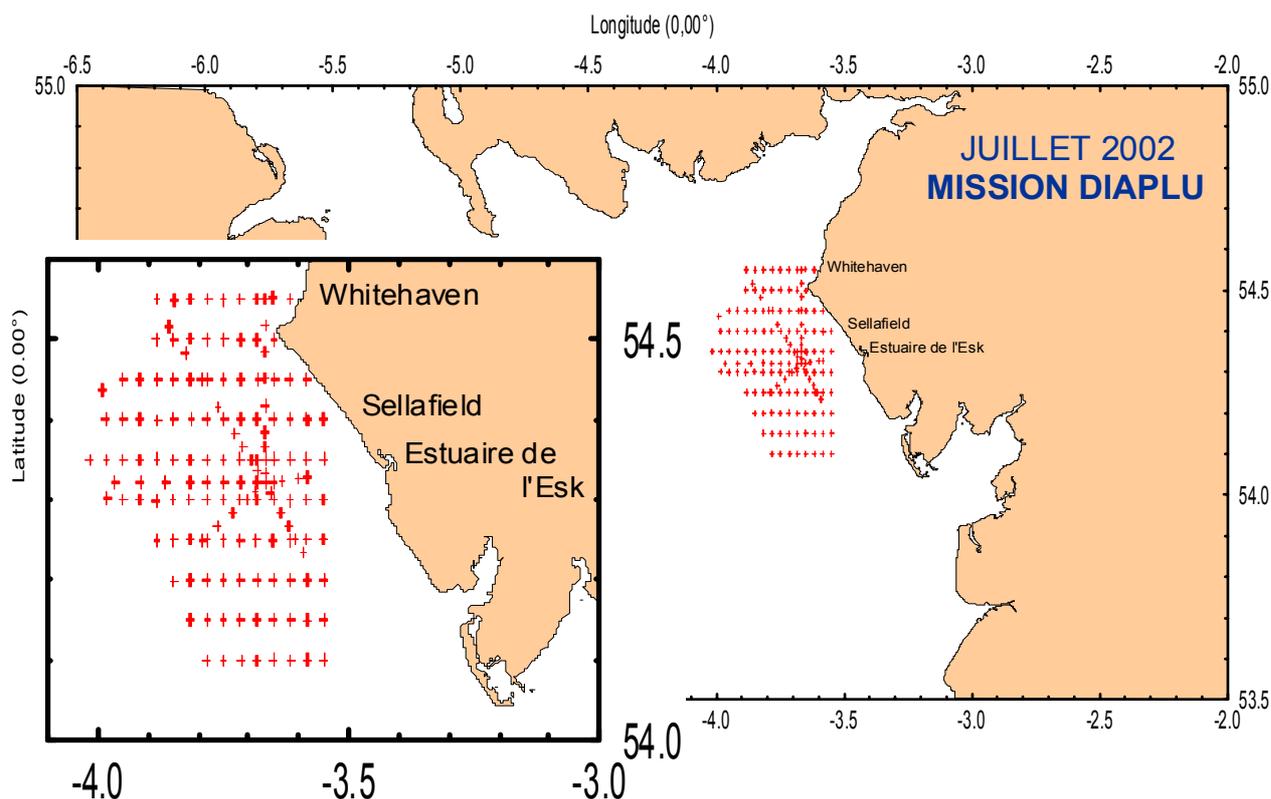
**Figure 3.5. Surface d'un sédiment (prélèvement : estuaire de l'Esk)**

### **3.3. Echantillonnage et opérations à court terme**

#### **3.3.1. Sélection des sites et des carottes**

Préalablement à chaque prélèvement une reconnaissance des faciès sédimentaires a été réalisée : en mer grâce à un quadrillage du mud patch, près de 160 prélèvements à la benne Shipeck (Fig. 3.6, fig. 3.7b) ; en zone intertidale (l'estuaire de l'Esk) par une observation directe des sédiments. Cette étape de reconnaissance avait pour but d'obtenir des prélèvements de qualité optimale.

Tous ces prélèvements de reconnaissance ont été conservés au frais ainsi qu'à l'abri de l'air et de la lumière.



**Figure 3.6** Carte de localisation de l'ensemble des prélèvements subtidaux par benne Shipeck lors de la campagne DIAPLU

### 3.3.2. Echantillonnage sédimentaire

En mer, une fois le site déterminé grâce aux prélèvements par benne Shipeck (Fig. 3.7.c), l'échantillonnage des sédiments est effectué par carottage Flusha (Fig. 3.7.b). Le système de "fenêtres" adapté à la boîte Flusha permet de valider de visu la qualité du prélèvement effectué. Ensuite, les différents sous-carottages (dédiés aux différentes analyses sédimentologiques et géochimiques) sont effectués par tubes PVC directement dans la boîte du carottier. Une fois extraites des sédiments, ces carottes sont immédiatement scellées hermétiquement et conservées à l'abri de l'air, de la lumière et de la chaleur. Ainsi, l'exposition des sédiments à l'oxygène est minimisée et l'intégrité des prélèvements est donc préservée.

D'autre part, huit carottages longs (~ 2m) ont aussi été effectués (Fig. 3.7.a) dans le but de caractériser l'historique des dépôts constitutifs du mud patch.



**Figure 3.7. Moyens de prélèvement à la mer utilisés durant la campagne DIAPLU : (a) carottier Kullenberg ; (b) benne Flusha ; (c) benne Shipec**

Le prélèvement des carottes sédimentaires en zone intertidale est réalisé manuellement à l'aide de tubes de PVC (Fig. 3.8). Une fois extraites des sédiments, ces carottes sont immédiatement hermétiquement scellées. Comme pour les échantillons d'origine subtidale, ces carottes sont préservées de toute perturbation et sont analysées le plus rapidement possible.



**Figure 3.8. Prélèvement en zone intertidale durant la campagne DIAPLU**

Quelle que soit l'origine de la carotte (intertidale ou subtidale), une partie des traitements et des mesures a été réalisée à bord ou sur le terrain immédiatement après prélèvement ( $O_2$ , pH, Eh, description sédimentologique, photographie). Ces analyses se sont poursuivies dans un laboratoire situé à Whitehaven (U.K.) mis à disposition par le CEFAS : extrusion des sédiments, découpage des carottes en une quinzaine de niveaux, extraction/conditionnement de l'eau interstitielle et préparation à la mesure des paramètres sédimentologiques et géochimiques aussi bien sur l'eau interstitielle que sur la phase particulaire. Dans ces conditions, le traitement complet d'une carotte a été réalisé, en moyenne, en 8 heures après le prélèvement.

L'ensemble des prélèvements récoltés au cours de la mission DIAPLU est présenté en annexe B : nom du prélèvement, date et heure, position, profondeur, système de prélèvement et observations sédimentologiques.

### **3.3.3. Extraction des eaux interstitielles**

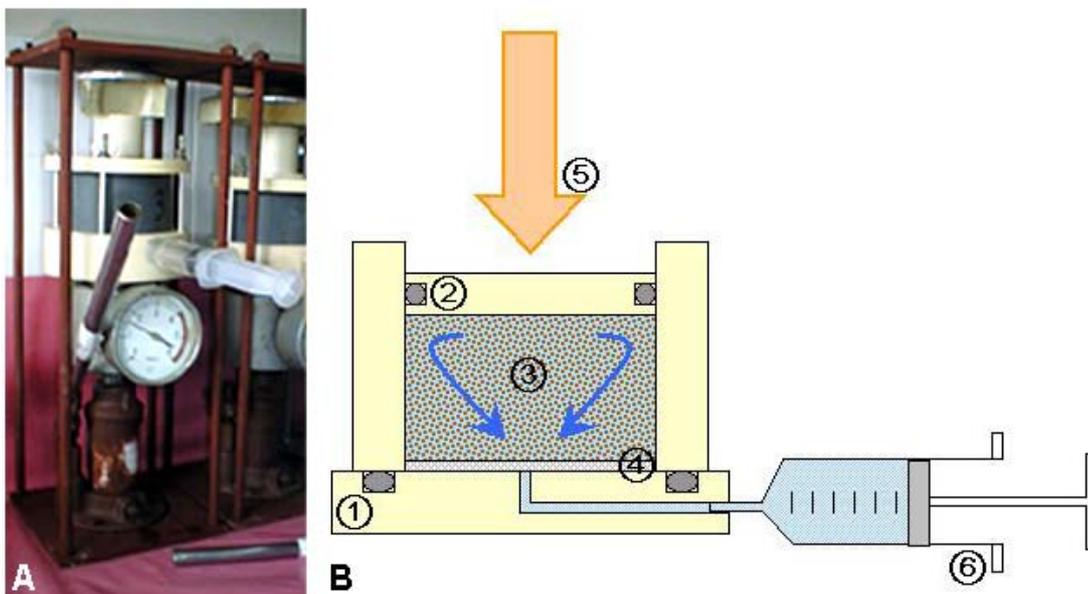
Dans le laboratoire de terrain du CEFAS à Whitehaven, l'essentiel des traitements a consisté en l'extrusion des sédiments à partir des carottes, la récupération des eaux interstitielles qu'ils contiennent et la préparation de sous-échantillons d'eaux interstitielles et de sédiments qui seront analysés de retour en France. Du fait de la sensibilité à l'oxygène de certaines phases sédimentaires et des eaux interstitielles, ces tâches ont été effectuées en maintenant les échantillons sous atmosphère inerte (Fig. 3.9). Ceci nous a conduit à établir et à suivre un protocole reproductible.



**Figure 3.9. Boîte à gants dédiée à l'extraction des sédiments depuis la carotte et au remplissage de la presse à sédiments**

Au laboratoire de terrain, les carottes sont adaptées sur l'extrudeur situé dans la boîte à gants. L'anoxie y est atteinte par purge de l'air grâce à l'introduction d'azote : la concentration d'O<sub>2</sub> est mesurée directement et est maintenue sous 0,1% en volume (limite de détection de notre appareil) durant l'ensemble des opérations. Une fois cette étape effectuée, on retire le bouchon étanche situé au sommet de la carotte.

L'extrudeur motorisé permet d'extraire le sédiment du tube de PVC avec une précision millimétrique. De la sorte, nous pouvons échantillonner une carotte en plusieurs tranches d'égale épaisseur. Pour chaque tranche, une photo de la surface est effectuée afin de garder la mémoire du faciès, de la couleur et des éventuelles traces de bioturbation. Par la suite, une aliquote de sédiment est préparée (toujours sous atmosphère inerte) puis congelée pour la mesure des sulfures après retour en France. Finalement, la presse sédimentaire permettant l'extraction des eaux interstitielles est remplie de sédiment, le filtre est mis en place et le tout est scellé hermétiquement (Fig. 3.10.B).



**Figure 3.10. A. Photo de la presse à sédiment ; B. Schéma simplifié du montage ;  
 1 :Enceinte étanche ; 2 :Piston mobile ; 3 : Sédiment (phases solides et eaux  
 interstitielles) ; 4 : Filtre 0,45  $\mu\text{m}$  ; 5 : Pression exercée sur le montage ; 6 : Seringue  
 récupérant l'eau interstitielle**

La presse sédimentaire est mise sous pression à l'aide d'un cric hydraulique (Fig. 3.10.A). Ce système permet de récupérer l'eau interstitielle à l'aide d'une seringue sans que l'échantillon ne soit jamais mis en contact avec l'oxygène de l'air.

L'ensemble du montage est ensuite ré-introduit en boîte à gants afin d'être démonté en atmosphère inerte. Les eaux interstitielles sont à nouveau filtrées (filtre à 0,45  $\mu\text{m}$  PLURADISC) et séparées en plusieurs fioles étanches qui seront congelées pour l'analyse ultérieure des teneurs en plutonium et en éléments majeurs. Le reliquat sédimentaire est également stocké en sac étanche et congelé pour des analyses ultérieures, notamment la mesure du plutonium au sein de ces différentes phases sédimentaires porteuses.

Notons que les entrées et les sorties de matériel depuis la boîte à gants s'effectuent grâce à un sas, systématiquement purgé à l'azote à chaque utilisation (l'entrée d'un matériel en boîte à gants aussi bien que sa sortie). Ainsi, la manutention des différents accessoires ne s'accompagne d'aucune pénétration d'oxygène dans la boîte à gants. L'anoxie des sédiments est donc respectée au maximum.

### 3.4. Analyses

Les caractéristiques du milieu de prélèvement ainsi que les propriétés physico-chimiques des sédiments peuvent influencer fortement la distribution et la remobilisation du plutonium (Chapitre 2). Il est donc indispensable de les définir le plus finement possible dans toutes leurs composantes.

#### 3.4.1. Observations et analyses de terrain

Ont été consignées lors du prélèvement des sédiments : la date et l'heure, la position GPS du point de prélèvement et la bathymétrie (dans le cas de prélèvements en zone subtidale). De même, pour l'ensemble des prélèvements, un fichier associant une description sédimentologique et des photographies a été constitué.

Différentes analyses ont été effectuées sur les sédiments immédiatement après le prélèvement afin de mesurer les principaux paramètres non conservatifs : pH, Eh, O<sub>2</sub> (Tab. 3.1). Afin de s'affranchir au maximum des perturbations des sédiments, ces mesures sont réalisées directement dans la boîte de prélèvement du carottier Flusha grâce à des ouvertures ménagées dans les fenêtres (Fig. 3.11).



**Figure 3.11. Mesure de paramètres géochimiques des sédiments directement dans la boîte du carottier Flusha**

**Tableau 3.1 Matériel d'analyse des paramètres géochimiques non conservatifs des sédiments**

| Paramètre mesuré | Appareil utilisé               | Electrode utilisée                                         |
|------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------|
| PH               | Ph/oxi/mVmètre Multi 340i WTW  | Electrode de verre combinée de pénétration (INGOLD)        |
| Eh               | Ph/ oxi/mVmètre Multi 340i WTW | Electrode en platine remplie d'un électrolyte gel (INGOLD) |
| O <sub>2</sub>   | Ph/ oxi/mVmètre Multi 340i WTW | Electrode de pénétration (LAZAR DO-166)                    |

Enfin, au laboratoire de Whitehaven, dès l'extraction des eaux interstitielles des sédiments une mesure de l'alcalinité de ces échantillons a été effectuée selon le protocole de Billon (2001). Rappelons que l'alcalinité est la quantité d'acide fort qu'il faut introduire dans un échantillon pour neutraliser l'ensemble de ses bases. Selon Billon (2001), dans le cas des eaux interstitielles, l'alcalinité est majoritairement dirigée par les hydrogénocarbonates, c'est-à-dire le carbone inorganique soluble (principalement  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Les mesures ont été effectuées sur ~ 2 mL d'eau interstitielle filtrée à 0,45  $\mu\text{m}$  par dosage potentiométrique par HCl ( $5 \cdot 10^{-3}$  M) à l'aide d'une autoburette (ABU901 Autoburette, Radiometer Copenhagen) dirigée par un titrateur automatique (TIM900 Titralab, Radiometer Copenhagen).

### **3.4.2. Caractérisation sédimentaire**

De retour en France (essentiellement au sein du laboratoire universitaire M2C à Caen), j'ai analysé les prélèvements réalisés durant la mission au Royaume-Uni afin d'en caractériser la sédimentologie. Pour cela, nous avons mis en œuvre différents types de mesure : la teneur en carbonate des sédiments, leur structure interne par imagerie rayons X, leur teneur en eau ainsi que la mesure de la taille des particules par granulométrie laser.

#### **3.4.2.1. Paramètres sédimentaires**

La teneur en carbonate des sédiments a été déterminée par calcimétrie volumétrique : elle se déduit de la mesure du dioxyde de carbone produit par action de l'acide chlorhydrique sur une masse connue d'échantillon (Vatan, 1967). Le dégagement gazeux étant mesuré à l'aide d'un calcimètre Bernard, on en déduit la teneur en carbonate de l'échantillon analysé.

L'imagerie radiographique spécifique à l'analyse de carottes sédimentaires (SCOPIX/ Université de bordeaux I – DGO) permet de définir et de quantifier les faciès lithologiques et la géométrie des structures physiques et biologiques (Migeon *et al.*, 1999). Les applications en sont la reconnaissance des faciès et des processus sédimentaires, l'étude de la rythmicité sédimentaire et l'étude des processus biologiques et géochimiques (Lofi et Weber, 2001). Cet ensemble radiographique est constitué d'une source RX couplée à un amplificateur de brillance et à une caméra CCD. Il traduit l'ensemble des informations sous forme de densité de RX des sédiments.

La teneur en eau des échantillons de sédiment est établie de la façon suivante : première pesée au moment du sous-échantillonnage (Pséd.humide), séchage dans une étuve à 60°C pendant 72 heures, pesée finale (Pséd.sec) et calcul de la teneur en eau (W) selon la formule ci-dessous. L'erreur relative de cette mesure est estimée à 1%.

$$W(\%) = \frac{\text{Pséd.humide} - \text{Pséd.sec}}{\text{Pséd.sec}}$$

Ponctuellement, des informations sur la morphologie des particules ont été recherchées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB S2460N Hitachi et MEB Conventionnel Cambridge S200/ Université de Rouen – M2C). Le principe de fonctionnement de ces appareils consiste en la transcription des informations morphologiques sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

La granulométrie des sédiments a été déterminée à l'aide d'un granulomètre laser Coulter LS-230 (Université de Caen – M2C) selon le principe de la diffraction d'une source laser. Cet appareil permet de mesurer les particules présentant une gamme de diamètres compris entre 0,04 et 2000 µm. La distribution des différentes tailles est exprimée en unités de volume et calculée à l'aide du programme Coulter-LS version 3.01.

**Tableau 3.2. Paramètres instrumentaux utilisés lors des mesures de distributions granulométriques par granulomètre laser**

|                      |        |
|----------------------|--------|
| Modèle optique :     | Argile |
| Vitesse de pompe :   | 100    |
| Obscurisation :      | 8-12%  |
| Pids obscurisation : | 44-55% |
| Fluide :             | Eau    |

### 3.4.2.2. Contenu des sédiments en radioémetteurs gamma

De nombreuses informations sur la construction de l'édifice sédimentaire de ce mud patch ont été déduites des mesures des concentrations en radionucléides artificiels émetteurs gamma tels que le  $^{137}\text{Cs}$  et l' $^{241}\text{Am}$ . Préalablement à l'analyse, l'échantillon de sédiment est homogénéisé, séché, broyé et conditionné dans une géométrie de comptage calibrée. Le dénombrement à haute-résolution et bas bruit de fond des différents radioémetteurs gamma est réalisé par des détecteurs sensibles à ce type de rayonnements.

Le principe de cette mesure repose sur le fait que l'énergie des particules gamma issues de l'échantillon est responsable de l'ionisation de la partie sensible du détecteur. Ces ions sont collectés à la sortie du détecteur qui est polarisé par une haute tension. Il en découle une impulsion dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie perdue par le rayonnement gamma dans la zone sensible. Ces impulsions sont amplifiées, analysées et compilées informatiquement afin d'obtenir un spectre (c'est-à-dire à la distribution des émissions gamma en fonction de leur énergie).

Les appareils utilisés sont des détecteurs Ge-HP (détecteur à cristal de germanium hyper pur) préalablement calibrés. A l'exception de la carotte INT10 analysée à l'UCD/EPD, tous les autres prélèvements de la mission DIAPLU ont été analysés au LRC. Les spécificités techniques des différents détecteurs utilisés sont présentées dans le tableau 3.3.

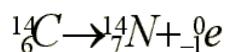
**Tableau 3.3. Paramètres instrumentaux des détecteurs utilisés lors des spectrométries gamma**

| Laboratoire                    | UCD / LEP                                        | UCD / LEP                                        | IRSN / LRC           |
|--------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|
| Détecteurs                     | LOAX-PB-210-S                                    | LOAX-51370/20                                    | Type P EGC 35 - 195R |
| Taille du cristal (mm)         | 70,4 x 29,4                                      | 51,2 x 20,2                                      | 58,8 x 56,9          |
| Tension de fonctionnement (V)  | - 4000                                           | - 2000                                           | - 4000               |
| Logiciel                       | Canberra Genie-PC                                | Canberra Genie-PC                                | Inter Winner 4.1     |
| Référence du protocole employé | (Lucey, 2003 ; León-Vintró <i>et al.</i> , 1996) | (Lucey, 2003 ; León-Vintró <i>et al.</i> , 1996) | -                    |

### 3.4.2.3. Datation des sédiments par $^{14}\text{C}$

Tout organisme vivant (végétal ou animal), contient du carbone 12, du carbone 13 et du carbone 14, dans les mêmes proportions que dans le dioxyde de carbone atmosphérique ( $\text{CO}_2$ ) au moment de sa formation. Ainsi les isotopes  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{C}$  sont présents en infimes quantités (< 1,5 %). Le carbone 14 est un isotope radioactif, ainsi, dès la mort de l'organisme (c'est-à-dire

la fin de l'assimilation de carbone par l'organisme), la quantité de ce radioélément va commencer à décroître par désintégration (selon la réaction indiquée ci-après). Le carbone 12 (non radioactif) va, quant à lui, demeurer en proportion inchangée.



$\lambda = 13,56 \pm 0.07$  désintégrations par minute et par gramme de carbone

Comme la teneur en  ${}^{12}\text{C}$  de l'organisme est stable, et que nous connaissons le rapport entre le  ${}^{14}\text{C}$  et le  ${}^{12}\text{C}$  dans le  $\text{CO}_2$  atmosphérique, ainsi que la constante de désintégration ( $\lambda$ ), nous pouvons calculer la date de la mort de l'organisme.

Ces datations ont été réalisés sur trois coquilles de gastéropodes (*Turitella communis*) prélevées dans les sédiments de la carotte longue SUB102. Au sein du Cumbrian mud patch, les coquilles de ces gastéropodes ont déjà été utilisées pour faire le même type de mesure par Kershaw *et al.* (1988).

La carotte SUB102 (54°19,983'N – 3°39,908'W) a été prélevée au centre du Cumbrian mud patch à l'aide d'un carottier de type Kullenberg. Le site de prélèvement se situe à une centaine de mètres de celui de la carotte SUB079 (Fig. 3.14 ci-après dans le manuscrit).

Préalablement à l'analyse par Tandetron (Gif-sur-Yvette), les coquilles ont été nettoyées à l'aide d'ultrasons et d'eau milliQ.

### **3.4.3. Caractérisation géochimique des sédiments et des eaux interstitielles**

De retour en France et avec le concours de l'équipe du Laboratoire de Chimie Analytique Marine de l'Université des Sciences et Technologie de Lille (USTL/LCAM), des échantillons de sédiment et/ou d'eau interstitielle ont été analysés afin de caractériser la géochimie des environnements de prélèvement.

#### **3.4.3.1. Dosage du carbone organique particulaire, du carbone organique dissous et des sulfates**

Pour certains échantillons de sédiments, la quantité de matière organique particulaire a été évaluée par des mesures de concentration en carbone sur la fraction fine du sédiment au moyen d'un analyseur élémentaire CHNS (LECO, modèle 932, USTL/LCAM) : on mesure tout d'abord les teneurs en carbone total dans l'échantillon, puis après calcination ( $T = 450^\circ\text{C}$  durant

12h), on mesure les teneurs en carbone minéral. Par différence, on obtient la teneur en carbone organique particulaire (ou COP) du sédiment (Billon, 2001).

Dans les eaux interstitielles la teneur en carbone organique dissous (COD) a été mesurée à l'aide d'un appareil de marque Skalar (modèle Formacs). Le carbone inorganique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ) est tout d'abord éliminé en ajoutant de l'acide phosphorique dilué sous un flux d'azote. Le carbone organique est ensuite oxydé en  $\text{CO}_2$  à  $950^\circ\text{C}$  en utilisant un catalyseur à base d'oxyde de cobalt. La quantité de  $\text{CO}_2$  est enfin mesurée à l'aide d'un détecteur infra-rouge.

Dans les eaux interstitielles, les sulfates ( $\text{S}^{2-}$ ) sont mesurés par spectrophotométrie (Kontron Instruments ; modèle UVIKON 860 ; USTL/LCAM) à 650 nm selon les normes en vigueur (AFNOR, 1990).

#### **3.4.3.2. Dosage des sulfures particuliers (AVS et CRS)**

Pour doser les sulfures AVS (Acid Volatile Sulfides) et CRS (Chromium Reductible Sulfides) nous avons mis en œuvre un protocole initialement établi à l'USTL/LCAM (Billon, 2001) qui fut optimisé par Florian Szyryj à l'IRSN/LRC en 2004.

L'extraction des AVS des sédiments se fait avec de l'acide chlorhydrique 6N et celle des CRS avec du chrome II. Les sulfures vont ainsi passer sous forme d' $\text{H}_2\text{S}$  puis, au contact d'une solution de SAOB (Sulfides Anti-Oxidant Buffer), se solubiliser sous forme d'ions  $\text{S}^{2-}$ . Ceux-ci sont finalement dosés par potentiométrie à l'aide d'une solution de nitrate d'argent. Le protocole analytique détaillé est donné en annexe C.

#### **3.4.3.3. Dosage multiparamétrique par ICP-AES**

Afin de caractériser la géochimie des sites étudiés, une analyse multiélémentaire (Ca, Na, Fe, Mg, Mn, P, Sr, Zn, S, Si, Al, K et Ba) a été menée sur la phase liquide (les eaux interstitielles) ainsi que les phases solides de certains sédiments. Dans ce dernier cas, préalablement à l'analyse, la mise en solution des phases solides par une attaque acide est nécessaire. Néanmoins, quelle que soit l'origine de la solution à analyser, le protocole est identique.

L'équipement dédié à cet usage à l'USTL/LCAM est un appareil d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES ; Varian Liberty-Serie II, observation axiale). Les

conditions opératoires utilisées lors de ces analyses ICP-AES sont regroupées dans le tableau 3.4.

**Tableau 3.4. Paramètres instrumentaux utilisés lors des dosages des métaux par ICP-AES**

|                                                                |                |
|----------------------------------------------------------------|----------------|
| <b>Puissance (kW)</b>                                          | <b>1,0</b>     |
| Tension du photomultiplicateur (V)                             | 650            |
| Temps d'intégration (s)                                        | 1-5            |
| Correction de fond                                             | Mode dynamique |
| Débit d'argon plasmagène (dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> ) | 15             |
| Débit d'argon auxiliaire (dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> ) | 1,5            |
| Vitesse de pompe péristaltique (rpm)                           | 15             |
| Pression de nébulisation (kPa)                                 | 300            |

L'ICP-AES ne peut fonctionner sans subir de dommage que sur une étroite gamme d'acidité (de 0 à ~ 1M d'H<sup>+</sup>). Cette limitation nous a conduit à diluer les échantillons les plus acides, d'où une diminution du seuil de détection de certains éléments.

#### **3.4.4. Méthodes d'analyse du plutonium des phases solides**

Suite à son rejet dans le milieu marin, une fois le plutonium associé aux sédiments, de nombreux processus diagénétiques peuvent avoir une influence sur la mobilité de cet élément (Chap. 2). Les réactions post-dépôt, indépendantes de la présence de plutonium, mais ayant une influence sur le potentiel redox sont donc susceptibles d'expliquer les phénomènes d'immobilisation, transfert et/ou remobilisation de cet élément. Ainsi, la réactivité du plutonium est conditionnée, à la fois par le contexte diagénétique, ainsi que par les phases géochimiques du sédiment auxquelles il est associé.

Pour caractériser cette partition solide du plutonium, des extractions séquentielles ont été menées.

##### **3.4.4.1. But de l'extraction séquentielle**

Du point de vue géochimique, les sédiments marins peuvent être considérés comme un mélange hétérogène d'une multitude de composantes minéralogiques : le quartz, les feldspaths, les carbonates, la matière organique, les (hydro)oxydes de fer et de manganèse ; les sulfures ainsi qu'un cortège de minéraux argileux. Dans le milieu naturel, ces composantes

présentent en général un enduit de substances organiques et d'oxydes de fer et de manganèse (Forster, 1976). Ainsi, du fait de cette grande diversité minéralogique, on s'attend à observer des différences dans l'association plutonium/sédiment et ce, en fonction du type de sédiment étudié. L'identification et la quantification des principales associations phase minéralogique/plutonium est un paramètre clé dans une évaluation du potentiel de remobilisation de ce radioélément.

La technique la plus utilisée pour déterminer la partition solide d'un métal trace ou d'un radioélément est l'extraction séquentielle (Martin *et al.*, 1987 ; Kennedy *et al.*, 1997 ; Gleyzes *et al.*, 2002). Le principe de la méthode se résume à l'utilisation successive de différents produits chimiques de plus en plus agressifs vis à vis du sédiment : ces réactifs étant choisis en fonction des phases géochimiques à attaquer.

#### 3.4.4.2. Protocole et validation expérimentale de l'extraction séquentielle

En collaboration avec l'University College of Dublin - Experimental Physics Department (UCD/EPD) un protocole original d'extraction séquentielle du plutonium des sédiments marins a été établi (Tab. 3.5). L'intégralité du protocole est présentée en annexe D.

**Tableau 3.5. Mode opératoire synthétique de l'extraction séquentielle**

| Fractions                                       | Réactifs                                                                           | Temps | Température. | Conditions expérimentales |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------|---------------------------|
| R0 échangeable et sulfures (AVS)                | Eau MilliQ, 0,175 M Na-citrate, pH 8 avec NH <sub>4</sub> OH                       | 1 h   | Ambiante     | Air libre                 |
| R1 acido-soluble (carbonates)                   | 1 M NH <sub>4</sub> Ac, 0,175 M Na-citrate, pH 5 avec HAc                          | 2 h   | Ambiante     | N <sub>2</sub>            |
| R2 réductible (oxydes de Fe et de Mn)           | 1 M NH <sub>2</sub> OH·HCl, 0,175 M Na-citrate, pH 5 avec NH <sub>4</sub> OH       | 2 h   | Ambiante     | N <sub>2</sub>            |
| R3 oxydable (matière organique et sulfures CRS) | 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0,175 M Na-citrate, pH 2 avec HNO <sub>3</sub> | 2 h   | Ambiante     | Air libre                 |
| R4 résiduelle                                   | Dissolution HCl/HNO <sub>3</sub> (1/1)                                             | –     | Ambiante     | Air libre                 |

Une optimisation du protocole a été menée conjointement avec l'University College Dublin (Irlande) et fait l'objet d'une publication (Lucey *et al.*, accepté) ; celle-ci est présentée en annexe G.

Les principaux points forts de ce protocole consistent en :

- l'usage d'un complexant (le citrate de sodium) afin d'éviter la ré-adsorption sur les phases résiduelles du plutonium libéré lors des différentes étapes de l'extraction séquentielle ;
- la minimisation de l'extraction de plutonium par attaque de phases sédimentaires non ciblées ;
- la prise en compte des sulfures les plus réactifs par le respect de l'anoxie des sédiments depuis le prélèvement jusqu'à l'extraction séquentielle.

Les résultats préliminaires issus de ce protocole (Lucey *et al.*, accepté) pour des sédiments prélevés dans la Rade de Cherbourg (France) et le Solway Firth (Côte sud-ouest de l'Ecosse) démontrent la pertinence du protocole. En effet, il prend en compte la phase sulfure en tant que phase porteuse du plutonium. De plus, l'usage d'un complexant lors des différentes étapes de l'extraction séquentielle permet une juste évaluation des teneurs en plutonium des différentes phases sédimentaires (en ce qui concerne les étapes précédant la dissolution totale).

#### **3.4.4.3. Mesure des concentrations en plutonium des différentes phases**

Les principaux isotopes du plutonium sont des radioémetteurs alpha. Dans une matrice complexe telle que celle d'un sédiment, la mesure directe de ce rayonnement est impossible car celui-ci est très peu pénétrant (phénomènes d'auto-absorption). En conséquence, quelle que soit la technique de mesure utilisée pour quantifier les isotopes du plutonium, un traitement chimique préalable des échantillons (l'extraction radiochimique) est nécessaire. Bien que délicate à mettre en œuvre, cette étape permet d'obtenir une solution quasi-pure des différents isotopes du plutonium initialement présents dans l'échantillon de départ. Cet objectif est atteint en appliquant différentes techniques de séparation (co-précipitations, séparation par chromatographie d'échange d'ions et chromatographie d'extraction) destinées à éliminer successivement :

- la totalité des éléments stables constituant la matrice,
- les isotopes émetteurs alpha appartenant principalement aux trois chaînes naturelles de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  (dont de nombreuses raies d'émission interfèrent avec celles des isotopes du plutonium),

- les différents isotopes artificiels tels que le  $^{241}\text{Am}$  et le  $^{244}\text{Cm}$  pouvant également être présents dans l'échantillon.

Près de deux semaines sont nécessaires pour mener une expérience depuis l'étape de radiochimie jusqu'à la mesure de l'activité en plutonium des échantillons. Ainsi, toutes les concentrations en plutonium des différentes phases ciblées par l'extraction séquentielle n'ont pas été effectuées avec la même technique. En plus du HR ICP-MS (High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) de l'IRSN/LMRE (Laboratoire de Mesure de la Radioactivité de l'Environnement, équipements sous la responsabilité de Michelle Agarande) les chaînes de comptage par spectrométrie alpha de trois laboratoires ont été utilisées : UCD/EPD (sous la responsabilité de Luis León Vintró et Peter Mitchell), IRSN/LRE (Laboratoire de Radioécologie et Ecotoxicologie, Centre de Cadarache, équipements sous la responsabilité de Marcel Morello) IRSN/LRC (équipements sous la responsabilité de Luc Solier). Le tableau 3.6 indique la correspondance entre les échantillons analysés et les lieux de mesure.

**Tableau 3.6 Echantillons et laboratoires d'analyse**

| Nom de la carotte | Profondeur moyenne du niveau analysé (cm) | Laboratoire d'analyse | Nom de la carotte | Profondeur moyenne du niveau analysé (cm) | Laboratoire d'analyse |
|-------------------|-------------------------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------------------------------|-----------------------|
| INT10             | 1,15                                      | UCD                   | SUB079            | 25                                        | LMRE                  |
| INT10             | 3,45                                      | UCD                   | SUB100            | 1                                         | LRE                   |
| INT10             | 10,90                                     | UCD                   | SUB100            | 3                                         | LRC                   |
| INT10             | 13,45                                     | UCD                   | SUB100            | 5                                         | LRE                   |
| INT10             | 15,95                                     | UCD                   | SUB100            | 7                                         | LRE                   |
| INT10             | 20,95                                     | UCD                   | SUB100            | 11                                        | LRE                   |
| INT10             | 23,45                                     | UCD                   | SUB100            | 17                                        | LRC                   |
| INT10             | 25,95                                     | UCD                   | SUB100            | 23                                        | LRE                   |
| INT10             | 28,45                                     | UCD                   | SUB110            | 5                                         | LRC                   |
| INT10             | 30,95                                     | UCD                   | SUB120            | 1                                         | LRC                   |
| SUB079            | 1                                         | LMRE                  | SUB120            | 5                                         | LRC                   |
| SUB079            | 3                                         | LMRE                  | SUB120            | 9                                         | LRC                   |
| SUB079            | 5                                         | LMRE                  | SUB120            | 13                                        | LRC                   |
| SUB079            | 9                                         | LMRE                  | SUB120            | 17                                        | LRC                   |
| SUB079            | 15                                        | LMRE                  | SUB120            | 23                                        | LRC                   |
| SUB079            | 21                                        | LRC                   |                   |                                           |                       |

### **Mesures par HR ICP-MS**

Le spectromètre de type HR ICP-MS (ou spectromètre de masse haute résolution – source plasma à couplage Inductif) utilisé à l'IRSN/LMRE est un *VG Axiom single collector*

*mass spectrometer* installé dans une salle blanche (Agarande *et al.*, 2004). Après une radiochimie visant à éliminer les constituants pouvant interférer lors de la mesure, l'échantillon est introduit dans l'HR ICP-MS sous forme liquide (solution à 0,5 M HNO<sub>3</sub>). Celui-ci est nébulisé directement dans le plasma où les éléments sont dissociés et ionisés. En plus du dosage du plutonium, ce système permet d'obtenir des informations sur les proportions dans lesquelles les différents isotopes de cet élément sont présents (c'est-à-dire les isotopes 239, 240, 241 et 242). Le <sup>244</sup>Pu est, quant à lui, utilisé comme traceur. En effet cet isotope, absent des échantillons à analyser, est parfaitement caractérisé en terme d'énergie de décroissance et surtout présente un comportement chimique identique à celui des éléments à analyser lors de la radiochimie). Une description poussée de la méthodologie employée a été publiée par Agarande *et al.* (2004).

### **Mesures par spectrométrie alpha**

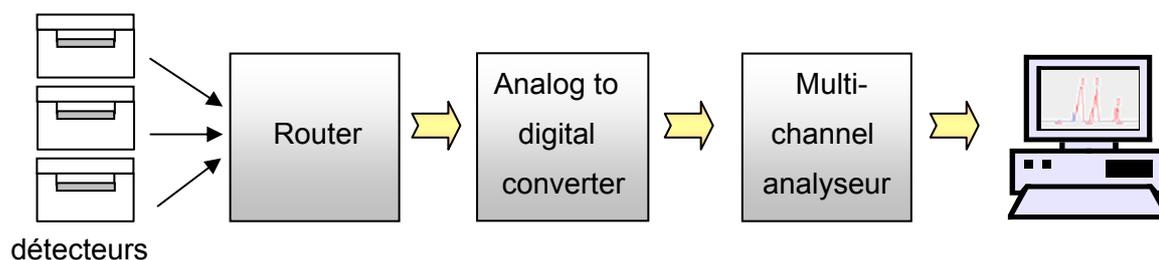
Dans le cas d'une mesure par spectrométrie alpha, préalablement au comptage, la solution résultant des traitements successifs (radiochimie) est électrolysée de manière à répartir uniformément les isotopes purifiés sur un disque en acier inoxydable. La source, ainsi obtenue, est soumise à un comptage dont la durée est ajustée en fonction de l'activité présente (de 3 à 15 jours).

Trois laboratoires ont participé à ces mesures. Ainsi, bien que légèrement différents les protocoles expérimentaux respectent tous les principales étapes :

- Calcination des surnageants des différentes étapes de l'extraction séquentielle et de la fraction résiduelle,
- Ajout d'une quantité connue de traceur (<sup>242</sup>Pu dans ce cas),
- Purification (co-précipitation et chromatographie échangeuse d'ions),
- Electrodeposition
- Spectrométrie alpha

Le principe de cette mesure repose sur le fait que l'énergie des particules alpha issues de l'échantillon est responsable de l'ionisation de la partie sensible du détecteur. Ces ions sont collectés à la sortie du détecteur qui est polarisé par une haute tension, d'où la génération d'une impulsion dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie perdue par la particule alpha dans la zone sensible. Cette impulsion est amplifiée et transmise par le "router" à un système d'amplification (le "analog to digital converter") puis à un analyseur d'amplitude (le "multi channel analyseur"), finalement les informations sont stockées informatiquement. Ce système de détection aboutissant à l'obtention d'un spectre (c'est-à-dire à la distribution des particules

alpha en fonction de leur énergie) est schématisé par la figure 3.12 et les spécificités techniques des différents appareils utilisés sont compilées dans le tableau 3.7.



**Figure 3.12. Principe d'une chaîne d'analyse par spectrométrie alpha**

**Tableau 3.7. Paramètres instrumentaux utilisés lors des spectrométries alpha**

| Laboratoire                          | UCD / LEP                                        | IRSN / LRE             | IRSN / LRC           |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|----------------------|
| Détecteurs                           | PIPS*                                            | PIPS* Intertechnique   | PIPS* Intertechnique |
| Distance à la pastille               | 5 ± 1 mm                                         | 5 ± 1 mm               | 4 ± 1 mm             |
| Surface détecteur (mm <sup>2</sup> ) | 450                                              | 280                    | 300                  |
| Energie imposée (KeV)                | 18 – 20 keV                                      | 18 – 20 keV            | 18 – 20 keV          |
| Router                               | Canberra Model 8222                              | Intertechnique 7588    | Canberra Model 2022  |
| ADC                                  | Canberra Model 8075                              | Intertechnique 7584    | Canberra Série 80    |
| MCA                                  | Canberra System 100                              | Intertechnique Cosynus | Canberra Série 80    |
| Traitement du spectre                | Déconvolution                                    | Déconvolution          | Déconvolution        |
| Rendement de détection               | 28%                                              | 26%                    | 21%                  |
| Logiciel                             | -                                                | Interwinner alpha      | Interwinner 4.1      |
| Référence du protocole employé       | (Lucey, 2003 ; León-Vintró <i>et al.</i> , 1996) | -                      | Annexe E             |

\* PIPS : passivated implanted planar silicon detectors (ou détecteur semi-conducteur au Silicium à jonction passivée implantée).

### 3.4.5. Méthodes d'analyse du plutonium des eaux interstitielles

La spectrométrie de masse couplée à un accélérateur ou AMS (Accelerator Mass Spectrometry) est une technique de détection extrêmement sensible qui permet les analyses isotopiques. Les atomes d'un échantillon sont ionisés, accélérés et séparés/comptabilisés selon leur charge et leur énergie (Tuniz *et al.*, 1997). L'analyse par AMS permet la mesure très bas-niveau des radio-isotopes. De plus, le second attrait de cette méthode est l'élimination des ambiguïtés sur l'identification des ions du fait des fortes énergies utilisées pour les accélérer (quelques MeV).

Dans le cas du plutonium, une étude préliminaire conduite par Fifield *et al.* (1996) rapporte des limites de détection inférieures à  $10^6$  atomes de plutonium présents dans l'échantillon analysé. Dans le cadre de cette thèse, l'AMS a été employé pour déterminer la concentration en plutonium dans des échantillons d'une centaine de millilitres d'eaux interstitielles récoltés durant la mission DIAPLU. En effet, la faiblesse des volumes à analyser ainsi que les faibles concentrations attendues dans ces échantillons nécessitaient l'usage de cette technique.

#### **3.4.5.1. Radiochimie du plutonium des eaux interstitielles**

Après leur extraction des sédiments par pressage sous atmosphère inerte, les eaux interstitielles sont transférées dans une boîte à gants purgée à l'azote. Elles y sont filtrées (0,45  $\mu\text{m}$ , filtre PURADISC) et séparées en différentes aliquotes pour la détermination de leurs paramètres géochimiques. Le reste d'eau interstitielle (70 à 100 ml) est traité par co-précipitation sur des oxydes de fer.

De plus, sur quelques échantillons, la valence du plutonium est déterminée par une co-précipitation séquentielle des espèces réduites et oxydées. L'isotope  $^{242}\text{Pu(VI)}$  a été utilisé en tant que traceur des espèces oxydées et l'isotope  $^{244}\text{Pu(IV)}$  en tant que traceur des espèces réduites.

Postérieurement à la co-précipitation, le plutonium a été extrait des oxydes et purifié par une technique radiochimique standard basée sur l'utilisation de résines échangeuses d'ions (León-Vintró et Mitchell, 2000). La solution purifiée ainsi obtenue est finalement amenée à sec par chauffage.

#### **3.4.5.2. Mise en forme des échantillons pour l'analyse par AMS**

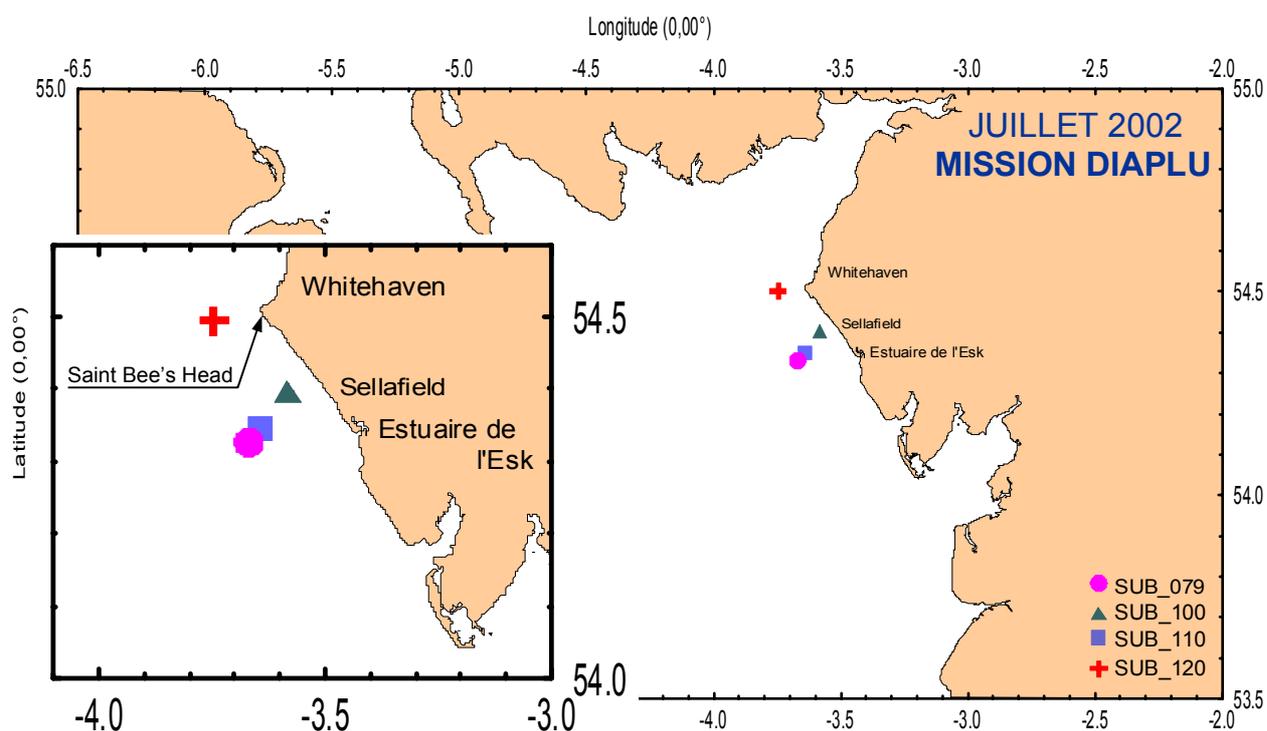
Afin d'obtenir un échantillon dosable par AMS, il est nécessaire de disperser ce radioélément dans une matrice d'oxyde de fer. Pour cela, le sel de plutonium est dissous par 10 mL d' $\text{HNO}_3$  concentré auquel on additionne 2 mg de  $\text{Fe}^{3+}$  (introduit sous forme  $\text{FeCl}_3$ ). La solution ainsi obtenue est alors transférée dans un bécher Téflon de 15 mL et évaporée à sec. Une fois la solution amenée à sec, la température est augmentée jusqu'à  $\sim 200^\circ\text{C}$ . A ce stade, seule demeure une faible quantité de résidus au fond du bécher : ces résidus contiennent le plutonium. Ils sont transférés dans une coupelle en porcelaine et chauffés durant une nuit à  $800^\circ\text{C}$ . Il résulte de cette étape une petite perle ( $\sim 3$  mg) d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Cette perle est pulvérisée et finement mélangée à de la poudre d'argent en proportion 3 pour 1 : l'argent joue le rôle de conducteur thermique et électrique. C'est ce mélange qui est introduit dans le porte-échantillon de l'AMS.

Le principe de fonctionnement de l'AMS est présenté en détail en annexe M.

### 3.5. Résultats

Les résultats issus des prélèvements effectués lors de la mission DIAPLU (Fig. 3.6 et 3.13) peuvent être regroupés sous deux grands thèmes interconnectés : la description du Cumbrian mud patch (bathymétrie, sédimentologie et évolution temporelle des dépôts) et le comportement du plutonium au cours de la diagenèse de ces sédiments (grâce à une étude multiparamétrique couplée des eaux interstitielles et des sédiments des carottes).



**Figure 3.13. Carte de localisation de l'ensemble des prélèvements effectués par carottier Flusha dédiés aux études diagénétiques en zone subtidale**

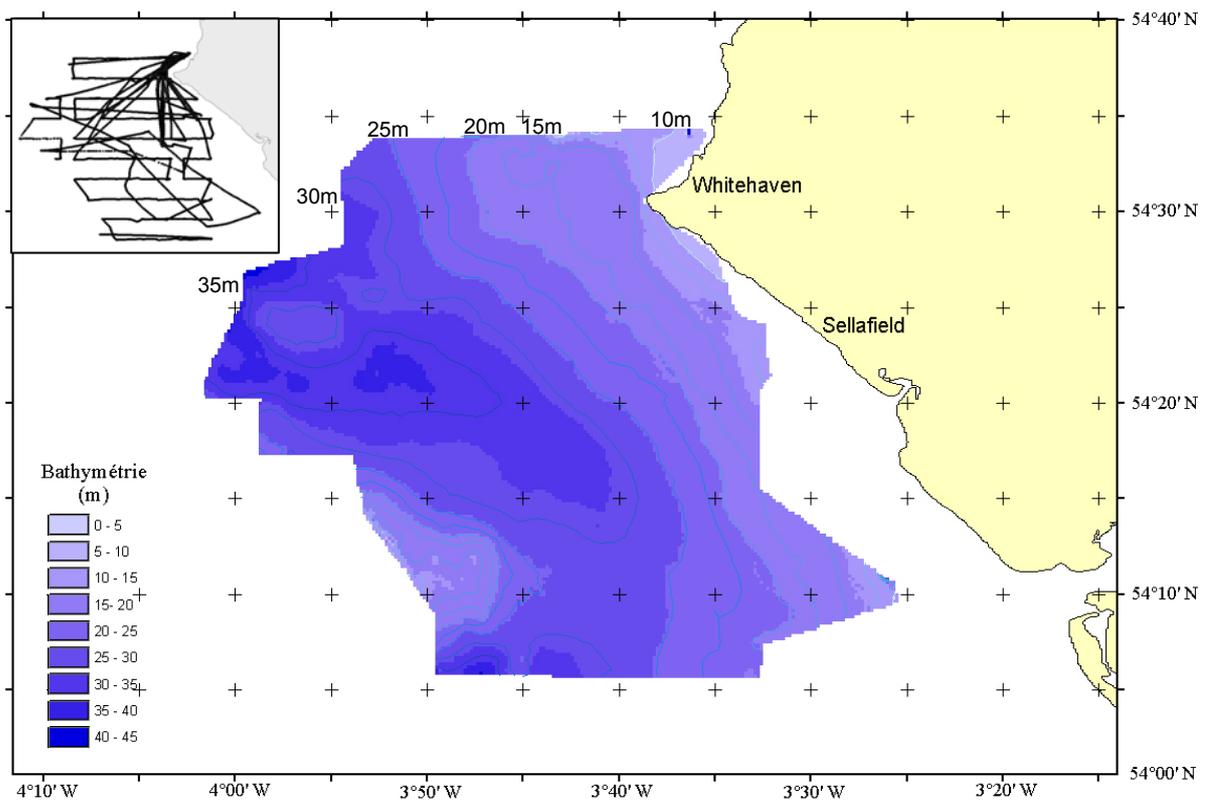
#### 3.5.1. Le Cumbrian mud patch

Il est communément admis que les sédiments fins du Cumbrian mud patch constituent une source secondaire de plutonium pour la Mer d'Irlande orientale (cf. chapitre 2). Il convient donc de caractériser finement la géométrie et la bathymétrie de ce corps sédimentaire. Pour cela, nous avons construit les cartes bathymétrique et sédimentaire de la zone puis nous avons comparé cette dernière avec la seule autre carte publiée à ce jour (BGS, 1983).

### 3.5.1.1. Construction de la carte bathymétrique

Le N/O Côtes de la Manche (INSU/CNRS) est équipé d'un système d'acquisition et d'enregistrement de données de navigation et de paramètres physiques du milieu marin (système DAUPHIN). Afin de mettre à jour les données bathymétriques disponibles en mer d'Irlande, les valeurs de sondes obtenues au cours de la mission DIAPLU, sont interpolées par krigeage universel afin d'obtenir un résultat continu dans l'espace. Les données bathymétriques ont ainsi été récupérées et pré-traitées afin de corriger les sondes de l'effet de la marée : le plan de position des 23 814 points de sonde considérés est présenté en encadré par la figure 3.14.

L'ensemble des données corrigées est ensuite importé dans le logiciel ArcGIS afin d'interpoler les valeurs bathymétriques à l'aide du module de géostatistique (Fig. 3.14).

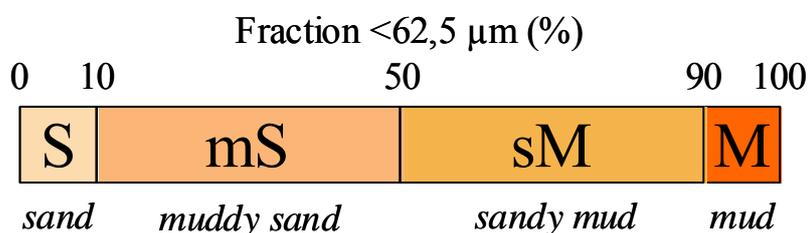


**Figure 3.14. Carte bathymétrique résultant de l'interpolation des points de sonde de la partie orientale de la Mer d'Irlande (encadré : plan de position des sondes)**

### 3.5.1.2. Construction de la carte sédimentaire

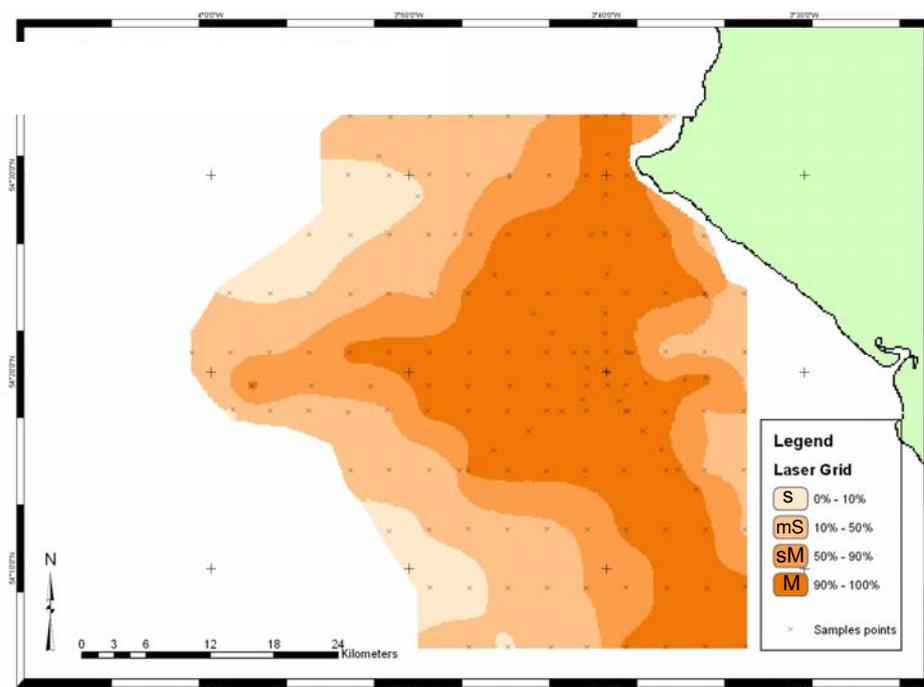
Afin de mettre à jour les données sédimentologiques disponibles en mer d'Irlande, une carte des dépôts est établie à partir des valeurs obtenues par granulométrie laser sur les échantillons récoltés par benne Shipeck. Durant l'analyse, aucune particule de diamètre supérieur à 2 mm n'a été observée. Sur la carte des distributions granulométriques, on

représente donc la fraction fine des sédiments (c'est-à-dire le pourcentage de particules de diamètre inférieur à 62,5 µm) selon la légende présentée en figure 3.15.



**Figure 3.15. Limites des classes sédimentologiques adoptées pour représenter l'environnement sédimentaire de la Mer d'Irlande**

Près de 160 prélèvements ont été analysés pour effectuer cette carte (Fig. 3.16) et ces données granulométriques ont été interpolées de la même façon que les données bathymétriques : krigeage universel et interpolation par le logiciel ArcGIS en respectant la légende choisie (Fig. 3.15).



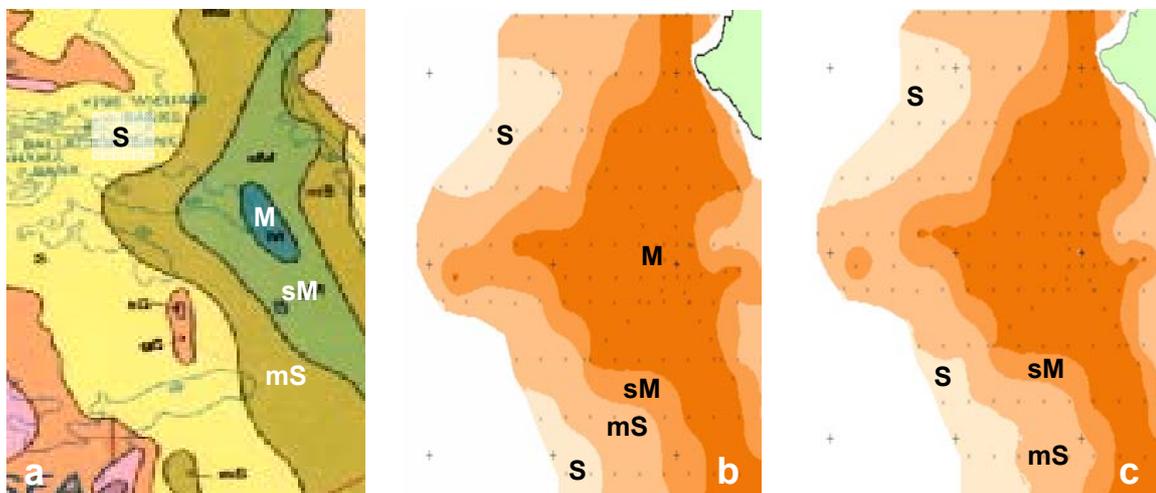
**Figure 3.16. Résultat de l'interpolation des teneurs de fraction fine de la partie orientale de la Mer d'Irlande et localisation des points de prélèvement**

### 3.5.1.3. Comparaison de cartes sédimentaires

La comparaison de la carte sédimentologique basée sur les prélèvements effectués durant la mission DIAPLU (Fig. 3.17b) avec la carte "historique" (Fig. 3.17a) rédigée par l'Institute of Geological Sciences (U.K.) montre une différence majeure : la zone centrale vaseuse apparaît dix fois plus étendue sur notre carte.

Méthodologiquement, la seule différence existant entre les deux cartes réside dans les techniques utilisées pour caractériser la granulométrie des dépôts : le tamisage humide pour l'IGS et la granulométrie laser pour notre carte.

Une étude de la pertinence et de la représentativité des analyses granulométriques par granulomètre laser s'est ainsi avérée nécessaire. Celle-ci est retracée à travers une discussion présentée sous la forme d'un article en annexe de cette thèse (annexe K) : elle a consisté en l'analyse granulométrique par les deux techniques d'une sélection d'échantillons et a conduit à l'établissement d'une formule mathématique permettant de comparer les deux types de mesure. La carte sédimentologique présentée (Fig. 3.16 et 3.17b) a été établie à partir de données issues du granulomètre laser. A titre d'exemple la figure 3.17c présente ces mêmes données corrigées (c'est-à-dire que les fractions granulométriques mesurées à partir de la technique laser ont été traduites en leur équivalent mesuré par pseudo-tamisage).



**Figure 3.17. a : carte sédimentologique d'après BGS (1983) ; b : carte sédimentologique issue de la granulométrie laser ; c : carte sédimentologique par pseudo-tamisage (ce travail) ; légende M : mud, sM : sandy mud, mS : muddy sand, S : sand**

Les deux cartes issues de ce travail (cartes 3.17b et 3.17c) sont très ressemblantes en terme de représentation de la distribution granulométrique des sédiments du Cumbrian mud patch. Le changement de méthodologie de mesure de la granulométrie ne peut donc pas expliquer les différences observées entre la carte 3.17a du BGS et les cartes 3.17b et 3.17c.

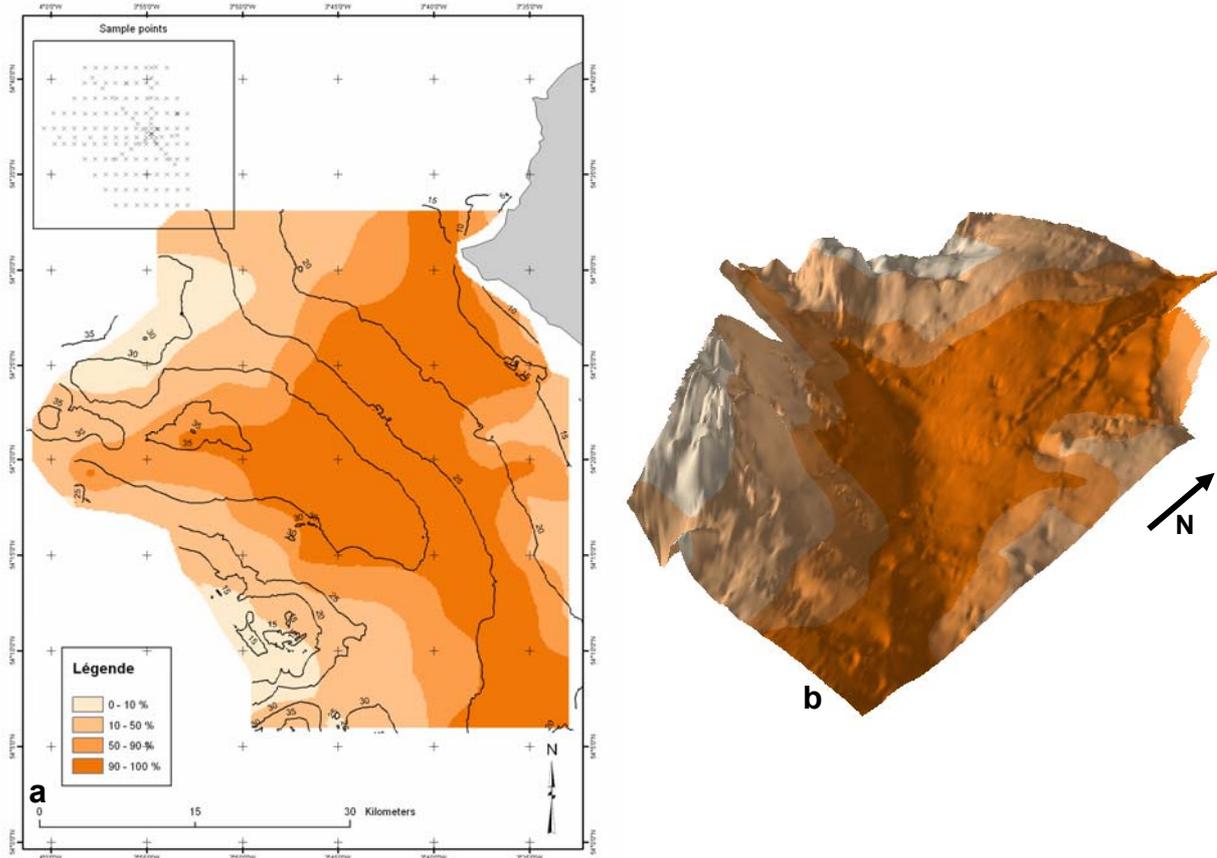
Néanmoins, il existe d'autres différences méthodologiques entre ces cartes ; elles concernent notamment la collecte des échantillons :

- Durant la mission DIAPLU, les échantillons ont été récoltés au cours d'une campagne de prélèvement de dix jours. Le protocole d'échantillonnage par benne Shipeck employé est donc demeuré strictement identique. De plus, nous avons bénéficié de la localisation par GPS de nos prélèvements (soit une précision spatiale meilleure que 10 m). Enfin, la caractérisation de la granulométrie des échantillons s'est déroulée de façon identique (selon le même protocole) dans les six mois suivant les prélèvements.
- Pour la carte dite "historique", les données utilisées sont liées à différentes campagnes de prélèvements s'étendant sur près de 15 ans (de 1967 à 1980). Différentes techniques de prélèvements ont donc été employées (bennes, carottiers classiques ou carottiers boîtes). De même, à l'époque la précision dans la localisation des points de prélèvement n'était pas meilleure que 100 m.

A l'état actuel de l'étude, on peut attribuer les différences observées à l'un des deux (ou les deux) phénomènes suivants :

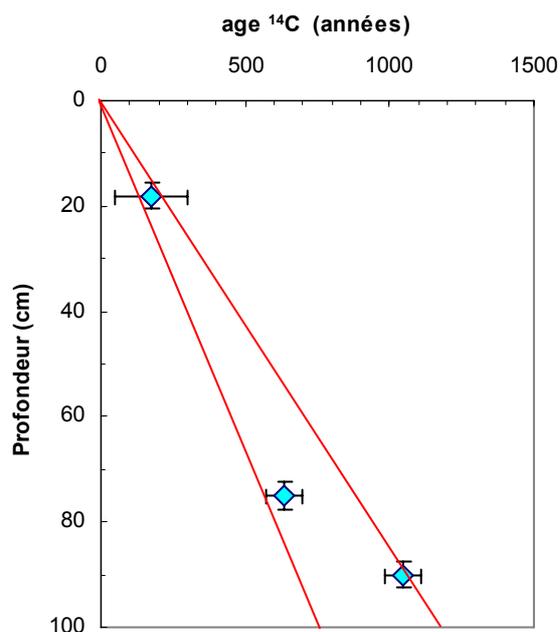
- l'accroissement de la précision spatiale et temporelle ainsi que l'augmentation de la qualité des prélèvements entre la carte de l'IGS et notre carte,
- la redistribution des sédiments liée à un dynamisme du Cumbrian mud patch entre l'établissement des deux cartes.

Néanmoins, le fait que, sur notre carte, les faciès sédimentaires s'organisent en fonction de la bathymétrie locale (Fig. 3.18) et ce, principalement en ce qui concerne la langue de sédiments fins s'étirant vers l'ouest du Cumbrian mud patch, plaide plutôt en faveur de la seconde hypothèse.



**Figure 3.18. a : carte sédimentologique du Cumbrian mud patch renseignée avec les isobathes ; b : représentation tridimensionnelle de ces informations (hauteurs exagérées)**

De plus, les âges calculés par la teneur en  $^{14}\text{C}$  des coquilles de tortues selon le protocole de Stuiver et Polach (1977) nous suggère un taux de sédimentation se trouvant dans la fourchette  $0,87 - 1 \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$  au centre du mud patch (pentes des deux droites de corrélation extrêmes des âges des tortues ; Fig. 3.19). Cette estimation est conforme aux études antérieures de Kershaw *et al.* (1988).



**Figure 3.19. Ages <sup>14</sup>C absolus des coquilles de turrítelle du site SUB102 ; données corrigées de l'effet réservoir ; référence à la date de prélèvement de la carotte (2002) ; barres d'erreur horizontales à  $\pm 2\sigma$**

Ainsi, puisque qu'au maximum trente années séparent les deux cartes sédimentologiques du mud patch, une épaisseur de seulement 3 cm de sédiments pourrait s'être déposée dans cet intervalle. En terme de sédimentologie, ceci est insuffisant pour impliquer des modifications notables à l'échelle du mud patch. De plus, la benne Shipeck prélève des sédiments sur une épaisseur de 5 à 10 cm et, de façon visuelle ou analytique (par granulomètre laser), il n'a été noté aucune modification de la granulométrie des sédiments à cette échelle.

L'ensemble de ces éléments, associé aux évidences bibliographiques d'un intense mélange des sédiments au sein du Cumbrian mud patch (Mitchell *et al.*, 1999) laisse supposer une exportation vers l'ouest de sédiments fins.

### **3.5.2. Paramètres géochimiques et teneurs en plutonium des sédiments**

Le protocole d'extraction séquentielle du plutonium des sédiments a été appliqué à cinq carottes récoltées en Mer d'Irlande orientale. De plus, différentes analyses des eaux interstitielles (y compris la mesure de la concentration en plutonium dissous) ont également été menées.

Les données ainsi obtenues permettent d'étudier la réactivité post-dépôt du plutonium. En effet, le comportement du plutonium au cours des réactions diagénétiques est déduit du

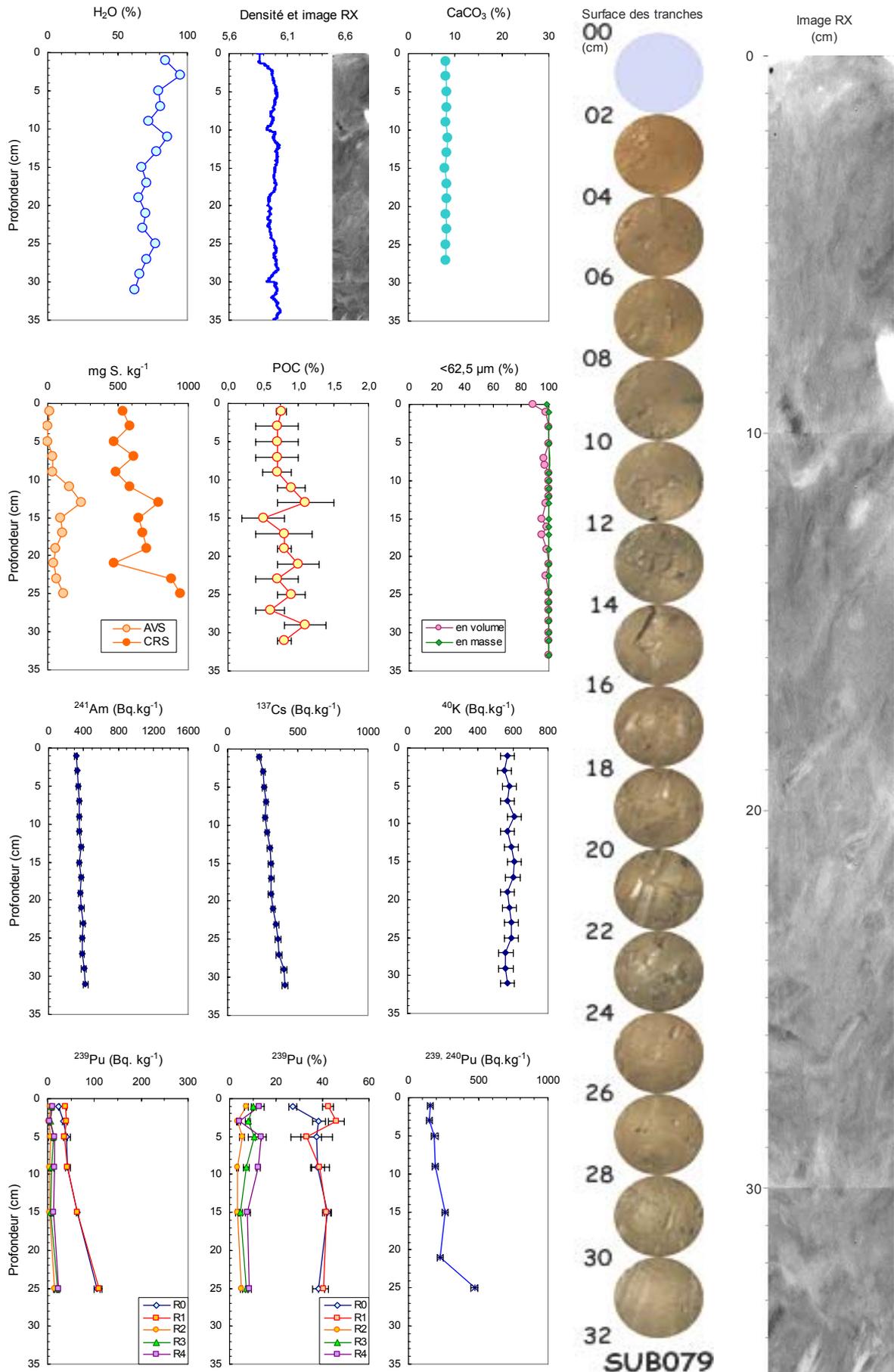
couplage des données issues des extractions séquentielles avec les paramètres biogéochimiques mesurés sur les sédiments et leurs eaux interstitielles.

Durant cette étape de la thèse, de nombreux paramètres ont été mesurés. Afin de rendre compte des résultats le plus fidèlement possible, j'ai choisi un mode de présentation sous forme de graphiques. Ainsi, pour chaque carotte, deux planches d'illustrations ont été constituées : la première regroupe l'ensemble des données obtenues sur les sédiments ; la seconde compile les paramètres caractérisant les eaux interstitielles obtenues par pressage de ces mêmes sédiments. Nous nous intéresserons tout d'abord aux carottes récoltées en zone subtidale (SUB079, SUB100, SUB110 et SUB120) puis à la seule carotte originaire d'un site intertidal (INT10).

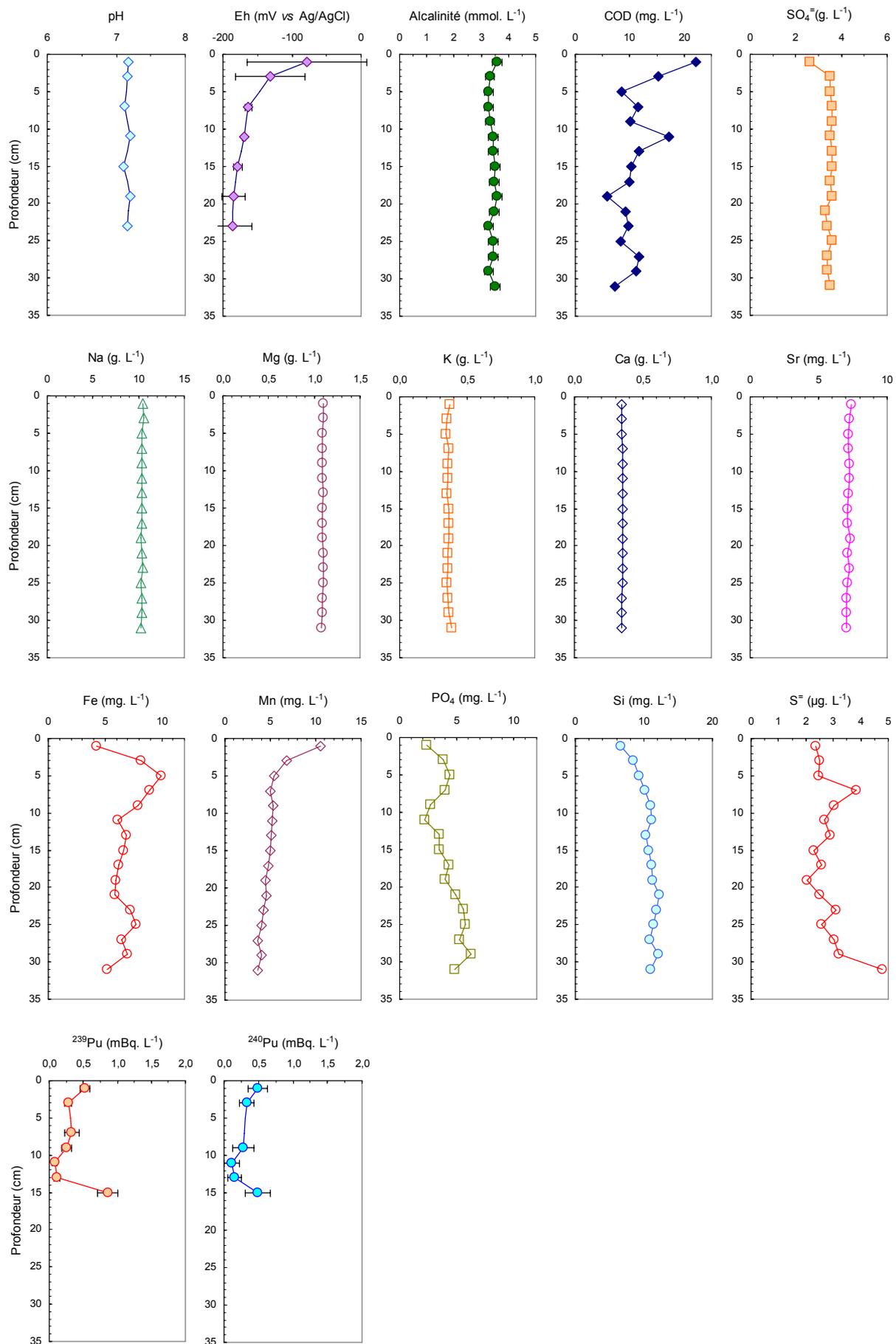
#### **3.5.2.1. Carotte SUB079**

La carotte SUB079, d'environ 35 cm, a été prélevée le 10/07/2002 aux coordonnées suivantes : 54°20,004'N et 3°40,069'W (soit une 15<sup>aine</sup> de km à l'ouest de l'estuaire de l'Esk) sous une profondeur d'eau d'environ 30 m. Les résultats des analyses discutés ci-après sont représentés par les figures 3.20 et 3.21.





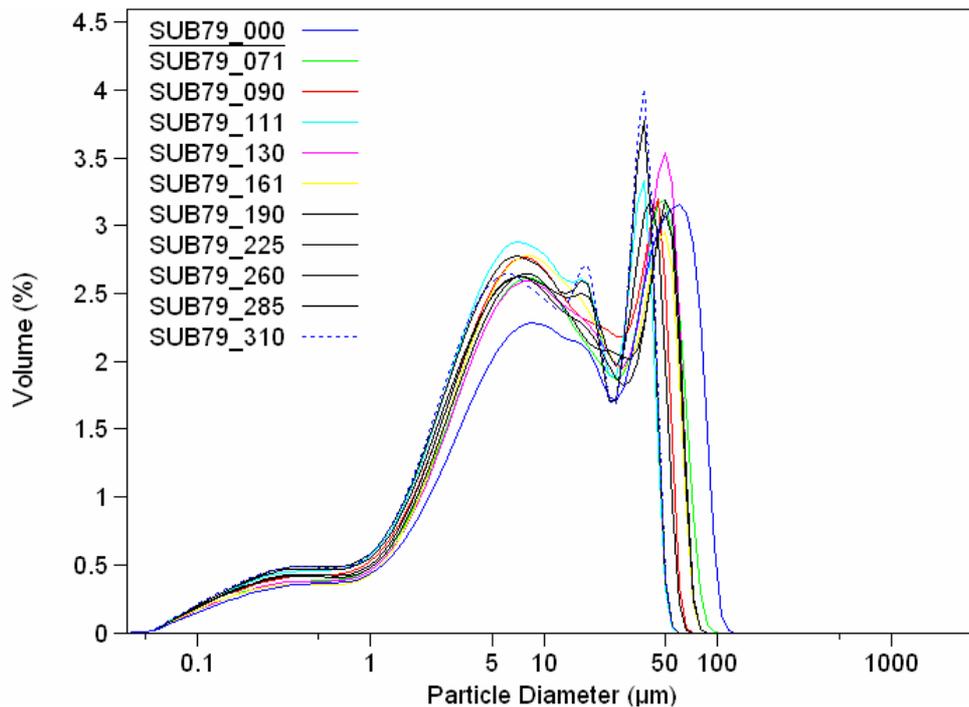
**Figure 3.20. Profils multiparamétriques, photographies et radiographie caractérisant les sédiments de la carotte SUB079**



**Figure 3.21. Profils multiparamétriques caractérisant les eaux interstitielles extraites de la carotte SUB079**

### **SUB079 : caractéristiques sédimentaires**

Les analyses granulométriques de la carotte démontrent l'extrême finesse des dépôts. En effet, ceux-ci sont, à plus de 90% en volume ou en masse (Annexe K), composés de particules de taille inférieure à 62,5  $\mu\text{m}$ . La figure 3.22 présente les spectres granulométriques de certains échantillons analysés par granulométrie laser. Ces sédiments se caractérisent par une pluri-modalité ( $\sim 8$  et  $\sim 50$   $\mu\text{m}$  pour les modes principaux) et une population de particules sub-colloïdales. Néanmoins, l'essentiel du volume (90%) est constitué par des particules de taille comprise entre 1 et 70  $\mu\text{m}$ .



**Figure 3.22. Courbes granulométriques de la carotte SUB079 (les profondeurs des échantillons analysés sont indiquées dans la légende en millimètres)**

La grande stabilité des teneurs en carbonates et de la densité RX le long de la carotte indique une forte homogénéité de la matrice sédimentaire avec respectivement  $\sim 8\%$  (en masse) de  $\text{CaCO}_3$  et  $\sim 6$  de densité RX. En revanche, la radiographie et les photographies prises lors du découpage de cette carotte (photos de la surface supérieure de chaque tranche) présentent des sédiments sans structure interne, ou dont les structures internes ont été totalement perturbées.

Le profil des teneurs en eau des sédiments présente une allure générale classique, c'est-à-dire une diminution de ces teneurs avec la profondeur sous l'effet de la compaction. Néanmoins, cette courbe apparaît bruitée (avec une variation maximale de 10% entre deux analyses successives).

Les profils de sulfures particulaires (AVS et CRS) présentent également une allure générale classique avec le développement des AVS clairement situé dans la zone anoxique du sédiment. Néanmoins, ces courbes apparaissent également fortement bruitées (notamment celle des CRS).

Enfin, les teneurs en carbone organique particulaire sont extrêmement faibles (< 1,6% en masse). Ceci atteste soit d'un fort recyclage de la matière organique dans les sédiments, soit d'une faiblesse de ces apports en matière organique. Néanmoins, cette dernière hypothèse est peu probable au vu de l'intense colonisation biologique rapportée par Swift (1993) qui sous-entend la présence en abondance de nutriments.

L'ensemble de ces données atteste d'un fort mélange des sédiments auquel la bioturbation participe activement. Cette observation s'appuie sur l'homogénéité des sédiments et l'absence de structure interne. Néanmoins, certains profils (teneurs en eau et en sulfures particulaires) apparaissent bruités.

L'homogénéité de la matrice sédimentaire et l'hétérogénéité de certains paramètres des sédiments ne sont pas en contradiction avec une forte bioturbation :

- Pour les paramètres non (ou peu) réactifs des sédiments ( $\text{CaCO}_3$  par exemple), l'homogénéité est obtenue par un intense mélange des sédiments (effet à long terme de la bioturbation).
- Pour les paramètres très réactifs, la bioturbation, ainsi que la présence d'organismes au sein des sédiments, peuvent avoir différents effets. Les sulfures peuvent, par exemple, apparaître de façon localisée ou bien encore disparaître suite à la circulation d'eau de mer (contenant des espèces chimiques oxydantes) à la faveur des terriers ouverts dans les sédiments (nous reviendrons sur ce phénomène d'oxydation des sulfures au paragraphe 3.6.2.3.).

Remarquons que dans le cas de la teneur en eau des sédiments, c'est l'abondance de terriers qui explique le bruitage du profil.

### **SUB079 : analyses réalisées sur les eaux interstitielles**

Les mesures du potentiel redox des eaux interstitielles (Eh) montrent une forte décroissance des valeurs depuis la surface vers les profondeurs du sédiment avec des valeurs évoluant de - 79 mV (1 cm sous l'interface eau/sédiment) à - 187 mV (23 cm). Cette évolution reflète fidèlement le caractère anoxique des sédiments. De plus, le profil du pH présente une grande stabilité autour de  $7,16 \pm 0,03$ .

La concentration des éléments majeurs des eaux interstitielles conduit à des profils invariants avec la profondeur (Tab. 3.8). De plus, les valeurs observées correspondent à celles rencontrées dans les eaux libres (Riley et Skirrow, 1965 ; Aminot et Chaussepied, 1983). Cette uniformité reflète l'influence à long terme des eaux marines : la présence des éléments majeurs conservatifs des eaux marines dans les eaux interstitielles des sédiments nous renseigne donc sur la qualité du prélèvement de ces eaux. En effet, si la quantité d'eau interstitielle des sédiments avait été modifiée postérieurement au prélèvement des sédiments (par évaporation ou dilution) la concentration de ces éléments eût été modifiée.

**Tableau 3.8. Analyses des éléments majeurs au sein des eaux interstitielles (carotte SUB079)**

| Espèce chimique | Ca <sup>2+</sup>   | K <sup>+</sup>     | Mg <sup>2+</sup>   | Na <sup>+</sup>    | Sr <sup>2+</sup>    |
|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| Unité           | g. L <sup>-1</sup> | g. L <sup>-1</sup> | g. L <sup>-1</sup> | g. L <sup>-1</sup> | mg. L <sup>-1</sup> |
| Moyenne         | 0,332              | 0,341              | 1,090              | 10,033             | 6,8                 |
| ±               | 0,002              | 0,006              | 0,008              | 0,059              | 0,2                 |

L'établissement des réactions diagénétiques au sein de ces sédiments est clairement attesté par les profils redox, du fer et du manganèse dissous. En effet, le profil redox indique la consommation de l'oxygène dans les premiers millimètres sous l'interface eau/sédiment. Plus profondément, on observe successivement la libération en solution d'ions Mn<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup>.

A l'exception près du comportement des sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), cet enchaînement correspond à la séquence diagénétique classique observée au sein d'un sédiment anoxique (cf. 2.5.1.1). En théorie, après la libération successive des ions Mn<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup>, les ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> devraient disparaître des eaux interstitielles au profit des ions HS<sup>-</sup> (sulfato-réduction). Néanmoins les concentrations observées en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> restent invariables (~ 3,5 ± 0,2 mmol.L<sup>-1</sup>). Il est notable que le pic d'AVS (sulfure particulaire) est observé à 13 cm de profondeur, soit immédiatement après ceux du Mn<sup>2+</sup> (à 1 cm) et du Fe<sup>2+</sup> (à 5 cm). Cet caractère, attestant de la précipitation active des AVS souligne la présence en solution simultanément des ions Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> et HS<sup>-</sup>. L'absence de décroissance des concentrations en sulfates dans les eaux interstitielles signifie donc, non pas l'absence de sulfato-réduction, mais plutôt le masquage de cette consommation par un apport constant de sulfate depuis les eaux libres, les ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ne sont donc pas des réactifs limitant la sulfato-réduction.

Toutes les réactions de cette séquence diagénétique aboutissent à la libération de CO<sub>2</sub> dissous dans les eaux interstitielles. En théorie, ce mode de fonctionnement devrait donc s'accompagner d'un gradient en alcalinité du sommet vers la base de la carotte. Néanmoins ce comportement théorique n'est pas conforté par nos observations ; en effet, le profil d'alcalinité est constant à 3,4 ± 0,1 mmol.L<sup>-1</sup> : les eaux interstitielles sont donc activement homogénéisées.

D'autre part, le pic d'AVS à 13 cm est synchrone d'un pic de carbone organique particulaire (COP). Cela suggère que les AVS pourraient être produits par la décomposition anaérobie d'organismes autochtones ; ce mode de fonctionnement a d'ailleurs déjà été observé par Allen (2002).

De plus, pour une profondeur supérieure à 10 cm, le profil de  $\text{Fe}^{2+}$  est bruité. Cette observation est cohérente avec la présence de terriers, l'activité bioturbatrice modifiant localement les paramètres des sédiments.

Enfin, mis à part l'échantillon de profondeur moyenne 15 cm, les valeurs en plutonium des eaux interstitielles ( $< 1 \text{ mBq.L}^{-1}$  de  $^{239}\text{Pu}$ ) sont globalement décroissantes avec la profondeur. De plus, ces données sont dans la gamme des rares valeurs publiées à ce jour (Nelson et Lovett, 1981 ; Malcolm *et al.*, 1990 ; McDonald *et al.*, 2001). La plus forte teneur en plutonium dissous rencontrée dans les eaux interstitielles des sédiments de profondeur moyenne 15 cm ( $\sim 0,9 \text{ Bq.L}^{-1}$ ) est à mettre en parallèle avec la brusque chute en AVS observée pour la même tranche. Cette décroissance suggère la dissolution d'une partie des AVS, un lien semble donc exister entre cette dissolution et le relargage de plutonium dans les eaux interstitielles.

L'ensemble de ces données prouve à la fois le caractère anoxique, homogène, bioturbé et diagénétiquement actif des sédiments analysés. De plus, la qualité des eaux interstitielles prélevées (présence des éléments majeurs dans des proportions conformes à celles rencontrées dans l'eau de mer) prouve que l'extraction et la conservation des échantillons ont été effectuées dans de bonnes conditions (aucune évaporation n'a par exemple été mise en évidence).

### **SUB079 : mesure des radionucléides émetteurs gamma**

Les concentrations en  $^{241}\text{Am}$  et  $^{137}\text{Cs}$  des sédiments sont faiblement croissantes avec la profondeur sans toutefois présenter de pic. En revanche, des carottes prélevées dans la partie occidentale de la Mer d'Irlande présentent des maxima de sub-surface. Mitchell *et al.* (1984) et Condren (1998) attribuent ces valeurs extrêmes à l'enregistrement sédimentaire des maxima de rejets de l'usine de Sellafield : les rejets de  $^{137}\text{Cs}$  ont, par exemple, atteint leur maximum en 1975 pour diminuer par la suite.

Au contraire de la Mer d'Irlande occidentale, la Mer d'Irlande orientale (et en particulier le Cumbrian mud patch) se caractérise par un très faible taux de sédimentation, l'absence du pic de radioéléments dans les trente premiers centimètres de la carotte ne peut donc pas s'expliquer par un recouvrement sédimentaire des dépôts marqués par les rejets industriels de 1975. Le seul phénomène susceptible de rendre compte d'une telle homogénéisation est un intense mélange des sédiments (MacKenzie et Scott, 1982).

Néanmoins, il convient de préciser les mécanismes susceptibles d'être à l'œuvre et qui permettent de rendre compte de la croissance des teneurs en radioémetteurs avec la profondeur. Pour cela, même si ces processus interagissent en permanence, il est plus aisé de raisonner en trois temps :

- *premier temps* : intense rejet de radionucléides dans le milieu des années 70 ayant pour conséquence le marquage des sédiments de surface,
- *deuxième temps* : action de la bioturbation ayant pour conséquence l'homogénéisation des teneurs en radionucléides des sédiments,
- *troisième temps* : processus de remobilisation vers l'eau libre d'une partie des radionucléides ayant pour conséquence l'appauvrissement des sédiments de surface en radioémetteurs gama.

Cette hypothèse est en partie confirmée par le profil de  $^{40}\text{K}$  (élément non réactif lié aux aluminosilicates) qui est constant ( $579 \pm 18 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ). Il souligne la réalité des deux premiers "temps" de notre raisonnement : le marquage des sédiments par les rejets issus de l'usine de retraitement de Sellafield et l'homogénéisation des teneurs en radioéléments par mélange des sédiments (probablement lié à l'intense activité biologique observée).

De plus, il semble possible de dresser un parallèle entre les profils de radioémetteurs gama et la zone marquée par une bioturbation active.

### **SUB079 : données issues de l'extraction séquentielle**

Sous les cinq premiers centimètres de sédiment (en milieu anoxique) les profils représentant la partition solide du plutonium sont relativement stables. Les proportions de plutonium extraites par les différents réactifs sont compilées dans le tableau 3.9 pour les isotopes 239, 240, 241 et 242 du plutonium.

**Tableau 3.9. Partition solide moyenne (en %) des différents isotopes du plutonium (sur 7 échantillons de la carotte SUB079)**

| Fraction | $^{239}\text{Pu} \pm 1\sigma$ | $^{240}\text{Pu} \pm 1\sigma$ | $^{241}\text{Pu} \pm 1\sigma$ | $^{242}\text{Pu} \pm 1\sigma$ | Extraction depuis la phase |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| R0       | 37 ± 5                        | 36 ± 5                        | 36 ± 6                        | 32 ± 7                        | Echangeable                |
| R1       | 40 ± 4                        | 40 ± 4                        | 40 ± 4                        | 38 ± 5                        | Acido-soluble              |
| R2       | 5 ± 2                         | 5 ± 2                         | 5 ± 2                         | 6 ± 3                         | Réductible                 |
| R3       | 8 ± 2                         | 9 ± 3                         | 10 ± 3                        | 12 ± 3                        | Oxydable                   |
| R4       | 10 ± 4                        | 10 ± 4                        | 10 ± 4                        | 13 ± 7                        | Résiduelle                 |

Il est remarquable que la partition solide du plutonium soit constante quel que soit l'isotope du plutonium considéré. Ainsi, pour la suite de la démonstration, nous ne considérerons que l'isotope  $^{239}\text{Pu}$ .

La faible quantité de plutonium extrait par le réactif R0 pour l'échantillon le plus superficiel (~ 10% en moins que pour les échantillons plus profonds) s'explique par la localisation de celui-ci dans la zone oxygénée du sédiment. Cette observation implique qu'au moins une partie du plutonium associé à la phase échangeable est immobilisée avec une ou plusieurs espèces géochimiques se développant en conditions anoxiques. Notons que, pour ce même niveau sédimentaire, on observe un minimum de sulfures particuliers de type AVS.

La partition solide du plutonium observée pour la carotte SUB079 est en désaccord avec les valeurs publiées par McDonald *et al.* (2001). Ces auteurs n'ont pas préservé l'anoxie de leurs échantillons préalablement à l'analyse. Leurs valeurs sont donc potentiellement sous-estimées vis à vis de la concentration en plutonium pour la phase échangeable (par libération "accidentelle" du plutonium associé aux espèces géochimiques sensibles à l'oxygène), et surestimées vis à vis de la concentration en plutonium des autres phases (phénomènes de re-adsorption).

La somme des concentrations en plutonium des différentes phases porteuses est présentée dans le tableau 3.10 pour les différents isotopes analysés. Ces valeurs sont en accord avec les données publiées pour des sédiments prélevés dans la même zone géographique (Kershaw *et al.*, 1984 ; MacKenzie *et al.*, 1994). Précisons que pour les isotopes 241 et 242 du plutonium, ces données sont les premières sur des sédiments de Mer d'Irlande Orientale.

**Tableau 3.10. Concentrations des différents isotopes en plutonium des sédiments (carotte SUB079)**

| Profondeur (cm) | $^{238}\text{Pu}$<br>(Bq.Kg <sup>-1</sup> ± 2σ) | $^{239}\text{Pu}$<br>(Bq.Kg <sup>-1</sup> ± 2σ) | $^{240}\text{Pu}$<br>(Bq.Kg <sup>-1</sup> ± 2σ) | $^{241}\text{Pu}$<br>(Bq.Kg <sup>-1</sup> ± 2σ) | $^{242}\text{Pu}$<br>(Bq.Kg <sup>-1</sup> ± 2σ) |
|-----------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1               | -                                               | 88 ± 8                                          | 65 ± 6                                          | 1383 ± 120                                      | 0.040 ± 0.004                                   |
| 3               | -                                               | 86 ± 7                                          | 64 ± 5                                          | 1350 ± 114                                      | 0.040 ± 0.003                                   |
| 5               | -                                               | 109 ± 21                                        | 79 ± 15                                         | 1709 ± 331                                      | 0.055 ± 0.011                                   |
| 9               | -                                               | 111 ± 11                                        | 82 ± 8                                          | 1706 ± 167                                      | 0.052 ± 0.005                                   |
| 15              | -                                               | 150 ± 13                                        | 112 ± 10                                        | 2380 ± 180                                      | 0.071 ± 0.006                                   |
| 21              | 40,4 ± 4,9                                      | 225,9 ± 14,8                                    | -                                               | -                                               | -                                               |
| 25              | -                                               | 274 ± 16                                        | 198 ± 11                                        | 3916 ± 226                                      | 0.125 ± 0.007                                   |

Les rejets en plutonium de l'usine de Sellafield ont considérablement évolué au cours du temps : on peut les caractériser par leur rapport isotopique  $^{238}\text{Pu}/^{239, 240}\text{Pu}$ . Ce rapport a évolué depuis ~ 0,03 dans les années 1950 à ~ 0,35 dans les années 1990 (Gray *et al.*, 1995).

Hetherington *et al.* (1975), Hunt (1985) et MacKenzie *et al.* (1994) ont démontré que les valeurs de ce rapport mesurées dans les sédiments sont inférieures aux rapports des rejets récents et reflètent les rapports des rejets cumulés de l'usine de Sellafield. Pour réaliser cette homogénéisation des rapports isotopiques dans les sédiments, un intense mélange de ces dépôts est nécessaire (bioturbation et/ou répétition de cycles de remise en suspension/dépôt). Le rapport isotopique du plutonium calculé à partir du seul échantillon où le  $^{238}\text{Pu}$  a été quantifié (21 cm) est de  $\sim 0,18$ . Cette valeur est en accord avec les données publiées à ce jour sur la zone d'étude (Mitchell *et al.*, 1991 ; 1995 ; 1999).

En moyenne, 77% du plutonium contenu dans le compartiment solide des sédiments sont associés à des phases sensibles aux réactifs R0 et R1 (c'est-à-dire les phases minérales acido-solubles ou dissolvables en présence d'oxygène et à pH = 5). Néanmoins, du plutonium est associé à l'ensemble des différentes phases sédimentaires. Enfin, un intense mélange des sédiments est avéré par l'étude des rapports isotopiques du plutonium.

### **CONCLUSION Carotte SUB079**

Les sédiments sont homogènes en conséquence d'une intense bioturbation et d'un potentiel mélange dynamique des dépôts.

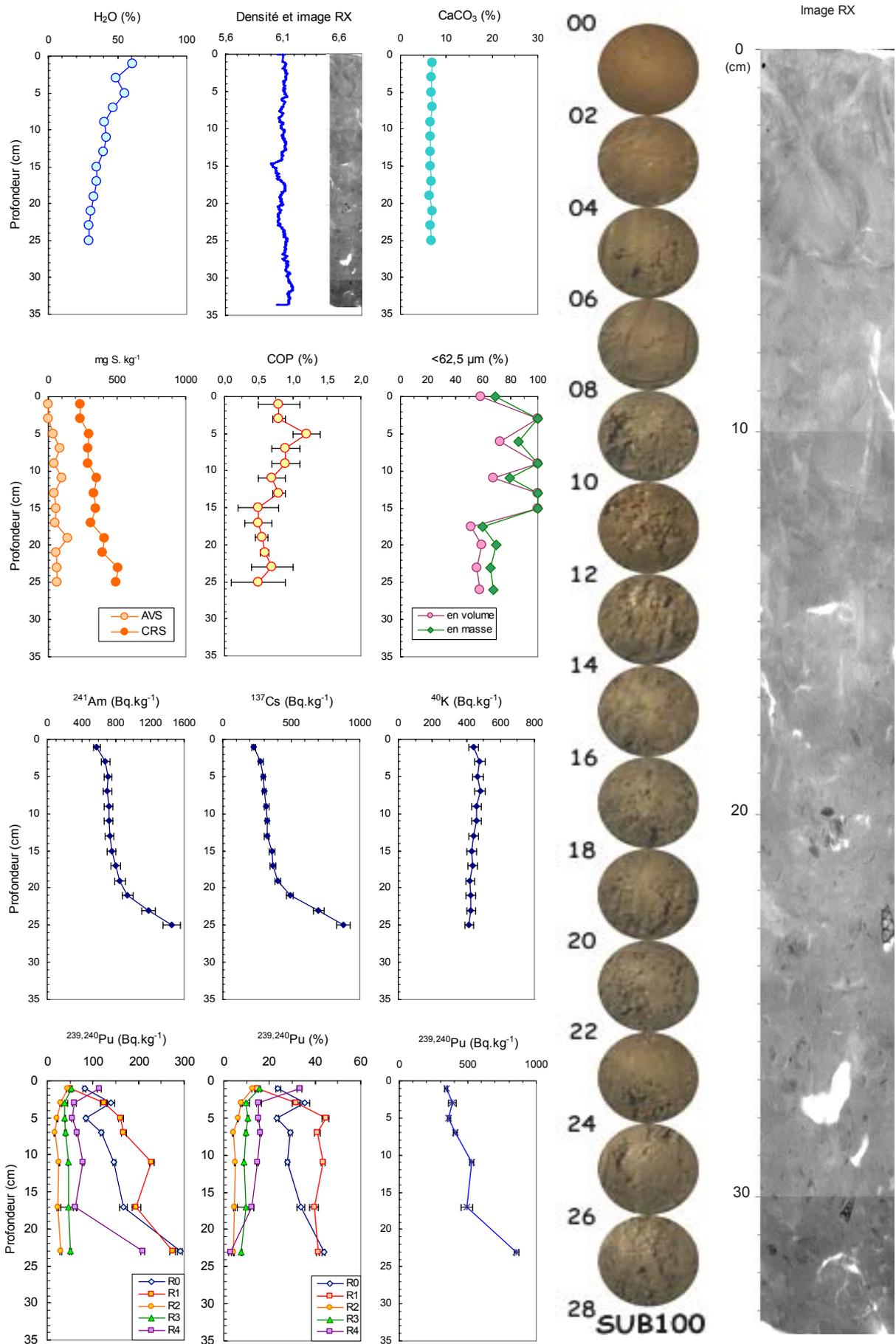
Le plutonium s'associe principalement avec la phase acido-soluble. Pour l'isotope 239 du plutonium, on mesure en moyenne 37% de ce radioélément associés à la phase sédimentaire sensible à l'attaque par le réactif R0 (plutonium échangeable et lié aux AVS) et 40% à la phase sédimentaire sensible à l'attaque par le réactif R1 (plutonium lié aux carbonates). Seul l'échantillon de sub-surface se caractérise par une diminution de la quantité de plutonium extraite par le réactif R0.

L'association du plutonium avec différentes phases sédimentaires est directement liée au développement des réactions diagénétiques dans les sédiments anoxiques.

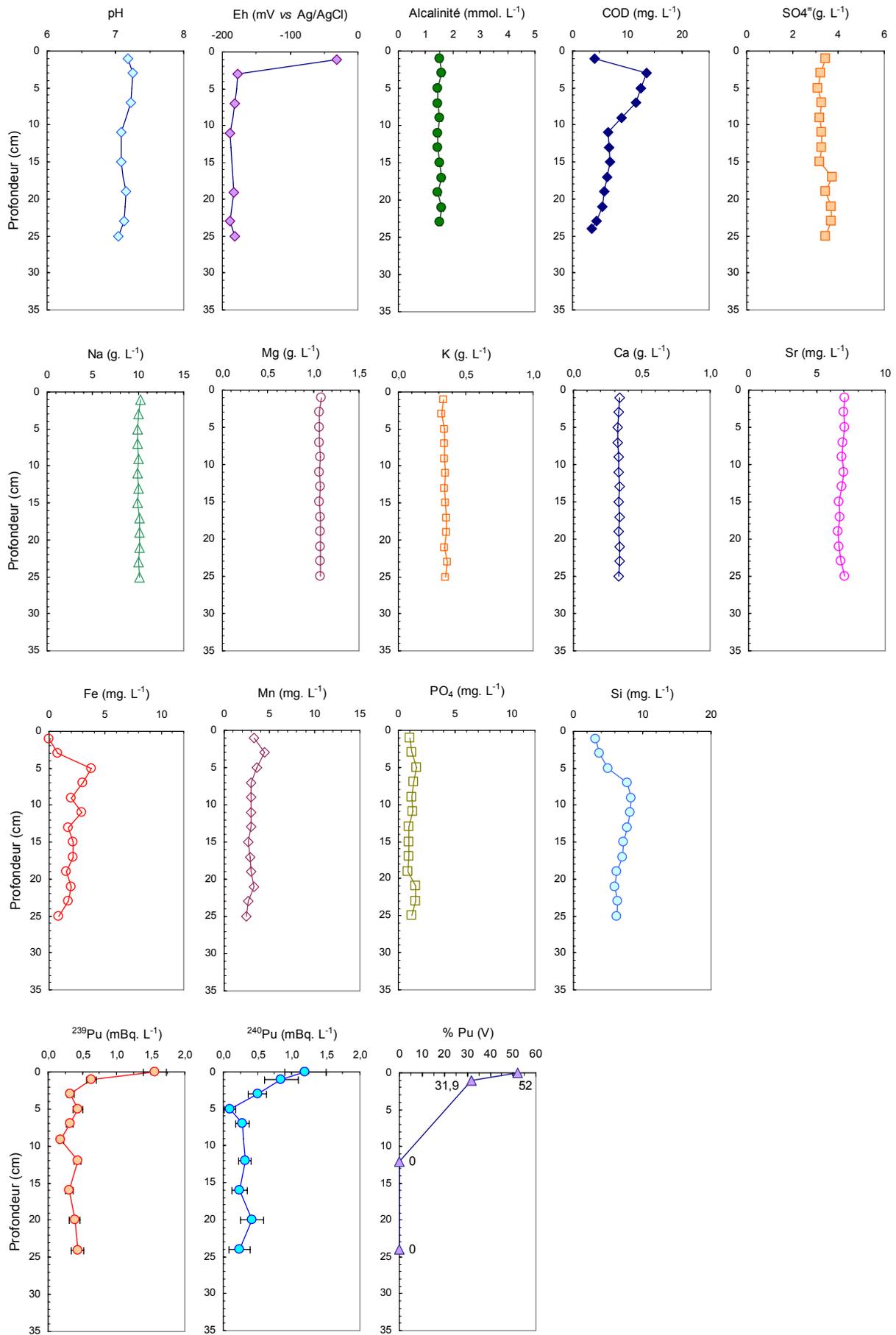
#### **3.5.2.2. Carotte SUB100**

La carotte SUB100, d'une trentaine de centimètres de long, a été prélevée le 12/07/2002 aux coordonnées suivantes : 54°23,832'N et 3°34,954W (soit  $\sim 6$  km à l'ouest de Sellafield), sous 18 m d'eau. Pour la campagne DIAPLU, cette carotte constitue le prélèvement effectué le plus à proximité de la zone de rejet de l'usine BNFL-Sellafield). Les résultats des analyses discutés ci-après sont représentés par les figures 3.23 et 3.24.





**Figure 3.23. Profils multiparamétriques, photographies et radiographie caractérisant les sédiments de la carotte SUB100**

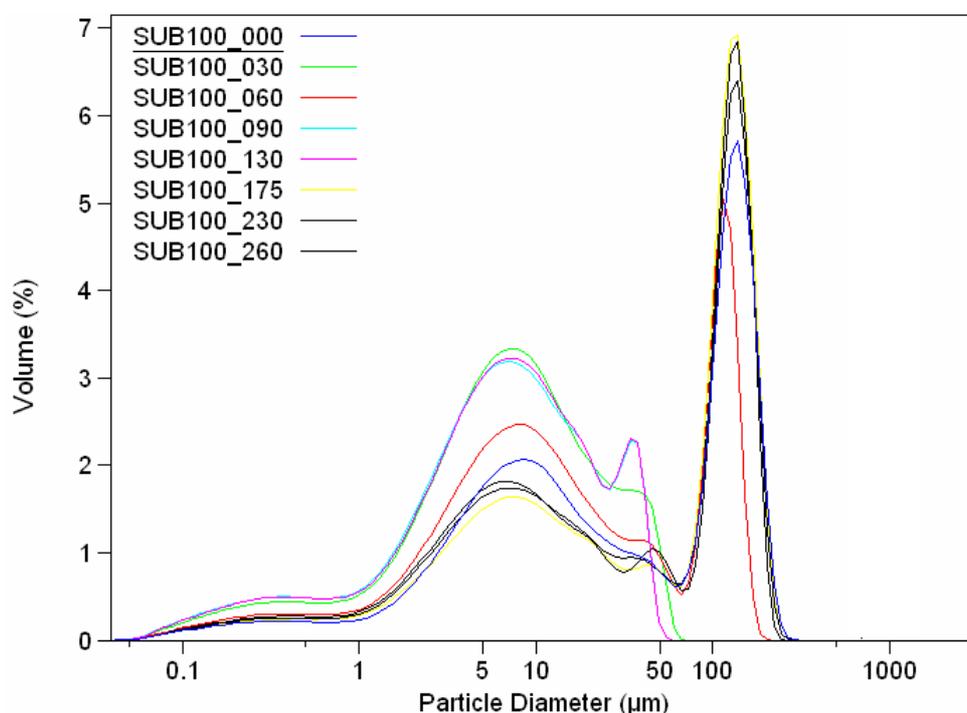


**Figure 3.24. Profils multiparamétriques caractérisant les eaux interstitielles extraites de la carotte SUB100**

### **SUB100 : caractéristiques sédimentaires**

Les analyses granulométriques de la carotte révèlent des sédiments relativement fins. En effet, ceux-ci sont, à plus de 50% en volume (ou à plus de ~ 60% en masse), composés de particules de taille inférieure à 62,5 µm. De plus, ce taux de fraction fine présente de fortes variations : entre deux niveaux successifs, ces variations peuvent atteindre 50%.

La figure 3.25 présente les spectres granulométriques de certains échantillons analysés par granulométrie laser. Il apparaît clairement deux types de sédiments : un sédiment principalement monomodal centré sur ~ 8 µm et un sédiment principalement bimodal (~ 8 et ~ 140 µm). Il est remarquable que ces deux types de spectres granulométriques ne se succèdent pas mais alternent plusieurs fois du sommet à la base de la carotte. L'étude granulométrique des sédiments démontre donc une certaine variété dans la taille des particules. Ceci est à mettre en parallèle avec la position du prélèvement, située au nord-est de la carotte SUB079, c'est-à-dire plus proche des côtes et des provinces sédimentaires sableuses (fig. 3.17). Cette répartition granulométrique semble mettre en évidence des apports pulsés de sédiments plus grossiers. De plus, contrairement à la fraction fine (inférieure à 62,5 µm) qui présente les mêmes spectres quel que soit l'échantillon (aux variations de volume près), la fraction grossière ne semble pas subir d'homogénéisation.



**Figure 3.25. Courbes granulométriques de la carotte SUB100 (les profondeurs des échantillons analysés sont indiquées dans la légende en millimètre)**

En revanche, la grande stabilité des teneurs en carbonates ainsi que de la densité RX le long de la carotte indique une forte homogénéité géochimique des sédiments avec

respectivement ~ 7% (en masse) de CaCO<sub>3</sub> et ~ 6,1 de densité RX. De plus, la radiographie et les photographies prises lors du découpage de cette carotte présentent des sédiments dont les structures internes ont été très perturbées.

Le profil des teneurs en eau des sédiments présente une allure générale classique et peu bruitée pour une profondeur supérieure à 5 cm. De même, les profils de sulfures particuliers (AVS et CRS) présentent également une allure générale classique et peu bruitée (développement des AVS clairement situé dans la zone anoxique du sédiment).

Enfin, bien que bruitées, les teneurs en carbone organique particulière sont extrêmement faibles (< 1,2% en masse). Tout comme pour la carotte SUB79, ceci suggère un fort recyclage de la matière organique lié à l'intense colonisation biologique des sédiments.

L'ensemble de ces données atteste d'une certaine homogénéité des sédiments associée à une bioturbation modérée. Néanmoins, même si les sédiments de la carotte semblent être de même nature leur proportion en particules grossières varie plusieurs fois de la base au sommet de la carotte. Ces arguments plaident en faveur, non pas d'une modification drastique de l'origine des sédiments, mais de l'existence de phénomènes de remise en suspension/dépôt se déroulant à l'échelle du mud patch.

### **SUB100 : analyses réalisées sur les eaux interstitielles**

Les mesures du potentiel redox des eaux interstitielles (Eh) montrent une forte décroissance de ces valeurs depuis la surface vers les profondeurs du sédiment avec des valeurs variant de - 31 mV (1 cm sous l'interface eau/sédiment) à - 188 mV (23 cm). Cette évolution reflète fidèlement le caractère anoxique des sédiments. Le profil du pH, quant à lui, présente une grande stabilité autour de  $7,15 \pm 0,07$ .

Tout comme pour la carotte SUB79, les eaux interstitielles de la SUB100 présentent des concentrations en éléments majeurs invariantes avec la profondeur (Na, Mg, K, Ca et Sr) et ce, en accord avec les valeurs rencontrées dans les eaux libres.

De même, l'établissement des réactions diagénétiques déjà observées pour la carotte SUB79 au sein de ces sédiments est clairement attesté par les valeurs redox, les profils du fer, du manganèse et des AVS. L'observation des profils de sulfates et d'alcalinité ne révèle aucun gradient : pour ces différentes espèces, le sédiment est donc intensément alimenté depuis l'eau de mer.

Les valeurs en plutonium des eaux interstitielles sont décroissantes avec la profondeur : de 1,5 mBq.L<sup>-1</sup> de <sup>239</sup>Pu pour la tranche de sédiment la plus superficielle à ~ 0,5, quelques centimètres plus bas. Cette concentration sont dans la gamme des rares valeurs publiées à ce

jour (Nelson et Lovett, 1981 ; Malcolm *et al.*, 1990 ; McDonald *et al.*, 2001). Enfin, la distribution de la valence du plutonium évolue de pair avec les valeurs de Eh, c'est-à-dire que le profil de Pu(V) (ou plutonium oxydé) est franchement décroissant avec la profondeur (de 52% de Pu(V) à l'interface eau/sédiment à 0% à 12 cm).

Pour une profondeur supérieure à 5 cm, l'ensemble de ces données prouve à la fois le caractère anoxique, homogène et diagénétiquement actif des sédiments analysés. De plus, les concentrations en éléments majeurs attestent que l'extraction des eaux interstitielles a été effectuée dans de bonnes conditions.

### **SUB100 : mesure des radionucléides émetteurs gamma**

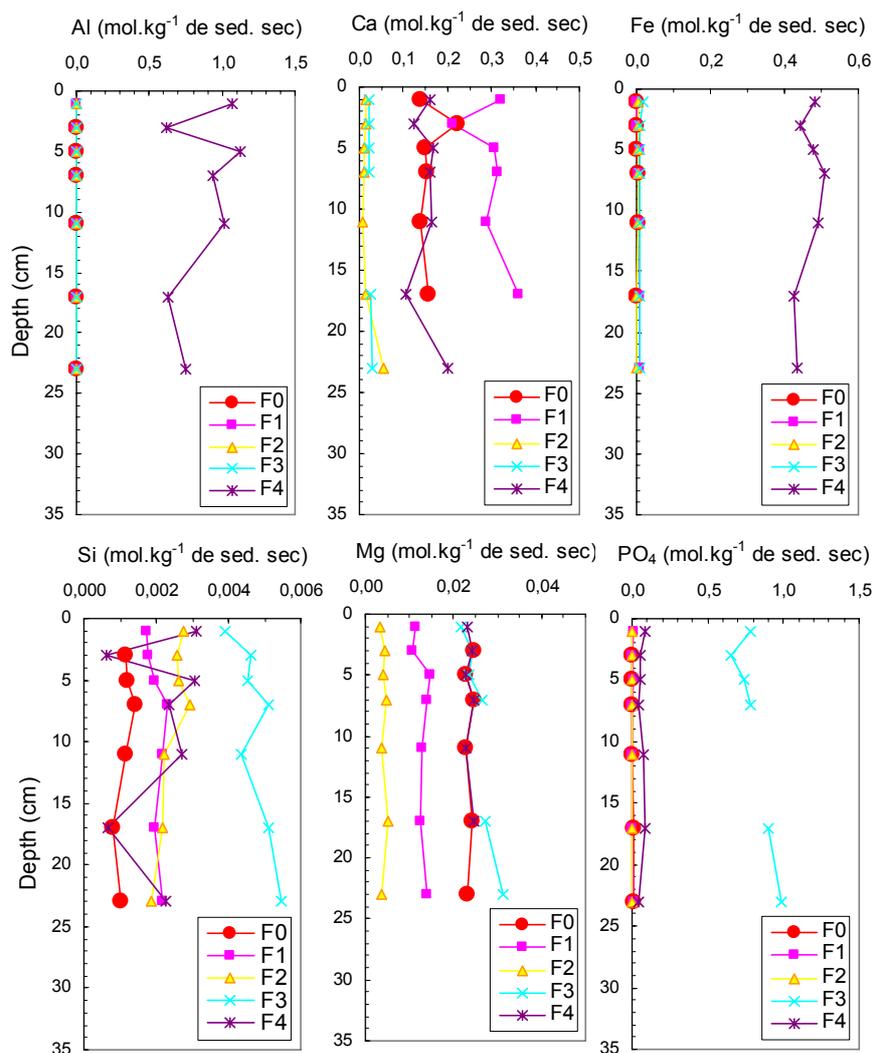
Contrairement à la carotte SUB079, les concentrations en  $^{241}\text{Am}$  et  $^{137}\text{Cs}$  des sédiments de la SUB100 présentent un fort gradient : à 25 cm, les teneurs en  $^{137}\text{Cs}$  sont quatre fois plus importantes qu'en sub-surface. Cette observation est à mettre en rapport avec la position géographique de ce prélèvement, à proximité de la zone de rejet des effluents de l'usine de combustibles usés de Sellafiled.

De plus, tout comme pour la teneur en carbonates, le  $^{40}\text{K}$  présente un profil constant ( $446 \pm 22 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ) qui conforte l'hypothèse de l'homogénéité géochimique des sédiments.

Les teneurs en radionucléides des sédiments sont influencées par la proximité de la zone d'émission en mer d'effluents radioactifs. De plus, les forts gradients présentés par les profils suggèrent un mélange légèrement moins intense que sur le site de prélèvement de la carotte SUB079.

### **SUB100 : données géochimiques issues de l'extraction séquentielle**

En premier lieu, afin de confirmer les résultats publiés par Lucey *et al.* (2004) (Annexe H) quant à la sélectivité des phases ciblées lors de l'extraction séquentielle, nous avons soumis les solutions produites lors des différentes attaques à un dosage multi-élémentaire par ICP-AES (LCAM/USTL). Les principaux résultats sont regroupés dans la figure 3.26



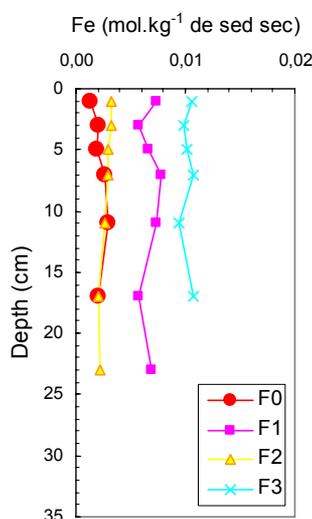
**Figure 3.26. Dosage des espèces chimiques Al, Ca, Fe, Si, Mg et PO<sub>4</sub> dans les solutions résultant de l'extraction séquentielle des échantillons de la carotte SUB100**

Les espèces chimiques Al, Si, Ca et Mg quantifiées présentent des profils relativement constants. Cette observation est cohérente avec notre connaissance de la diagenèse ; en effet, ces éléments ne participent pas aux réactions diagénétiques.

Grâce au profil du calcium, nous pouvons attester que la solution F1 issue de l'action du réactif R1 de l'extraction séquentielle recueille les produits de la solubilisation des phases sédimentaires carbonatées. En effet, ce réactif solubilise plus de 50% de la quantité totale de calcium.

Par contre, le fer, bien que participant aux réactions diagénétiques, présente des profils plats. Un graphe ne présentant que les concentrations de fer libérées par les réactifs R0, R1, R2 et R3 (Fig. 3.27) permet d'observer plus en détail la partition de cet élément. En effet, l'importance des teneurs en fer issues de l'attaque totale des sédiments masque les concentrations liées aux autres étapes de l'extraction séquentielle. Ainsi, on observe que le

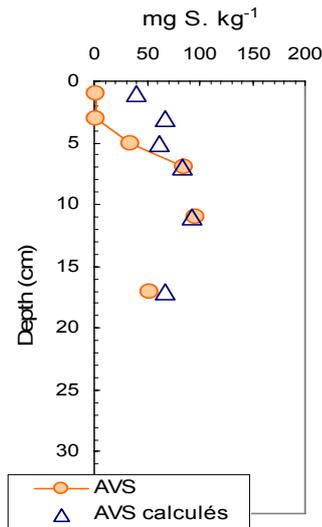
réactif R4 libère plus de 20 fois plus de fer que l'ensemble des concentrations libérées par les autres réactifs. Cela traduit l'extrême richesse de la fraction résiduelle des sédiments en fer, ce qui est cohérent avec le fond géochimique local.



**Figure 3.27. Dosage du fer dans les quatre premières solutions résultantes de l'extraction séquentielle des échantillons de la carotte SUB100**

Pour F0, la concentration en fer immédiatement sous l'interface eau/sédiment est environ deux fois plus faible que celle des échantillons plus profonds. Cette observation correspond aussi à un niveau caractérisé par l'absence d'AVS dans la phase solide de ce même échantillon. Pour vérifier si la mise en parallèle de ces différentes observations est pertinente, nous avons calculé les teneurs théoriques en AVS dans les sédiments à partir des données de fer extrait par R0 (Fig. 3.28). Pour cela, nous avons considéré la formule de la forme la plus simple des AVS :  $\text{FeS}_{\text{am}}$ . Pour les échantillons situés à plus de cinq centimètres de profondeur, la concordance des valeurs calculées et mesurées est très satisfaisante. De la sorte, on prouve donc expérimentalement que lors de l'attaque des sédiments par le réactif R0, la phase AVS est bien totalement dissoute. Néanmoins, dans les cinq premiers centimètres de sédiment, la dissolution totale des AVS (qui ne sont présents qu'à de très faibles concentrations) n'explique qu'en partie les teneurs de fer mesurées. A proximité de l'interface eau/sédiment, une autre phase sédimentaire contenant ou portant du fer est dissoute par le réactif R0.

Comme nous avons déjà évoqué, la pénétration d'espèces oxydantes par bioturbation, nous estimons que l'intense bioturbation présente dans les premiers centimètres de sédiment a une action déstabilisante vis à vis des AVS. Le fer potentiellement libéré par ce recyclage continu et rapide se trouve donc faiblement lié aux sédiments : ceci met en évidence la participation du fer aux réactions diagénétiques et, par analogie, suggère une potentielle réactivité du plutonium liée à la bioturbation.



**Figure 3.28. Profils des teneurs en AVS des sédiments de la carotte SUB100 mesurés expérimentalement (cercles pleins) et calculés d'après les teneurs en fer extraites par le réactif R0 (triangles vides)**

Une même approche est impossible pour les autres solutions (F1, F2 et F3) car celles-ci contiennent le fer issu de la dissolution de plusieurs composés minéralogiques et ce, dans des proportions inconnues.

Enfin, les profils totaux de fer et d'aluminium (Fig. 3.25) mettent en évidence la dissolution partielle de la phase résiduelle des sédiments (c'est-à-dire la phase solide des sédiments résistant aux attaques menées par les réactifs, R0, R1, R2 et R3). En effet, bien que cette attaque ne soit pas menée jusqu'à la dissolution totale des sédiments, la libération de grandes quantités de fer et d'aluminium prouve bien l'attaque des particules sédimentaires aluminosilicatées. Dans ces conditions, on peut raisonnablement penser que la totalité du plutonium immobilisé à la surface de ces argiles est libérée par la solution F4.

Bien que non conclusive en elle-même, cette approche inédite de la sélectivité des phases sédimentaires ciblées par les différentes étapes de l'extraction séquentielle confirme les résultats publiés par Lucey *et al.* (2004). Les phases porteuses du plutonium ciblées par le protocole d'extraction séquentielle mis en œuvre durant cette thèse sont donc très bien caractérisées.

### **SUB100 : données issues de l'extraction séquentielle**

Sous les cinq premiers centimètres de sédiment (en milieu anoxique), les profils représentant la partition solide du plutonium sont relativement stables. Les proportions de plutonium extraites par les différents réactifs sont compilées dans le tableau 3.11 pour les isotopes  $^{238}\text{Pu}$  et  $^{239, 240}\text{Pu}$  du plutonium.

**Tableau 3.11. Partition solide moyenne des différents isotopes du plutonium (sur 7 échantillons de la carotte SUB100)**

| Fraction | $^{238}\text{Pu} \pm 1\sigma$<br>(%) | $^{239, 240}\text{Pu} \pm 1\sigma$<br>(%) | Extraction depuis la phase |
|----------|--------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|
| R0       | $31 \pm 5$                           | $31 \pm 7$                                | Echangeable                |
| R1       | $37 \pm 4$                           | $36 \pm 10$                               | Acido-soluble              |
| R2       | $6 \pm 2$                            | $7 \pm 3$                                 | Réductible                 |
| R3       | $10 \pm 2$                           | $10 \pm 3$                                | Oxydable                   |
| R4       | $16 \pm 6$                           | $16 \pm 8$                                | Résiduelle                 |

La faible quantité des isotopes  $^{239}$  et  $^{240}$  du plutonium extrait par le réactif R0 pour l'échantillon le plus superficiel (~ 30% en moins que pour les échantillons plus profonds) s'explique par la localisation de celui-ci dans la zone oxygénée du sédiment. En parallèle, cet échantillon se caractérise aussi par le minimum de sulfures particulaires de type AVS.

Pour les différents isotopes analysés, la somme des concentrations en plutonium des différentes phases porteuses et les rapports isotopiques qui en sont déduits sont présentés dans le tableau 3.12. Ces valeurs sont en accord avec les données publiées pour des sédiments prélevés dans la même zone géographique (MacKenzie *et al.*, 1994 ; Kershaw *et al.*, 1984).

**Tableau 3.12. Concentrations des différents isotopes en plutonium des sédiments (carotte SUB100)**

| Profondeur<br>(cm) | $^{238}\text{Pu}$<br>( $\text{Bq.Kg}^{-1} \pm 2\sigma$ ) | $^{239, 240}\text{Pu}$<br>( $\text{Bq.Kg}^{-1} \pm 2\sigma$ ) | RI   |
|--------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------|
| 1                  | $78 \pm 5$                                               | $340 \pm 13$                                                  | 0,23 |
| 3                  | $77 \pm 8$                                               | $390 \pm 28$                                                  | 0,20 |
| 5                  | $77 \pm 4$                                               | $360 \pm 11$                                                  | 0,21 |
| 7                  | $77 \pm 4$                                               | $410 \pm 14$                                                  | 0,19 |
| 11                 | $94 \pm 4$                                               | $520 \pm 14$                                                  | 0,18 |
| 17                 | $99 \pm 12$                                              | $490 \pm 40$                                                  | 0,20 |
| 23                 | $150 \pm 2$                                              | $660 \pm 33$                                                  | 0,23 |

Le rapport isotopique moyen  $^{238}\text{Pu}/^{239, 240}\text{Pu}$  ( $\sim 0,21$ ) des sédiments indique l'homogénéisation des dépôts. Cette valeur est en accord avec les données publiées à ce jour sur la zone d'étude (Mitchell *et al.*, 1991 ; 1995 ; 1999).

En moyenne, 67% du plutonium contenus dans la phase solide des sédiments sont contenus dans les phases sensibles aux réactifs R0 et R1 (c'est-à-dire les phases minérales acido-solubles à pH 5 ou dissolvables en présence d'oxygène. Néanmoins, du plutonium est associé à l'ensemble des différentes phases sédimentaires. Enfin, un intense mélange des sédiments est avéré par l'étude des rapports isotopiques du plutonium.

### **CONCLUSION Carotte SUB100**

Bien qu'un peu moins bioturbés que les sédiments de la carotte SUB079, les différents paramètres analysés sur la carotte SUB100 démontrent néanmoins l'homogénéité des sédiments. En effet, ce prélèvement se caractérise soit par une absence de structure interne, soit par une activité de bioturbation suffisamment intense pour impliquer la disparition de ces structures.

Le plutonium s'associe principalement avec la phase acido-soluble, pour l'isotope 239 du plutonium, on mesure en moyenne 31% de ce radioélément associés à la phase sédimentaire sensible à l'attaque par le réactif R0 (plutonium échangeable et lié aux AVS) et 37% à la phase sédimentaire sensible à l'attaque par le réactif R1 (plutonium lié aux carbonates). Seuls les deux échantillons de sub-surface se caractérisent par une diminution de la quantité de plutonium extraite par le réactif R0.

L'association du plutonium avec différentes phases sédimentaires est directement liée au développement des réactions diagenétiques dans les sédiments anoxiques.

Mise à part l'hétérogénéité granulométrique des sédiments de la carotte SUB100, ses autres caractéristiques sédimentaires sont proches de celles de la carotte SUB079.

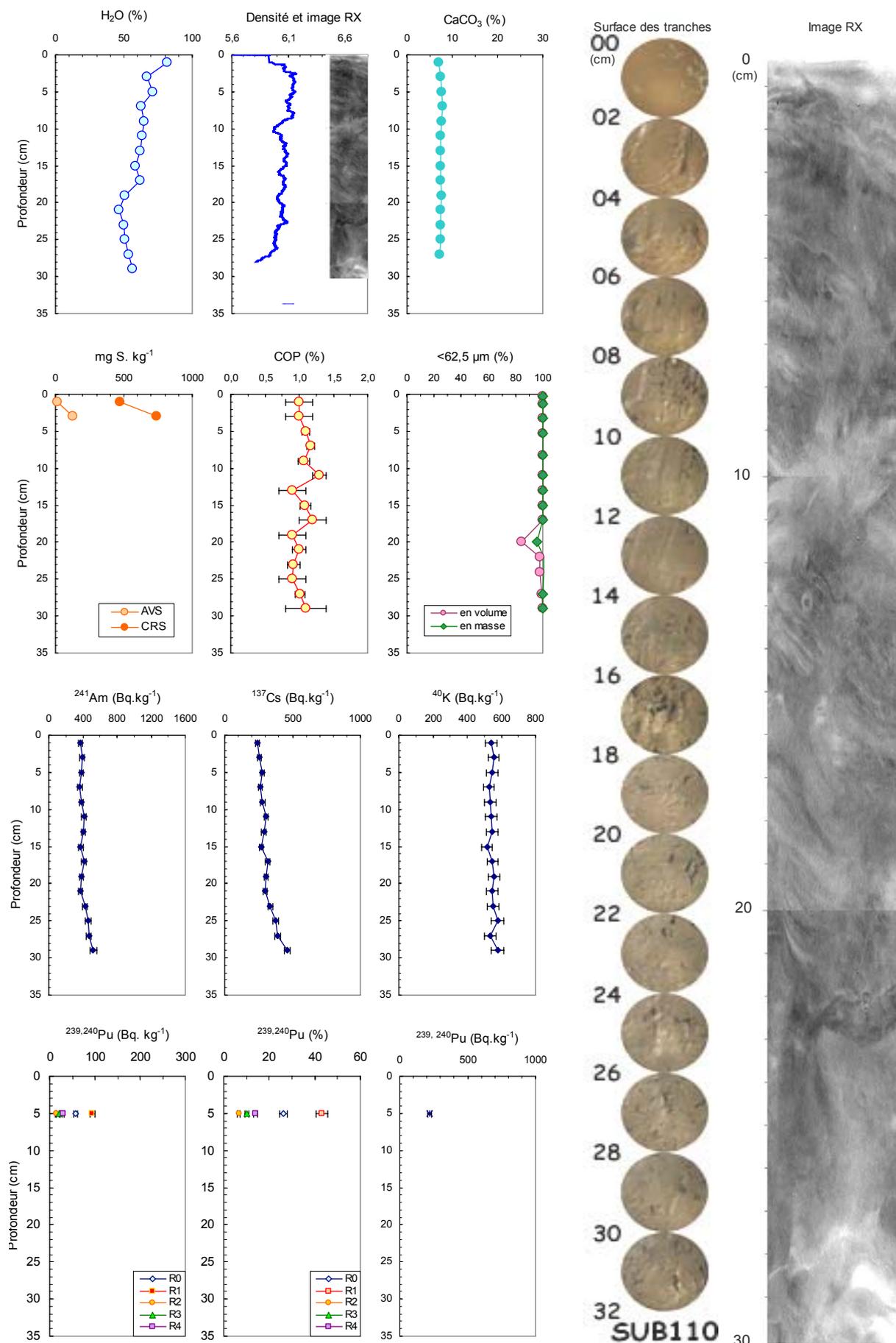
#### **3.5.2.3. Carotte SUB110**

La carotte SUB110, d'environ 35 cm de longueur, a été prélevée le 14/07/2002 aux coordonnées suivantes : 54°20,953'N et 3°38,702'W, sous 24 m d'eau (soit moins de 5 km du point de prélèvement de la carotte SUB79). Les résultats des analyses discutés ci-après sont représentés par les figures 3.29 et 3.30.

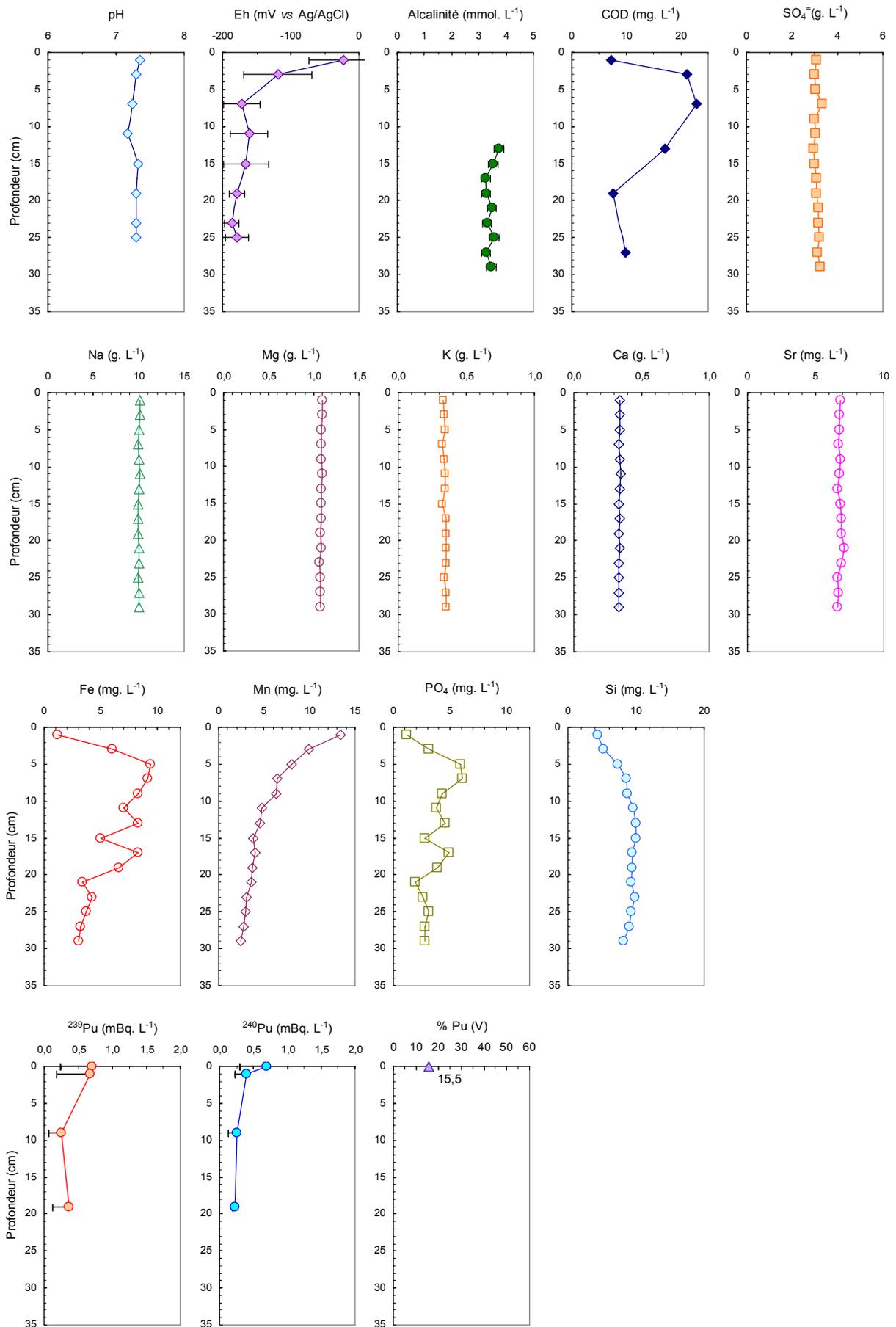
Ce prélèvement a été peu analysé du point de vue de son contenu en plutonium : seul un niveau sédimentaire (5 cm) a été soumis à l'extraction séquentielle, de même seuls quatre

échantillons d'eaux interstitielles ont été préparés pour l'analyse du plutonium par spectrométrie de masse. Les résultats présentés ici ont donc pour objectif de confirmer pour un autre site d'échantillonnage les résultats déjà obtenus par ailleurs. Le site de prélèvement de la carotte SUB110 est situé à proximité de celui de prélèvement de la carotte SUB079 : ~ 3 km au nord-est.





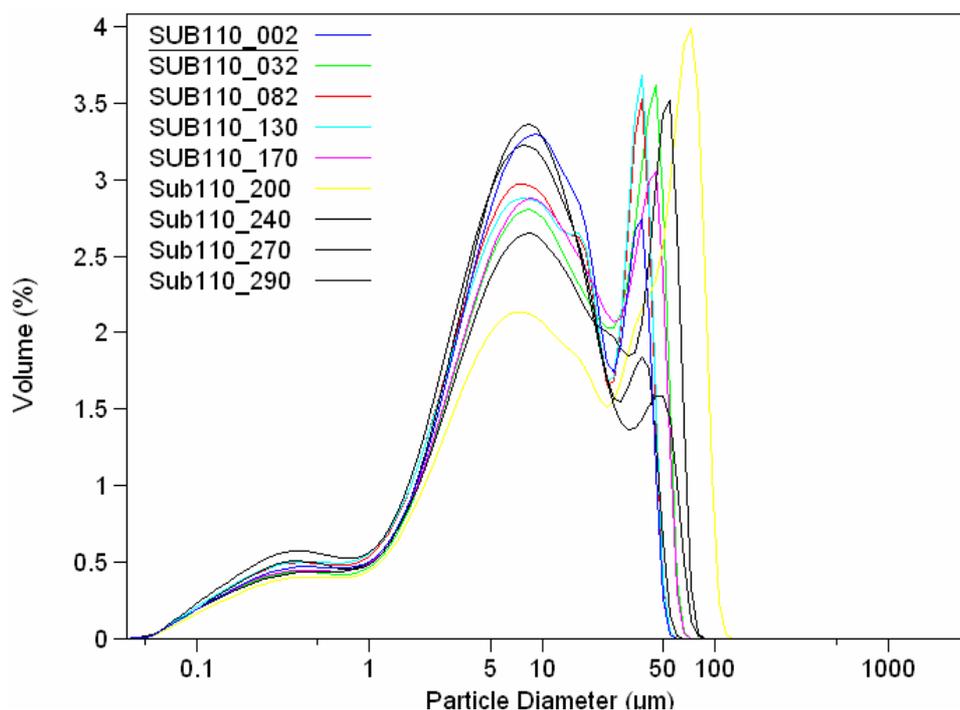
**Figure 3.29. Profils multiparamétriques, photographies et radiographie caractérisant les sédiments de la carotte SUB110**



**Figure 3.30. Profils multiparamétriques caractérisant les eaux interstitielles extraites de la carotte SUB110**

### **SUB110 : caractéristiques sédimentaires**

Les analyses granulométriques de la carotte démontrent l'extrême finesse des dépôts. En effet, mis à part un niveau (à 20 cm) ceux-ci sont, à plus de 95% en volume comme en masse, composés de particules de taille inférieure à 62,5  $\mu\text{m}$ . La figure 3.31 présente les spectres granulométriques de certains échantillons analysés par granulométrie laser. Ces sédiments se caractérisent par une pluri-modalité avec  $\sim 8 \mu\text{m}$  comme mode principal et 40 à 50  $\mu\text{m}$  comme mode secondaire. L'essentiel du volume (90%) est réalisé par des particules de taille comprise entre 1 et 70  $\mu\text{m}$ . Granulométriquement, ce sédiment est donc très proche de celui observé pour la carotte SUB079.



**Figure 3.31. Courbes granulométriques de la carotte SUB110 (les profondeurs des échantillons analysés sont indiquées dans la légende en millimètre)**

La grande stabilité des teneurs en carbonates ainsi que de la densité RX le long de la carotte indique une forte homogénéité géochimique des sédiments avec respectivement  $\sim 7,3\%$  (en masse) de  $\text{CaCO}_3$  et  $\sim 6,0$  de densité RX. De plus, la radiographie et les photographies prises lors du découpage de cette carotte montrent des sédiments dont les structures internes sont absentes ou ont été fortement perturbées.

Le profil des teneurs en eau des sédiments présente une allure générale classique et peu bruitée.

Les sulfures particuliers (AVS et CRS) n'ont été analysés que pour deux niveaux (01 et 03 cm). Les valeurs sont dans la gamme de celles déjà mesurées ; néanmoins, il est

remarquable que des AVS soient présents en quantité notable (S : 126 mg.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec) dès 3 cm, ce qui suggère un mélange des sédiments moins efficace que celui observé sur les carottes SUB079 et SUB100.

Enfin, les teneurs en carbone organique particulaire sont extrêmement faibles (< 1,0% en masse). Tout comme pour la carotte SUB79, ceci suggère un fort recyclage de la matière organique lié à l'intense colonisation biologique des sédiments.

L'ensemble de ces données atteste de l'homogénéité des sédiments et de leur intense bioturbation (phénomène apparaissant plus modéré pour cette carotte que pour la SUB079).

### **SUB110 : analyses réalisées sur les eaux interstitielles**

Les mesures du potentiel redox des eaux interstitielles (Eh) montrent une forte décroissance des valeurs depuis la surface vers les profondeurs du sédiment avec des valeurs allant de -23 mV (1 cm sous l'interface eau/sédiment) à -187 mV (23 cm). Cette évolution reflète fidèlement le caractère anoxique de ces sédiments. De plus, le profil du pH présente une grande stabilité autour de  $7,28 \pm 0,05$ .

Tout comme pour les carottes SUB079 et SUB100, les eaux interstitielles de la SUB110 présentent des concentrations en éléments majeurs invariant avec la profondeur (Na, Mg, K, Ca et Sr) et égales avec les valeurs rencontrées dans les eaux libres.

De même, l'établissement de la séquence redox déjà observée pour les carottes SUB079 et SUB100 au sein de ces sédiments de la carotte SUB110 est clairement attesté par les valeurs redox, les profils du fer, du manganèse et les valeurs d'AVS observées. D'autre part, l'observation du profil de sulfates ne montre aucun gradient : pour cette espèce, le sédiment est donc intensément alimenté depuis l'eau de mer.

Les valeurs en plutonium des eaux interstitielles (< 0,7 mBq.L<sup>-1</sup> de <sup>239</sup>Pu) sont dans la gamme des rares valeurs publiées à ce jour (Nelson et Lovett, 1981 ; Malcolm *et al.*, 1990 ; McDonald *et al.*, 2001).

Enfin, pour les eaux immédiatement situées au-dessus de l'interface eau/sédiment la quantité de Pu(V) (ou plutonium oxydé) est très faible (15,5% soit trois fois moins que l'échantillon prélevé dans les mêmes conditions pour la carotte SUB100). Cette valeur suggère donc la prédominance des formes réduites du plutonium dans les eaux interstitielles de cette carotte.

L'ensemble de ces données prouve à la fois le caractère anoxique, homogène et diagénétiquement actif des sédiments analysés. De plus, les concentrations en éléments majeurs attestent que l'extraction des eaux interstitielles a été effectuée dans de bonnes conditions.

### **SUB110 : mesure des radionucléides émetteurs gamma**

Les concentrations en  $^{241}\text{Am}$  et  $^{137}\text{Cs}$  des sédiments sont très légèrement croissantes avec la profondeur dans les sédiments sans toutefois présenter de pic sur les trente premiers centimètres. On met donc ainsi en évidence un intense mélange des sédiments (MacKenzie et Scott, 1982).

Là encore, le profil de  $^{40}\text{K}$  est constant ( $547 \pm 17 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ) et suggère un fort mélange des sédiments.

### **SUB110 : données issues de l'extraction séquentielle**

Les données géochimiques issues de l'extraction séquentielle confirment les observations déjà formalisées pour la carotte SUB079.

La partition solide du plutonium n'a été analysée que pour un seul niveau (5 cm). Pour cet échantillon, les proportions de plutonium extraites par les différents réactifs sont compilées dans le tableau 3.13 pour les isotopes 238 et 239, 240. A cinq centimètres sous l'interface eau/sédiment, la concentration de plutonium représentait  $39 \pm 4$  et  $217 \pm 14 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de sédiment sec, respectivement pour  $^{238}\text{Pu}$  et  $^{239, 240}\text{Pu}$ .

**Tableau 3.13. Partition solide de différents isotopes du plutonium (carotte SUB110, profondeur 5 cm)**

| Fraction | $^{238}\text{Pu}$<br>(%) | $^{239, 240}\text{Pu}$<br>(%) | Extraction depuis la phase |
|----------|--------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| R0       | 28                       | 26                            | Echangeable                |
| R1       | 44                       | 43                            | Acido-soluble              |
| R2       | 6                        | 7                             | Réductible                 |
| R3       | 10                       | 10                            | Oxydable                   |
| R4       | 12                       | 14                            | Résiduelle                 |

La concentration en plutonium est en accord avec les données publiées pour des sédiments prélevés dans la même zone géographique (MacKenzie *et al.*, 1994 ; Kershaw *et al.*, 1984). De plus, la répartition de ce radioélément entre les différentes phases solides correspond à ce que nous avons déjà observé pour les carottes SUB79 et SUB100.

De même, le rapport isotopique  $^{238}\text{Pu}/^{239, 240}\text{Pu}$  calculé ( $\sim 0,18$ ) correspond à ceux des autres carottes analysées ainsi qu'à ceux publiés pour cette zone (Mitchell *et al.*, 1991 ; 1995 ; 1999). Rappelons que cette caractéristique des sédiments est liée à une forte homogénéisation des dépôts.

Pour le niveau de la carotte SUB110 situé à 5 cm sous l'interface eau/sédiment,  $\sim 70\%$  du plutonium contenus dans le compartiment solide des sédiments sont contenus dans les phases sensibles aux réactifs R0 et R1. Néanmoins, du plutonium est associé à l'ensemble des différentes phases sédimentaires. Enfin, bien que la bioturbation apparaisse moins intense que sur le site de prélèvement de la carotte SUB079, un intense mélange des sédiments est avéré par l'étude des rapports isotopiques du plutonium.

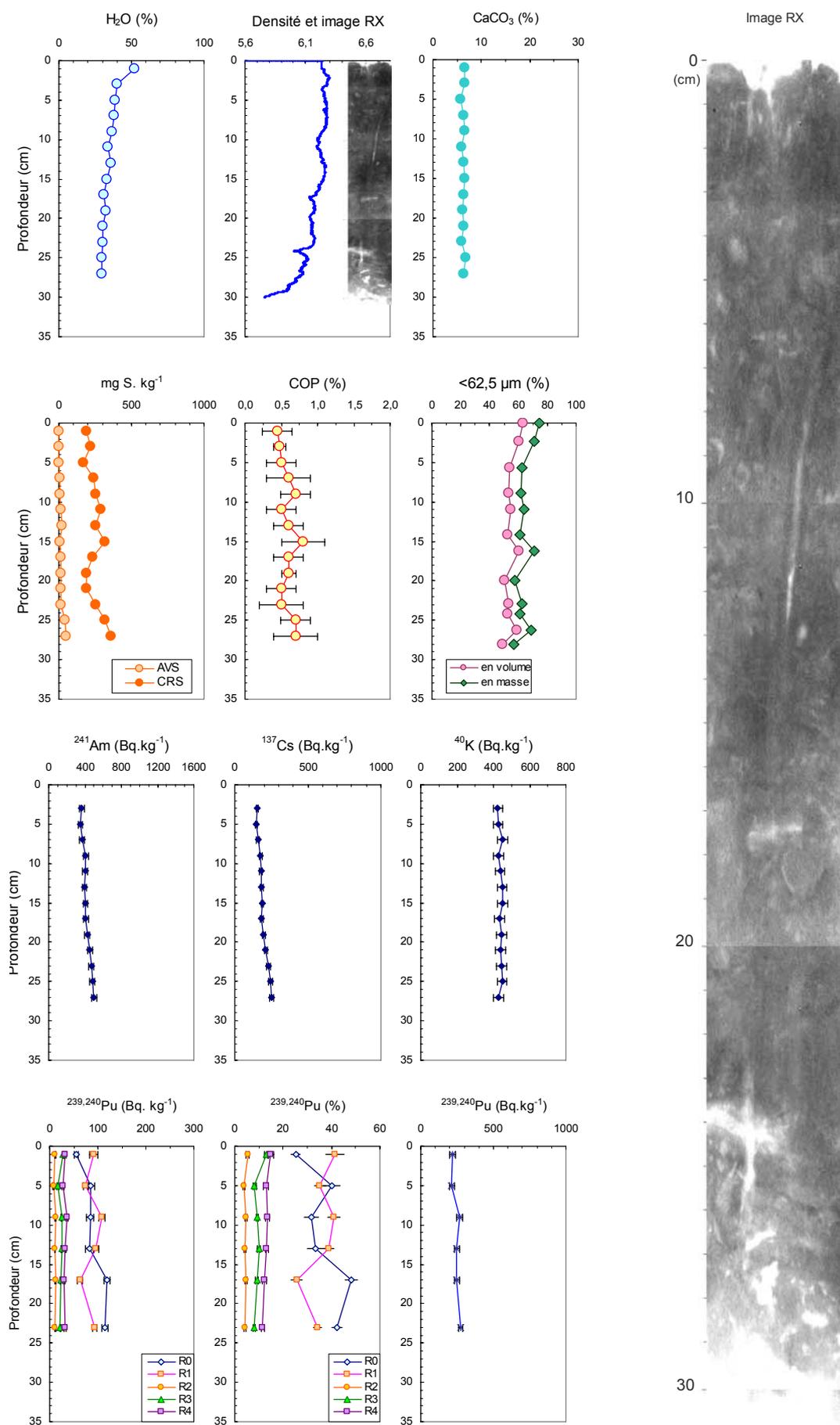
### **CONCLUSION Carotte SUB110**

Au plan sédimentologique et géographique ainsi que vis à vis de son contenu radionucléides, la carotte SUB110 est très proche de la carotte SUB79.

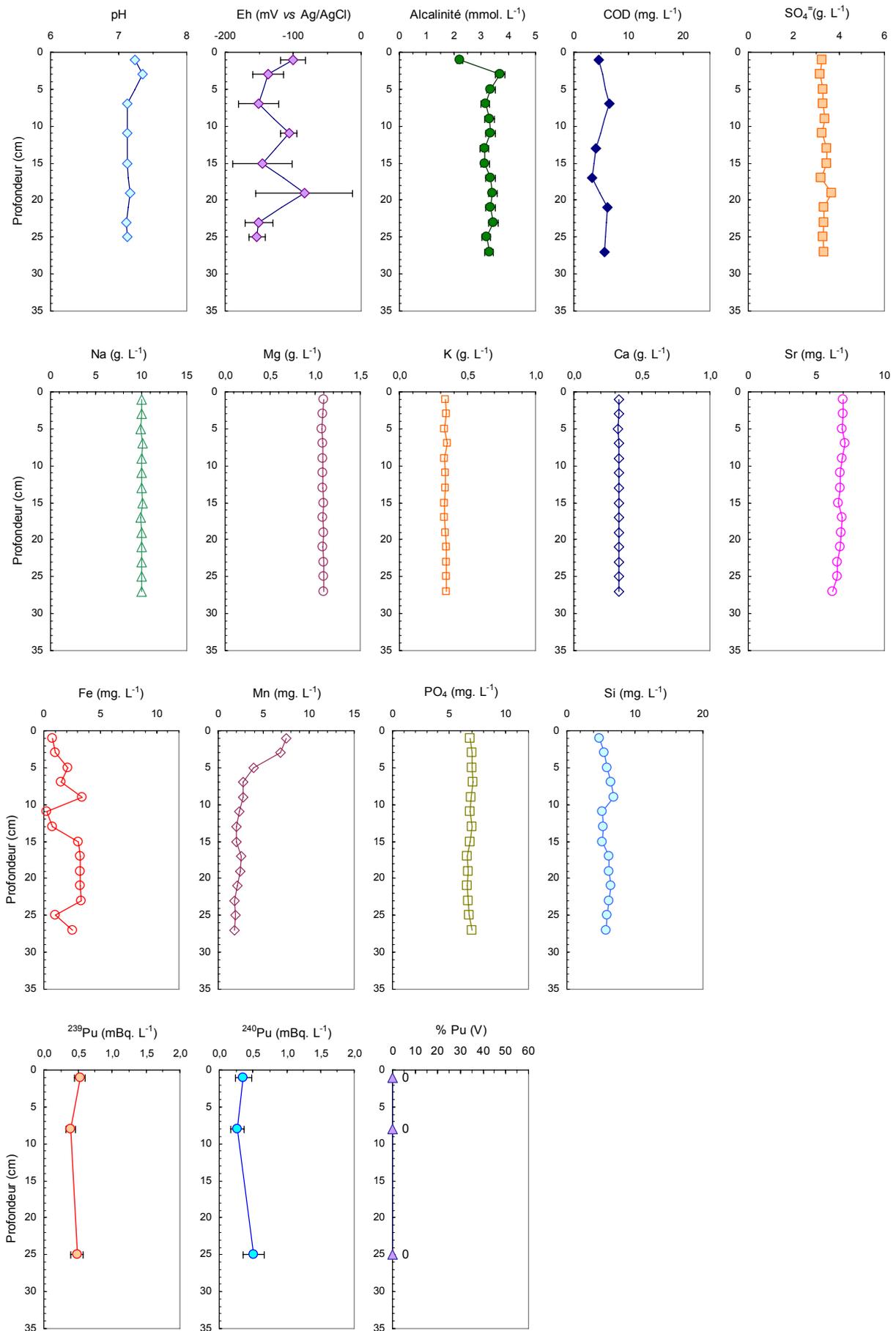
Tout comme pour les autres carottes subtidales, le plutonium est principalement associé à la phase acido-soluble des sédiments. Néanmoins, trop peu de mesures sont disponibles pour conclure de façon définitive pour ce site d'étude.

#### **3.5.2.4. Carotte SUB120**

La carotte SUB120, d'une trentaine de centimètres de long, a été prélevée le 16/07/2002 aux coordonnées suivantes :  $54^{\circ}29,883'\text{N}$  et  $3^{\circ}44,907'\text{W}$  (soit à une dizaine de kilomètres à l'ouest de St Bee's Head : cf. Fig. 3.13), sous 21 m d'eau. Les résultats des analyses discutés ci-après sont représentés par les figures 3.32 et 3.33.



**Figure 3.32. Profils multiparamétriques, photographies et radiographie caractérisant les sédiments de la carotte SUB120**

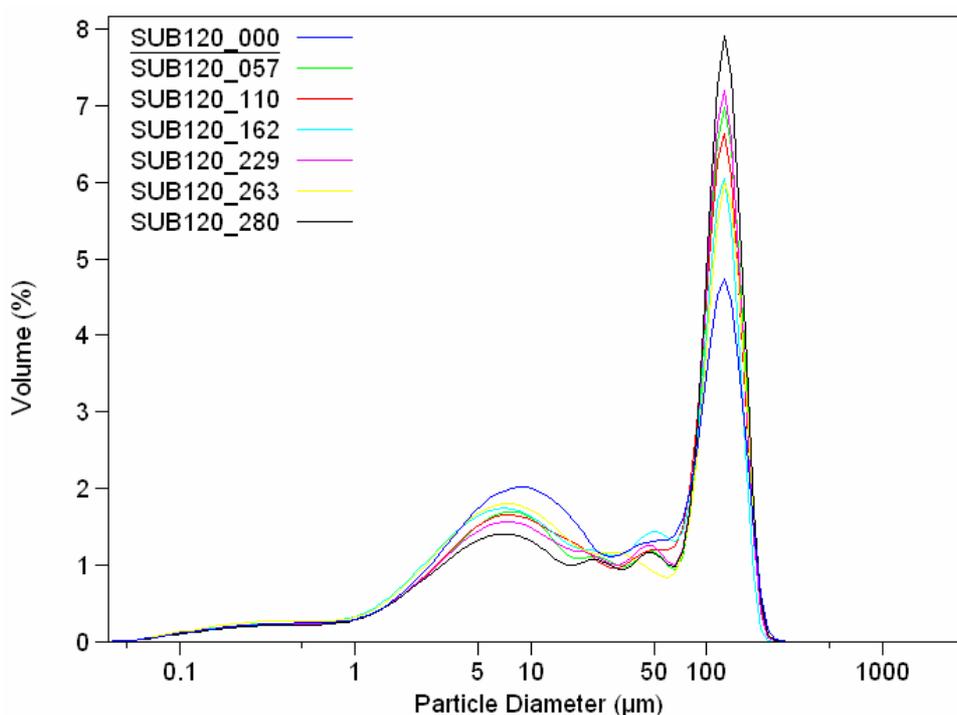


**Figure 3.33. Profils multiparamétriques caractérisant les eaux interstitielles extraites de la carotte SUB120**

### **SUB120 caractéristiques sédimentaires**

Les analyses granulométriques de la carotte révèlent des sédiments relativement fins. En effet, ceux-ci sont, à ~ 55% en volume, composés de particules de taille inférieure à 62,5 µm. De plus, ce taux de fraction fine des sédiments a tendance à diminuer avec la profondeur (de 63 à 49%). La figure 3.34 présente les spectres granulométriques de certains échantillons analysés par granulométrie laser.

Ces sédiments se caractérisent par une plurimodalité dominée par deux modes principaux (~ 8 et ~ 130 µm) ; néanmoins, aux particules de taille comprise entre 1 et 170 µm correspond l'essentiel du volume de l'échantillon (~ 90%). Comparativement aux autres sédiments de la campagne DIAPLU, un mode de particules d'environ 170 µm de diamètre est fortement présent. Cette spécificité est à mettre en parallèle avec la position du prélèvement située beaucoup plus au nord de celles des carottes SUB079, SUB100 et SUB110, dans une zone plus sableuse.



**Figure 3.34. Courbes granulométriques de la carotte SUB120 (les profondeurs des échantillons analysés sont indiquées dans la légende en millimètre)**

La grande stabilité des teneurs en carbonates ainsi que de la densité RX le long de la carotte indique une forte homogénéité des sédiments avec respectivement ~ 6,3% (en masse) de CaCO<sub>3</sub> et ~ 6,2 de densité RX. De plus, la radiographie et les photographies prises lors du découpage de cette carotte présentent des sédiments sans structures internes ou à structures perturbées. Ainsi, sur la radiographie, on remarque la présence d'un terrier ouvert vertical observé sur au moins 11 cm de long (entre 3 et 14 cm de profondeur)

Le profil des teneurs en eau des sédiments présente une allure générale classique (c'est-à-dire décroissante avec la profondeur) et non bruité.

Bien que les teneurs en CRS soient conformes à celles qui ont été observées pour les autres carottes, les teneurs d'AVS sont, quant à elles, dix fois moins fortes. De même, les profils de sulfures, généralement croissants, subissent une légère décroissance entre 15 et 21 cm sous l'interface eau/sédiment.

Enfin, les teneurs en carbone organique particulaire sont les plus faibles observées durant la campagne DIAPLU (< 0,6% en masse). Au vu de la colonisation biologique des dépôts, ceci atteste un intense recyclage de la matière organique dans les sédiments.

L'ensemble de ces données démontre un fort mélange des sédiments. Sur ce site, l'action d'organismes benthiques responsables de la présence d'importantes galeries ouvertes est avérée. De plus, les sédiments sont homogènes (absence de structure interne), une action bioturbatrice plus discrète est donc aussi à l'œuvre.

### **SUB120 : analyses réalisées sur les eaux interstitielles**

Les mesures du potentiel redox des eaux interstitielles (Eh) montrent une tendance à la décroissance (de - 100 mV à 1 cm sous l'interface eau/sédiment à - 153 mV à 25 cm) avec deux niveaux (11 et 19 cm) pour lesquels les valeurs mesurées (respectivement - 106 et - 183 mV) sont proches de celle observée en sub-surface.

Le profil du pH présente une grande stabilité autour de  $7,16 \pm 0,08$ . Seul un point à 3 cm se distingue par un valeur plus élevée (7,35).

La concentration des éléments conservatifs des eaux interstitielles (Na, Mg, K, Ca et Sr) conduit à l'obtention de profils invariants avec la profondeur, de plus les concentrations rencontrées correspondent à celles des eaux marines. La bonne qualité des prélèvements des eaux interstitielles depuis les sédiments de la carotte SUB120 est donc avérée.

Tout comme pour les autres sites subtidaux analysés, les profils d'alcalinité et de sulfate sont constants (respectivement à  $3,3 \pm 0,2$  mmol.L<sup>-1</sup> et  $3,3 \pm 0,1$  g.L<sup>-1</sup>). Cette observation est cohérente avec une forte homogénéisation des sédiments.

L'établissement des réactions diagénétiques au sein de ces sédiments est clairement attesté par le profil redox et ceux du fer et du manganèse dissous. En effet, le profil redox indique la disparition (la consommation) de l'oxygène dans les premiers millimètres sous l'interface eau/sédiment. Ensuite, on observe successivement la libération en solution d'ions Mn<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup> en profondeur.

L'homogénéisation des sédiments est également confirmée par une étude plus détaillée des profils de fer et de manganèse. En effet, sous leurs pics "classiques" de sub-surface, on observe pour les concentrations en fer dissous une nette augmentation (de 15 à 23 cm), et pour le manganèse dissous un pic plus discret de (17 à 19 cm). D'autre part, il est remarquable que ces spécificités de la carotte SUB120 s'accompagnent sur la radiographie de la lecture d'une zone intensément bioturbée. La présence de terriers peut se traduire par l'introduction d'eau riche en oxygène dissous dans les sédiments anoxiques par simple circulation d'eau de mer dans les galeries des organismes fousseurs. Localement, autour de ces galeries, cette possible introduction d'oxygène pourrait donc permettre l'oxydation de certains composés des sédiments. Le stock d'accepteurs d'électrons nécessaires à la dégradation de la matière organique par les différentes réactions diagénétiques serait donc au moins partiellement renouvelé rendant possible le "redémarrage" de la séquence de réactions.

Ce scénario est appuyé par l'observation suivante : l'introduction d'oxygène dans les sédiments s'accompagne d'une faiblesse générale des teneurs en AVS (plus en détails, ces valeurs tendent même vers zéro pour les profondeurs présentant le pic secondaire de fer dissous : 15 à 23 cm).

Les valeurs en plutonium des eaux interstitielles sont constantes ( $\sim 0,5 \text{ mBq.L}^{-1}$  de  $^{239}\text{Pu}$ ), dans la gamme des valeurs publiées à ce jour (Malcolm *et al.*, 1990 ; Nelson et Lovett, 1981 ; McDonald *et al.*, 2000) ainsi que dans celle des activités mesurées pour les autres carottes subtidales de la mission DIAPLU. Néanmoins, on n'assiste pas à la décroissance de ces valeurs du sommet vers la base de la carotte comme pour les prélèvements SUB79 et SUB100. Cette observation est à mettre en parallèle avec le fait que, pour l'ensemble des niveaux analysés, les eaux interstitielles de la carotte présentent des teneurs en Pu(V) nulles. Le plutonium dissous dans les eaux de ces sédiments est donc uniquement présent sous forme réduite.

L'ensemble de ces données prouve à la fois le caractère anoxique, intensément mélangé et diagénétiquement actif des sédiments analysés. De plus, l'invariance des concentrations en éléments majeurs des eaux interstitielles prouve que l'extraction a été effectuée dans de bonnes conditions. Enfin, ce site se distingue des autres déjà étudiés par l'observation *in-situ* d'une macro-bioturbation.

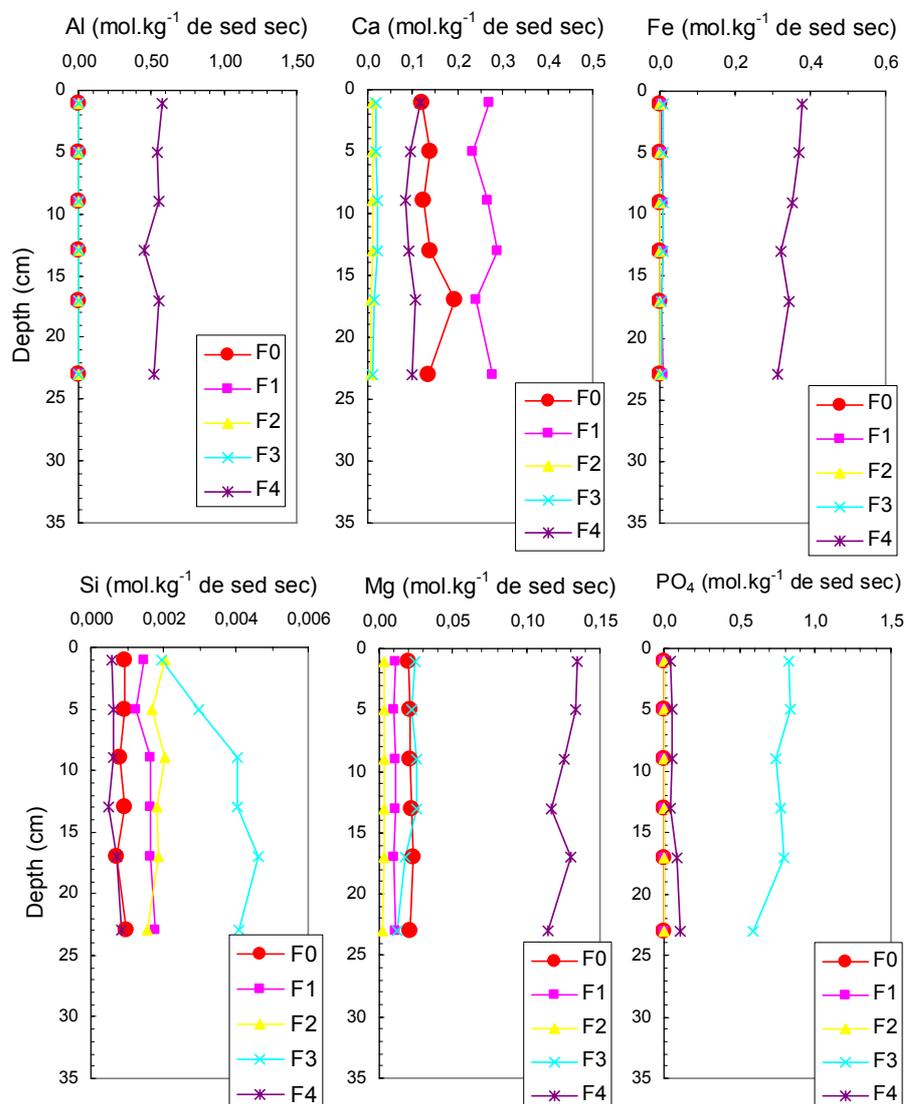
### **SUB120 : mesure des radionucléides émetteurs gamma**

Les concentrations en  $^{241}\text{Am}$  et  $^{137}\text{Cs}$  des sédiments sont faiblement croissantes avec la profondeur sans toutefois présenter de pic.

De plus, tout comme pour la teneur en carbonates, le profil du  $^{40}\text{K}$  (élément non réactif lié aux aluminosilicates) est constant ( $439 \pm 10 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ) : cela suggère un fort mélange des sédiments.

### **SUB120 : données géochimiques issues de l'extraction séquentielle**

Tout comme pour la carotte SUB100, nous avons soumis certaines solutions issues de l'attaque séquentielle des sédiments à un dosage multi-élémentaire par ICP-AES. Les principaux résultats sont regroupés dans la figure 3.35.



**Figure 3.35. Dosage des espèces chimiques Al, Ca, Fe, Si, Mg et  $\text{PO}_4$  dans les solutions résultant de l'extraction séquentielle des échantillons de la carotte SUB120**

Les différents éléments chimiques (Al, Si, Ca et Mg) quantifiés présentent des profils relativement constants. Cette observation est en accord avec la théorie pour les éléments ne participant pas aux réactions diagénétiques.

Théoriquement, la solution F1, issue de l'action du réactif R1 de l'extraction séquentielle menée sur les sédiments, recueille les produits de la solubilisation des phases sédimentaires carbonatées. Nous pouvons vérifier ce fait grâce au profil de calcium ; en effet, ce réactif solubilise plus de 50% de la quantité totale de calcium présent dans la phase sédimentaire.

En revanche, le fer, bien qu'il participe aux réactions diagénétiques, présente des profils plats. Cette observation correspond à une carotte où les concentrations en AVS dans la phase solide sont nulles ou extrêmement faibles. Néanmoins, les teneurs théoriques en AVS dans les sédiments calculées à partir des données de fer extrait par R0 sont concordantes avec les valeurs mesurées. Le lien qui existe entre le fer extrait par le réactif R0 et le fer contenu dans la phase AVS est donc également confirmé pour cette carotte.

Enfin, les profils totaux de fer et d'aluminium mettent en évidence la dissolution partielle de la phase résiduelle des sédiments (c'est-à-dire la phase solide des sédiments après les attaques menées par les réactifs, R0, R1, R2 et R3). Dans ces conditions, la totalité du plutonium immobilisé à la surface de ces argiles est libérée par la solution F4.

### **SUB120 : données issues de l'extraction séquentielle**

Le tableau 3.14 présente la partition solide moyenne observée pour la carotte SUB120 : ces valeurs sont conformes avec celles des autres carottes analysées. En revanche, contrairement aux autres carottes, on n'observe pas, sur la SUB120, une aussi grande stabilité quant à la partition solide du plutonium en zone anoxique entre les différents niveaux analysés. En effet, en plus de l'échantillon de sub-surface, deux autres échantillons (9 cm et 13 cm) présentent des quantités de plutonium extraites par le réactif R1 plus importantes que celles extraites par R0 (avec respectivement + 17% à 1 cm, + 9% à 9 cm et + 5% à 13 cm).

**Tableau 3.14. Partition solide moyenne du  $^{239, 240}\text{Pu}$  (carotte SUB120)**

| Fraction $^{239, 240}\text{Pu}$ (%) | Extraction depuis la phase |
|-------------------------------------|----------------------------|
| R0                                  | Echangeable                |
| R1                                  | Acido-soluble              |
| R2                                  | Réductible                 |
| R3                                  | Oxydable                   |
| R4                                  | Résiduelle                 |

Ce comportement singulier du plutonium en profondeur est corrélé avec les perturbations observées dans la séquence diagénétique (en terme de faiblesse des quantités d'AVS et d'étalement du profil de fer dissous). De plus, cette carotte se distingue de la SUB079 et de la SUB100 par un profil en  $^{239, 240}\text{Pu}$  constant ( $\sim 240 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ) qui correspond aux activités observées pour les échantillons les plus superficiels des autres carottes.

Le rapport isotopique du plutonium ( $^{238}\text{Pu}/^{239, 240}\text{Pu}$ ) calculé à partir des différentes extractions est constant à  $\sim 0,19$ . Cette valeur est en accord avec les données publiées à ce jour sur la zone d'étude (Mitchell *et al.*, 1991 ; 1995 ; 1999).

En moyenne, 73% du plutonium des sédiments sont contenus dans les phases sensibles aux réactifs R0 et R1. Néanmoins, le comportement du plutonium déjà décrit pour les sédiments de sub-surface (diminution des quantités de plutonium associées aux phases sédimentaires sensibles au réactif R0) a été observé en profondeur ; ceci pour des niveaux sédimentaires où la présence de terriers ouverts a été attestée par la radiographie des sédiments. A l'échelle du mud patch, l'étude de ce site nous apprend que la quantité de plutonium "libérable" depuis les sédiments ne se limite pas à une fraction du plutonium contenu dans les seuls sédiments de sub-surface mais plutôt à une fraction du plutonium contenu dans l'ensemble des sédiments susceptibles d'être perturbés par bioturbation (en particulier ceux susceptibles d'être mis en contact avec des espèces oxydantes et/ou mélange des sédiments). Un intense mélange des sédiments est d'ailleurs avéré par l'étude du rapport isotopique du plutonium.

### **CONCLUSION Carotte SUB120**

Le sédiment de la carotte SUB120 se distingue essentiellement des autres sédiments subtidaux par une bioturbation très développée. Cette perturbation des sédiments a d'ailleurs d'importantes conséquences sur les réactions géochimiques qui s'établissent au sein des sédiments.

Le plutonium s'associe principalement avec la phase acido-soluble. Pour l'isotope 239 du plutonium, on mesure en moyenne 37% de ce radioélément associés à la phase sédimentaire sensible à l'attaque par le réactif R0 (plutonium échangeable et lié aux AVS) et 36% à la phase sédimentaire sensible à l'attaque par le réactif R1 (plutonium lié aux carbonates). Pour cette carotte, en plus de l'échantillon de sub-surface, deux autres niveaux (de profondeur moyenne 9 et 13 cm) se caractérisent par une diminution de la quantité de plutonium extraite par le réactif R0. Cette diminution est d'ailleurs à rapprocher à la présence de terriers ouverts pour les mêmes niveaux des sédiments. Cela suggère donc que de l'eau de mer (contenant des espèces oxydantes) peut atteindre des sédiments profonds en circulant à travers les galeries

des organismes fousseurs : on met donc ici en évidence un phénomène de bio-irrigation des sédiments.

Ainsi, bien que l'association du plutonium avec différentes phases sédimentaires puisse, en partie, être perturbée en réponse à la bioturbation des dépôts, elle est néanmoins directement liée au développement des réactions diagénétiques qui prennent place dans les sédiments anoxiques.

Mise à part l'hétérogénéité granulométrique des sédiments de la carotte SUB120, ses autres caractéristiques sédimentaires sont proches de celles de la carotte SUB079.

### 3.5.2.5. Carotte INT10

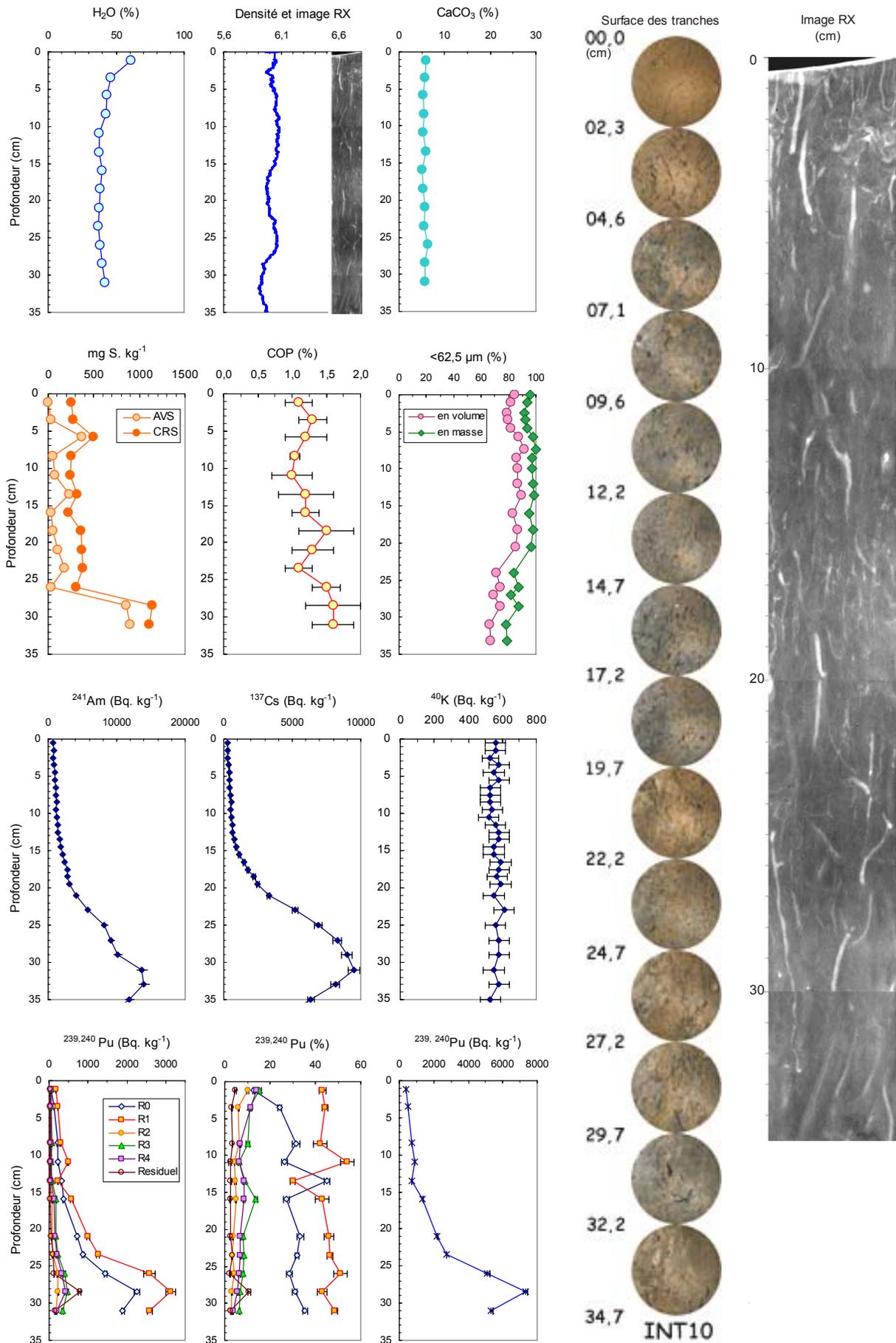
La carotte INT10 est la seule carotte prélevée en zone intertidale qui a été analysée durant cette étude (Fig. 2.4, chapitre 2). Le site choisi pour le prélèvement de la carotte INT10 correspond à un milieu déjà étudié (Aston et Stanners, 1982 ; Carr et Blackley, 1986 ; Hamilton-Taylor *et al.*, 1993b ; Livens *et al.*, 1994 ; Morris et Livens, 1996 ; Morris *et al.*, 2000) : 54°20,35 N et 3°24,094 W (prélèvement effectué le 08/07/2002). A cet endroit l'estuaire n'est pas colonisé par les végétaux (Fig. 3.36), de la sorte, on récolte un sédiment non soumis aux perturbations physico-chimiques que la présence des racines des végétaux provoque habituellement. De plus, cette localisation correspond aussi à une interface libre pour les échanges de matière en zone intertidale.



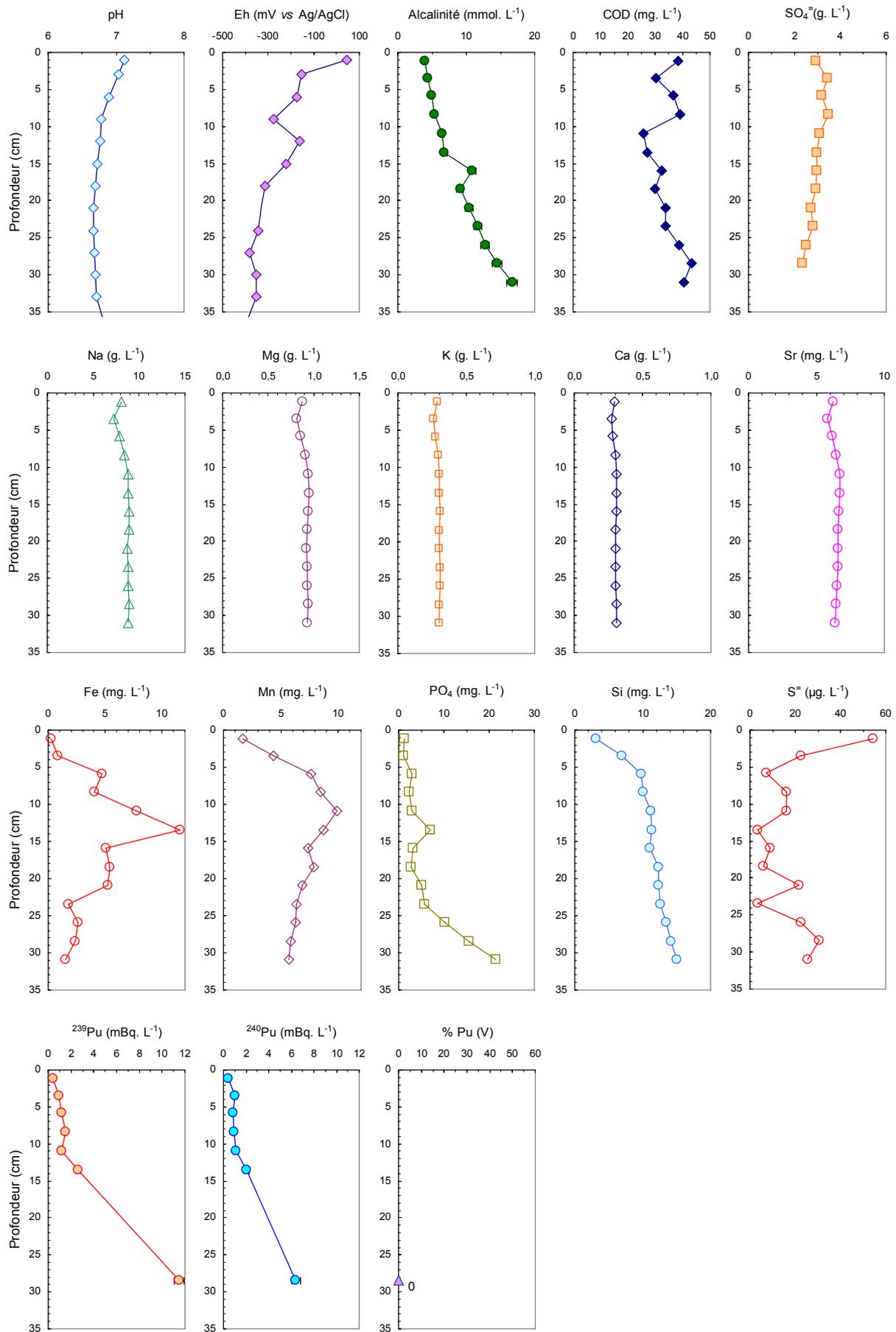
**Figure 3.36. Localisation du prélèvement de la carotte INT10 dans l'estuaire de l'Esk**

Le milieu intertidal de l'estuaire de l'Esk se distingue du milieu subtidal du Cumbrian mud patch par ses caractéristiques sédimentologiques, géochimiques et radiologiques. Ces dernières seront donc représentées par des graphiques dont les échelles seront sensiblement différentes de celles utilisées pour les carottes subtidales (Fig. 3.37 et 3.38).





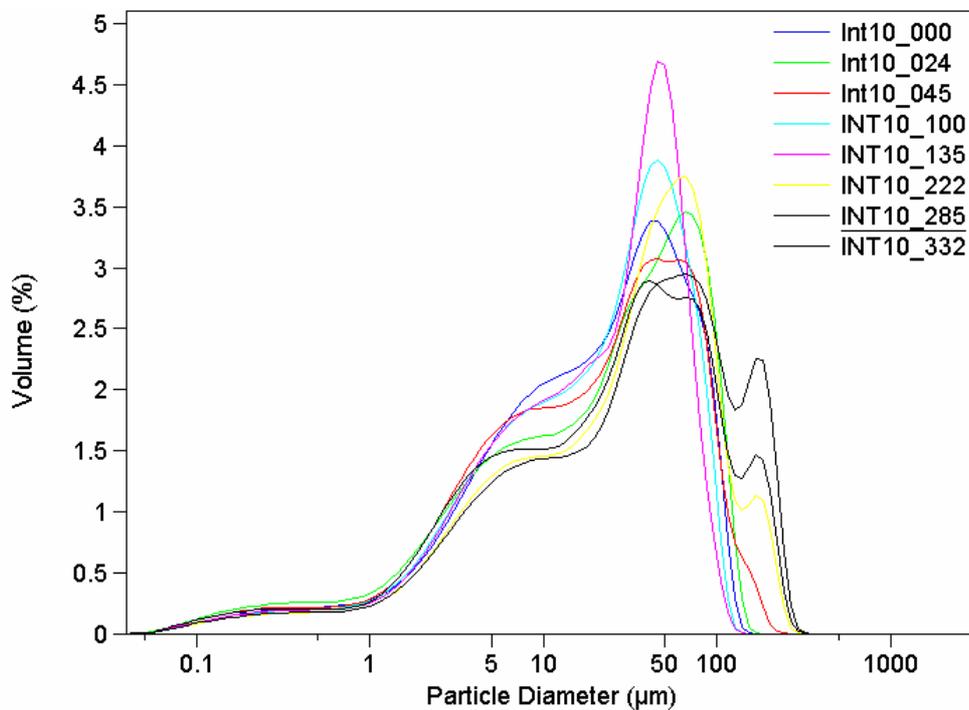
**Figure 3.37. Profils multiparamétriques, photographies et radiographie caractérisant les sédiments de la carotte INT10**



**Figure 3.38. Profils multiparamétriques caractérisant les eaux interstitielles extraites de la carotte INT10**

### **INT10 : caractéristiques sédimentaires**

Les analyses granulométriques de la carotte mettent en évidence des dépôts fins. En effet, ceux-ci sont, à plus de 78% en volume (et 68% en masse), composés de particules de taille inférieure à 62,5  $\mu\text{m}$ . La figure 3.39 présente les spectres granulométriques de certains échantillons analysés par granulométrie laser. Ces sédiments se caractérisent par des spectres plurimodaux présentant un mode principal dans la gamme 40 - 66  $\mu\text{m}$ . Les échantillons les plus profonds (c'est-à-dire pour une profondeur supérieure à 22 cm) présentent un mode secondaire de particules plus grossières à 170  $\mu\text{m}$ . Généralement, les différents spectres granulométriques de cette carotte semblent correspondre à des sédiments moins bien triés que ceux des carottes subtidales.



**Figure 3.39. Courbes granulométriques de la carotte INT10 (les profondeurs des échantillons analysés sont indiquées dans la légende en millimètre)**

La grande stabilité des teneurs en carbonates ainsi que de la densité RX le long de la carotte indique une forte homogénéité des sédiments avec respectivement  $\sim 5,6\%$  (en masse) de  $\text{CaCO}_3$  et  $\sim 6,0$  de densité RX. De plus, la radiographie et les photographies prises lors du découpage de cette carotte présentent des sédiments très bioturbés dont les structures internes ont été perturbées : les terriers observés peuvent atteindre plus de 10 cm de longueur.

A partir de 3 cm sous l'interface eau/sédiment, le profil de teneur en eau des sédiments est constant ( $\sim 40 \pm 3\%$ ). Cette valeur est deux fois plus faible que celle des carottes prélevées en zone subtidales. Ceci reflète, soit la compaction des sédiments à l'air libre, soit des

phénomènes de drainage (horizontaux ou verticaux) des sédiments par les terriers, ou bien encore une combinaison des deux précédents processus.

Les sulfures particuliers (AVS et CRS) présentent des profils irréguliers avec deux pics principaux (6 et 28 cm). A 28 cm, les teneurs en AVS sont huit fois plus importantes que sur les 26 premiers centimètres, on peut donc estimer qu'une couche superficielle d'une vingtaine de centimètres est fortement bioturbée. Cette observation est d'ailleurs confirmée par l'augmentation de plus de 50% des teneurs de carbone organique particulaire en dessous de cette limite.

L'ensemble de ces données atteste de la présence de nombreux organismes fousseurs dans une couche superficielle de sédiment d'une vingtaine de centimètres.

### **INT10 : analyses réalisées sur les eaux interstitielles**

Les mesures du potentiel redox des eaux interstitielles (Eh) montrent une très forte décroissance des valeurs depuis la surface vers les profondeurs du sédiment avec des valeurs s'étalant de 45 mV (1 cm sous l'interface eau/sédiment) à - 382 mV (27 cm). Cette évolution reflète fidèlement le caractère anoxique de ces sédiments. De plus, 3 cm sous l'interface eau/sédiment, le profil du pH présente une grande stabilité autour de  $6,74 \pm 0,07$ .

Au contraire des carottes subtidales, les eaux interstitielles de la INT10 présentent des concentrations en éléments majeurs légèrement variables avec la profondeur (Na, Mg, K, Ca et Sr) et selon des concentrations légèrement plus faibles que celles rencontrées dans les eaux libres marines (Tab. 3.15) : on attribue la légère diminution de ces valeurs à l'influence de la dilution par de l'eau douce des eaux interstitielles d'origine marine. Cette caractéristique reflète bien le caractère estuarien du prélèvement.

**Tableau 3.15. Analyses des éléments majeurs au sein des eaux interstitielles (carotte INT10)**

| Espèce chimique | Ca <sup>2+</sup>   | K <sup>+</sup>     | Mg <sup>2+</sup>   | Na <sup>+</sup>    | Sr <sup>2+</sup>    |
|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| Unité           | g. L <sup>-1</sup> | g. L <sup>-1</sup> | g. L <sup>-1</sup> | g. L <sup>-1</sup> | mg. L <sup>-1</sup> |
| Moyenne         | 0,311              | 0,298              | 0,910              | 8.551              | 6,458               |
| ±               | 0,011              | 0,014              | 0,040              | 0,519              | 0,252               |

De même, l'établissement des réactions diagénétiques déjà observées est clairement attesté par les valeurs redox et les profils du fer et du manganèse observés. Ces deux derniers éléments présentent des pics particulièrement bien développés : les maxima de manganèse et de fer dissous apparaissent respectivement à 10,9 cm et 11,6 cm. Contrairement aux

observations de ces deux mêmes espèces dissoutes dans les eaux interstitielles de sédiments subtidaux, ces pics apparaissent ici une dizaine centimètres plus profondément dans la colonne sédimentaire. Cet état de fait nous suggère que sur les dix premiers centimètres de sédiment, une autre espèce oxydante est présente. Le développement d'AVS étant incompatible avec la pénétration d'oxygène au sein des sédiments, on suggère que ce rôle d'accepteur d'électrons est joué par les ions  $\text{NO}_3^-$ . Cette réaction est d'ailleurs suggérée par la théorie (cf. 2.5.1.1) ; de plus, la présence d'une forte concentration d'ions nitrate dans les eaux interstitielles d'un sédiment estuarien est tout à fait probable du fait de l'impact des activités humaines (épandage d'engrais agricoles) sur l'environnement proche. Les sédiments intertidaux présentent donc des caractéristiques géochimiques particulières qu'il faudra étudier vis à vis du comportement du plutonium.

Néanmoins, l'observation du profil de sulfates ne montre qu'un faible gradient : les échanges avec l'eau libre sont donc actifs et semblent encouragés par la présence de terriers (par bio-irrigation).

Les valeurs en plutonium des eaux interstitielles ( $\sim 1,3 \text{ mBq.L}^{-1}$  de  $^{239}\text{Pu}$  de 0 à 15 cm et  $11,5 \text{ mBq.L}^{-1}$  à 28 cm) sont dans la gamme des valeurs publiées à ce jour pour le même site (Hamilton-Taylor *et al.*, 1987 ; Livens *et al.*, 1994). Il est remarquable qu'au contraire de ce qui est observé sur les carottes subtidales, ces valeurs apparaissent croissantes avec la profondeur ( $\sim 11,5 \text{ mBq.L}^{-1}$  de  $^{239}\text{Pu}$  pour l'échantillon de profondeur moyenne 28,5 cm).

Enfin, l'échantillon d'eau interstitielle de la tranche sédimentaire 28-30 cm montre que la totalité du plutonium de ce niveau est sous forme réduite. Bien que cette seule analyse ne permette pas de connaître l'évolution de la valence du plutonium avec la profondeur, on peut néanmoins suggérer que, même en zone intertidale, on observe un profil de valence de type de celui observé pour la carotte SUB79 (c'est-à-dire une diminution jusqu'à la disparition totale de la proportion de Pu(V) des eaux interstitielles).

Bien que ce sédiment intertidal présente des caractéristiques qui le distinguent des sédiments subtidaux étudiés au cours de cette thèse, l'ensemble de ces données prouve à la fois le caractère anoxique, homogène et diagénétiquement actif des sédiments analysés. De plus, les analyses des éléments majeurs des eaux interstitielles attestent que ce prélèvement subit la double influence des eaux marines et des eaux douces. Enfin, les concentrations de plutonium dissous dans les eaux interstitielles sont dix fois plus importantes à 28 cm de profondeur que sur les 15 premiers centimètres de la colonne sédimentaire. Cette dernière observation permet d'avancer qu'en zone intertidale, un comportement différent (en terme de mécanismes et/ou d'intensité) du plutonium soit à attendre par rapport au comportement observé en zone sub-tidale.

### **INT10 mesure des radionucléides émetteurs gamma**

Les activités en  $^{241}\text{Am}$  et  $^{137}\text{Cs}$  des sédiments de la carotte INT10 présentent un pic à ~ 31 cm. A cette profondeur, les teneurs en  $^{137}\text{Cs}$  sont plus de 35 fois plus importantes qu'en surface et celles en  $^{241}\text{Am}$  près de 20 fois plus fortes. Le profil de  $^{239, 240}\text{Pu}$  présente aussi un tel pic à ~ 29 cm (à ce niveau, l'activité représente près de 20 fois celle rencontrée en surface).

A la fin des années 70, différents auteurs (Aston et Stanners, 1981 ; Clifton et Hamilton, 1982) avaient publiés des profils équivalents mais qui présentaient les maxima beaucoup plus hauts dans la colonne sédimentaire (~ 10 cm sous l'interface eau/sédiment). Ces pics de radionucléides correspondent à l'enregistrement au sein des sédiments des épisodes d'intenses rejets d'effluents radioactifs depuis l'usine BNFL-Sellafield (~ 1973). Cette évolution temporelle des profils semble donc traduire l'accumulation sédimentaire au sein de l'estuaire de l'Esk. Un taux de sédimentation moyen local d'environ  $1 \text{ cm.an}^{-1}$  peut donc être calculé. Cette valeur est en accord avec celle publiée par Aston et Stanners (1981).

Quel que soit le radio-isotope concerné, son activité dans les sédiments de l'Esk est plus importante que celle observée en zone subtidale. Pour comprendre cette observation, il convient de rappeler qu'un estuaire est une zone d'accumulation de sédiment. Ainsi, la simple conjonction de ce fort taux d'accumulation avec le fait que l'estuaire de l'Esk se situe à proximité de la zone de rejet de l'usine BNFL-Sellafield implique de fortes teneurs en radionucléides dans les sédiments.

Tout comme pour la teneur en carbonates, le  $^{40}\text{K}$  présente un profil constant ( $562 \pm 22 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ) qui indique une grande homogénéité de la matrice silicatée des sédiments.

Les teneurs en radionucléides artificiels des sédiments sont influencées à la fois par la proximité de la zone d'émission en mer d'effluents radioactifs et l'environnement sédimentaire de l'estuaire de l'Esk. De plus, face à l'importance des quantités de radionucléides immobilisés dans les sédiments, l'intense bioturbation des sédiments ne permet pas l'homogénéisation totale des concentrations en radionucléides comme nous l'avons observée en zone subtidale.

### **INT10 : données issues de l'extraction séquentielle**

La partition solide du plutonium a été finement analysée dans le cadre du doctorat de Julie Lucey (2003). Ainsi, les mesures ont été effectuées pour onze niveaux pour cette carotte d'une trentaine de centimètres. Les proportions de plutonium extraites par les différents réactifs

ainsi que les valeurs totales de plutonium sont compilées dans le tableau 3.16 pour les isotopes 238 et 239, 240.

**Tableau 3.16. Partition solide (en %) de différents isotopes du plutonium (sur 11 échantillons de la carotte INT10)**

| Fraction         | $^{238}\text{Pu} \pm 1\sigma$ | $^{239, 240}\text{Pu} \pm 1\sigma$ | Extraction depuis la phase |
|------------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| R0               | 30 ± 8                        | 30 ± 8                             | Echangeable                |
| R1               | 45 ± 6                        | 45 ± 6.1                           | Acido-soluble              |
| R2               | 4,9 ± 2,1                     | 4,8 ± 1,9                          | Réductible                 |
| R3               | 9,4 ± 3,0                     | 10,1 ± 3,0                         | Oxydable                   |
| R4 et résiduelle | 9,8 ± 3,5                     | 11,4 ± 3,7                         | Résiduelle                 |

Mis à part, l'échantillon de profondeur moyenne 13,5 cm (où l'on observe une diminution des teneurs en plutonium extraites par le réactif R1 au bénéfice de celles extraites par R0), la quantité de plutonium associée à la phase sédimentaire ciblée par le réactif R0 augmente avec la profondeur (13 à 36% de  $^{239, 240}\text{Pu}$  extrait de 1,15 à 30,95 cm de profondeur). Ceci suggère, des processus de captation du plutonium par une ou des phases solides formées au sein des sédiments.

Le premier échantillon de la carotte présente la plus faible quantité des isotopes 238 et 239, 240 du plutonium associée avec la phase R0 : cela correspond à - 40% de plutonium extrait par rapport à ce que l'on observe pour les échantillons les plus profonds (Fig. 3.37). En parallèle, l'échantillon le plus superficiel se caractérise aussi par le minimum de sulfures particulaire de type AVS. Quant à lui, l'échantillon de profondeur moyenne 13,5 cm (où les quantités de plutonium extraites par les réactifs R0 et R1 semblent s'inverser) correspond à un niveau où les sédiments présentent un pic secondaire en AVS.

La somme des concentrations en plutonium des différentes phases porteuses est présentée par le tableau 3.17 pour les différents isotopes analysés. Les activités sont en accord avec les données publiées pour des sédiments prélevés dans la même zone géographique (Aston et Stanners, 1981), néanmoins, le pic d'activité maximale de  $^{239, 240}\text{Pu}$  se situe beaucoup plus profondément pour notre carotte (28,45 cm) que ce qu'Aston et Stanner observaient.

Pour la carotte INT10, on peut considérer que le profil de  $^{239, 240}\text{Pu}$  correspond à l'enregistrement sédimentaire des rejets de ces mêmes isotopes depuis l'usine BNFL-Sellafield. Ainsi, la présence du pic à 28,45 cm est à mettre en parallèle avec les rejets maximum de  $^{239, 240}\text{Pu}$  effectués en Mer d'Irlande en 1973 : ces données conduisent à calculer un taux de sédimentation locale d'environ 1 cm.a<sup>-1</sup> ; résultat en accord avec les taux calculés par Hamilton et Clarke (1984).

**Tableau 3.17. Concentrations des différents isotopes en plutonium dans les sédiments de la carotte INT10 (d'après Lucey, 2003)**

| Profondeur<br>(cm) | <sup>238</sup> Pu<br>(Bq.Kg <sup>-1</sup> ± 2σ) | <sup>239, 240</sup> Pu<br>(Bq.Kg <sup>-1</sup> ± 2σ) |
|--------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 1,15               | 73 ± 2                                          | 393 ± 7                                              |
| 3,45               | 98 ± 3                                          | 501 ± 8                                              |
| 8,35               | 142 ± 6                                         | 703 ± 20                                             |
| 10,9               | 181 ± 7                                         | 892 ± 24                                             |
| 13,45              | 149 ± 3                                         | 722 ± 11                                             |
| 15,95              | 290 ± 1                                         | 1344 ± 34                                            |
| 20,95              | 464 ± 1                                         | 2193 ± 54                                            |
| 23,45              | 575 ± 3                                         | 2724 ± 39                                            |
| 25,95              | 1074 ± 4                                        | 5084 ± 160                                           |
| 28,45              | 1440 ± 4                                        | 7301 ± 150                                           |
| 30,95              | 1113 ± 2                                        | 5337 ± 71                                            |

En moyenne, 75% du plutonium contenu dans le compartiment solide des sédiments sont contenus dans les phases sensibles aux réactifs R0 et R1 (c'est-à-dire les phases minérales acido-solubles ou solubles en présence d'oxygène et à pH = 5). Enfin, sur ce site intertidal, la bioturbation apparaît plus intense ou est effectuée par des organismes de taille plus importante que ce que celle observée en zone subtidale. Ainsi, pour l'estuaire de l'Esk, on met en évidence le mélange des sédiments (du moins sur les trente premiers centimètres de sédiment ici étudiés).

### **CONCLUSION INT10**

Bien que cette carotte soit constituée d'un sédiment relativement proche de celui observé en zone subtidale, les réactions diagénétiques qui s'y établissent sont notablement différentes. Il semble donc évident que, comparativement à ce qui se déroule en zone subtidale, certaines caractéristiques locales d'un environnement estuarien (telles que la bioturbation, la colonisation végétale, la présence d'eau douce, ...) aient une influence sur la diagenèse précoce. De plus, l'association du plutonium avec différentes phases sédimentaires semble directement liée avec le développement des réactions diagénétiques dans les sédiments anoxiques, notamment l'augmentation du plutonium associée à la phase R0.

Le plutonium s'associe principalement avec la phase acido-soluble. Pour l'isotope 239 du plutonium, on mesure en moyenne 30% de ce radioélément associés à la phase sédimentaire sensible à l'attaque par le réactif R0 (plutonium échangeable et lié aux AVS) et 45% à la phase sédimentaire sensible à l'attaque par le réactif R1 (plutonium lié aux carbonates).

Ces observations sont cohérentes avec des résultats obtenus par Lucey (2003) sur des sédiments intertidaux prélevés sur la Solway coast (54°53,068'N - 3°42,123' W ; site situé quelques dizaines de kilomètres au nord de l'estuaire de l'Esk).

### 3.5.2.6. Synthèse des observations réalisées sur les sédiments de Mer d'Irlande Orientale

Quelle que soit la carotte étudiée, les sédiments observés sont relativement proches du point de vue de leur nature. Bien qu'ayant une granulométrie variable, l'ensemble de ces prélèvements se caractérise par une forte proportion de particules de taille inférieure à 62,5 µm (plus de 60% en masse). De même, pour tous les sites, l'anoxie des sédiments s'accompagne d'une séquence de réactions diagénétiques, ces dernières ayant une influence sur la répartition du plutonium au sein des dépôts.

Le plutonium s'associe principalement avec la phase acido-soluble : pour le  $^{239}\text{Pu}$ , on y retrouve environ  $\frac{3}{4}$  des quantités totales de plutonium immobilisées dans les sédiments. Ces 80% comprennent le plutonium faiblement lié aux sédiments et associé aux AVS (pour ~ 32%) et aux carbonates (pour ~ 40%) : en théorie, l'ensemble de ce plutonium est donc "libérable" des sédiments par une attaque avec une solution oxydante et à  $\text{pH} \leq 5$ . Ces observations sont en complète opposition avec les données précédemment publiées (Aston et Stanners, 1981 ; Malcolm *et al.*, 1990 ; Pulford *et al.*, 1998 ; McDonald *et al.*, 2001) qui rapportaient des associations du plutonium avec des phases sédimentaires beaucoup moins réactives (en effet, ces auteurs ne maîtrisaient pas l'anoxie des sédiments durant les différentes phases préliminaires à l'étude de la partition solide du plutonium). Par conséquent, la prise en compte du comportement des phases réactives lors de la remobilisation du plutonium à partir des sédiments conduit à établir un scénario original de ce phénomène.

Néanmoins, ces sédiments se distinguent les uns des autres par leur concentration en plutonium (plus le site de prélèvement est proche du point de rejet de l'usine BNFL-Sellafield et plus les activités en plutonium rencontrées dans les sédiments sont élevées) ainsi que par l'intensité de la bioturbation. Le Cumbrian mud patch est donc un corps globalement homogène en terme de sédimentologie mais les sédiments qui le constituent présentent des comportements diagénétiques très variés.

Pour les cinq carottes étudiées dans le cadre de cette thèse, les principaux paramètres permettant de classer ces prélèvements (en terme de similitudes ou de différences) sont regroupés dans le tableau 3.18.

**Tableau 3.18. Tableau synthétique des principales observations menées sur les carottes SUB079, SUB100, SUB110, SUB120 et INT10**

|                                                   | SUB_079                  | SUB_100                    | SUB_110                  | SUB_120                  | INT_10                   |
|---------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>Position</b>                                   | 54°20,03 N<br>03°40,07 W | 54°23,83 N<br>03°34,92 W   | 54°20,95 N<br>03°38,70 W | 54°29,88 N<br>03°44,91 W | 54°20,35 N<br>03°24,09 W |
| <b>Homogénéité sédimentaire</b>                   | OUI                      | OUI                        | OUI                      | OUI                      | OUI                      |
| <b>Population granulométrique &gt; 100 µm</b>     | NON                      | OUI/NON<br>(2 populations) | NON                      | OUI                      | OUI                      |
| <b>Bioturbation</b>                               | +++                      | ++                         | +++                      | ++                       | ++++                     |
| <b>Anoxie des sédiments</b>                       | OUI                      | OUI                        | OUI                      | OUI                      | OUI                      |
| <b>Activité diagénétique</b>                      | OUI                      | OUI                        | OUI                      | OUI                      | OUI                      |
| <sup>239, 240</sup> Pu max (mBq.L <sup>-1</sup> ) | 1,35                     | 2,7                        | -                        | 1,0                      | 17,9                     |
| <sup>239, 240</sup> Pu max (Bq.kg <sup>-1</sup> ) | 472                      | 660                        | -                        | 274                      | 7 301                    |
| <b>% Pu (R0, R1) max</b>                          | 84,5                     | 85                         | -                        | 76                       | 85                       |
| <b>Page de localisation</b>                       | 88                       | 98                         | 110                      | 116                      | 126                      |

A partir de la mission océanographique DIAPLU, nous avons donc pu caractériser l'ensemble des paramètres physico-géo-chimiques rendant compte de la diagenèse, et ce, pour cinq carottes de sédiments. De plus, l'acquisition de ces données a été effectuée dans le temps de la mission et au sein des carottes, les différents paramètres (des eaux interstitielles ou bien des sédiments) ont exactement été mesurés sur les mêmes aliquotes. Cet ensemble d'analyses constitue donc une base de données inédite dédiée à l'étude du comportement du plutonium au cours de la diagenèse des sédiments marins en Mer d'Irlande orientale.

### **3.6. Caractérisation de la réactivité du plutonium dans les sédiments de Mer d'Irlande orientale**

Suite aux expérimentations d'extraction séquentielle, le dosage du plutonium des différentes phases sédimentaires nous a permis de connaître la répartition du plutonium entre les différentes composantes des dépôts (phases porteuses) au jour de leur prélèvement. Néanmoins, pour caractériser la réactivité de cet élément, il est nécessaire de passer d'une image statique du plutonium immobilisé dans les sédiments à une approche "dynamique" (approche envisageant l'évolution à court terme des objets étudiés).

Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte les principaux facteurs pouvant avoir une influence sur la répartition du plutonium, c'est-à-dire :

- la diffusion de plutonium depuis les eaux interstitielles,
- la perturbation des sédiments par bioturbation qui se traduit par la modification des caractéristiques géochimiques des dépôts (et éventuellement par la modification de la mobilité du plutonium),
- son immobilisation par co-précipitation avec les minéraux néo-formés dans les sédiments.

### **3.6.1. Remobilisation du plutonium par diffusion depuis les eaux interstitielles**

Les eaux interstitielles des sédiments étant plus concentrées en plutonium que les eaux libres marines, il est légitime de s'interroger sur la remobilisation d'une partie de ce plutonium par diffusion. En effet, en l'absence de processus réactif, un flux à travers l'interface eau/sédiment est théoriquement envisageable en fonction du gradient de concentration en plutonium. Ces flux, s'ils existent, conduisent à la migration du plutonium depuis le milieu le plus concentré (les sédiments) vers le milieu le moins concentré (les eaux libres), c'est-à-dire qu'ils conduisent à une émission du plutonium vers la colonne d'eau.

Pour mettre en évidence ces flux, nous employons la première loi de Fick que nous appliquons aux données issues de l'étude de la carotte INT10 (seule carotte présentant un gradient favorable) :

$$F = -D \times \frac{dC}{dz}$$

avec C : concentration en plutonium (Bq.cm<sup>-3</sup>) ;  
z : profondeur (cm) ; soit (dC/dz) : gradient de concentration ;  
D : coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) ;  
F : flux diffusif (Bq.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>).

Pour le plutonium, par analogie avec les seules données publiées sur l'américium, nous avons pris D = 4.10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> (Boudreau, 1996).

En zone intertidale (carotte INT10), les données des deux niveaux supérieurs de la carotte INT10 (- 1,15 et - 3,45 cm de profondeur moyenne par rapport à l'interface eau/sédiment) qui présentent respectivement des concentrations de plutonium dissous (<sup>238</sup>Pu) de 0,41 et 0,93 mBq.L<sup>-1</sup>, nous permettent de calculer un flux diffusif de ~ 0,9.10<sup>-9</sup> Bq.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> ou ~ 300 Bq.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>. Bien que très approximative, cette valeur est à rapporter aux 125 000 Bq.m<sup>-2</sup> de <sup>238</sup>Pu stockés dans les seuls 10 premiers centimètres du sédiment (stock calculé d'après les activités de <sup>238</sup>Pu mesurées pour les mêmes niveaux sédimentaires) : si un tel flux se

maintenait dans le futur (et si les apports en plutonium se tarissaient), il faudrait plus de 400 ans pour épuiser le contenu en  $^{238}\text{Pu}$  de la seule couche superficielle des sédiments.

En se référant aux différents profils de plutonium dissous dans les eaux interstitielles des carottes subtidales (SUB079, SUB100, SUB110 et SUB120), aucun flux diffusif vers les eaux libre ne peut être mis en évidence. En effet, pour tous ces sites, les teneurs en plutonium dissous sont décroissantes depuis la surface des sédiments vers la profondeur : ces profils pourraient donc être interprétés comme une pénétration de plutonium dissous depuis la colonne d'eau vers les eaux interstitielles. En fait, nous verrons plus loin que les profils de plutonium dissous dans les eaux interstitielles traduisent, en premier lieu, un processus réactif.

D'après cette étude, le phénomène de remobilisation du plutonium sédimentaire par diffusion rend essentiellement compte de la remobilisation du plutonium au sein du Cumbrian mud patch. En effet, en considérant uniquement les zones intertidales de la Mer d'Irlande orientale, la faiblesse du flux calculé additionnée à la faible surface des zones intertidales de sédiments fins ne permet d'expliquer qu'une infime partie de la remobilisation de plutonium des sédiments.

En Mer d'Irlande orientale, quel que soit l'environnement considéré (intertidal ou subtidal), le phénomène de diffusion du plutonium depuis les eaux interstitielles n'a donc pas une intensité suffisante pour induire une remobilisation significative du plutonium des sédiments.

### ***3.6.2. Tentative de caractérisation de la bioturbation dans les sédiments étudiés et conséquences potentielles sur la partition solide et la réactivité du plutonium en Mer d'Irlande orientale***

Lors de la description des sédiments, nous avons mis en évidence une bioturbation plus ou moins intense en fonction des sites de prélèvement. Il convient donc, d'essayer de quantifier ce phénomène puis d'en étudier les conséquences en terme de remobilisation du plutonium des sédiments par destabilisation des phases porteuses ainsi que de son relargage sous forme dissoute dans les eaux interstitielles par bio-irrigation des sédiments.

#### **3.6.2.1. Intensité de la bioturbation**

L'ensemble des sédiments récoltés durant la mission DIAPLU se caractérise par l'homogénéité des sédiments et leur caractère fortement bioturbé (mis en évidence par

observation directe et radiographie). Néanmoins, avant d'étudier l'influence de la perturbation des dépôts sur le comportement du plutonium, il est nécessaire de caractériser ce phénomène. Or, peu de paramètres nous sont accessibles :

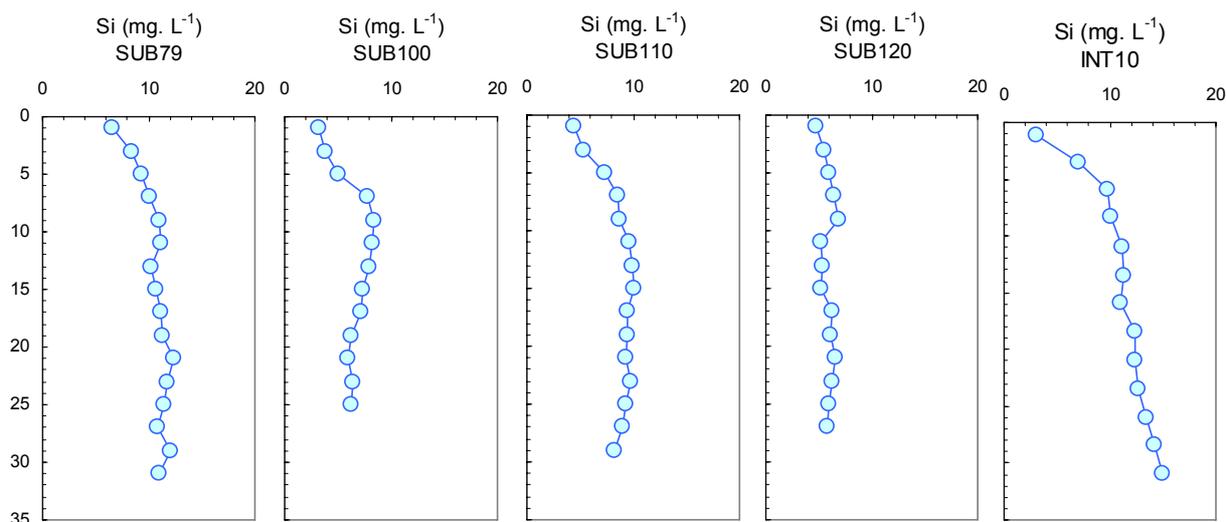
- mesurée par spectrométrie gamma, l'activité des sédiments en  $^{210}\text{Pb}$  est masquée par le pic d' $^{241}\text{Am}$  (americium). Ainsi l'utilisation de cet isotope radioactif naturel du plomb d'origine atmosphérique (par décroissance depuis le radon) est donc impossible.
- les autres radionucléides émetteurs gamma présentent des profils plats du fait d'une intense homogénéisation des sédiments : il est donc impossible d'effectuer un quelconque classement entre les différents sédiments étudiés grâce à ce critère.

Ainsi, bien que la bioturbation ait été qualitativement observée, aucune approche classique ne permet de la quantifier. Pour caractériser ce phénomène, nous avons donc employé la teneur des eaux en silice dissoute (dosée par ICP-AES).

Les diatomées (végétaux) et les radiolaires (animaux) qui vivent dans la couche de surface des eaux océaniques synthétisent activement un test d'opale (silice amorphe) à partir de l'eau de mer. Néanmoins, ces eaux sont sous-saturées en cet élément. Ainsi, dès la mort de ces organismes, la dissolution de leurs tests débute.

En milieu côtier (sous une faible épaisseur d'eau) la majorité de cette opale particulière atteint le fond (par sédimentation) et continue à se dissoudre. Les eaux interstitielles des sédiments présentent donc des valeurs de silice supérieures à celles rencontrées dans les eaux libres.

Une modélisation de la dissolution de l'opale dans les sédiments (Schink *et al.*, 1975) montre que, dans ces conditions, l'augmentation de la bioturbation au sein d'un sédiment entraîne une augmentation en profondeur de la concentration en opale dissoute des eaux interstitielles. En effet, la bioturbation est responsable de la redistribution de l'opale particulaire. Plus cette dernière pénètre profondément dans les sédiments et plus elle est susceptible de rencontrer des conditions défavorables (le pH des eaux interstitielles est plus faible en profondeur) d'où une dissolution plus intense. Le profil théorique de la silice dissoute dans les eaux interstitielles est donc asymptotique en profondeur avec une valeur maximale dépendante de l'intensité de la bioturbation (Berner, 1980) : pour un site donné, plus la bioturbation est intense et plus les eaux interstitielles sont concentrées en silice dissoute. Cette caractéristique des sédiments nous permet donc de classer les carottes prélevées durant la mission DIAPLU en fonction de leur taux de bioturbation.



**Figure 3.40. Profils de silice dissoute dans les eaux interstitielles des sédiments des carottes SUB079, SUB100, SUB110, SUB120 et INT10**

La figure 3.40 permet de construire le tableau comparatif 3.19. Celui-ci traduit les concentrations observées en silice des eaux interstitielles des sédiments en terme d'intensité locale de bioturbation. Soit, de la bioturbation la plus intense à la plus faible :

INT10 > SUB079 ≈ SUB110 > SUB100 > SUB120.

**Tableau 3.19. Concentrations maximales en silice dissoute des eaux interstitielles et implications en terme de bioturbation des sédiments**

| Carotte | [Si] <sub>max</sub> (mg.L <sup>-1</sup> ) | Bioturbation d'après [Si] <sub>max</sub> |
|---------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| SUB_79  | 12,32                                     | +++                                      |
| SUB_100 | 8,34                                      | ++                                       |
| SUB_110 | 10,02                                     | +++                                      |
| SUB_120 | 6,85                                      | +                                        |
| INT_10  | 15                                        | ++++                                     |

Bien que ce choix soit criticable, nous avons inclus dans ce classement la carotte INT10 originaire d'un site intertidal (c'est-à-dire d'un environnement qui se distingue par son mode de fonctionnement de type estuaire). En effet, y compris pour ce site, la caractérisation "objective" de la perturbation des sédiments par le compartiment biologique concorde avec les observations visuelles des sédiments.

### 3.6.2.2. Conséquences de la bioturbation sur la répartition du plutonium des sédiments et des eaux interstitielles

Vis à vis de la partition solide du plutonium (telle que nous l'avons observée à travers l'extraction séquentielle) ainsi que de l'étude de la concentration en plutonium dissous des eaux interstitielles, différentes conséquences géochimiques de la bioturbation sont envisageables : nous assimilons ici la bioturbation à une perturbation des sédiments liées aux organismes et à leur activité métabolique.

Ces conséquences sont successivement passées en revue ci-après :

➤ pour la phase ciblée par l'extraction R0 :

Si l'intensité de la bioturbation augmente, au sein des sédiments le mélange des particules augmente y compris celui de minéraux porteurs de plutonium et sensibles aux changements de conditions géochimiques : par exemple, le recyclage des AVS peut être une des conséquences de la bioturbation (Thamdrup *et al.*, 1994).

Certains organismes benthiques sont susceptibles d'ouvrir des terriers au sein des sédiments. Ainsi, de leur présence peut résulter l'initiation de phénomènes de bio-irrigation (pénétration d'eau de mer oxygénée au sein des sédiments), ceux-ci ayant une influence sur les particules solides sensibles aux changements de conditions géochimiques et potentiellement porteuses de plutonium.

Par contre, en ce qui concerne le plutonium échangeable, l'approche directe suggère que la bioturbation n'a pas d'impact : en effet, le fait que les composants majeurs des sédiments et des eaux interstitielles ne présentent aucune modification en réponse à la bioturbation semble indiquer qu'aucun lien n'existe entre l'intensité de la bioturbation et la stabilité des phases solides majoritaires dans le sédiment (donc entre la bioturbation et les phases solides auxquelles le plutonium échangeable est lié de façon réversible).

La bioturbation est néanmoins susceptible de jouer un rôle : en effet, les organismes benthiques participent à la décomposition de la matière organique présente dans les sédiments. Ceci implique l'appauvrissement du milieu en carbone organique particulaire et, de façon symétrique, l'enrichissement en carbone organique dissous. Or, ce dernier est à même de complexer le plutonium (Morris *et al.*, 2001), on peut donc suggérer qu'en sa présence, des phénomènes de compétition existe entre le plutonium échangeable (Pu des sédiments) et le plutonium dissous (Pu complexé par le carbone organique dissous).

➤ pour la phase ciblée par l'extraction R1 :

Contrairement à ce que nous avons observé pour la phase ciblée par l'extraction R0, la bioturbation ne semble pas avoir d'impact sur les phases minérales carbonatées (ciblée par l'extraction R1). Pour cette phase sédimentaire, le principal phénomène qui semble avoir une influence sur la remobilisation du plutonium n'est pas directement lié à la bioturbation et correspond à l'augmentation de la dissolution des carbonates en réponse à la diminution du pH dans les eaux interstitielles des sédiments.

Néanmoins, une partie des carbonates ingérés par les vers fousseurs est susceptible d'être dissoute lors de leur digestion. La dissolution est donc susceptible d'entraîner la remobilisation du plutonium initialement lié à ces carbonates.

➤ pour la phase ciblée par l'extraction R2 :

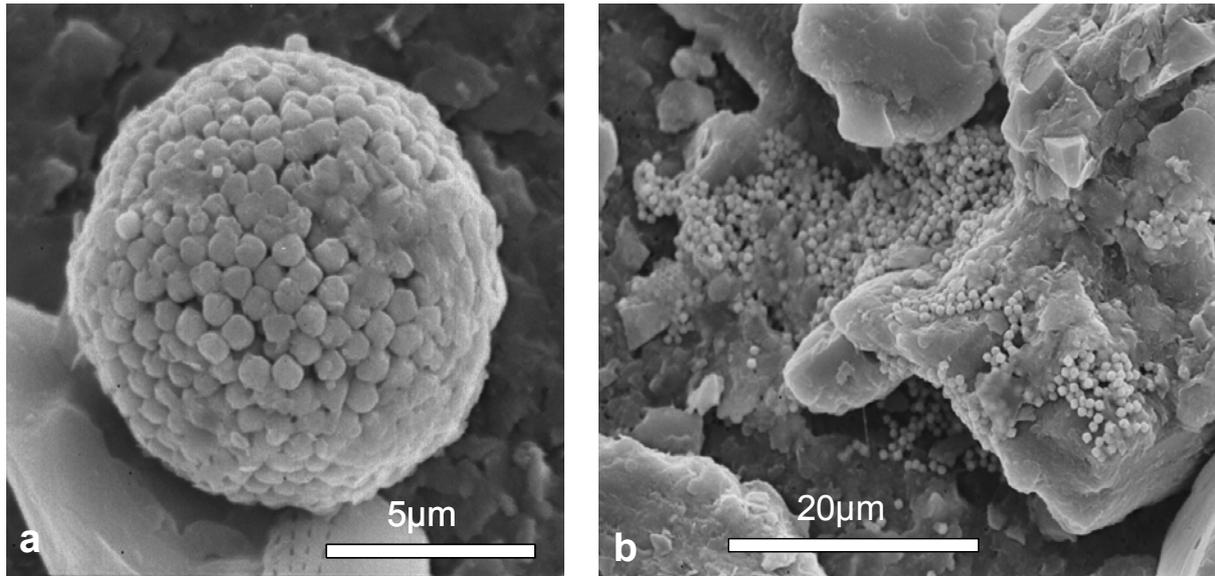
Pour la phase ciblée par l'extraction R2 (essentiellement les oxydes de fer et de manganèse), l'impact potentiel de la bioturbation est imputable, à la pénétration d'espèces chimiques oxydantes par bio-irrigation et/ou, à la présence de micro-niches anoxiques (par exemple la dégradation *in-situ* d'organismes benthiques). Quels que soient les processus de pénétration de ces espèces oxydantes (principalement l'O<sub>2</sub>), ceux-ci conduisent à la précipitation du fer et du manganèse initialement dissous dans les eaux interstitielles : cette précipitation pouvant induire l'immobilisation du plutonium.

➤ pour la phase ciblée par l'extraction R3 :

La phase ciblée par l'extraction R3 se compose essentiellement de matière organique et des sulfures CRS (Fig. 3.41). Les organismes benthiques participent à la décomposition de la matière organique présente dans les sédiments, la bioturbation est donc susceptible de se traduire par la libération du plutonium associé à la matière organique. Néanmoins, les quantités de plutonium ainsi libérées ne peuvent être quantifiées du fait du caractère hétérogène de la bioturbation dans les sédiments.

D'autre part, il est probable que le plutonium complexé par la matière organique ait déjà été extrait par le réactif R0 selon le déplacement de complexes (de la matière organique vers le citrate du réactif) ce qui explique le manque de réactivité observé pour le plutonium.

Les CRS correspondant à une phase minéralogique très stable, le plutonium qui leur est associé n'est sûrement pas remobilisable à court terme par l'action bioturbatrice des organismes benthiques.



**Figure 3.41. Images de sulfures particulières au microscope électronique à balayage sur des sédiments issus de la mission DIAPLU : (a) pyrite framboïdale ; (b) film de microcristaux non-identifiés de sulfures**

➤ pour la phase ciblée par l'extraction R4 :

La dernière phase ciblée par l'extraction séquentielle est, par définition, la phase sédimentaire la moins sensible aux changements de conditions géochimiques du milieu. On s'attend donc à ce que la bioturbation n'ait aucun effet sur la remobilisation du plutonium depuis cette phase.

➤ pour les eaux interstitielles

Certains organismes benthiques sont susceptibles d'ouvrir des terriers au sein des sédiments. Ainsi, de leur présence, peut résulter l'initiation de phénomènes de bio-irrigation, ceux-ci ayant une influence sur les particules solides sensibles aux changements de conditions géochimiques (pénétration d'eau de mer oxygénée au sein des sédiments anoxiques). Ils peuvent modifier la capacité des sédiments à relarguer du plutonium soit par diffusion à l'interface eau/sédiment, soit à travers le mélange de leurs eaux interstitielles avec des eaux marines.

Certains de ces processus peuvent être confirmés par les données acquises au cours de notre étude ; nous les étudions maintenant plus en détail.

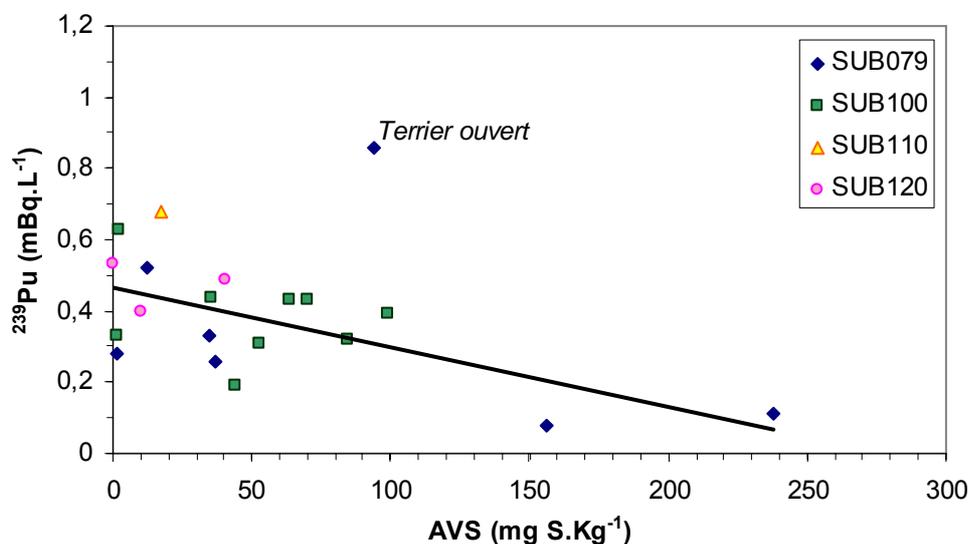
### 3.6.2.3. Conséquences de la bioturbation sur la répartition du plutonium dans la phase sédimentaire sensible à l'extraction par le réactif R0

Afin de caractériser l'impact de la bioturbation sur la phase sédimentaire sensible au réactif R0 (phase échangeable, complexes de surface et AVS), nous allons successivement étudier l'influence de ce phénomène vis à vis des AVS sur les sédiments subtidaux puis sur les sédiments intertidaux.

En revanche, nous ne reviendrons pas sur l'influence de la bioturbation en ce qui concerne la dégradation de la matière organique (et donc sur la possible complexation du plutonium par le carbone organique dissous). En effet, ces données ont déjà été présentées dans le paragraphe 3.5.

#### ➤ Réactivité du plutonium lié aux AVS dans les prélèvements subtidaux

Pour les prélèvements effectués en zone subtidale, la corrélation entre les concentrations en plutonium dissous dans les eaux interstitielles et la teneur des sédiments en AVS (Fig. 3.42) suggère un lien entre ces deux paramètres. Les faibles teneurs en AVS s'accompagnent de fortes concentrations en plutonium dissous et inversement : cela confirme que les AVS constituent une phase puits de première importance pour le plutonium (la solubilisation des AVS entraînant un relargage du plutonium initialement associé aux particules).



**Figure 3.42. Corrélation AVS et <sup>239</sup>Pu des eaux interstitielles ( $y = -0,002.x + 0,46$  ;  $R = 0,64$ ) pour les données carottes subtidales SUB079, SUB100, SUB110 et SUB120 à l'exception du point correspondant au terrier ouvert**

Sur cette figure, on observe un point à l'écart de la droite de corrélation (SUB079, 15 cm ; AVS : 94,3 mg S.Kg<sup>-1</sup> et <sup>239</sup>Pu : 0,86 mBq.L<sup>-1</sup>) qui ne semble pas obéir à l'association du plutonium aux AVS. Sur la figure 3.43, on observe qu'à cette profondeur, le sédiment présente un terrier ouvert. Cela suggère que, par circulation d'eau dans les galeries, des espèces

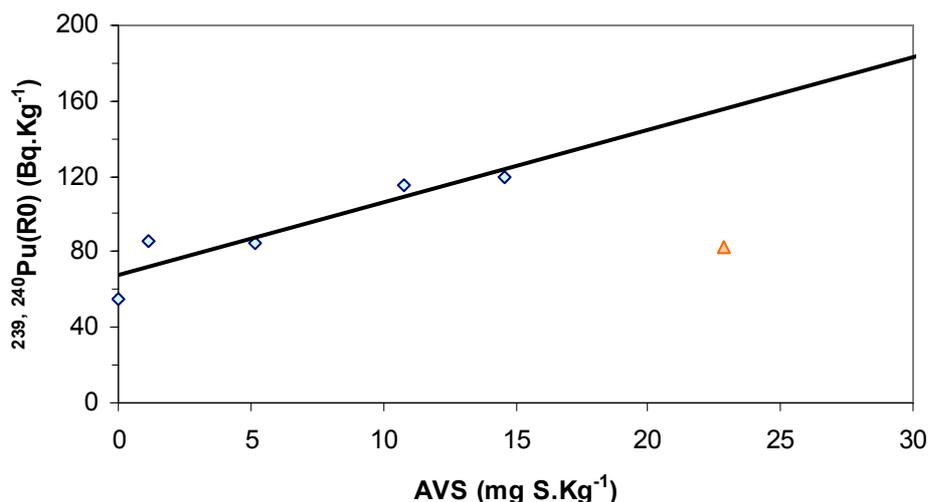
chimiques oxydantes peuvent être introduites en profondeur dans les sédiments et donc dissoudre totalement (ou en partie) les phases sédimentaires sensibles à l'oxydation. De la sorte, le plutonium porté par les AVS peut être libéré dans les eaux interstitielles (d'où l'observation d'une teneur modérée en AVS alliée à une forte concentration en plutonium dissous).



**Figure 3.43. Photographie d'un niveau de la carotte SUB079 ;  
profondeur moyenne 15 cm**

Ainsi, les AVS peuvent également constituer une phase source pour le plutonium si les conditions sont favorables à leur oxydation. Cette observation souligne donc le fait que les perturbations des sédiments par les organismes benthiques influencent la géochimie des sédiments et, par conséquent, la distribution du plutonium. Ainsi, nous mettons ici en évidence un phénomène de remobilisation du plutonium des sédiments qui permet d'expliquer, du moins en partie, les quantités de plutonium ayant disparu du Cumbrian mud patch (Kershaw *et al.*, 1999).

Des observations au microscope électronique à balayage (MEB du laboratoire M2C à Rouen) réalisées sur des sédiments prélevés au cours de la campagne océanographique DIAPLU, montrent que les sulfures se répartissent en particules discrètes et non de façon homogène dans les sédiments. Cette localisation des AVS signifie qu'au moins une partie du plutonium est également associée aux sédiments de façon ponctuelle. Par exemple, pour la carotte SUB120 (Fig. 3.44), la dissolution d'un milligramme d'AVS conduirait au minimum à la libération depuis ces minéraux de 3 Bq de <sup>239</sup>, <sup>240</sup>Pu. Ainsi, la réactivité de ces minéraux constitue donc une source potentielle de plutonium de première importance pour la remobilisation de ce radioélément.



**Figure 3.44. Corrélation AVS et <sup>239, 240</sup>Pu extrait par le réactif R0 pour la carotte SUB120 ;  $y = 3,85.x + 67,5$  ;  $R = 0,92$  (à l'exclusion du point de profondeur moyenne 13 cm)**

Néanmoins, l'exemple de cette corrélation entre le plutonium extrait par le réactif R0 de l'extraction séquentielle et les AVS pour la carotte SUB120 montre que pour une teneur d'AVS de 0 mg S.kg<sup>-1</sup> de sédiment sec, le réactif R0 extrait plusieurs dizaines de Bq de <sup>239, 240</sup>Pu (soit ~ 30% des quantités totales de plutonium des sédiments). Ceci prouve qu'en plus de la dissolution des AVS, le réactif R0 extrait le plutonium d'au moins une autre phase sédimentaire. Lucey *et al.* (2004) montrent d'ailleurs, qu'en plus du plutonium échangeable et de celui associé aux AVS, ce réactif extrait aussi du plutonium depuis la phase carbonatée sans toutefois induire de dissolution notable de cette phase. L'ensemble de ces données suggère donc, dans le milieu naturel, la compétition entre la présence de plutonium à la surface des carbonates (potentiellement sous forme de complexes de surface) et la présence de plutonium lié aux AVS.

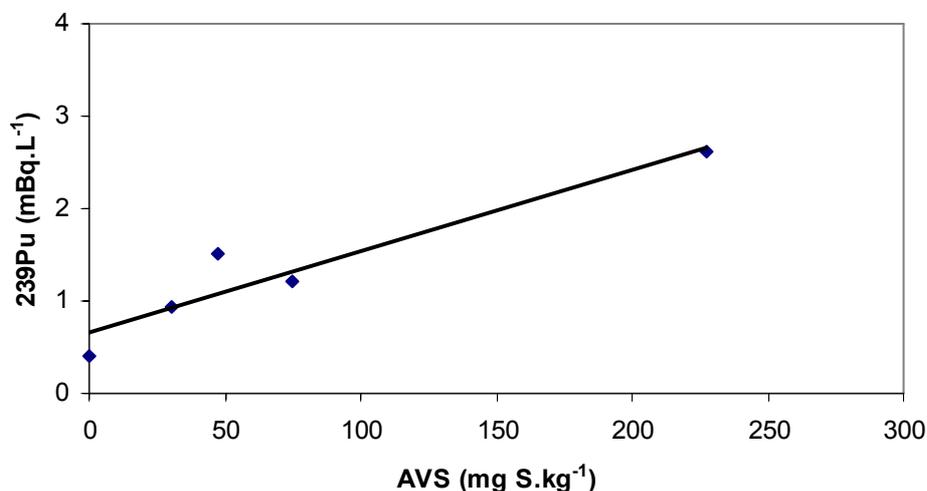
Sur la figure 3.44, la corrélation présentée ( $y = 3,85 x + 67,5$  ;  $R = 0,92$ ) est obtenue en excluant le point de profondeur 13 cm. En effet, à cette profondeur, on observe sur la radiographie (Fig. 3.32) des terriers ouverts, signes de perturbation des sédiments. En réponse à la bioturbation, l'oxydation d'une partie des AVS (et donc la libération du plutonium qu'ils portaient) explique la faible quantité de ce radionucléide extraite par le réactif R0.

En se fondant sur les données de l'approche expérimentale, une explication plus poussée de ce phénomène sera donnée au paragraphe 4.8.2.1.

### ➤ Prélèvement intertidal

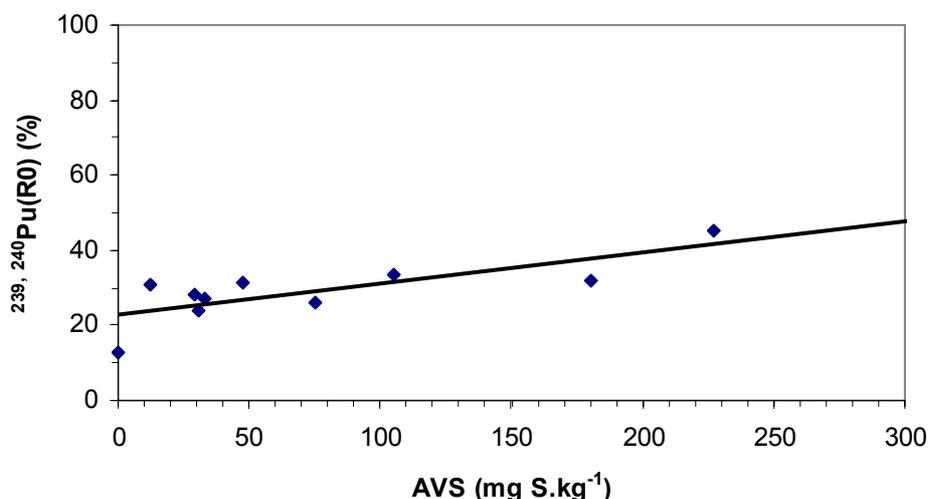
Pour le prélèvement effectué en zone intertidale (INT10), la corrélation entre les teneurs de plutonium dissous dans les eaux interstitielles (en %) et la teneur des sédiments en AVS (Fig. 3.45) est inversée vis à vis de celle observée pour les sédiments subtidaux : les faibles

teneurs en AVS s'accompagnent de faibles concentrations en plutonium dissous. Ceci en accord avec l'observation que les activités en plutonium dissous comme les concentrations en AVS augmentent avec la profondeur dans les sédiments. Néanmoins, cette figure montre que les teneurs en plutonium dissous sont jusqu'à vingt fois plus fortes que celles observées en zone subtidale et que les concentrations en AVS trois fois plus fortes.



**Figure 3.45. Corrélation AVS et <sup>239</sup>Pu pour la carotte intertidale INT10 (dans la gamme de 0 à 300 mg S.kg<sup>-1</sup>) ;  $y = 0,009.x + 0,7$  ;  $R = 0,90$**

Pour la carotte INT10, les proportions de plutonium extraites par le réactif R0 de l'extraction séquentielle sont corrélées avec les teneurs en AVS des sédiments (Fig. 3.46). Ainsi, l'estuaire de l'Esk présente des sédiments à fortes teneurs en plutonium (à la fois dans la phase dissoute et dans la phase sédimentaire) et à forte concentration en AVS. On interprète ces observations, non pas comme une exception au comportement de phase puits des AVS mais plus comme une preuve de la grande réactivité de cette phase selon un recyclage constant des AVS par un cycle de dissolution/reprécipitation induit par la bioturbation.



**Figure 3.46. Corrélation AVS et <sup>239, 240</sup>Pu extrait par le réactif R0 de l'extraction séquentielle pour la carotte intertidale INT10 ;  $y = 0,08.x + 23$  ;  $R = 0,60$**

Comme pour les sédiments subtidaux, la corrélation entre le plutonium extrait par le réactif R0 de l'extraction séquentielle et les AVS pour la carotte INT10 (Fig. 3.24) montre que pour une teneur d'AVS nulle, le réactif R0 extrait plusieurs dizaines de Bq de  $^{239, 240}\text{Pu}$ . Ceci confirme qu'en plus de la dissolution des AVS, le réactif R0 extrait le plutonium d'au moins une autre phase sédimentaire, potentiellement le plutonium présent à la surface des carbonates sous forme de complexes de surface (comme le suggèrent les données de Lucey *et al.*, sous presse).

#### **3.6.2.4. Conséquences de la bioturbation sur la répartition du plutonium dans la phase sédimentaire sensible à l'extraction par le réactif R1**

L'action physique ou géochimique de la bioturbation ne semble pas avoir de conséquence sur la teneur en carbonate des sédiments. En effet, quelle que soit la carotte considérée (carotte subtidale ou intertidale), les profils de  $\text{CaCO}_3$  sont invariants avec la profondeur, y compris aux niveaux où les sédiments ont déjà été identifiés comme bioturbés (par exemple le niveau de profondeur moyenne de 15 cm de la carotte SUB079).

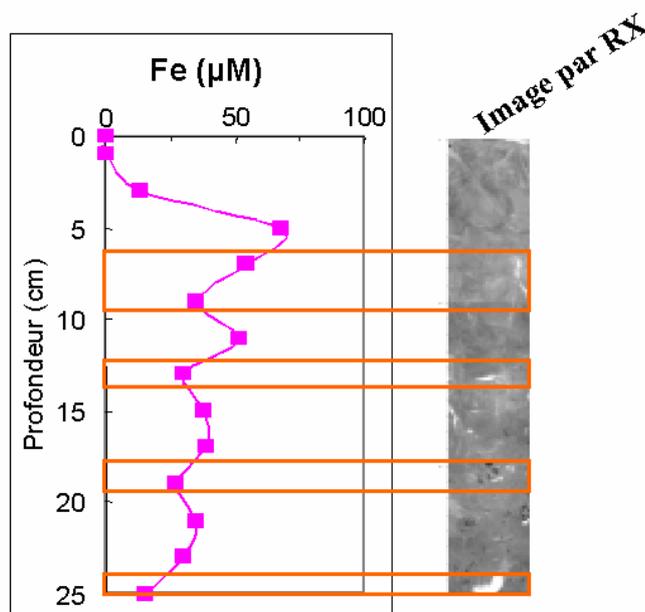
Néanmoins, par une approche numérique, Jansen et Ahrens (2004) suggèrent qu'une partie des carbonates ingérés par les vers fousseurs est susceptible d'être dissoute dans leurs intestins. Cette dissolution (estimée à  $0,5\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{j}^{-1}$  ou  $0,2\text{g}\cdot\text{m}^2\cdot\text{a}^{-1}$ ) reste, toutefois, minime vis à vis de la teneur en carbonate des sédiments analysé (8% en masse).

Ainsi, le seul phénomène probable que l'on peut mettre en évidence expérimentalement est l'enrichissement relatif de cette phase, suite à la déstabilisation du plutonium des AVS. Ce phénomène a d'ailleurs été mis en évidence pour deux niveaux de la carotte SUB120 présentant des terriers ouverts (niveaux de profondeurs moyennes 9 et 13 cm). Pour ces deux niveaux, ceci se traduit par une diminution des quantités de plutonium extraites par le réactif R0 (avec une moyenne de 33% contre 43% pour le reste de la carotte) accompagnée par une augmentation des quantités de plutonium extraites par le réactif R1 (avec 40% contre 32% pour le reste de la carotte).

Bien qu'avéré par la partition solide du plutonium au sein des sédiments de la carotte SUB120, l'enrichissement relatif de la phase carbonatée, suite à la déstabilisation du plutonium des AVS par bioturbation, ne peut être quantifié du fait du caractère hétérogène de la bioturbation dans les sédiments.

### 3.6.2.5. Conséquences de la bioturbation sur la répartition du plutonium dans la phase sédimentaire sensible à l'extraction par le réactif R2

La figure 3.47 (réalisée à partir des concentrations en fer dissous dans les eaux interstitielles et de la radiographie des sédiments de la carotte SUB100) démontre que sur la phase ciblée par l'extraction R2 (essentiellement les oxydes de fer et de manganèse) la bioturbation a une influence par bio-irrigation : pénétration d'espèces oxydantes dans les sédiments à la faveur de la bioturbation.



**Figure 3.47. Mise en parallèle des teneurs en fer dissous dans les eaux interstitielles avec la radiographie des sédiments de la carotte SUB100**

Ainsi, la coïncidence des diminutions observées pour les teneurs en fer dissous dans les eaux interstitielles avec la présence de terriers ouverts visibles sur la radiographie (Fig. 3.25) permet de suggérer que la circulation d'eau de mer aérée dans les galeries des organismes fouisseurs entraîne la précipitation partielle du fer dissous sous forme d'oxydes.

Bien que la bio-irrigation des sédiments semble un phénomène capable de modifier la partition solide du plutonium des sédiments, nous ne pouvons pas démontrer sa réalité à travers nos données : dans de futures études, il faudrait étudier la partition solide du plutonium des sédiments à l'échelle du terrier.

### 3.6.2.6. Conséquences de la bioturbation sur la répartition du plutonium dans la phase sédimentaire sensible à l'extraction par le réactif R4

La phase résiduelle de l'extraction séquentielle est celle qui est la moins sensible aux changements de conditions géochimiques. La seule action que la bioturbation est susceptible

d'entraîner correspond à l'enrichissement relatif en plutonium de cette phase sédimentaire (par reprécipitation à sa surface) après la déstabilisation initiale de l'association plutonium/phases minéralogiques sensibles aux changements de conditions géochimiques du milieu.

Les données des extractions séquentielles menées sur les différentes carottes semblent confirmer ce comportement. En effet, quelle que soit la carotte considérée (subtidales comme intertidale) les quantités de plutonium extraites par le réactif R4 sont plus importantes dans les premiers niveaux des sédiments : niveau où la bioturbation est la plus active.

### **3.6.3. Etat de saturation des eaux interstitielles**

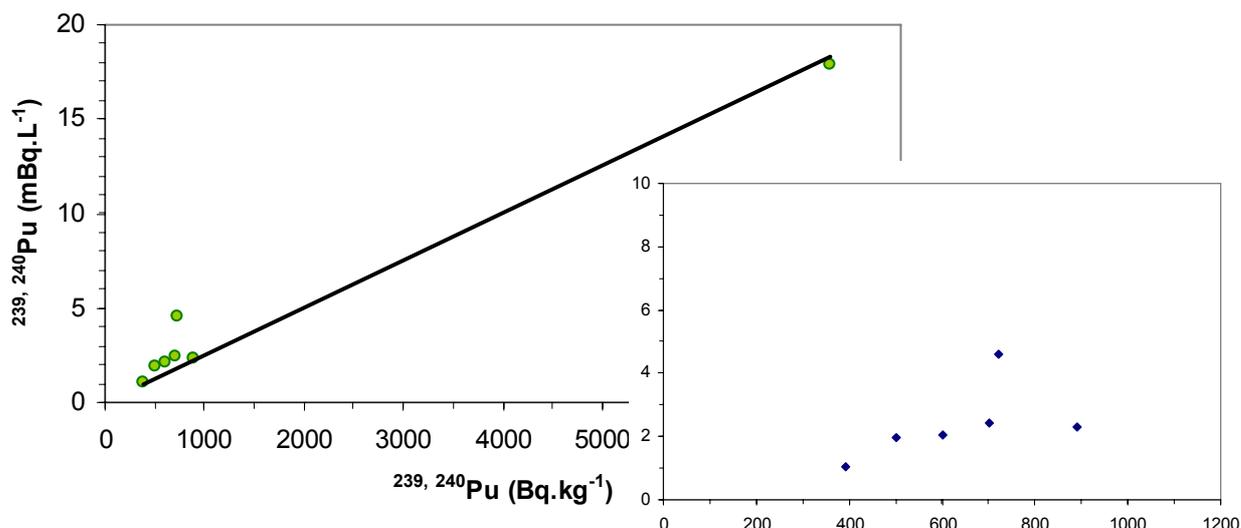
Le paragraphe 3.5.2 conclut à l'importance prédominante des phases sédimentaires sensibles aux réactif R0 et R1 en tant que phases porteuses de plutonium. Il convient donc de confronter les conclusions issues des extractions séquentielles avec les calculs thermodynamiques (en tant qu'indicateurs de la stabilité théorique des phases sédimentaires considérées vis à vis des caractéristiques géochimiques qui règnent dans les sédiments). Ces calculs permettent aussi d'envisager la précipitation de phases minéralogiques que l'on a pas mises en évidence lors des extractions séquentielles. A partir de l'analyse des eaux interstitielles des sédiments par ICP-AES, nous avons étudié leur état de saturation vis à vis des différentes phases minéralogiques susceptibles d'incorporer du plutonium au sein de leur structure ainsi que des phases minéralogiques susceptibles de constituer des phases porteuses de plutonium.

#### **3.6.3.1. Etat de saturation des eaux interstitielles vis à vis des phases pures de plutonium**

Afin d'étudier l'éventualité de la précipitation de phases pures contenant du plutonium depuis les eaux interstitielles ( $\text{Pu}_2(\text{CO}_3)_4$  et  $\text{Pu}_2(\text{CO}_3)_5$  par exemple), nous nous sommes basés sur les données issues de l'analyse des eaux interstitielles de la carotte INT10. Cette carotte se distingue des autres prélèvements par de fortes concentrations en plutonium dissous. Si des phénomènes de précipitation de phases pures de plutonium depuis les eaux interstitielles des sédiments se produisent, l'estuaire de l'Esk constitue l'environnement le plus favorable pour les constater.

Pour l'INT10, nous avons comparé les concentrations en plutonium dissous des eaux interstitielles avec les teneurs en plutonium des sédiments (Fig. 3.48). Bien qu'essentiellement portée par le point le plus extrême ( $^{239, 240}\text{Pu}$  :  $7300 \text{ Bq.kg}^{-1}$  ;  $18 \text{ mBq.L}^{-1}$ ), une corrélation entre ces deux paramètres semble exister : dans les sédiments de l'estuaire de l'Esk, un équilibre s'établit donc entre les concentrations dissoutes et particulaires en plutonium. Ainsi, quelles que

soient les réactions qui se déroulent dans les sédiments, celles-ci ne semblent pas dépendre de la concentration en plutonium des eaux interstitielles.



**Figure 3.48. Corrélation entre les concentrations en plutonium dissous des eaux interstitielles et les teneurs en plutonium des sédiments pour la carotte INT10**

De plus, cette corrélation suggère, qu'en zone intertidale, il existe un phénomène rendant possible l'observation de fortes teneurs en plutonium dissous dans les eaux interstitielles. En effet, lors de notre étude, c'est pour les sédiments de l'estuaire de l'Esk que nous retrouvons les plus fortes concentrations en plutonium dissous dans les eaux interstitielles. Morris *et al.* (2001) ont d'ailleurs observé sur une roselière de l'estuaire de l'Esk des activités dans les eaux interstitielles atteignant  $\sim 30 \text{ mBq.L}^{-1}$  de  $^{239, 240}\text{Pu}$ . Ces auteurs ont mis en parallèle ces fortes valeurs avec de fortes concentrations en carbone organique dissous dans les eaux interstitielles ( $\sim 300 \text{ mg.L}^{-1}$ ) et suggèrent le maintien du plutonium à l'état dissous par la complexation de ce radioélément en présence de matière organique dissoute.

D'après ces observations et malgré les fortes concentrations en plutonium rencontrées dans les eaux interstitielles et les phases sédimentaires, il n'y a pas de précipitation de phase pure contenant du plutonium. La croissance de la teneur en plutonium des sédiments avec la profondeur s'explique donc par la co-précipitation du plutonium avec d'autres phases porteuses. Nous allons donc étudier la potentialité de précipitation des phases minérales néoformées au sein des sédiments.

### 3.6.3.2. Principe de l'étude de la saturation des eaux interstitielles

Afin de quantifier l'état de saturation d'un élément chimique X présent dans une eau interstitielle par rapport à un minéral  $X_n Y_m$  potentiellement formé au sein des sédiments (n et m : nombres entiers), nous avons utilisé le produit d'activité ionique (PAI), défini par :

$PAI = (X)^n \cdot (Y)^m$  pour une réaction du type :

$nX + mY \rightleftharpoons X_nY_m$  défini par sa constante d'équilibre ( $K_s$ ).

L'indice de saturation (IS) a été défini comme le rapport logarithmique du produit d'activité ionique PAI sur la constante d'équilibre  $K_s$  :

$$IS = -\log\left(\frac{PAI}{K_s}\right)$$

Théoriquement, si  $IS > 0$ , l'élément X est dit sous-saturé par rapport au précipité  $X_nY_m$  (ce dernier ne précipite donc pas), si  $IS < 0$ , l'élément X est dit sur-saturé par rapport au précipité  $X_nY_m$  (ce dernier peut donc précipiter) et si  $IS \sim 0$ , l'élément X est dit en équilibre avec le précipité  $X_nY_m$  (Clarisse, 2003).

Pour les calculs, nous avons considéré les cations  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  et  $H^+$  et les anions  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  et  $S^{2-}$ . Le tableau 3.20 regroupe les minéraux pour lesquels nous avons calculé l'indice de saturation des eaux interstitielles ainsi que les produits de solubilité de ces minéraux relevés dans la littérature.

**Tableau 3.20. Produits de solubilité théoriques des minéraux considérés pour les calculs de saturation des eaux interstitielles ( $pK_s = -\log K_s$ )**

| Minéral               | Formule        | $pK_s$      | Références :                              |
|-----------------------|----------------|-------------|-------------------------------------------|
| Magnésite             | $MgCO_3$       | 7,59        | (Kittrich et Peryea, 1986)                |
| Calcite               | $CaCO_3$       | 8,42        | (Plummer et Busenberg, 1982 ; Stumm 1992) |
| Dolomite              | $CaMg(CO_3)_2$ | 17,09       | (Stumm, 1992)                             |
| Sidérite              | $FeCO_3$       | 10,7        | (Smith et Martell, 1976)                  |
| Rhodochrosite         | $MnCO_3$       | 7,59        | (Kittrich et Peryea, 1986)                |
| Strontianite          | $SrCO_3$       | 9,27        | (Busenberg et al., 1984)                  |
| Mackinwite - Greigite | $FeS$          | 17,5 – 18,3 | (Stumm, 1992)                             |
| Pink - Green          | $MnS$          | 10,5 – 13,5 | (Smith et Martell, 1976)                  |
| Bobierite             | $Mg_3(PO_4)_2$ | 25,2        | (Stumm et Morgan, 1996)                   |
| Vivianite             | $Fe_3(PO_4)_2$ | 36          | (Morel et Hering, 1993)                   |

Une partie de notre étude étant basée sur des sédiments estuariens où la salinité varie fortement, nous avons dû tenir compte, lors des calculs, de la force ionique. Elle a été calculée à partir de la relation établie par (Gómez-Parra et Forja, 1994) :

$$\mu = \frac{19,919 \cdot Sal}{1000 - (1,00198 \times Sal)} \quad \text{avec Sal : salinité du milieu.}$$

Les coefficients d'activité ( $\gamma$ ) des espèces dissoutes ont, pour leur part, été déterminés en utilisant les équations de Davies (1962 ; Whitfield et Turner, 1980) :

$$\log(\gamma) = \frac{0,5108 \times Z^2 \times (0,3\mu - \sqrt{\mu})}{1 + \sqrt{\mu}} \quad \text{avec } Z : \text{charge de l'espèce considérée.}$$

Dans le cas d'espèces non chargées, Mantoura *et al.* (1978) proposent d'utiliser la relation suivante :

$$\log(\gamma) = -B \cdot \mu \quad \text{avec } B = 0,1 \text{ pour un couple de type } 1:1, B = 0,3 \text{ pour un couple } 1:2 \text{ et } B = 0,5 \text{ pour les autres couples.}$$

### 3.6.3.3. Etat de saturation des eaux interstitielles vis à vis de phases minéralogiques susceptibles de constituer des phases porteuses de plutonium

Les données nécessaires au calcul des indices de saturation n'ont été acquises en intégralité que pour deux carottes prélevées durant la mission DIAPLU (INT10 et SUB079).

Les sédiments du Cumbrian mud patch contiennent en moyenne 8% en masse de carbonate, cette fraction carbonatée relativement importante laisse présager la saturation des eaux interstitielles vis à vis de ces minéraux. De même, vu l'importance des AVS en regard du comportement du plutonium des sédiments, une attention toute particulière sera portée aux différents constituants de cette phase. Enfin, nous avons également calculé la saturation de ces eaux pour les phosphates de fer et de magnésium.

Pour rendre compte de ces calculs, nous avons opté pour une présentation des indices de saturation (IS) sous forme de tableaux : tableau 3.21 pour les calculs concernant la carotte SUB079 et tableau 3.22 pour la carotte INT10. Les valeurs en gras présentent les phases minéralogiques proche de l'équilibre ou en sursaturation, c'est-à-dire les phases susceptibles de précipiter depuis les eaux interstitielles.

**Tableau 3.21. Indices de saturation des eaux interstitielles extraites des différents niveaux de la carotte SUB079 (en gras et en italique les phases minéralogiques à l'équilibre ou en sur-saturation)**

| Profondeur (cm) | MgCO <sub>3</sub> IS | CaCO <sub>3</sub> IS | CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> IS | FeCO <sub>3</sub> IS | MnCO <sub>3</sub> IS | SrCO <sub>3</sub> IS | FeS IS      | MnS IS | Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> IS | Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> IS |
|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------|--------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 1               | <b>0,53</b>          | <b>0,42</b>          | <b>-0,13</b>                           | <b>0,47</b>          | <b>0,08</b>          | 1,52                 | 0,65        | 4,94   | 3,49                                               | 1,85                                               |
| 3               | <b>0,58</b>          | <b>0,47</b>          | <b>-0,03</b>                           | <b>0,22</b>          | <b>0,31</b>          | 1,55                 | <b>0,34</b> | 5,12   | 3,10                                               | <b>0,56</b>                                        |
| 5               | <b>0,58</b>          | <b>0,47</b>          | <b>-0,03</b>                           | <b>0,13</b>          | <b>0,40</b>          | 1,56                 | <b>0,25</b> | 5,22   | 2,97                                               | <b>0,15</b>                                        |
| 7               | <b>0,58</b>          | <b>0,48</b>          | <b>-0,02</b>                           | <b>0,18</b>          | <b>0,44</b>          | 1,56                 | <b>0,11</b> | 5,06   | 3,05                                               | <b>0,37</b>                                        |
| 9               | <b>0,58</b>          | <b>0,46</b>          | <b>-0,04</b>                           | <b>0,22</b>          | <b>0,41</b>          | 1,55                 | <b>0,26</b> | 5,14   | 3,37                                               | 0,84                                               |
| 11              | <b>0,56</b>          | <b>0,44</b>          | <b>-0,08</b>                           | <b>0,32</b>          | <b>0,40</b>          | 1,53                 | <b>0,43</b> | 5,20   | 3,57                                               | 1,39                                               |
| 13              | <b>0,56</b>          | <b>0,45</b>          | <b>-0,07</b>                           | <b>0,27</b>          | <b>0,42</b>          | 1,54                 | <b>0,35</b> | 5,18   | 3,16                                               | 0,82                                               |
| 15              | <b>0,55</b>          | <b>0,44</b>          | <b>-0,09</b>                           | <b>0,28</b>          | <b>0,42</b>          | 1,54                 | <b>0,46</b> | 5,29   | 3,16                                               | 0,86                                               |
| 17              | <b>0,55</b>          | <b>0,44</b>          | <b>-0,09</b>                           | <b>0,31</b>          | <b>0,43</b>          | 1,54                 | <b>0,45</b> | 5,26   | 2,99                                               | 0,79                                               |
| 19              | <b>0,54</b>          | <b>0,43</b>          | <b>-0,10</b>                           | <b>0,31</b>          | <b>0,45</b>          | 1,52                 | <b>0,56</b> | 5,38   | 3,05                                               | 0,89                                               |
| 21              | <b>0,55</b>          | <b>0,44</b>          | <b>-0,09</b>                           | <b>0,34</b>          | <b>0,45</b>          | 1,54                 | <b>0,48</b> | 5,28   | 2,85                                               | 0,74                                               |
| 23              | <b>0,58</b>          | <b>0,47</b>          | <b>-0,03</b>                           | <b>0,28</b>          | <b>0,52</b>          | 1,57                 | <b>0,30</b> | 5,23   | 2,76                                               | <b>0,38</b>                                        |
| 25              | <b>0,56</b>          | <b>0,45</b>          | <b>-0,06</b>                           | <b>0,22</b>          | <b>0,51</b>          | 1,54                 | <b>0,26</b> | 5,24   | 2,74                                               | <b>0,24</b>                                        |

**Tableau 3.22. Indices de saturation des eaux interstitielles extraites des différents niveaux de la carotte INT10 (en gras et en italique les phases minéralogiques à l'équilibre ou en sur-saturation)**

| Profondeur (cm) | MgCO <sub>3</sub><br>IS | CaCO <sub>3</sub><br>IS | CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>IS | FeCO <sub>3</sub><br>IS | MnCO <sub>3</sub><br>IS | SrCO <sub>3</sub><br>IS | FeS<br>IS   | MnS<br>IS | Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>IS | Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>IS |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|-----------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1,15            | 0,77                    | 0,62                    | <b>0,31</b>                               | 1,72                    | 0,96                    | 1,72                    | 0,75        | 4,68      | 4,62                                                  | 6,02                                                  |
| 3,45            | 0,72                    | <b>0,59</b>             | <b>0,22</b>                               | <b>0,42</b>             | <i>0,24</i>             | 1,65                    | <b>0,34</b> | 4,85      | 3,90                                                  | 1,54                                                  |
| 5,85            | 0,75                    | 0,62                    | <b>0,30</b>                               | <b>0,46</b>             | <i>0,28</i>             | 1,69                    | <b>0,49</b> | 5,00      | 4,13                                                  | 1,77                                                  |
| 8,35            | 0,81                    | 0,68                    | <b>0,41</b>                               | 0,61                    | <i>0,32</i>             | 1,74                    | <b>0,42</b> | 4,82      | 4,57                                                  | 2,52                                                  |
| 10,90           | 0,70                    | <b>0,59</b>             | <b>0,21</b>                               | <b>0,27</b>             | <i>0,18</i>             | 1,65                    | <b>0,16</b> | 4,76      | 4,35                                                  | 1,56                                                  |
| 13,45           | 0,68                    | <b>0,56</b>             | <b>0,15</b>                               | <b>0,06</b>             | <i>0,21</i>             | 1,62                    | 0,66        | 5,50      | 3,59                                                  | <b>0,28</b>                                           |
| 15,95           | <b>0,50</b>             | <b>0,37</b>             | <b>-0,21</b>                              | <b>0,24</b>             | <i>0,10</i>             | 1,45                    | 0,62        | 5,17      | 4,34                                                  | 2,12                                                  |
| 18,45           | 0,61                    | <b>0,48</b>             | <b>0,01</b>                               | <b>0,32</b>             | <i>0,18</i>             | 1,55                    | 0,95        | 5,50      | 4,58                                                  | 2,23                                                  |
| 20,95           | <b>0,53</b>             | <b>0,41</b>             | <b>-0,15</b>                              | <b>0,24</b>             | <i>0,15</i>             | 1,48                    | <b>0,32</b> | 4,92      | 4,12                                                  | 1,80                                                  |
| 23,45           | <b>0,53</b>             | <b>0,40</b>             | <b>-0,15</b>                              | 0,71                    | <i>0,18</i>             | 1,48                    | 1,58        | 5,74      | 4,03                                                  | 3,11                                                  |
| 25,95           | <b>0,48</b>             | <b>0,35</b>             | <b>-0,25</b>                              | <b>0,49</b>             | <i>0,15</i>             | 1,43                    | <b>0,58</b> | 4,92      | 3,50                                                  | 2,06                                                  |
| 28,45           | <b>0,42</b>             | <b>0,28</b>             | <b>-0,38</b>                              | <b>0,48</b>             | <i>0,12</i>             | 1,38                    | <b>0,49</b> | 4,81      | 3,11                                                  | 1,84                                                  |
| 30,95           | <b>0,35</b>             | <b>0,21</b>             | <b>-0,52</b>                              | 0,61                    | <i>0,06</i>             | 1,31                    | 0,75        | 4,89      | 2,80                                                  | 2,12                                                  |

Ces calculs thermodynamiques permettent de mettre en évidence, qu'aussi bien en zone subtidale qu'en zone intertidale, la saturation des eaux interstitielles vis à vis de nombreux minéraux, principalement les carbonates (magnésite, calcite, dolomite, sidérite, et rhodochrosite magnésite) et les AVS, est atteinte. Ceux-ci sont susceptibles d'être précipités au sein de la phase particulaire des sédiments et donc d'entraîner une partie du plutonium initialement présent dans les eaux interstitielles.

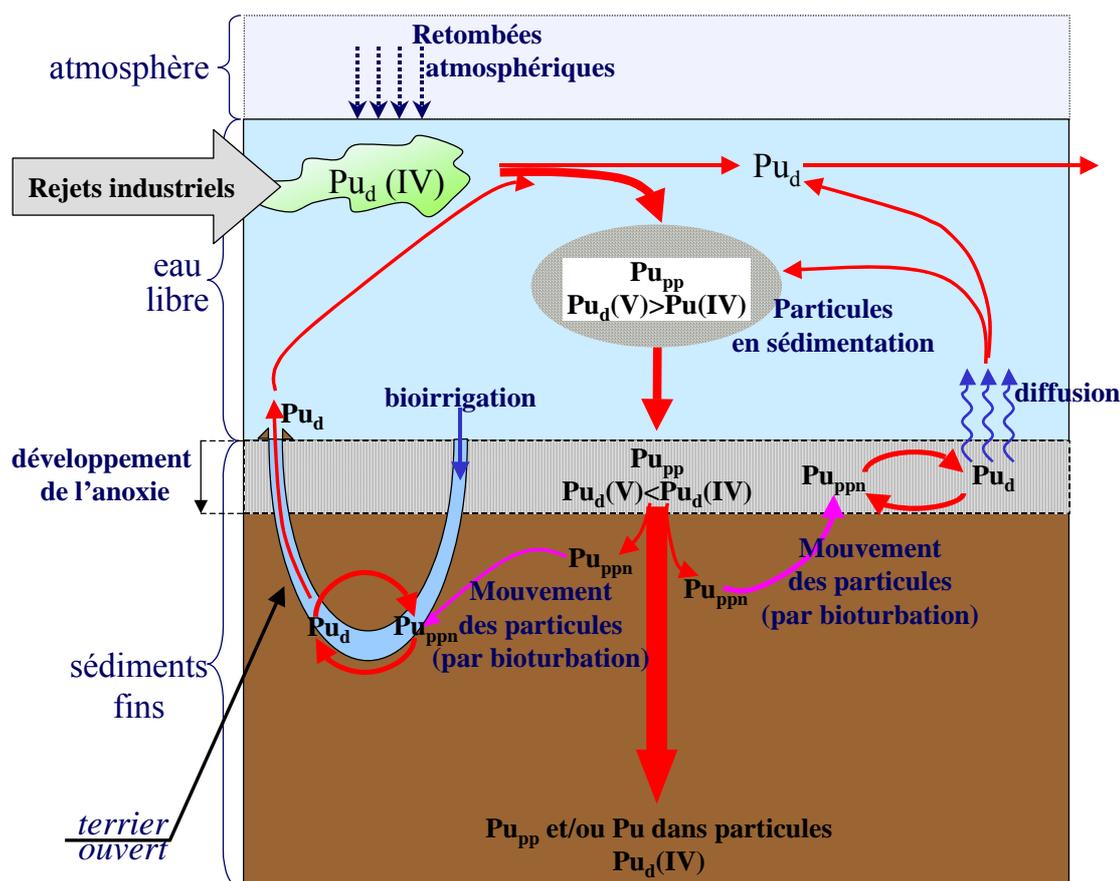
De plus, concernant les phosphates, les calculs thermodynamiques ne suggèrent pas une intense précipitation : en effet, pour la carotte INT10, un seul niveau présente des conditions géochimiques favorables à la précipitation de ces minéraux (et ~ 1/3 des niveaux de la carotte la SUB079). Ainsi, même si du plutonium s'associait à cette phase sédimentaire lors de sa précipitation, ce phénomène serait très localisé dans les sédiments.

Cette approche des réactions de précipitation se déroulant dans les sédiments à partir de calculs thermodynamiques semble donc confirmer les résultats acquis par extraction séquentielle du plutonium. De plus, il semble également que les principales phases sédimentaires actives dans les sédiments soient prises en compte lors de l'extraction séquentielle.

### 3.7. Conclusion : schéma conceptuel de réactivité du plutonium dans ces environnements

L'étude des carottes prélevées en Mer d'Irlande orientale montre que les sédiments constituent un milieu diagénétiquement actif (l'étude de la carotte SUB079 est d'ailleurs reprise

dans un article à paraître dans Radioprotection : Gouzy *et al.*, sous presse ; annexe I.). Ainsi, grâce à une approche multiparamétrique des sédiments de Mer d'Irlande orientale (incluant la mesure des activités en plutonium des eaux interstitielles) nous avons pu établir un scénario géochimique du comportement du plutonium présenté par la figure 3.49. Celui-ci prend en compte l'impact de la bioturbation, qui s'est révélée être une caractéristique de première importance pour l'intensité de la remobilisation du plutonium.



**Figure 3.49. Schéma conceptuel du comportement du plutonium au cours de la diagenèse précoce des sédiments marins de la Mer d'Irlande orientale ; légende :  $Pu_d$  (Pu dissous),  $Pu_{pp}$  (Pu associé à la phase particulaire),  $Pu_{ppn}$  (Pu associé aux phases particulières néoformées)**

Le plutonium est introduit dans le système par des rejets industriels, essentiellement liés à l'activité des usines de retraitement de combustible usé, et par des retombées faisant suite aux essais atmosphériques d'armes nucléaires ainsi qu'aux accidents liés à l'exploitation de l'énergie nucléaire (centrale de Tchernobyl, satellite Transit-5BN-3, ...). Ce radioélément est majoritairement émis en mer à la valence (IV) et s'oxyde progressivement : Pu (V) principalement.

La majeure partie du plutonium introduit dans l'eau de mer s'associe aux matières en suspension et sédimente avec elles. Néanmoins, une certaine proportion du plutonium sort du système sous forme dissoute au sein des masses d'eau.

Au sein des sédiments, en réponse aux réactions diagénétiques, le plutonium se redistribue entre différentes phases porteuses : soit à leurs surfaces, soit intégré à leurs structures.

Tout phénomène entraînant une perturbation des sédiments (naturel ou anthropique) est susceptible, (i) de perturber l'association entre les sédiments et le plutonium, (ii) d'entraîner la libération du plutonium des sédiments vers la colonne d'eau. Nous avons ici fait intervenir la bioturbation à travers deux phénomènes principaux :

- ***Le transport des phases porteuses de plutonium***

Celles-ci peuvent être soit sensibles à l'oxygène (tel que les AVS), soit sensibles aux changements de conditions complexantes du milieu (tels que les carbonates en ce qui concerne le plutonium qui leur est associé sous forme de complexes de surface). La bioturbation peut impliquer la mise en contact des AVS avec des espèces chimiques oxydantes, ou bien le transport dans une zone présentant des espèces chimiques complexantes (par exemple la matière organique dissoute présente dans les couches superficielles des sédiments) pour le plutonium complexé à la surface des carbonates. En réponse à ce transport, une partie du plutonium qui est associé aux sédiments est susceptible d'être libéré dans l'eau interstitielle des sédiments, puis éventuellement dans la colonne d'eau.

- ***La pénétration d'espèces chimiques oxydantes au sein des sédiments anoxiques***

La circulation d'eau de mer contenant de l'oxygène à la faveur des galeries ouvertes (phénomène de bio-irrigation) entraîne l'oxydation de certaines phases porteuses de plutonium (les AVS) et donc la libération d'une partie du plutonium des sédiments dans les eaux baignant les terriers (cet élément étant potentiellement évacué vers l'eau libre).

Nous mettons ainsi en évidence le rôle des AVS et de la phase carbonatée en tant que phases porteuses du plutonium. En revanche, l'hypothèse de la remobilisation du plutonium sédimentaire par flux diffusif semble peu probable ou d'une intensité très modérée. De même, la grande réactivité des AVS et l'importance potentielle que celle-ci peut avoir sur la partition solide du plutonium est soulignée.

Puisque la bioturbation en Mer d'Irlande orientale est estimée à  $\sim 5300 \text{ g.a}^{-1}.\text{m}^2$  (cf. 2.5.3), que la teneur moyenne des sédiments en AVS est  $\sim 50 \text{ mg S.kg}^{-1}$  de sédiment sec et que la teneur minimale en  $^{239, 240}\text{Pu}$  des AVS est de  $3 \text{ Bq.mg}^{-1}$ , on peut estimer qu'au minimum 800 Bq

de  $^{239, 240}\text{Pu}$  est libéré par an et par mètre carré par la simple action de la bioturbation sur la seule phase des AVS. A l'échelle de l'ensemble du Cumbrian mud patch, les quantités de plutonium libérées par la bioturbation constituent donc une source de plutonium de première importance. En effet, si l'on rapporte cette valeur à la moyenne de  $150\,000\text{ Bq}\cdot\text{m}^{-2}$  de  $^{239, 240}\text{Pu}$  stockés dans les 5 premiers centimètres des sédiments du Cumbrian mud patch (Kershaw *et al.*, 1999) on peut en déduire que, si un tel flux se maintenait dans le futur (et si les apports en plutonium se tarissaient), il faudrait moins de 200 ans pour épuiser le contenu en  $^{239, 240}\text{Pu}$  de la seule couche superficielle (0-5 cm) des sédiments par simple bioturbation.

Bien que ces processus soient maintenant avérés et en partie quantifiés en Mer d'Irlande, comment les transposer à des milieux sédimentologiquement plus contrastés ? De même, cette approche ne permet pas de décrire les phénomènes hors équilibre sédimentaire, c'est-à-dire lors ou après des épisodes de remise en suspension de la couche superficielle des sédiments. Cette approche *in-situ* doit donc être complétée expérimentalement : comportement du plutonium au sein d'un panel de sédiments granulométriquement plus variés et comportement du plutonium lors de perturbations *in-vitro* des sédiments.

### **3.8. Références bibliographiques sur le comportement du plutonium au cours de la diagenèse précoce des sédiments de Mer d'Irlande orientale**

- AFNOR (1990). Dosage des ions sulfates-méthode néphélométrique: Norme AFNOR NTF 90-040 (septembre 1986). Eaux Méthodes d'Essais. Paris: 191-194.
- Agarande, M., S. Benzoubir, A. M. Neiva-Marques and P. Bouisset (2004). "Sector field inductively coupled plasma mass spectrometry, another tool for plutonium isotopes and plutonium isotope ratios determination in environmental matrices." *Journal of Environmental Radioactivity* 72(1-2): 169-176.
- Aldridge, J. N., P. Kershaw, J. Brown, D. McCubbin, K. S. Leonard and E. F. Young (2003). "Transport of plutonium ( $^{239/240}\text{Pu}$ ) and caesium ( $^{137}\text{Cs}$ ) in the Irish Sea: comparison between observations and results from sediment and contaminant transport modelling." *Continental Shelf Research* 23: 869-899.
- Allen, R. E. (2002). "Role of diffusion-precipitation reactions in authigenic pyritization." *Chemical Geology* 182(2-4): 461-472.
- Aminot, A. and M. Chaussepied (1983). *Manuel des analyses chimiques en milieu marin*. Paris, CNEXO: 395.
- Assinder, D. J., J. Hamilton-Taylor, M. Kelly, M. Mudge and K. Bradshaw (1990). "Field and laboratory measurements of the rapid remobilisation of plutonium from estuarine sediments." *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* 138: 417-424.
- Aston, S. R. and D. A. Stanners (1981). "Plutonium transport to and deposition and immobility in Irish intertidal sediments." *Nature* 289(581-582).
- Aston, S. R. and D. A. Stanners (1982). "The Transport to and Deposition of Americium in Intertidal Sediments of the Ravensglass Estuary and its Relationship to Plutonium." *Environmental Pollution (Series B)* 3: 1-9.

- Berner, R. A. (1980). A rate model for organic matter decomposition during bacterial sulfate reduction in marine sediments. *Biogeochemistry of Organic Matter at the Sediment-Water interface*. CNRS.
- BGS (1983). 54N 04W Lake District (Ss+Q), British Geological Survey (carte).
- Billon, G. (2001). *Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et le l'Authie*. LCAM. Lille, USTL: 206.
- Boudreau, B. P. (1996). *Diagenetic Models and Their Implementation*. ed : Springer. pp.414.
- Bowden, K. F. (1955). "Physical Oceanography of the Irish Sea." *Fish. Invest. Ser. II* 18(8): 1-67.
- Busenberg, E., L. N. Plummer and V. B. Parker (1984). "The solubility of strontianite ( $\text{SrCO}_3$ ) in  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  solution between 2 and 91°C, the association constants of  $\text{SrHCO}_3^+(\text{aq})$  and  $\text{SrCO}_3$  between 5 and 80°C, and an evaluation of the thermodynamic properties of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{SrCO}_3(\text{aq})$  at 25°C and 1 atm total pressure." *Geochimica et cosmochimica acta* 48: 2021-2035.
- Carr, A. P. and W. L. Blackley (1986). "The effects and implication of tides and rainfall an the circulation of water within salt marsh sediments. *Limnol. Oceanogr.*" *Limnol. Oceanogr.* 31(2): 266-276.
- Clarisse, O. (2003). *Approche Géochimique du Fonctionnement et de la Dynamique des Vasière de l'Estuaire de la Seine*. UFR de Chimie. Lille, USTL: 215.
- Clifton, R. J. and E. I. Hamilton (1982). "The application of radioisotopes in the study of estuarine sedimentary processes." *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 14: 433-446.
- Condren, O. M. (1998). *Plutonium, Americium and Radiocaesium in the Western Irish Sea: Origin, Bioavailability and Ultimate Fate*. PhD thesis. National University of Ireland, Dublin: 160.
- Davies, C. W. (1962). *Ion Association*. London, Butterworths.
- Fifield, L. K., R. G. Cresswell, M. L. D. Tada, T. R. Ophel, J. P. Day, A. P. Clacher, S. J. King and N. D. Priest (1996). "Accelerator mass spectrometry of plutonium isotopes." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 117(3): 295-303.
- Forster, W. O. (1976). *Transuranic studies in the marine environment. Environmental Toxicity of Aquatic Radionuclides: Models and Mechanisms*. M. W. Miller and J. N. Stannard. Michigan, Ann Arbor Science.
- Gleyzes, C., S. Tellier and M. Astruc (2002). "Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures." *Trends in Analytical Chemistry* 21(6/7): 451-467.
- Gómez-Parra, A. and J. M. Forja (1994). "An operative definition of alkalinity in interstitial waters." *Marine Chemistry* 45 (1-2): 53-65.
- Gouzy, A., D. Boust, O. Connan, G. Billon, L. León Vitró, J. Lucey, L. Bowden, M. Agarande, S. Lesourd, P. Lesueur, A. Klein, P. Kershaw and P. Mitchell. "Diagenetic reactivity of the plutonium in marine anoxic sediments (Cumbrian mud patch - Eastern Irish Sea)." *Radioprotection* 39(1).
- Gray, J., S. R. Jones and A. D. Smith (1995). "Discharge to the environment from the Sellafield site, 1951-1992." *J. Radiological Protection* 15(n°2): 99-131.
- Hamilton, E. I. and K. R. Clarke (1984). "The recent sedimentation history of the Esk estuary, Cumbria, U.K.: the application of radiochronology." *The Science of the Total Environment* 35: 325-386.
- Hamilton-Taylor, J., M. Kelly, K. Bradshaw and J. G. Titley (1993a). "The effect of sodium dibutylphosphate on the remobilization of americium and plutonium from Irish Sea." *Marine Pollution Bulletin* 26(5): 263-268.
- Hamilton-Taylor, J., M. Kelly, S. Mudge and K. Bradshaw (1987). "Rapid remobilisation of plutonium from estuarine sediments." *Journal of environmental radioactivity* 5: 409-423.
- Hamilton-Taylor, J., M. Kelly, J. G. Titley and D. R. Turner (1993b). "Particle-solution behaviour of plutonium in an estuarine environment, Esk Estuary, UK." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57(14): 3367-3381.
- Hetherington, J. A., D. F. Jefferies and M. B. Lovett (1975). *Some investigation into the behaviour of plutonium in the marine environment. Impacts of Nuclear Releases into the Aquatic Environment*, IAEA-SM-198, Otaniemi-Finland.

- Howarth, R. W. and B. B. Jorgensen (1984). "Formation of  $^{35}\text{S}$ -labelled elemental sulfur and pyrite in coastal marine sediments (Limfjorden and Kysing Fjord, Denmark) during short-term  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  reduction measurements." *Geochimica et cosmochimica acta* 48: 1807-1818.
- Hughes, D. J., A. D. Ansell and R. J. Atkinson (1996). "Sediment bioturbation by the echiuran worm *Maxmulleria lankesteri* (Herdman) and its consequences for radionuclide dispersal in Irish Sea sediments." *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 195: 203-220.
- Hunt, G. J. (1985). "Timescales for dilution and dispersion of transuranics in the Irish Sea near Sellafield." *The Science of the Total Environment* 46: 261-278.
- Jansen, H. and M. J. Ahrens (2004). "Carbonate dissolution in the guts of benthic deposit feeders: A numerical model." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(20): 4077-4092.
- Kennedy, V. H., A. L. Sanchez, D. H. Oughton and A. P. Rowland (1997). "Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake." *Analyst* 122: 89-100.
- Kershaw, P. J., D. C. Denoon and D. S. Woodhead (1999). "Observations on the redistribution of plutonium and americium in the Irish Sea sediments, 1978 to 1996: concentrations and inventories." *Journal of Environmental Radioactivity* 44: 191-221.
- Kershaw, P. J., D. S. Pentreath, D. S. Woodhead and G. J. Hunt (1992). A review of Radioactivity in the Irish Sea: A Report Prepared for the Marine Pollution Monitoring Management Group. Lowestoft, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Directorate of Fisheries Research: 65.
- Kershaw, P. J., D. J. Swift and D. C. Denoon (1988). "Evidence of recent sedimentation in the eastern Irish Sea." *Marine Geology* 88: 1-14.
- Kershaw, P. J., D. J. Swift, R. J. Pentreath and M. B. Lovett (1984). "The Incorporation of Plutonium, Americium and Curium into the Irish Sea Seabed by Biological Activity." *The Science of total Environment* 40: 61-81.
- Kittrich, J. A. and F. J. Peryea (1986). "Determination of the Gibbs free energy of formation of magnesite by solubility methods." *Soil Sci. Society American Journal* 50: 243.
- León-Vintró, L. and P. I. Mitchell (2000). Determination of actinides and other alpha-emitters. *Encyclopaedia of Analytical Chemistry*. R. A. Meyers. Chichester, J. Wiley and Sons: 12848-12884.
- León-Vintró, L., P. I. Mitchell, O. M. Condren, M. Moran, J. V. i. Battle and J. A. Sánchez-Cabeza (1996). "Determination of the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atom ratio in low activity environmental samples by alpha spectrometry and spectral deconvolution." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 369: 597-602.
- Livens, F. R., A. D. Horill and D. L. Singleton (1994). "Plutonium in Estuarine Sediments and the Associated Interstitial Waters." 479-489.
- Lofi, J. and O. Weber (2001). "SCOPIX - digital processing of X-ray images for the enhancement of sedimentary structures in undisturbed core slabs." *Geomarine Letters* 20(3): 182-186.
- Lucey, J. A. (2003). Solid Speciation of Plutonium in the Irish Sea by Sequential Extraction Analysis. PhD thesis. National University of Ireland, Dublin.
- Lucey, J. A., A. Gouzy, D. Boust, L. Léon Vintro, L. Bowden, P. P. Finnegan, P. J. Kershaw and P. I. Mitchell (2004). "Geochemical fractionation of plutonium in anoxic Irish Sea sediments using an optimised sequential extraction protocol." *Applied Radiation and Isotopes* 60: 379-385.
- Lucey, J. A., L. Léon Vintro, D. Boust, P. I. Mitchell, A. Gouzy and L. Bowden (accepté). "A novel approach to the sequential extraction of plutonium from oxic and anoxic sediment using citrata to inhibit post-extraction resorption." *Journal of Environmental Radioactivity*, sous presse.
- MacKenzie, A. B. and R. D. Scott (1982). "Radiocaesium and plutonium in inter-tidal sediments from southern Scotland." *Nature* 299: 613-616.
- MacKenzie, A. B., R. D. Scott, A. R. L. , Y. A. Ben Shaban, G. T. Cook and I. D. Pulford (1994). "Sediment Radionuclide Profiles: Implications for Mechanisms of Sellafield Waste Dispersal in the Irish Sea." *Journal of Environmental Radioactivity* 23(1): 39-69.
- Malcolm, S. J., P. J. Kershaw and M. B. Lovett (1990). "The interstitial water chemistry of  $^{239}, ^{240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$  in the sediments of the north-east Irish Sea." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54(1): 29-35.

- Mantoura, R. F. C., A. Dickson and J. P. Riley (1978). "The speciation of trace metals with humic compounds in natural waters." *Thalassia Jugol.* 14: 127-145.
- Martin, J. M., P. Nirel and A. J. Thomas (1987). "Sequential extraction techniques: promises and problems." *Marine Chemistry* 22: 313-341.
- McDonald, P., J. Vives i Batlle, A. Bousher, A. Whittall and N. Chambers (2001). "The availability of plutonium and americium in Irish Sea sediments for re-dissolution." 109-123.
- McKay, W. A., M. S. Baxter, D. J. Ellet and D. T. Meldrum (1986). "Radiocaesium and circulation patterns west of Scotland." *Journal of environmental radioactivity* 4: 205-232.
- McKay, W. A. and N. J. Pattenden (1993). "The behaviour of plutonium and americium in the shoreline waters of the Irish Sea: A review of Harwell studies in the 1980's." *Journal of Environmental Radioactivity* 18(99-1993).
- Migeon, S., O. Weber, J.-C. Faugeres and J. Saint-Paul (1999). "SCOPIX: A new X-ray imaging system for core analysis." *Geomarine Letters* 18: 251-255.
- Mitchell, P. I., O. M. Condren, L. León-Vintró and C. A. McMahon (1999). "Trends in plutonium, americium and radiocaesium accumulation and long-term bioavailability in the western Irish Sea mud basin." *Journal of Environmental Radioactivity* 44: 223-251.
- Mitchell, P. I., M. Gonzalo and A. Visal-Quadrás (1984). "Levels of radioactive caesium and potassium in the marine environment of Ireland." *Actas de la IX Reunion Anual de la Sociedad Nuclear Espanola, Sevilla, 5-7 Decmber 1983* 3(3.8): 1-20.
- Mitchell, P. I., J. Vives-Battle, T. P. Ryan, W. R. Sanchez-Cabeza and A. Vidal-Quadrás (1991). *Studies on the speciation of plutonium and americium in the Western Irish Sea. Radionuclides in the Study of Marine Processes.* P. J. Kershaw and D. S. Woodhead. London, Elsevier.
- Mitchell, P. I., J. Vives-Battle, A. B. Down, O. M. Condren, L. Leon-Vintro and J. A. Sanchez-Cabeza (1995). "Recent observations on the physico-chemical speciation of plutonium in the Irish Sea and the Western Mediterranean." *Applied Radiation and Isotopes* 46(11): 1175-1190.
- Morel, F. M. M. and J. G. Hering (1993). *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, J. Wiley and Sons.
- Morris, K., N. D. Bryan and F. R. Livens (2001). "Plutonium solubility in sediment pore waters." *Journal of Environmental Radioactivity* 56(3): 259-267.
- Morris, K., J. C. Butterworth and F. R. Livens (2000). "Evidence for the Remobilisation of Sellafield Waste Radionuclides in an Intertidal Salt Marsh, West Cumbria, U.K." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 51(5): 613/625.
- Morris, K. and F. R. Livens (1996). "The distribution of transuranic elements in sediment profiles from an intertidal area in West Cumbria, U.K." *Radiochim. Acta.* 74 74: 195-198.
- Nelson, D. M. and M. B. Lovett (1981). *Measurements of the Oxidation State and Concentration of Plutonium in Interstitial Waters of the Irish Sea. Impact of Radionuclide Releases into the Marine Environment (Proceedings Symposium, Vienna, 1980).* Vienna, International Atomic Energy Agency: 105-118.
- Pantin, H. M. (1977). *Quaternary sediments of the northern Irish Sea. The Quaternary History of the Irish Sea.* K. C. a. T. M. S. Liverpool, Seel House Press.
- Plummer, L. N. and E. Busenberg (1982). "The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C and a evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O." *Geochimica et cosmochimica acta* 46: 1011-1040.
- Pulford, I. D., R. L. Allan, G. T. Cook and A. B. MacKenzie (1998). "Geochemical associations of Sellafield-derived radionuclides in saltmarsh deposits of the Solway Firth." *Environmental Geochemistry and Health* 20: 95-101.
- Ramster, J. W. and H. W. Hill (1969). "Current systems in the northern Irish Sea." *Nature* 224: 59-61.
- Riley, J. P. and G. Skirrow (1965). *Chemical Oceanography.* London. New York, Academic press.
- Schink, D. R., N. L. Guinasso and K. A. Fanning (1975). "Processes affecting the concentration of silica at the sediment-water interface of the Atlantic Ocean." *Jour. Geophys. Research* 80: 3013-3031.
- SCOPE (1993). *Radioecology after Chernobyl.* S. F. Warner and R. M. Harrisopn. Chichester, J. Wiley and Sons: 367. Scottish Environment Protection Agency.

- Smith, R. M. and A. E. Martell (1976). "Critical Stability Constants." Plenum Press.
- Stuiver, M. and H. A. Polach (1977). "Discussion reporting of  $^{14}\text{C}$  data." Radiocarbon 19(3): 355-363.
- Stumm, W. (1992). Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems.
- Stumm, W. and J. J. Morgan (1996). Aquatic Chemistry (3rd edition), Wiley-Interscience Publication.
- Swift, D. J. (1993). "The macrobenthic infauna off Sellafield (north-eastern Irish Sea) with special reference to bioturbation." J. mar. biol. ass. U.K. 73: 143-162.
- Thamdrup, B., H. Fossing and B. B. Jørgensen (1994). "Manganese, iron, and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark." Geochimica et cosmochimica acta 58(23): 5115-5129.
- Tuniz, C., D. Fink, M. A. C. Hotchkis, G. E. Jacobsen, E. M. Lawson, A. M. Smith and Q. Hua (1997). "Research and measurement program at the ANTARES AMS facility." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 123(1-4): 73-78.
- Vatan, M. (1967). Manuel de sédimentologie. Paris, (Technip): 383-385.
- Vincent A. M., S. M. Atkins, C. M. Lumb, N. Golding, L. M. Lieberknecht and M. Webster (2004). Marine nature conservation and sustainable development - the Irish Sea Pilot. Peterborough, Joint Nature Conservation Committee.
- Whitfield, M. and D. R. Turner (1980). The theoretical studies of the chemical speciation of lead in seawater. Leas in the Marine Environment. M. Brancia and Z. Konrad, Pergamon.

## **Sommaire Partie 4.**

|                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4. REACTIVITE DU PLUTONIUM DANS LES SEDIMENTS DE LA MANCHE CENTRALE : APPROCHE EXPERIMENTALE .....               | 163 |
| 4.1. La campagne océanographique DIAMAN.....                                                                     | 163 |
| 4.2. Zone d'étude : la partie centrale de la Manche .....                                                        | 164 |
| 4.2.1. Hydrodynamisme de la Manche.....                                                                          | 165 |
| 4.2.2. Sédimentologie de la Manche.....                                                                          | 168 |
| 4.3. Echantillonnage et conservation des échantillons .....                                                      | 169 |
| 4.3.1. Echantillonnage sédimentaire par carottage.....                                                           | 169 |
| 4.3.2. Sélection des échantillons.....                                                                           | 170 |
| 4.4. Caractérisation des prélèvements.....                                                                       | 172 |
| 4.5. Expérimentation mises en œuvre en zone surveillée .....                                                     | 173 |
| 4.5.1. Stratégie et protocoles .....                                                                             | 174 |
| 4.5.1.1. Enrichissement des sédiments en plutonium.....                                                          | 174 |
| 4.5.1.2. Suivi de l'activité des eaux surnageantes au cours de l'incubation des sédiments.....                   | 176 |
| 4.5.1.3. Préparation des aliquotes sédimentaires après incubation .....                                          | 176 |
| 4.5.1.4. Caractérisation de la teneur en eau des sédiments.....                                                  | 178 |
| 4.5.1.5. Teneur en sulfures particulaires.....                                                                   | 178 |
| 4.5.1.6. Extraction et analyse des eaux interstitielles .....                                                    | 179 |
| 4.5.1.7. Quantification de la désorption en plutonium sédimentaire .....                                         | 179 |
| 4.5.1.8. Quantification du plutonium lié aux phases labiles et faiblement liées .....                            | 179 |
| 4.5.1.9. Quantification de la teneur totale en plutonium des sédiments .....                                     | 180 |
| 4.5.2. Mesure du plutonium par scintillation liquide .....                                                       | 180 |
| 4.6. Résultats et interprétations de la réactivité du plutonium depuis les sédiments de la Manche centrale ..... | 181 |
| 4.6.1. Caractéristiques sédimentaires.....                                                                       | 181 |
| 4.6.2. Suivi des activités en plutonium dans les eaux de mer surnageantes au cours de l'incubation.....          | 183 |
| 4.6.3. Activité en plutonium dans les eaux interstitielles après incubation.....                                 | 184 |
| 4.6.4. Activité en plutonium de la phase solide des sédiments après incubation.....                              | 186 |
| 4.6.5. Activité en plutonium désorbé par lavage des sédiments .....                                              | 187 |
| 4.6.6. Activités en plutonium dans les phases échangeables et sulfures labiles des sédiments.....                | 188 |
| 4.7. Réactivité du plutonium des sédiments de la Manche centrale .....                                           | 189 |
| 4.7.1. Le plutonium faiblement lié dans les sédiments de sub-surface de la Manche centrale.....                  | 189 |
| 4.7.2. Le plutonium faiblement lié dans les sédiments fins de la Manche centrale .....                           | 191 |
| 4.7.3. Synthèse du comportement du plutonium des sédiments mis en évidence en Manche centrale .....              | 192 |

|          |                                                                                                                                         |     |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.7.3.1. | Principaux acquis.....                                                                                                                  | 192 |
| 4.7.3.2. | Limites à l'interprétation de l'expérimentation.....                                                                                    | 193 |
| 4.8.     | Prévision du comportement du plutonium en Manche .....                                                                                  | 193 |
| 4.8.1.   | Principe de l'étude de la remobilisation potentielle du plutonium<br>depuis les sédiments de la Manche centrale .....                   | 194 |
| 4.8.2.   | Applications et résultats de l'étude de la remobilisation<br>potentielle du plutonium dans les sédiments de la Manche<br>centrale ..... | 196 |
| 4.8.2.1. | Applications aux sédiments de la Manche.....                                                                                            | 196 |
| 4.8.2.2. | Remobilisation potentielle du plutonium en Manche.....                                                                                  | 198 |
| 4.8.3.   | Interprétation de ces cartes de remobilisation potentielle du<br>plutonium depuis les sédiments de la Manche centrale.....              | 201 |
| 4.9.     | Conclusions.....                                                                                                                        | 202 |
| 4.10.    | Références bibliographiques sur la réactivité du plutonium dans les<br>sédiments de la Manche centrale .....                            | 206 |

## 4. REACTIVITE DU PLUTONIUM DANS LES SEDIMENTS DE LA MANCHE CENTRALE : APPROCHE EXPERIMENTALE

La Manche est un milieu ayant une intense hydrodynamique qui présente des faciès sédimentaires variés. De plus, elle est marquée par des apports de plutonium d'origine industrielle. Tout comme en Mer d'Irlande orientale, ce radioélément s'associe avec les sédiments, le devenir de cette association est donc une problématique radioécologique de première importance. Du fait de la faiblesse des teneurs en plutonium des sédiments récoltés en Manche, ainsi que de l'impossibilité d'observer *in-situ* les phénomènes ayant une influence sur les sédiments, la stratégie adoptée pour aborder le comportement du plutonium s'appuie sur l'expérimentation.

La première étape de cette étude consiste donc à prélever des sédiments et à les conditionner tout en conservant leurs caractéristiques naturelles (préservation des sulfures et des conditions anoxiques du sédiment) : ce fut l'objet de la campagne océanographique DIAMAN.

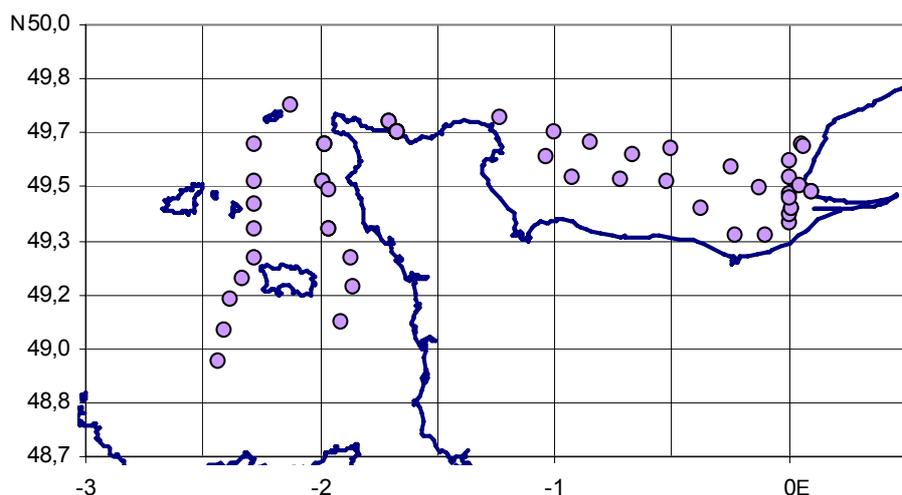
Au laboratoire, les sédiments sont enrichis en  $^{238}\text{Pu}$ . Après un mois d'incubation en zone surveillée, ces sédiments sont étudiés en terme de :

- répartition du plutonium entre la phase sédimentaire et la phase dissoute,
- comportement du plutonium lors de la remise en suspension des sédiments,
- quantification du plutonium désorbable des sédiments depuis la phase échangeable et les AVS.

Ces résultats, issus de l'expérience, seront extrapolés aux différents faciès sédimentaires de la Manche centrale : une carte de la réactivité potentielle du plutonium sera alors publiée.

### 4.1. La campagne océanographique DIAMAN

La campagne DIAMAN (**Di**agenèse du plutonium en **Manche**) s'est déroulée en Manche centrale (zone subtidale) du 30 mars au 5 avril 2003 (Fig. 4.1) à bord du N/O Thalia (navire de l'IFREMER) mis à disposition par l'INSU/CNRS. Cet environnement se caractérise par un intense hydrodynamisme, les faciès sédimentaires qu'y en découlent sont donc variés.



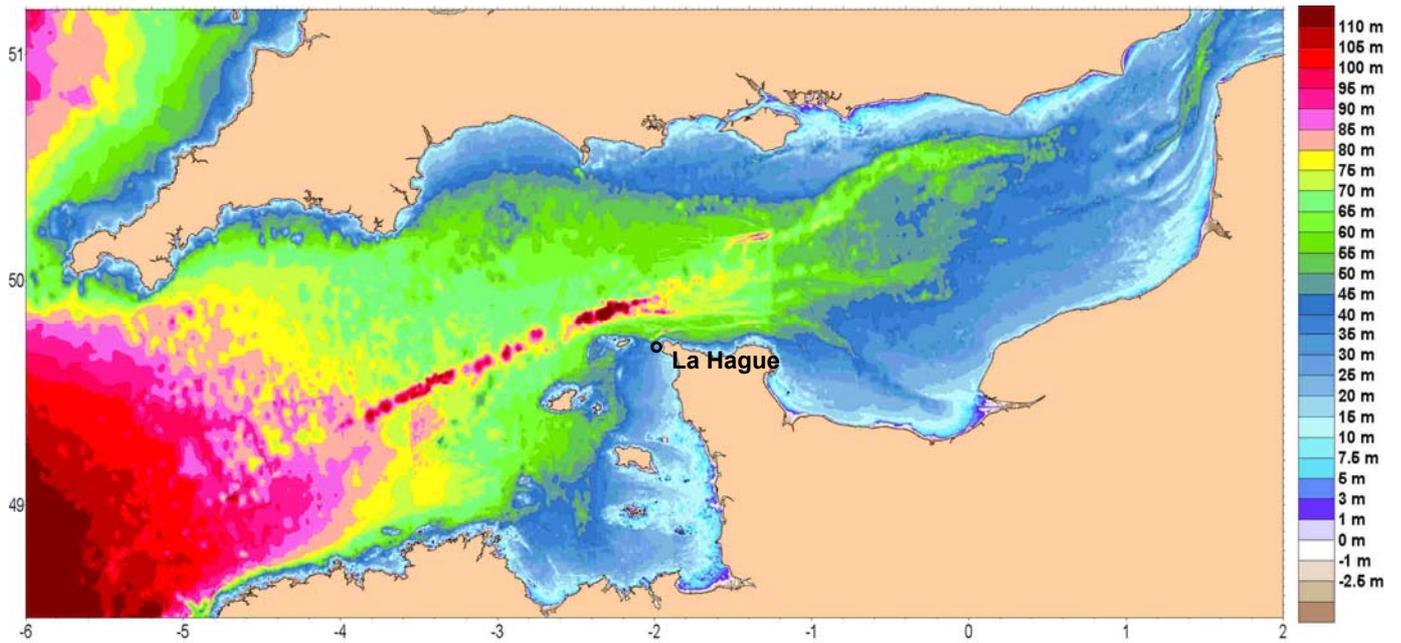
**Figure 4.1. Localisation des stations de prélèvement lors de la campagne DIAMAN**

La campagne DIAMAN a été réalisée dans la région centrale de la Manche, région la plus marquée par les rejets de plutonium de l'usine de retraitement de combustibles irradiés de la Hague : elle a consisté en une série de prélèvements de quelques faciès sédimentaires caractéristiques de cette région. Ceci nous a permis de disposer d'un ensemble de sédiments superficiels ou de mini-carottages non-perturbés pour l'étude expérimentale (sédiments marqués par l'isotope  $^{238}$  du plutonium) des modes d'association du plutonium aux particules sédimentaires (notamment les sulfures AVS en milieu anoxique) et de l'émission de ce plutonium vers la colonne d'eau lors des remises en suspension.

#### **4.2. Zone d'étude : la partie centrale de la Manche**

La Manche est une mer longiligne bordée au nord par les côtes du Royaume-Uni et au sud par les côtes françaises de  $\sim 8.10^4$  km<sup>2</sup> de surface, de  $\sim 54$  m de profondeur moyenne et de  $\sim 4.10^3$  km<sup>3</sup> de volume. Elle s'étend selon une direction nord-est sud-ouest et s'ouvre à l'ouest sur l'océan Atlantique et à l'est vers la mer du Nord.

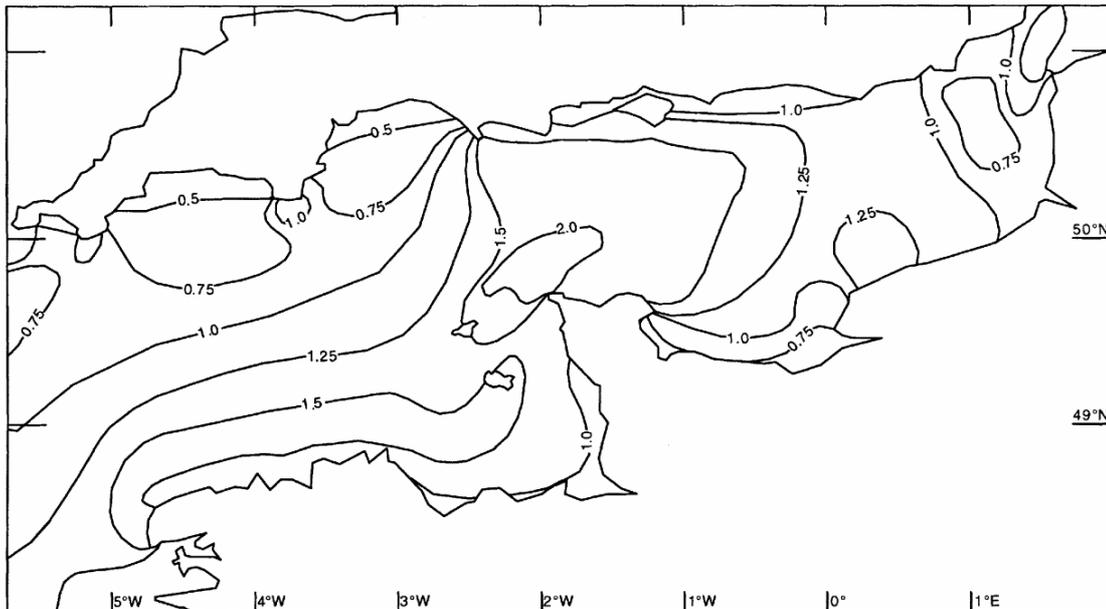
L'usine de retraitement de combustibles irradiés de COGEMA-La Hague (Fig. 4.2) rejette ses effluents dans la partie centrale de la Manche (cap de la Hague).



**Figure 4.2. Bathymétrie de la partie française de la Manche et situation de l'usine COGEMA de La Hague (d'après Pascal Bailly du Bois, communication personnelle)**

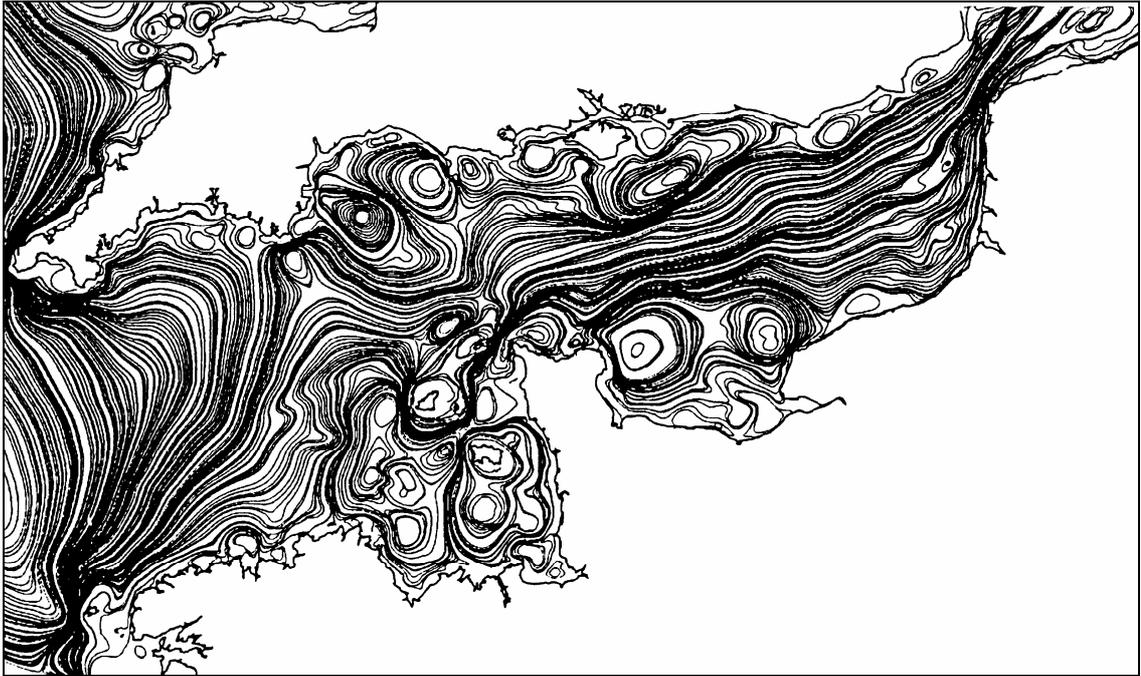
#### **4.2.1. Hydrodynamisme de la Manche**

La Manche est une mer mégatidale. En général, le marnage maximum est de 6 à 10 m avec des valeurs extrêmes pouvant atteindre 13 m en vives eaux dans la baie du Mont Saint Michel (SHOM, 2004) et des valeurs beaucoup plus faibles (1 à 3 m) sur les côtes anglaises. Les courants générés par ces marées sont intenses : au large du Cotentin ou dans l'axe du Pas de Calais, les vitesses moyennes maximales relevées en vives eaux dépassent  $2 \text{ m.s}^{-1}$  (Fig. 4.3). Localement, elles sont même beaucoup plus fortes : aux abords du cap de la Hague, elles dépassent  $5 \text{ m.s}^{-1}$  en vives eaux. Des vitesses maximales plus faibles sont observées ailleurs, comme par exemple, dans certaines baies (de l'ordre de  $2 \text{ m.s}^{-1}$  en baie de Seine, 0,7 à  $0,8 \text{ m.s}^{-1}$  en baie de Lyme sur la côte anglaise).



**Fig. 4.3. Courants de marée maximum ( $m.s^{-1}$ ) observés en sub-surface ; d'après Vaslet et al. (1978)**

Si les courants de marée sont filtrés en ne retenant que le déplacement résiduel de l'eau après un cycle de marée, on obtient les vitesses résiduelles lagrangiennes. A partir de ces données on peut calculer de manière réaliste le déplacement à long terme des masses d'eau, notamment grâce aux modèles hydrodynamiques. La figure 4.4 représente les trajectoires à long terme calculées par le modèle MALO (Salomon et Breton, 1991) pour une situation de vent donnée : vent de sud-ouest ; c'est-à-dire la situation moyenne des vents en Manche (Salomon et Breton, 1993). Ce modèle a d'ailleurs été confirmé par l'étude de différents radionucléides en tant que traceurs des masses d'eau (Breton et Salomon, 1995 ; Salomon *et al.*, 1995 ; Bailly du Bois *et al.*, 1995 ; Bailly du Bois et Guéguénat, 1999 ; Bailly du Bois et Dumas, 2005).



**Fig. 4.4. Trajectoires de déplacement à long terme des masses d'eau calculées par le modèle hydrodynamique MALO, d'après Salomon et Breton (1991)**

Les principales caractéristiques de la circulation résiduelle sont :

- un flux central d'ouest en est qui fait transiter les masses d'eau depuis l'Atlantique vers la Mer du Nord ;
- la présence de tourbillons à proximité des côtes et dans les baies (golfe normand-breton, baie de Seine, ...) qui entraînent une homogénéisation locale des masses d'eaux et des temps de transit plus longs.

Les substances en solution ou en suspension durable dans l'eau de mer se déplacent en moyenne en suivant ces trajectoires.

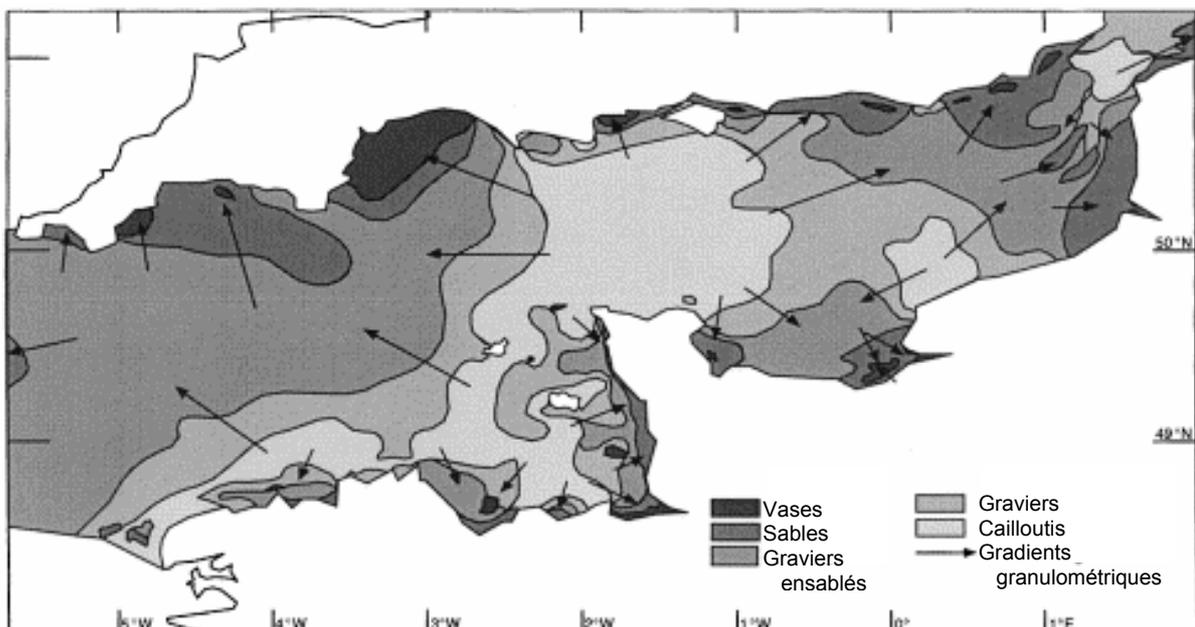
Les houles d'origine océanique qui se propagent en Manche sont orientées vers l'est et ont une action plus importante en Manche occidentale. A ces houles peuvent se superposer les houles générées localement par l'action du vent. L'action de la houle se fait principalement sentir par petits fonds, entraînant la remise en suspension des sédiments et leur déplacement sur le fond. Elle peut, d'autre part, engendrer un courant littoral parallèle au rivage susceptible de déplacer des matériaux tout comme peuvent le faire les courants de marée. Au-delà de quelques mètres de profondeur, l'action des courants de marée devient prépondérante. Toutefois, lors d'épisodes de forte agitation (tempêtes), les houles peuvent agir sur le fond à plusieurs dizaines de mètres de profondeur. Les vents dominants provenant essentiellement de secteur ouest en Manche, ce sont surtout dans les zones exposées, que l'action des houles se

fait le plus sentir. Par exemple, la côte ouest du Cotentin est particulièrement exposée aux tempêtes de secteur ouest-nord-ouest (Ehrhold, 1999; Ehrhold *et al.*, 2003).

#### 4.2.2. Sédimentologie de la Manche

##### ➤ Dépôts sédimentaires

La figure 4.5 montre une large zone caillouteuse au centre de la Manche qui sépare la Manche est de la Manche ouest où les sédiments sablo-graveleux dominent. Des zones de cailloutis sont observées toutefois à l'est comme à l'ouest ainsi que dans le détroit du Pas de Calais, au large du Pays de Caux et le long des côtes bretonnes depuis Ouessant jusqu'aux îles anglo-normandes. Les sédiments plus fins sont présents dans les baies et les estuaires (baie de Seine, baie de Somme, baie du mont Saint Michel, baie de Lyme, ...). La frange côtière se caractérise par une grande diversité de dépôts qui dépend de l'énergie locale des courants de marée, de l'exposition aux houles et de la morphologie de la côte et des fonds. De plus, les sédiments présentent un enrichissement en calcaire d'est en ouest accompagné d'un gradient nord-sud : les dépôts de la frange côtière française étant nettement plus calcaires que ceux de la bordure côtière anglaise (Cugier, 2000).



**Fig. 4.5. Distribution schématique des dépôts sédimentaires en Manche (d'après Vaslet *et al.*, 1978)**

##### ➤ Matières en suspension

Les matières en suspension sont formées de matériel minéral et organique (détritique ou vivant). Les concentrations les plus élevées s'observent principalement près des côtes et dans

les baies, notamment au débouché des fleuves du fait des apports terrigènes importants (Velegrakis *et al.*, 1997). Les concentrations peuvent atteindre dans ces zones plusieurs dizaines de milligrammes par litre. C'est le cas, par exemple, de la baie de Seine orientale où l'influence des apports de la Seine sur les concentrations de matières en suspension est observée (Avoine, 1981 ; Lesourd, 2000). Sur la côte anglaise, les différents fleuves se jetant au nord de l'île de Wight contribuent également à augmenter ces concentrations (Velegrakis *et al.*, 1997). C'est dans les zones centrales de la Manche que sont mesurées les turbidités minimales avec des concentrations souvent inférieures à 1 ou 2 mg.L<sup>-1</sup>.

La remise en suspension du matériel particulaire post-dépôt s'observe principalement près des côtes et des baies : ces zones présentent des conditions hydrodynamiques plus faibles (c'est-à-dire propices à la présence de dépôts de matériaux fins) et sont souvent le lieu d'apports importants par les rivières. Ces matériaux peuvent donc être remobilisés et advectés vers le large. Dans les zones plus profondes (au centre de la Manche) les remises en suspension sont nettement moins importantes (Velegrakis *et al.*, 1997) et ceci en partie du fait de la faible présence de matériel fin susceptible d'être remis en suspension.

Le matériel remis en suspension se déplace en suivant le transit général, soit pour la Manche en direction de la Mer du Nord. Des études dans le détroit du Pas de Calais (Dupont *et al.*, 1993) ont montré que les flux particuliers entre la Manche et la Mer du Nord proviennent essentiellement des apports de l'Atlantique, de l'érosion des fonds, de l'érosion côtière, de l'activité biologique et de la remise en suspension des sédiments intertidaux. La contribution liée aux rivières se jetant en Manche semble être peu importante.

### **4.3. Echantillonnage et conservation des échantillons**

Préalablement aux prélèvements effectués par carottier Flusha, une reconnaissance des faciès sédimentaires en Manche a été réalisée par un échantillonnage des dépôts par benne Shipeck : la figure 4.1 présente la cinquantaine de points de prélèvements sélectionnés. Cette étape de reconnaissance avait pour but d'obtenir, dans des conditions optimales de prélèvement, des sédiments de nature et de granulométrie variées.

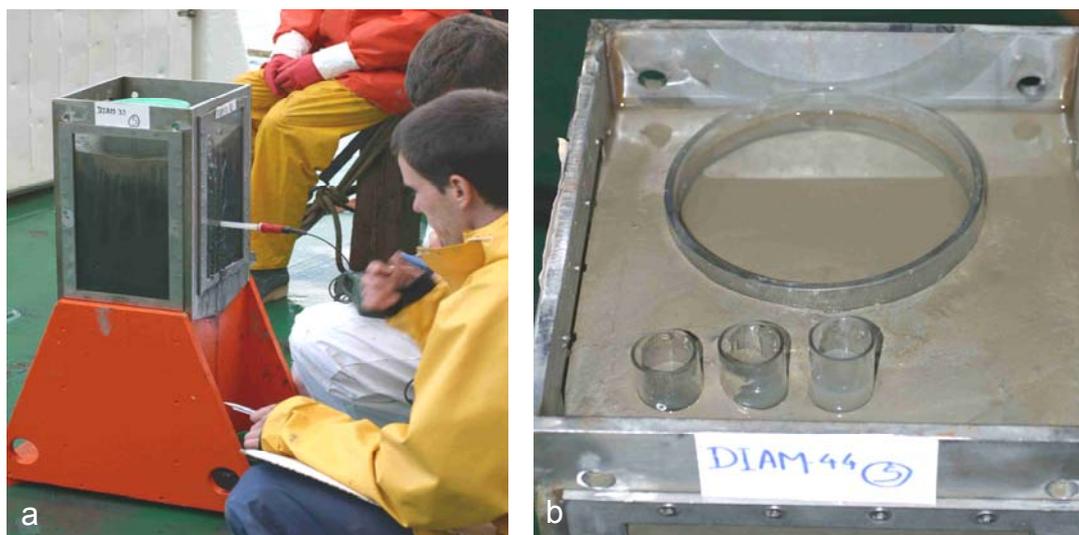
Entre le prélèvement/description des sédiments et leur analyses, les échantillons sont conservés au frais ainsi qu'à l'abri de l'air et de la lumière.

#### **4.3.1. Echantillonnage sédimentaire par carottage**

Une fois le site déterminé, la récolte des sédiments est effectuée par carottage Flusha. Le système de "fenêtres" adapté à la boîte du carottier (Fig. 4.6a) permet à la fois de valider de

visu la qualité du prélèvement effectué ainsi que de réaliser des mesures de paramètres géochimiques des sédiments (Eh et pH).

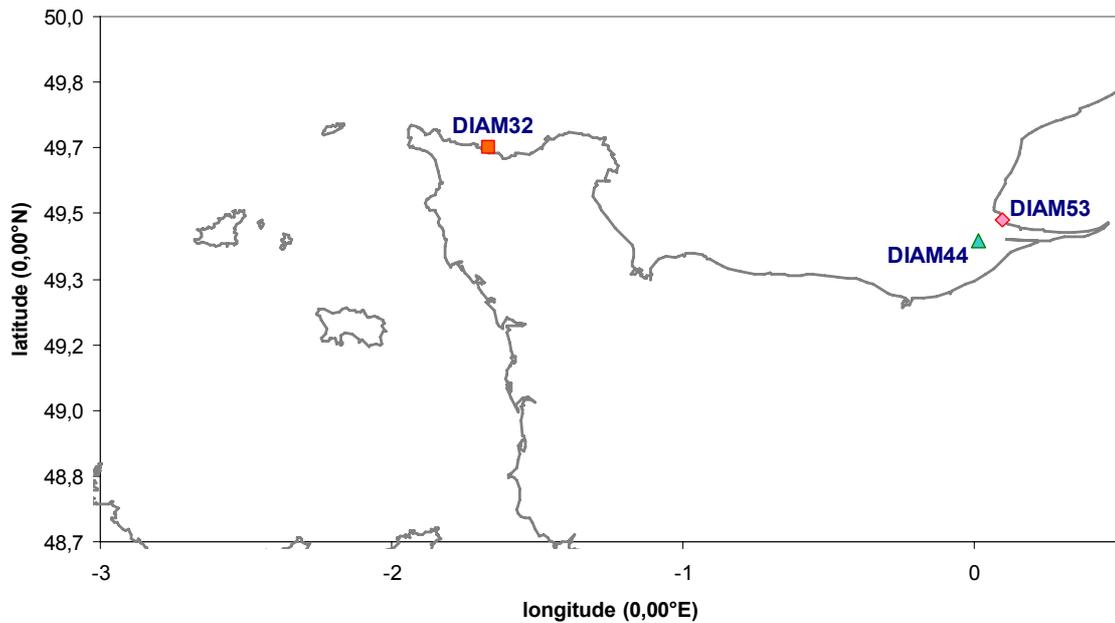
Ainsi, sur certains des sites où un carottage de bonne qualité a pu être réalisé, des sous-carottages ont été effectués (prélèvements dédiés aux différentes analyses sédimentologiques et géochimiques) par l'introduction de tubes PVC directement dans la boîte du carottier (Fig. 4.6b). Une fois extraites des sédiments, ces carottes ont été immédiatement scellées hermétiquement et conservées à l'abri de l'air et de la chaleur. Ainsi, l'exposition des sédiments à l'oxygène est minimisée, l'intégrité des prélèvements est donc préservée jusqu'à leur retour au laboratoire.



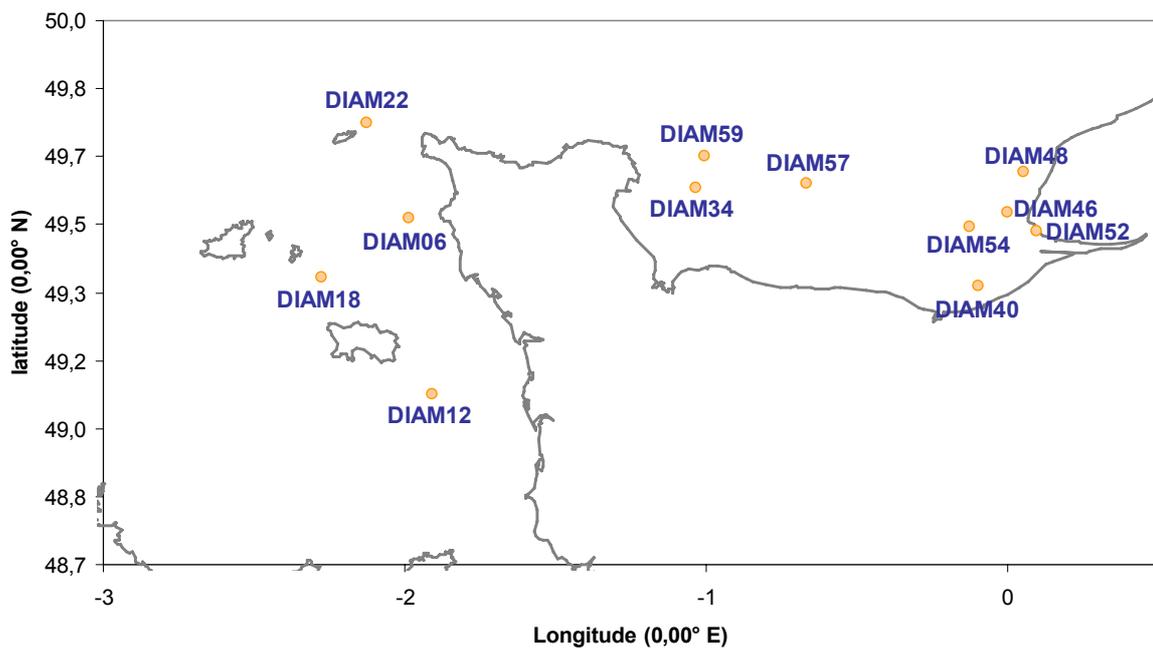
**Fig. 4.6. Boîte du carottier Flusha, a : mesures directes des paramètres géochimiques des sédiments ; b : sous-carottage des sédiments**

#### **4.3.2. Sélection des échantillons**

Parmi les 59 échantillons prélevés durant la mission DIAMAN, 15 ont été sélectionnés, en fonction de leur répartition géographique et leur faciès sédimentaire : trois carottes sédimentaires (une extraite dans le port du Havre : DIAM53 , une à l'embouchure de la Seine : DIAM44 et une dans la Rade de Cherbourg : DIAM32 ; fig.4.7) et 12 échantillons superficiels (Fig. 4.8).



**Fig. 4.7. Carte de localisation des prélèvements effectués par carottier Flusha durant le mission DIAMAN et sélectionnés pour les expérimentations**



**Fig. 4.8. Carte de localisation des prélèvements effectués par benne Shipeck durant le mission DIAMAN et sélectionnés pour les expérimentations**

Lors du prélèvement des sédiments, différentes observations ont été consignées : la date et l'heure, la position GPS du point de prélèvement et la bathymétrie. De plus, pour l'ensemble des prélèvements, un fichier associant une description sédimentologique et des photographies a été constitué. Le tableau 4.1 présente les principales caractéristiques des 15 échantillons

sélectionnés pour être analysés au laboratoire (les caractéristiques des autres prélèvements de la mission DIAMAN sont présentés en annexe F).

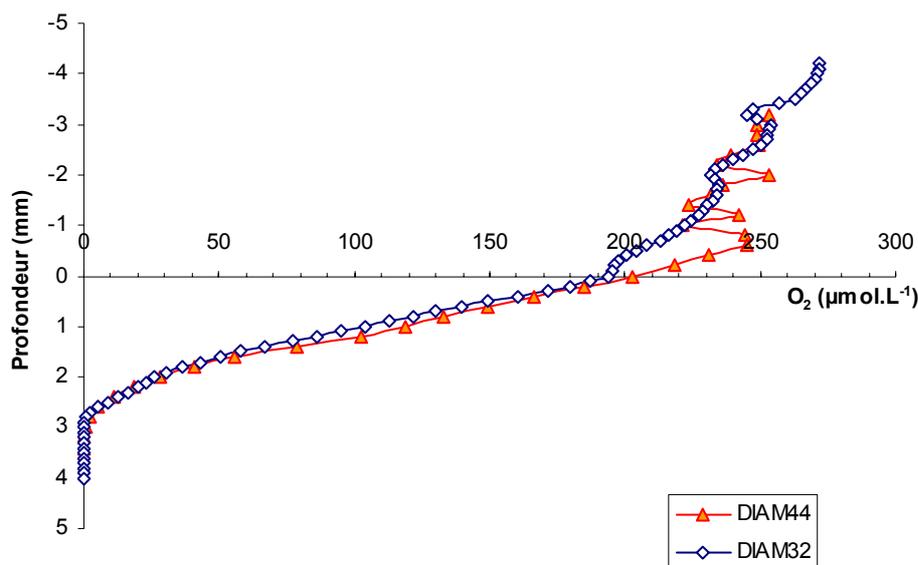
**Tableau 4.1. Nomenclatures, dates et heures, positions et caractéristiques des prélèvements de la mission DIAMAN sélectionnés pour cette étude**

| Référence | Date<br>Heure<br>Locale | Position              |                        | Prof.<br>(m) | Carottier | Descriptif sommaire                                                                                      |
|-----------|-------------------------|-----------------------|------------------------|--------------|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|           |                         | Latitude<br>DD mm,mmm | Longitude<br>DD mm,mmm |              |           |                                                                                                          |
| DIAM-006  | 30/3/03<br>13:48        | 49 30,938             | -1 59,257              | 25,5         | SHIPECK   | Sable moyen à coquilles centimétriques + pierres + fragments coquilliers millimétriques                  |
| DIAM-012  | 30/3/03<br>18:17        | 49 5,002              | -1 54,507              | 23,2         | SHIPECK   | Sable fin coquiller + fines + coquilles entières + débris coquilliers centimétriques et galets mous      |
| DIAM-018  | 31/3/03<br>12:30        | 49 22,186             | -2 16,647              | 54,6         | SHIPECK   | Sable fin à grossier (moyen en général) coquillier + fines "oxydées" + et galets de grès rouges          |
| DIAM-022  | 31/3/03<br>18:15        | 49 45,010             | -2 7,467               | 54,8         | SHIPECK   | Sable fin à moyen coquiller très propre (sans fine)                                                      |
| DIAM-032  | 2/4/03<br>16:43         | 49 40,111             | -1 40,143              | 7,9          | FLUSHA    | Sédiment fins peu bioturbés présentant une zone oxisque sur 2cm (Rade de Cherbourg)                      |
| DIAM-034  | 3/4/03<br>10:21         | 49 35,366             | 1 2,087                | 40,6         | SHIPECK   | Sable fin de type plage sans fines + coquilles cassées centimétriques (beaucoup de matériel)             |
| DIAM-040  | 3/4/03<br>15:36         | 49 21,000             | 0 6,004                | 9,7          | SHIPECK   | Silt vaseux fin à galet de vase et présence de verres fousseurs                                          |
| DIAM-044  | 3/4/03<br>17:15         | 49 25,799             | 0 0,718                | 8,8          | FLUSHA    | Sédiment vaseux à silto-vaseux peu bioturbé présentant une zone oxisque en profondeur (Baie de Seine)    |
| DIAM-046  | 4/4/03<br>9:21          | 49 31,792             | 0 0,000                | 18,9         | SHIPECK   | Sédiment hétérogène : silts fins coquiller envasé + quelques galets mous plus compétents avec oursins    |
| DIAM-048  | 4/4/03<br>10:20         | 49 37,797             | 0 3,010                | 27,4         | SHIPECK   | Sable fin envasé à galets mous et cailloux centimétriques : sédiment assez hétérogène                    |
| DIAM-052  | 4/4/03<br>15:36         | 49 28,937             | 0 5,740                | 11,8         | SHIPECK   | Vase très fine et liquide en surface (brun clair) sur vase plus compétente et plus sombre en profondeur  |
| DIAM-053  | 4/4/03<br>15:40         | 49 28,932             | 0 5,755                | 10,8         | FLUSHA    | Vase fine et liquide en surface (brun clair) sur plus compétente et sombre en profondeur (Port du Havre) |
| DIAM-054  | 5/4/03<br>8:34          | 49 29,662             | 0 7,527                | 16,4         | SHIPECK   | Sable fin sans éléments grossiers contenant une faible proportion de fines                               |
| DIAM-057  | 5/4/03<br>11:42         | 49 35,995             | 0 40,190               | 49,5         | SHIPECK   | Sable fin à moyen relativement propres avec beaucoup d'éléments petits (qq. mm) à grossier (1cm)         |
| DIAM-059  | 5/4/03<br>14:02         | 49 40,118             | 1 0,324                | 42,8         | SHIPECK   | 60% de sables coquilliers moyens et 40% de pierres et fragments centimétriques                           |

#### 4.4. Caractérisation des prélèvements

Sur certains sites, un sous-carottage a été effectué dans le but de mesurer la distribution de l'oxygène près de l'interface eau-sédiment. Cette mesure s'effectue à bord immédiatement après le prélèvement afin de minimiser les perturbations affectant le sédiment. L'analyse s'effectue grâce à un microprofileur de paillasse (Unisense) muni d'une micro-électrode à

oxygène de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. Elle a permis d'obtenir des profils d'oxygène dissous dans les premiers centimètres sous l'interface avec un pas de 100 ou 200  $\mu\text{m}$ . La qualité des prélèvements (c'est-à-dire l'absence de particules grossières susceptibles de briser la micro-électrode) et l'absence d'agitation requis lors de la mesure à bord n'ont été réunies que sur les sites DIAM32 (Fig. 4.9a en rade de Cherbourg) et DIAM44 (Fig. 4.9b dans l'embouchure de la Seine). A chacune de ces stations, l'oxygène n'a pas été détecté au-delà de 3 mm de profondeur.



**Fig. 4.9. Profils en oxygène dissous sur les sites de prélèvement des carottes DIAM32 et DIAM44 ; en ordonnée le 0 représente l'interface eau/sédiment ; d'après Rabouille et Bombléd (données non-publiées)**

Au laboratoire, les analyses des prélèvements sédimentaires ont été menées de façon identique à ceux de la mission DIAPLU : la teneur en carbonate ou en sulfures (AVS et CRS) des sédiments et leur teneur en eau. Seule la mesure de la fraction fine des sédiments est faite selon une méthodologie différente : le tamisage humide sur filtre. Pour des raisons de praticité expérimentale, en zone surveillée, la maille utilisée est 50  $\mu\text{m}$  pour les sédiments de sub-surface et 62,5  $\mu\text{m}$  pour les carottes sédimentaires DIAM32, DIAM44 et DIAM53.

#### 4.5. Expérimentation mises en œuvre en zone surveillée

Les sédiments récoltés (sédiments de sub-surface et carottes sédimentaires) ont servi à l'étude de la réactivité du plutonium dans divers faciès sédimentaires de la Manche centrale (sédiments sableux plus ou moins envasés et sédiments fins anoxiques).

Pour cela, les sédiments ont été marqués en plutonium ( $^{238}\text{Pu}$ ), et incubés pendant un mois. Sur ces sédiments, ont été effectués :

- le suivi de l'activité en plutonium dans les eaux surnageantes des sédiments afin de contrôler le devenir du plutonium introduit dans les sédiments (c'est-à-dire son immobilisation dans la phase sédimentaire) ;
- la détermination de l'activité en plutonium des eaux interstitielles des sédiments qui permet de caractériser l'équilibre du plutonium entre la phase dissoute et la phase particulaire (c'est-à-dire sa fixation à la surface des particules) ;
- la quantification de l'activité en plutonium désorbé des sédiments qui constitue une approche des phénomènes de remobilisation du plutonium lors de la remise en suspension des sédiments.
- la mesure de l'activité en plutonium libérée par l'attaque des sédiments par le réactif R0 de l'extraction séquentielle (c'est-à-dire le plutonium désorbable et celui associé aux AVS) ; elle a pour but d'estimer les quantités maximales de plutonium libérable depuis les sédiments par une solution à pH = 8 et en présence d'un complexant en milieu oxydant.

#### **4.5.1. Stratégie et protocoles**

L'objectif premier de ces protocoles est d'étudier la réactivité du plutonium dans des sédiments de faciès variés et expérimentalement enrichis en cet élément. L'enrichissement est donc l'étape préalable à toute expérimentation.

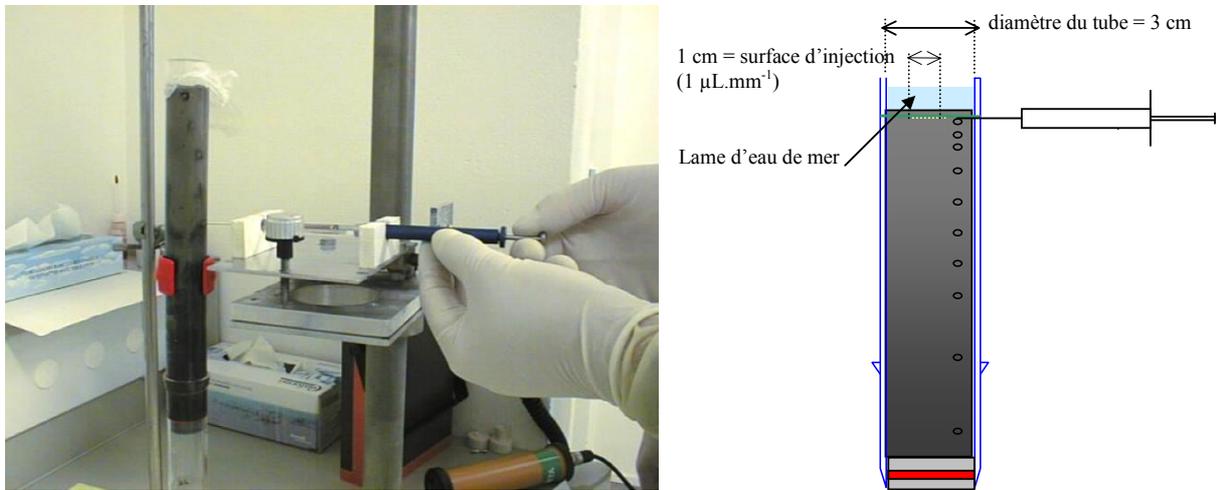
##### **4.5.1.1. Enrichissement des sédiments en plutonium**

Au laboratoire, les échantillons sélectionnés sont placés en chambre climatique à 12°C (température moyenne des prélèvements en Manche). L'enrichissement des sédiments s'effectue par injection à la micro-seringue de 10 µL de  $^{238}\text{Pu}$  par niveau (soit 7920 Bq). Néanmoins, cette injection s'effectue différemment si l'on considère l'enrichissement des douze sédiments de surface ou celui des trois carottes.

##### **➤ Enrichissement des carottes sédimentaires**

Pour une carotte, 7920 Bq de  $^{238}\text{Pu}$  sont injectés par niveau, et cela pour dix niveaux. Cette introduction de radionucléides au sein des sédiments (Fig. 4.10) s'effectue à l'aide d'une micro-seringue à travers des trous percés dans la gaine plastique de la carotte (trous hermétiquement scellés au silicone avant et après l'injection).

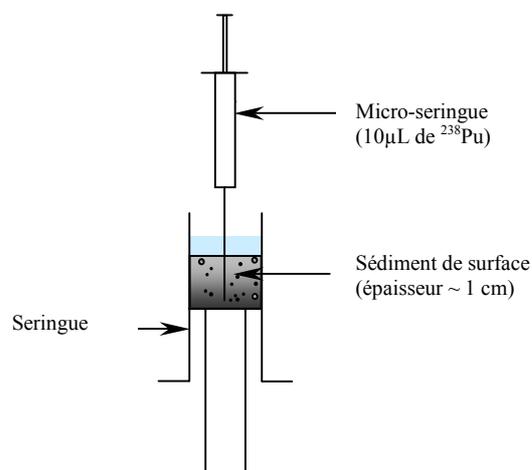
Afin d'obtenir une bonne répartition des 10  $\mu\text{L}$  de  $^{238}\text{Pu}$  dans les tranches sédimentaires, dix injections de 1  $\mu\text{L}$  sont réalisées par pas millimétrique suivant un segment horizontal de 10 mm au centre de la carotte (Fig. 4.10).



**Figure 4.10. Mode opératoire de marquage en plutonium des carottes sédimentaires**

➤ Enrichissement des sédiments de sub-surface

Les échantillons de surface, disposés sur une épaisseur d'environ 1 cm dans une seringue tronquée au sommet, sont enrichis par 10  $\mu\text{L}$  d'une solution de  $^{238}\text{Pu}$  (soit 7920 Bq) injectés à la base du piston (Fig. 4.11).



**Figure 4.11. Mode opératoire de marquage en plutonium des sédiments de sub-surface**

➤ Incubation des sédiments

Afin d'éviter la dessiccation des sédiments, une lame d'eau de mer (10 mL) est maintenue au-dessus de la surface de l'ensemble des échantillons. De même, pour empêcher le

développement de conditions anoxiques dans l'eau surnageante, le sommet des seringues tronquées et des tubes n'est pas obturé.

Une fois enrichis, ces sédiments sont placés dans l'obscurité en chambre climatique à une température fixée à 12°C, pendant un mois. En effet, la lumière a un effet sur la spéciation du plutonium et donc modifie potentiellement la solubilité de cet élément : passage du plutonium dissous de l'état de valence (V) à (IV) (McCubbin *et al.*, 2002).

#### **4.5.1.2. Suivi de l'activité des eaux surnageantes au cours de l'incubation des sédiments**

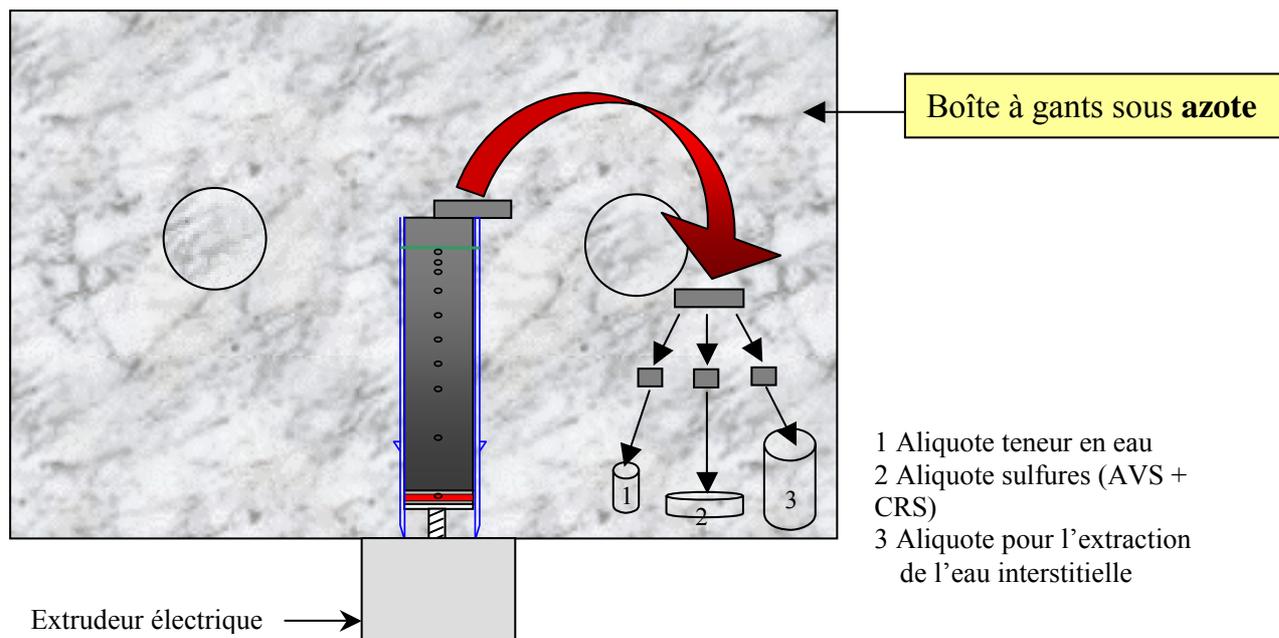
Au cours du mois d'incubation, le suivi des concentrations en plutonium des eaux surnageantes permet de caractériser la répartition du plutonium "fraîchement" introduit entre les sédiments et l'eau surnageante. Le cas échéant, ce suivi permettra aussi d'estimer des cinétiques de relargage.

Selon une fréquence bi-hebdomadaire, l'eau recouvrant les sédiments (~ 10 mL) est extraite et pesée (la connaissance de cette masse permet de rapporter les activités de plutonium mesurées à la masse d'eau). Celle-ci est ensuite filtrée à 0,45 µm (filtre Swinnex) puis acidifiée avec 50 µL d'acide nitrique concentré : l'acidification permet d'éviter les modifications de l'état de spéciation du plutonium dans l'échantillon et donc d'éviter toute modification de sa solubilité.

Pour mesurer l'activité de la solution, 1 cm<sup>3</sup> d'eau de mer est prélevé et mélangé à 19 cm<sup>3</sup> de liquide scintillant dans un flacon à scintillation en verre. Ce mélange est ensuite analysé par scintillation liquide.

#### **4.5.1.3. Préparation des aliquotes sédimentaires après incubation**

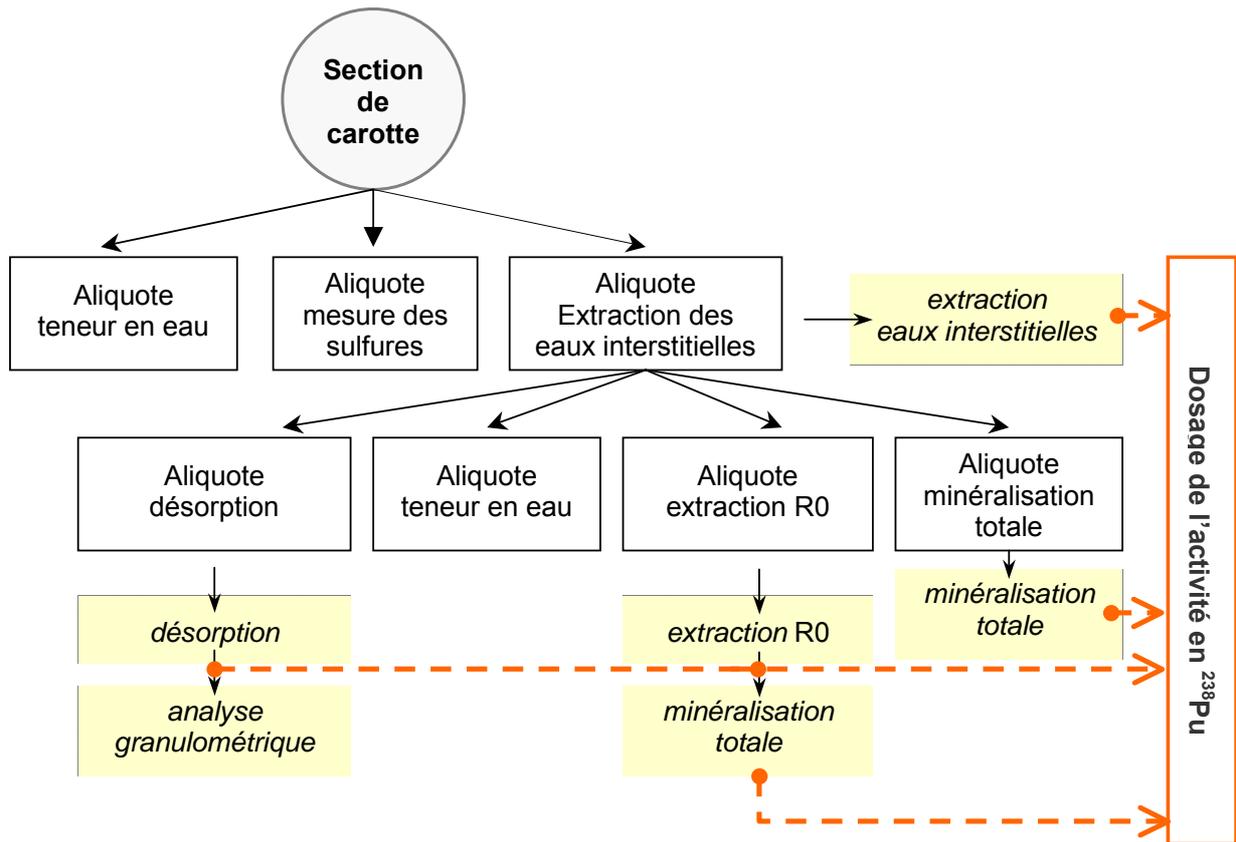
Après un mois d'incubation, les carottes sont introduites en boîte à gants purgée à l'azote (atmosphère inerte) et adaptées sur un extrudeur électrique (Fig. 4.12). L'eau surnageante des carottes est extraite et analysée et les sédiments sont découpés en 10 tranches (chaque tranche correspondant à l'injection des 10 µL de <sup>238</sup>Pu lors de l'enrichissement des sédiments).



**Figure 4.12. Procédure de découpe du sédiment anoxique en boîte à gants et prélèvement des aliquotes destinées aux diverses analyses**

Chaque tranche est subdivisée en trois aliquotes : (i) pour la mesure de la teneur en eau des sédiments ; (ii) pour la mesure de la concentration en sulfures des sédiments (AVS et CRS) et (iii) pour l'extraction de l'eau interstitielle des sédiments. L'extraction de ces eaux s'effectuant en milieu anoxique, le sédiment centrifugé sera réintroduit en boîte à gants pour être à nouveau subdivisé pour les différentes expérimentations de désorption, extraction par le réactif R0 et minéralisation totale. La figure 4.13 résume toutes les aliquotes sédimentaires prélevées ainsi que leur destination.

Pour les sédiments de sub-surface, le plan de manipulation est identique : le contenu de chaque seringue est échantillonné comme une section de carotte.



**Figure 4.13. Plan d'échantillonnage des sédiments et destination de ces aliquotes**

#### 4.5.1.4. Caractérisation de la teneur en eau des sédiments

Lors de cette manipulation, la détermination des teneurs en eau des sédiments est effectuée à deux reprises : une sur une aliquote de sédiment brut et l'autre sur une aliquote de sédiment après extraction des eaux interstitielles. La quantification de ce paramètre permet de normaliser les différentes mesures effectuées sur les autres aliquotes à un poids de sédiment sec.

Cette teneur en eau est déterminée par pesées avant et après étuvage des sédiments (cf. 3.4.2.1).

#### 4.5.1.5. Teneur en sulfures particuliers

Pour doser les sulfures AVS (Acid Volatile Sulfides) et CRS (Chromium Reductible Sulfides), nous avons rigoureusement suivi le même protocole que celui employé pour les sédiment issu de la campagne DIAPLU (cf. 3.4.3.2).

#### **4.5.1.6. Extraction et analyse des eaux interstitielles**

Sous azote, une aliquote est déposée dans un tube hermétique de type Corning® préalablement taré (la masse de sédiment est donc déterminée par une simple pesée). La centrifugation de ce tube (20 minutes à 4000 tours/min) compacte les sédiments, leur eau interstitielle migre donc vers la surface. Après réintroduction du tube en boîte à gants, cette eau est extraite à la seringue et filtrée (0,45µm, filtre Swinnex).

En appliquant ce protocole aux sédiments de la Manche, seuls de faibles volumes d'eau interstitielle ont été récupérés (<< 1 mL) ; cette quantité est donc totalement utilisée pour mesurer la concentration en plutonium dissous. Pour cela, cette eau est directement versée dans un flacon préalablement acidifié (50 µL d'HNO<sub>3</sub> concentré). Pour être analysé par scintillation liquide, ce flacon est ensuite complété par 19 cm<sup>3</sup> de liquide scintillant.

Après extraction des eaux interstitielles des sédiments, toujours en boîte à gants, le culot sédimentaire est à nouveau partagé (Fig. 4.13).

#### **4.5.1.7. Quantification de la désorption en plutonium sédimentaire**

Un mois après l'enrichissement des sédiments, le plutonium faiblement lié est quantifié pour les différents faciès de sédiments récoltés en Manche. Cette expérience, dite de "désorption" est menée sur une aliquote spécifique. Pour cela, en boîte à gants, 10 mL d'eau de mer désoxygénée (désoxygénation par deux heures de bullage à l'azote) sont versés sur le culot sédimentaire. Après une heure d'agitation, l'ensemble est centrifugé (4000 rpm durant 35 minutes), sous atmosphère inerte, le surnageant est extrait puis filtré à 0,45 µm. Toujours en boîte à gants, 1 mL de cette solution est finalement transféré dans un flacon préalablement acidifié (50 µL d'HNO<sub>3</sub> concentré). L'échantillon est mis en comptage après l'ajout de liquide scintillant.

#### **4.5.1.8. Quantification du plutonium lié aux phases labiles et faiblement liées**

Cette étape du mode opératoire permet de quantifier le plutonium facilement désorbable à pH 8 ainsi que celui lié aux sulfures labiles (AVS). Pour cela, le réactif utilisé est identique à celui employé lors de la première étape de l'extraction séquentielle utilisée sur les sédiments de la Mer d'Irlande (R0 ; composition : cf. 3.4.4.2). 40 mL de cette solution d'eau milliQ et de citrate de sodium sont versés sur l'aliquote de sédiment réservée à cet effet. Après une heure d'agitation à l'air libre, 20 minutes de centrifugation à 4000 rpm permettent de séparer la phase solide des sédiments de la solution surnageante. Cette dernière est récoltée/filtrée et 1 mL en

est prélevé. Après combinaison avec 19 mL de liquide scintillant, la teneur en plutonium est mesurée par scintillation liquide.

Postérieurement à l'attaque des sédiments par le réactif R0, le culot sédimentaire est minéralisé afin de rapporter la teneur de plutonium faiblement lié et associé aux AVS (précédemment obtenue) au contenu total en plutonium de l'aliquote. Pour cela, 40 mL d'acide nitrique concentré (10 M) sont mis en contact avec le culot de sédiment pour une durée de 7 jours et quotidiennement agités. Pour quantifier la teneur en plutonium de cette solution, 100 µL sont pipetés, versés dans un flacon à scintillation et combinés à 1 mL d'eau de mer et 19 mL de liquide scintillant. Le tout est analysé par scintillation liquide.

#### **4.5.1.9. Quantification de la teneur totale en plutonium des sédiments**

La quantification de la teneur totale en plutonium des sédiments détermine l'activité du plutonium associé à l'ensemble des différentes phases sédimentaires. Pour cela, on utilise comme précédemment 40 mL d'acide nitrique concentré (10 M), la teneur en plutonium de cette solution étant analysée par scintillation liquide.

#### **4.5.2. *Mesure du plutonium par scintillation liquide***

La mesure du plutonium par scintillation liquide (Annexe G) s'appuie sur le phénomène de scintillation : une fois le radioélément mis en contact avec la liquide scintillant, l'interaction des rayonnements émis par le plutonium avec le scintillateur entraîne l'émission de photons. Ces émissions lumineuses sont détectées et transformées en impulsions électriques par un photomultiplicateur. Après leur quantification et comptabilisation, on obtient un spectre représentant l'intensité de ces impulsions en fonction de l'énergie de détection.

La visualisation de ces spectres permet de restreindre la fenêtre de détection (exprimée en KeV) des photoélectrons émis par un radioélément, et ainsi de diminuer la limite de détection de l'appareil. Par ailleurs, en jouant sur le temps de comptage de l'échantillon, on peut également réduire les limites de détection : pour 15 heures de comptage (durée couramment utilisée pour cette étude), la limite de détection est de ~ 0,007 Bq par échantillon.

Le compteur à scintillation utilisé pour cette étude est un Packard 2700 TR. Quelles que soient les solutions à analyser la préparation des échantillons est identique : dans un flacon en verre de 20 mL on ajoute successivement 1 mL de la solution à analyser, 19 mL de liquide scintillant (Instagel, Ultima Gold) et 50 ou 100 µL d'HNO<sub>3</sub> concentré, finalement la solution est

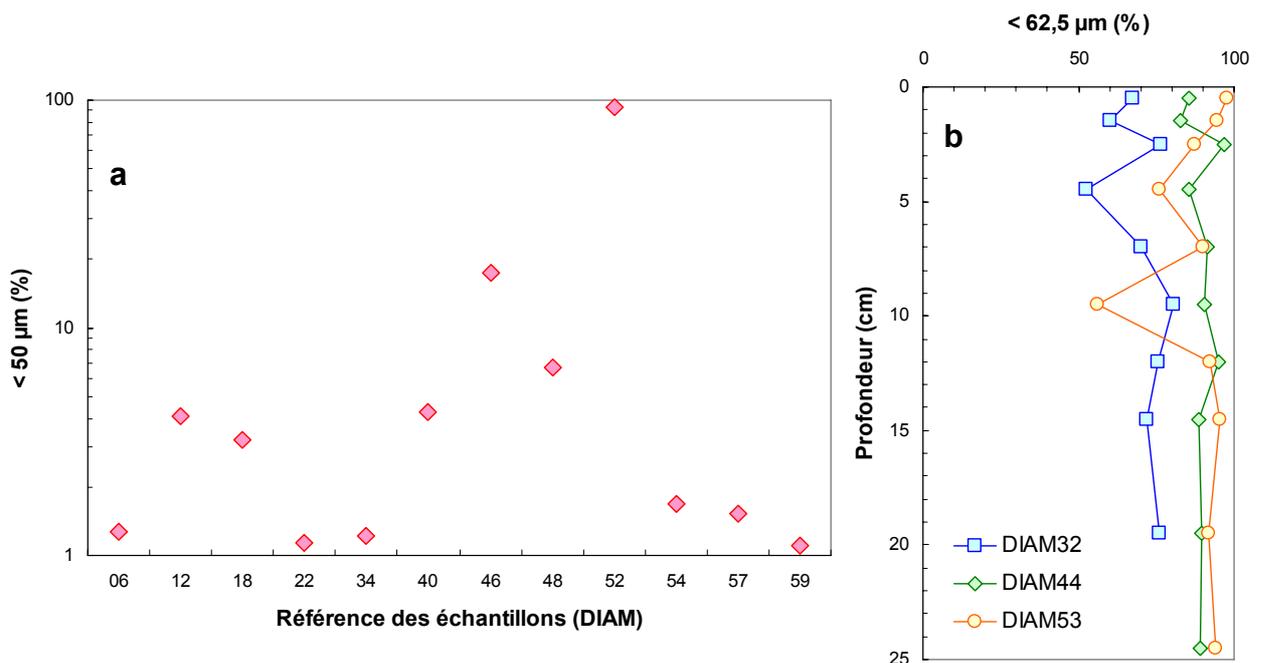
homogénéisée par agitation. Notons que la quantité d'acide à ajouter a été optimisée afin de maintenir l'ensemble du plutonium en solution sans toutefois dégrader le liquide scintillant (Annexe G). Dans le cas de l'analyse d'une solution acide, seuls 100 µL sont ajoutés, la solution est donc complétée par 1 mL d'eau miliQ avant homogénéisation.

#### 4.6. Résultats et interprétations de la réactivité du plutonium depuis les sédiments de la Manche centrale

La réactivité du plutonium depuis les sédiments de la Manche centrale est déduite de ces expérimentations, soit : les caractéristiques sédimentaires des dépôts, la perte de plutonium depuis les sédiments durant l'incubation, l'activité en plutonium des sédiments et des eaux interstitielles mais surtout le comportement du plutonium suite au "lavage" de ces sédiments par de l'eau de mer désoxygénée ainsi que par le réactif R0 de l'extraction séquentielle.

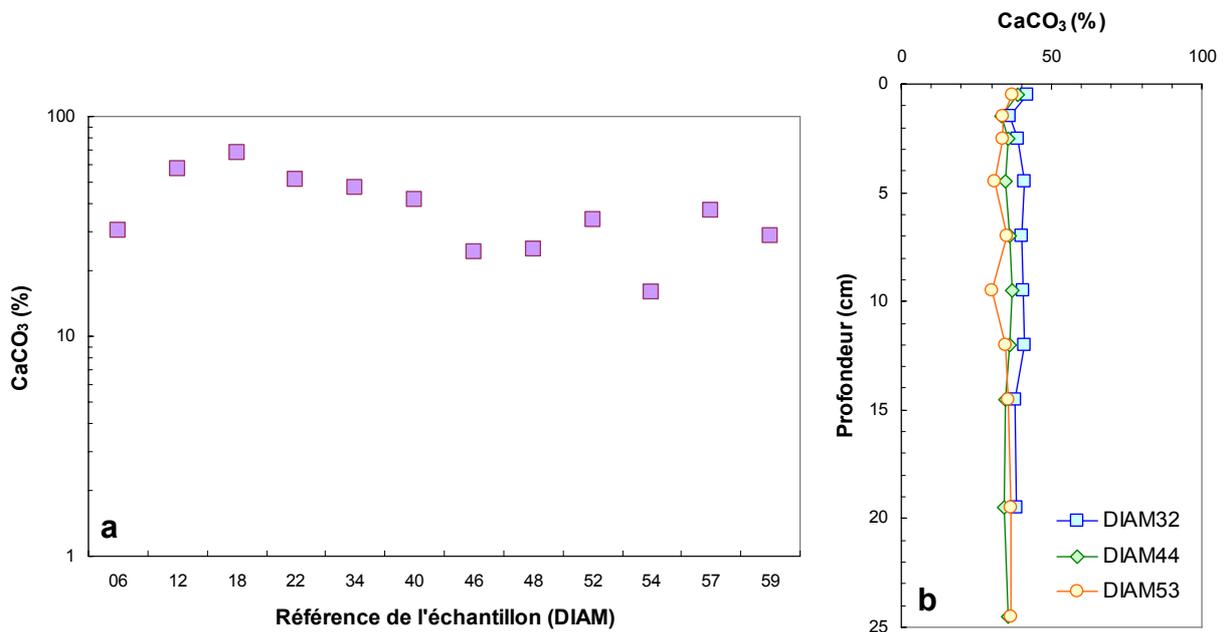
##### 4.6.1. Caractéristiques sédimentaires

La quantification de la fraction fine des sédiments (< 50 µm pour les sédiments de sub-surface, fig. 4.14a ; < 62,5 µm pour les carottes, fig. 4.14b) montre une large gamme granulométrique. Néanmoins, aucune variation d'importance n'est observable avec la profondeur (pour les carottes). La carotte DIAM32 récoltée dans la rade de Cherbourg est plus sableuse que les carottes DIAM44 (baie de Seine) et DIAM53 (port du Havre).



**Figure 4.14. Fraction fine (< 50 µm) des sédiments étudiés (% en masse) : a. sédiments de sub-surface ; b. fraction fine (< 62,5 µm) des carottes DIAM32, DIAM44 et DIAM53**

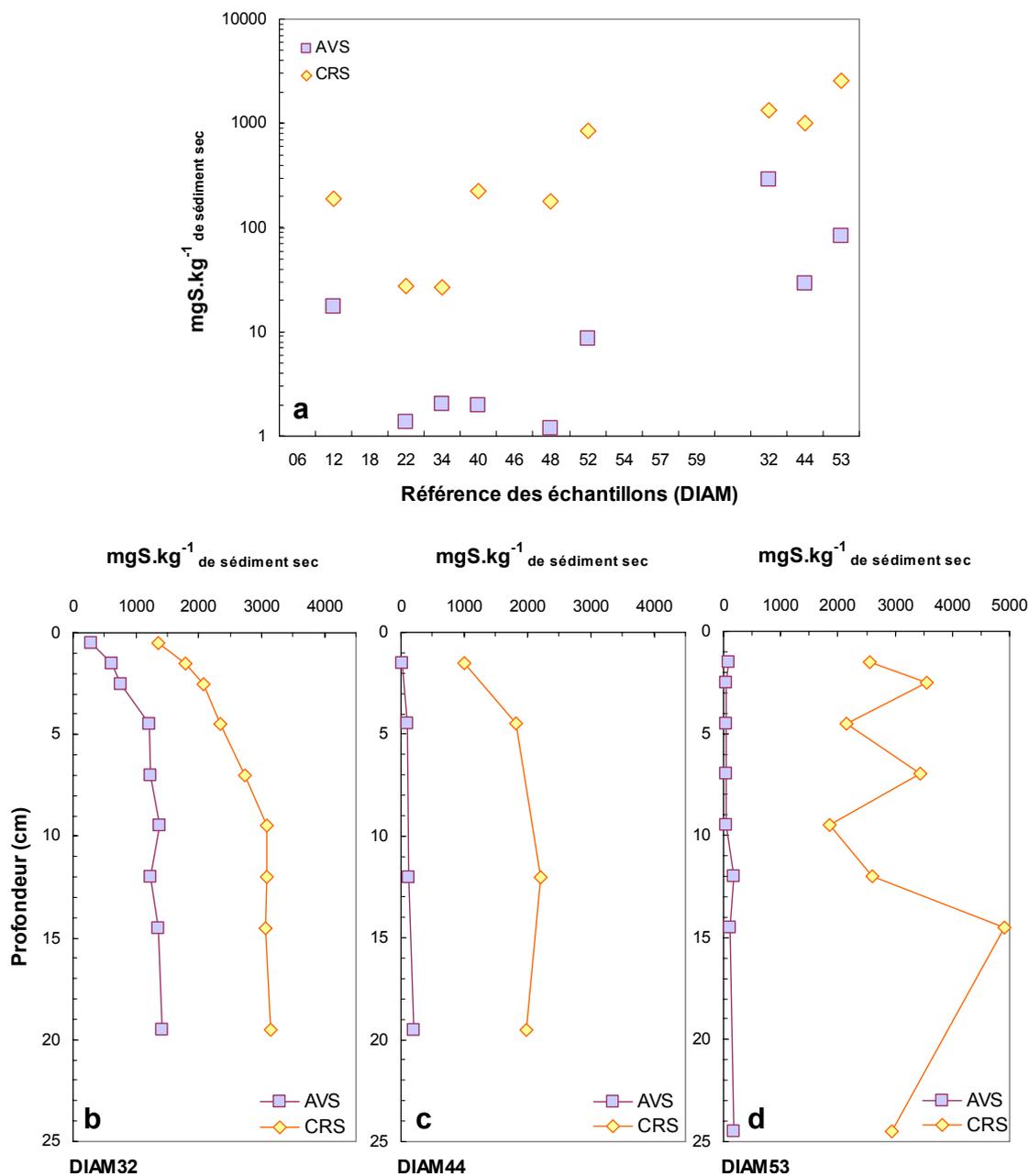
Les teneurs en carbonates des sédiments de sub-surface varient de 15 à 70% en masse (Fig. 4.15a). Pour les carottes, les profils traduisent une grande homogénéité des teneurs en carbonates des sédiments (30 à 40% ; fig. 4.15b).



**Figure 4.15. Teneur en carbonate des sédiments étudiés (% en masse) : a. CaCO<sub>3</sub> des sédiments de sub-surface ; b. CaCO<sub>3</sub> des carottes DIAM32, DIAM44 et DIAM53**

Sauf pour la carotte DIAM32, les teneurs en sulfures des autres carottes récoltées durant la mission DIAMAN (AVS : 20-200 mg S.kg<sup>-1</sup> ; CRS : 2000-4000 mg S.kg<sup>-1</sup> ; fig. 4.16) sont dans la gamme de celles observées en Mer d'Irlande orientale. Pour les échantillons de sub-surface, les teneurs en AVS sont très basses (< 20 mg S.kg<sup>-1</sup>), leur rôle dans la partition solide du plutonium est donc probablement peu significatif.

La carotte DIAM32 (prélevée en Rade de Cherbourg) présente des concentrations maximales en AVS de 1 400 mg S.kg<sup>-1</sup> (Fig. 4.16b) soit plus de 7 fois plus que pour les carottes DIAM44 (Fig. 4.16c) et DIAM53 (Fig. 4.16d).

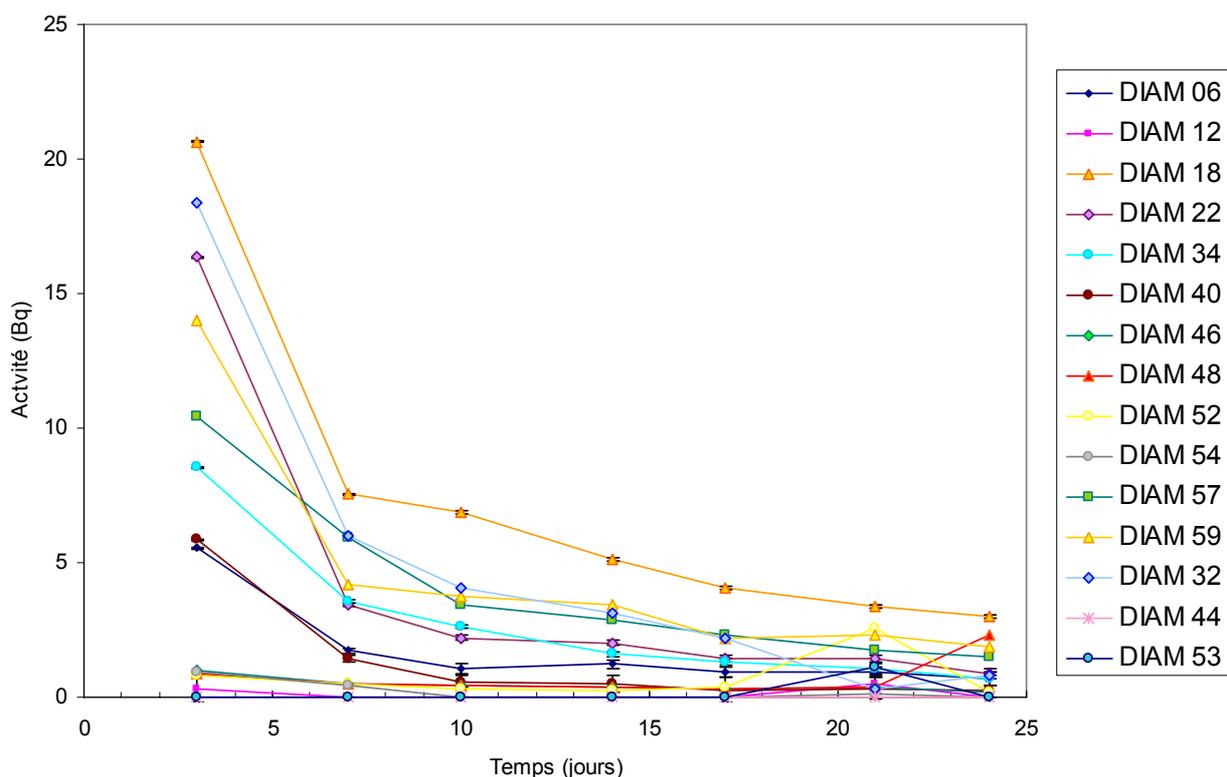


**Figure 4.16. Teneur en sulfures particuliers AVS et CRS des sédiments (mg S par kg de sédiment sec) : a. sédiments de sub-surface ; b. carottes DIAM32 (Rade de Cherbourg) ; c. DIAM44 (Baie de Seine) et d. DIAM53 (port du Havre)**

#### **4.6.2. Suivi des activités en plutonium dans les eaux de mer surnageantes au cours de l'incubation**

Pour la plupart des échantillons, on observe un relargage de plutonium dans les premiers jours d'incubation (Fig. 4.17). Néanmoins, les teneurs de plutonium relarguées sont très faibles : pour l'échantillon qui libère le plus de plutonium (DIAM18), les quantités émises dans les eaux de mer surnageantes durant les 8 premiers jours d'incubation restent inférieures à un demi pourcent de la quantité de ce radionucléide initialement injectée.

Durant l'incubation, certains échantillons relarguent plus de plutonium que d'autres, c'est le cas de DIAM18, 32, 22, 59, 57, 34, 40, 06 qui libèrent plus de 5 Bq durant les trois premiers jours d'incubation : mis à part l'échantillon DIAM32, ils correspondent tous aux sédiments les plus grossiers (c'est-à-dire les sédiments présentant moins de 4% en masse de particules fines ; fig. 4.14). Il existe donc un lien entre la classe granulométrique des sédiments et leur capacité à fixer le plutonium. La présence de la carotte DIAM32 dans ce groupe de sédiments peut être imputable aux différences méthodologiques entre l'enrichissement en plutonium des sédiments de sub-surface et celui des carottes (cf. 4.5.1.1).



**Figure 4.17. Suivi des activités dans les eaux de mer surnageantes en fonction du temps d'incubation**

Ce suivi des activités en plutonium des eaux de mer recouvrant les sédiments démontre que sur 100% du plutonium initialement injectés dans les sédiments, seuls ~ 0,3% sont réémis.

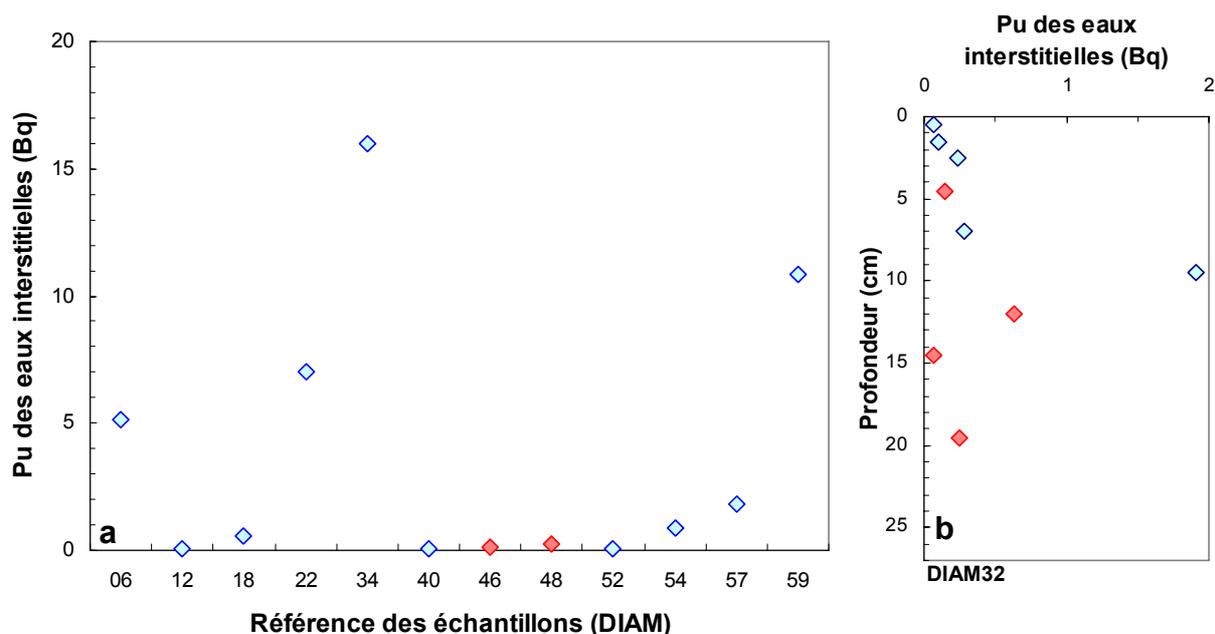
#### **4.6.3. Activité en plutonium dans les eaux interstitielles après incubation**

Du fait des faibles concentrations en plutonium dissous des eaux interstitielles, certains niveaux des carottes ou certains échantillons de sub-surface ne sont pas quantifiables par scintillation liquide : les carottes DIAM44 et DIAM53 et les sédiments de sub-surface DIAM46 et DIAM48. Afin de pouvoir représenter cette information, nous avons choisi de faire apparaître

(en rouge sur les figures) les concentrations les plus fortes possibles en plutonium des eaux interstitielles : c'est-à-dire les valeurs correspondant au seuil de détection (soit, en fonction du temps de comptage, 0,015 Bq pour les activités des eaux interstitielles et 0,008 Bq pour les activités des sédiments de sub-surface) modulées en fonction de la quantité d'eau interstitielle.

Les activités observées dans les eaux interstitielles sont maximales pour les sédiments de sub-surface les plus grossiers, en effet, tous les échantillons de sub-surface constitués à moins de 2% en masse de particules de taille inférieure à 50  $\mu\text{m}$  (DIAM06, DIAM22, DIAM34, DIAM54, DIAM57 et DIAM59) présentent des activités en plutonium supérieures à 1 Bq. Il semble donc qu'à l'interface eau/sédiment une très faible teneur en particules fines est à la fois nécessaire et suffisante pour immobiliser efficacement le plutonium.

La carotte DIAM32, caractérisée par une moyenne de  $\sim 70\%$  en masse de particules de taille inférieure à 62,5  $\mu\text{m}$ , semble présenter des activités croissantes avec la profondeur sur les dix premiers centimètres de sédiment et une brusque diminution plus profondément.



**Figure 4.18. Activité en plutonium de la totalité des eaux interstitielles des sédiments : a. de sub-surface ; b. de la carotte DIAM32 ; les figurés rouges représentent des sédiments dont les eaux interstitielles présentent des activités inférieures à la limite de détection**

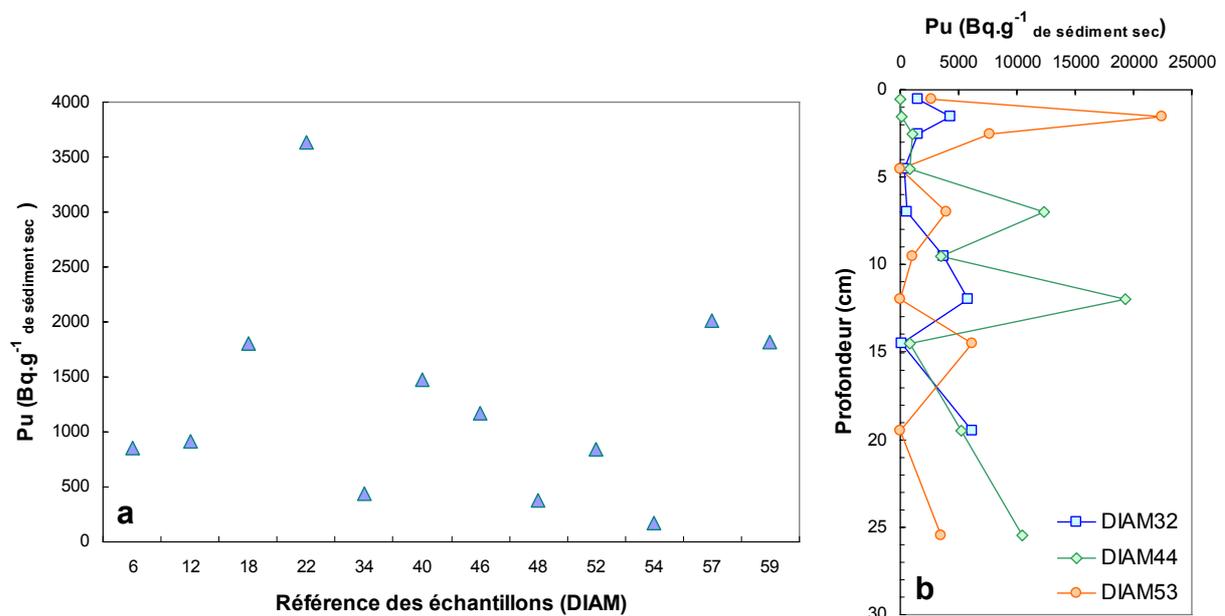
Aussi bien pour les sédiments de sub-surface que pour la carotte DIAM32, les activités en plutonium des eaux interstitielles sont extrêmement faibles en regard des activités expérimentalement introduites. Ainsi, la valeur maximale des activités observées pour les eaux interstitielles (16 Bq pour l'échantillon DIAM34) ne représente qu'environ un 500<sup>ème</sup> de la quantité de plutonium initialement introduit dans les sédiments.

Cette caractérisation de l'activité des eaux interstitielles démontre que le plutonium injecté dans les sédiments ne se retrouve pas dans la phase liquide. Indirectement, nous prouvons donc dire, qu'au bout d'un mois d'incubation, la quasi-totalité du plutonium introduit s'associe avec la phase solide des sédiments.

#### 4.6.4. Activité en plutonium de la phase solide des sédiments après incubation

L'analyse des activités en plutonium des aliquotes sédimentaires (après minéralisation) montrent des valeurs très dispersées (Fig. 4.19) sans rapport avec les quantités de plutonium injectées y compris pour les carottes (Fig. 4.19b) où la densité et la nature des sédiments est relativement homogène. Cette observation implique que l'échantillonnage des sédiments n'est pas représentatif de l'ensemble de l'aliquote de sub-surface ou du niveau de carotte. Le plutonium injecté de façon ponctuelle se fixe donc sur les particules à proximité immédiate des points d'injections sans subir d'homogénéisation au sein de la phase sédimentaire.

Cette hétérogénéité du contenu en plutonium des différentes aliquotes d'un même échantillon de sédiment sera donc à prendre en compte lors des expérimentations de remobilisation du plutonium (en rapportant les données de plutonium désorbé à la quantité réellement présente dans l'aliquote analysée).

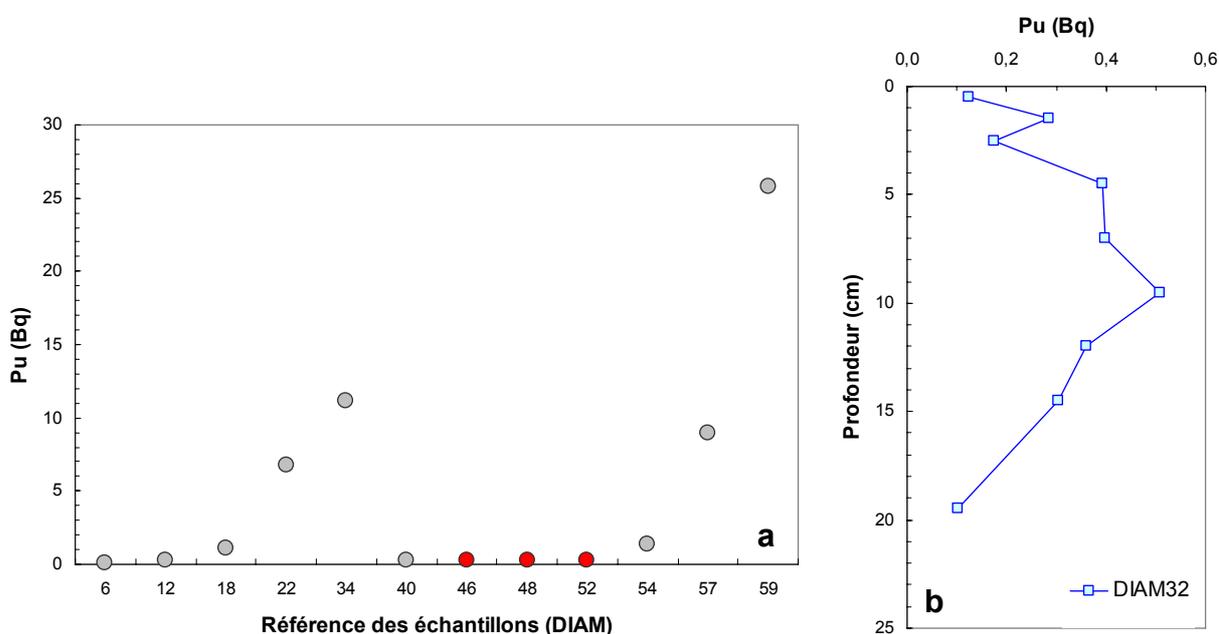


**Figure 4.19. Concentration en plutonium des sédiments : a. de sub-surface ; b. des carottes DIAM32, DIAM44 et DIAM53**

#### 4.6.5. Activité en plutonium désorbé par lavage des sédiments

Pour les différents niveaux des carottes ainsi que pour les sédiments de sub-surface, les activités de plutonium mesurées dans les eaux de lavage (eaux de mer désoxygénées mises en contact avec les sédiments par agitation) sont très faibles : 26 Bq pour l'activité la plus forte rencontrée dans l'eau de lavage de l'échantillon DIAM59. Par rapport à l'activité injectée (7920 Bq) très peu de plutonium est donc libéré dans les eaux de lavage (de l'ordre de 0,3% au maximum).

Par ailleurs, les activités des eaux de lavage des sédiments de sub-surface DIAM46, DIAM48 et DIAM52 ainsi que celles de la totalité des niveaux des carottes DIAM44 et DIAM53 sont inférieures à la limite de détection. Cela n'est pas surprenant car ces échantillons sont aussi ceux qui présentent les plus forts taux de particules fines (Fig. 4.13).



**Figure 4.20. Activité en plutonium des eaux de lavage des sédiments : a. échantillons de sub-surface ; b. carotte DIAM32 (Rade de Cherbourg) ; les figurés rouges représentent des eaux de lavage présentant des activités inférieures à la limites de détection**

De ces expériences, on peut conclure que peu de plutonium est libéré depuis les sédiments par un simple lavage par de l'eau de mer désoxygénée et/ou que le peu de plutonium libéré se réadsorbe rapidement sur les sédiments (en particulier pour les sédiments les plus fins).

Cette expérience avait pour objectif de mimer le rôle des remises en suspension de sédiment sur la désorption du plutonium. Ainsi, même avec du plutonium fraîchement introduit, les quantités remobilisées sont faibles : les valeurs obtenues fixent donc une valeur maximale à la quantité de plutonium remobilisable depuis les sédiments naturels. Néanmoins, ces

quantités, aussi faibles soient-elles, peuvent conduire à une remobilisation progressive du plutonium à partir des sédiments sous l'effet des remises en suspension dont ils sont l'objet. Cependant, si ces processus sont bien à l'œuvre dans le milieu naturel, il est probable qu'ils conduisent à un épuisement du stock de plutonium désorbable dont nous ne pouvons appréhender par voie expérimentale la cinétique de reconstitution.

De plus, nous avons envisagé de relier les quantités de plutonium remobilisées aux faciès sédimentaires de la Manche centrale. Cela n'est pas possible puisqu'elles ne répondent à aucun des paramètres sédimentaires (taux de fines ou teneur en carbonates). Dans un second temps, nous nous sommes donc intéressés, non plus au plutonium directement remobilisable mais aux quantités de ce radionucléide en position échangeable ou liées aux AVS.

#### 4.6.6. Activités en plutonium dans les phases échangeables et sulfures labiles des sédiments

La figure 4.21, représente la fraction de plutonium (en %) désorbé par le réactif R0 déjà utilisé pour l'extraction séquentielle du plutonium des sédiments de la mission DIAPLU. Ce réactif contient un complexant qui est responsable du maintien en solution du plutonium initialement associé aux sulfures AVS ou bien présent en position échangeable sur les sédiments.

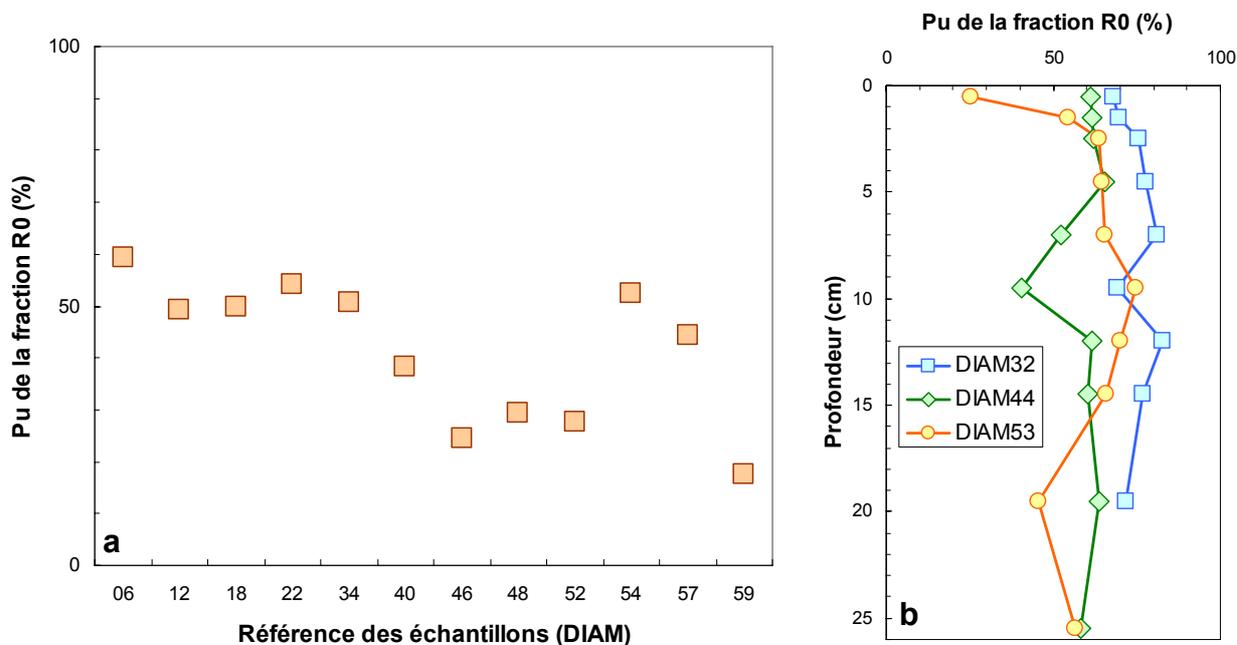


Figure 4.21. Quantités (en %) de plutonium désorbées suite à leur attaque par le réactif R0 : a. échantillons de sub-surface ; b. carottes DIAM32, DIAM44 et DIAM53

Pour les sédiments de sub-surface (Fig. 4.21a), cette phase représente de 18 (DIAM46) à 60% (DIAM06) et pour les carottes (Fig. 4.21b) de 26 (DIAM53 à une profondeur moyenne de 0,5 cm) à 83% (DIAM32 à 12 cm de profondeur moyenne).

Il est remarquable qu'en première approximation, les carottes présentent des pourcentages de plutonium extrait par le réactif R0 approximativement constants (de 60 à 80%) à l'exception près de la section de la carotte DIAM53 située immédiatement sous l'interface eau/sédiment qui se distingue par des valeurs plus faibles. Cette caractéristique est conforme avec ce que nous avons déjà observé pour les carottes récoltés en Mer d'Irlande orientale et que nous avons, en partie, attribué à la réactivité des AVS.

Pour les sédiments de sub-surface, à une exception près (DIAM59), on note que les dépôts les plus grossiers coïncident avec les pourcentages de libération du plutonium par le réactif R0 les plus forts. Ces sédiments présentant de faibles teneurs en AVS, il semble donc qu'un autre mode d'association que l'association aux AVS soit en cause dans ces sédiments ou, au moins, pour certains d'entre eux.

#### **4.7. Réactivité du plutonium des sédiments de la Manche centrale**

Après un mois d'incubation, la majorité du plutonium injecté sous forme dissoute dans les sédiments de la Manche s'est associée à la phase solide des dépôts. Par conséquent, dans le sédiment, des processus physico-chimiques actifs agissent à court terme sur la distribution entre l'eau interstitielle et les particules, et sur la partition solide du plutonium.

Dans ce paragraphe, en fonction des données à notre disposition, nous allons étudier certains de ces processus. Pour cela, nous nous appuyerons essentiellement sur les analyses du plutonium libéré des sédiments par le réactif R0, seule expérimentation ayant désorbé des quantités notables de plutonium.

##### ***4.7.1. Le plutonium faiblement lié dans les sédiments de sub-surface de la Manche centrale***

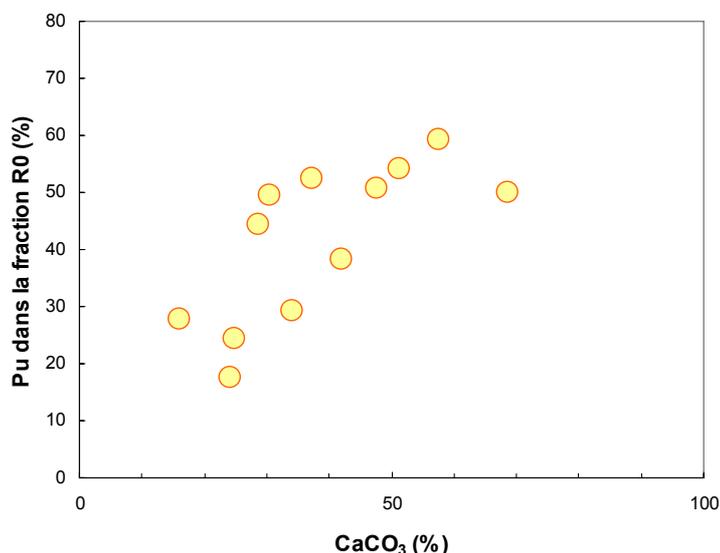
Pour les sédiments de sub-surface, il n'existe aucune corrélation entre la quantité de plutonium désorbée par le réactif R0 et les teneurs en AVS : cette observation est en accord avec le caractère oxygène de ces sédiments (la pénétration d'oxygène dans les sédiments étant incompatible avec le développement de la phase AVS). Dans ce cas, l'immobilisation du

plutonium par la phase sédimentaire AVS ne permet pas d'expliquer l'association préférentielle de ce radionucléide avec la phase sédimentaire sensible au réactif R0.

De même, aucune corrélation entre la quantité de plutonium désorbée par R0 et la granulométrie des sédiments (taux de fraction fine) n'est évidente. L'immobilisation du plutonium par adsorption non sélective (proportionnellement à la surface spécifique des particules) ne permet pas d'expliquer l'association préférentielle de ce radionucléide avec la phase sédimentaire sensible au réactif R0.

La figure 4.22 présente la corrélation existant entre la quantité de plutonium désorbée par R0 et la teneur en carbonate des sédiments. En soumettant un sédiment constitué à ~ 100% de  $\text{CaCO}_3$  au réactif R0 de l'extraction séquentielle, Lucey *et al.* (sous presse), n'ont observé aucune dissolution des carbonates. Nous émettons donc l'hypothèse que le plutonium injecté dans les sédiments oxiques de sub-surface s'est associé préférentiellement à la phase carbonatée sous la forme de complexes de surface. En effet, le plutonium libéré par l'attaque R0 des sédiments n'est pas inclus dans la matrice carbonatée mais, cependant, il dépend de l'abondance des carbonates.

Néanmoins, cette corrélation montre également que pour une teneur nulle en carbonate, le réactif R0 extrait environ 10% du plutonium. Ceci suggère qu'en plus de l'association plutonium/sédiments grossiers sous forme de complexes à la surface des carbonates, une petite partie du plutonium est aussi susceptible d'être faiblement lié à une (ou plusieurs) autre phase sédimentaire non identifiée.



**Figure 4.22. Corrélation entre le plutonium désorbé par l'attaque des sédiments de sub-surface par le réactif R0 et leurs teneurs en carbonates**

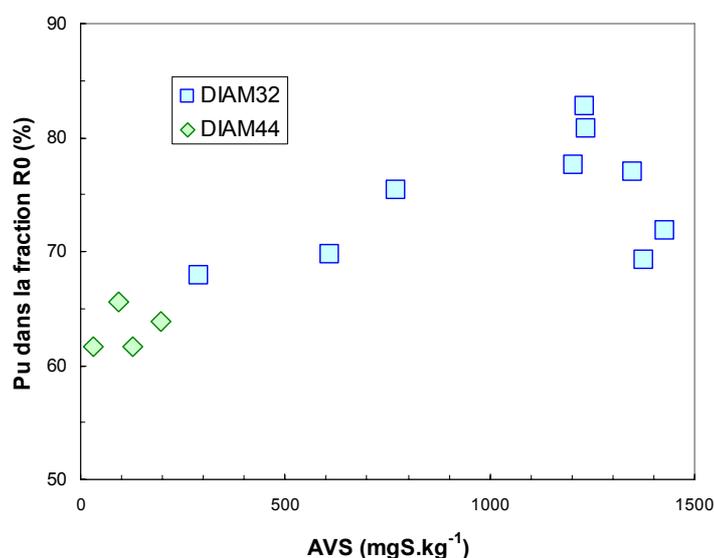
Mis à part le point DIAM 18 ( $\text{CaCO}_3$  : 68,7% et 50% de plutonium dans la fraction R0) qui est atypique du fait de sa composition minéralogique (présence d'argiles rouges), la corrélation

est linéaire ( $y = 0,85.x + 10,2$ ) avec un coefficient de corrélation  $R = 0,78$  (en intégrant ce point,  $y = 0,64.x + 16,9$  ;  $R = 0,72$ ).

Le fait que cette corrélation ne passe pas par l'origine, prouve que le plutonium extrait par le réactif R0 n'est pas uniquement lié aux carbonates sous forme de complexes de surface. Cette faible quantité résiduelle de plutonium (~ 10% extraits par le réactif R0 pour un sédiment non carbonaté) ne semble pas liée à la présence d'AVS. En effet, bien que l'échantillon de sub-surface DIAM52 ( $\text{CaCO}_3$  : 34% ; 29,3% de plutonium dans la fraction R0) soit le plus riche en AVS (Fig. 4.16), il ne dévie pas de la corrélation. La faible quantité de plutonium extraite depuis les sédiments grossiers par le réactif R0 prouve l'existence d'un phénomène peu intense d'adsorption non sélective de ce radioélément sur des phases non identifiées.

#### 4.7.2. Le plutonium faiblement lié dans les sédiments fins de la Manche centrale

Pour les sédiments fins, la présence de réactions diagénétiques anoxiques peut être attestée par l'augmentation des teneurs en AVS avec la profondeur des sédiments (en particulier pour la carotte DIAM32 et, dans une moindre mesure, pour la carotte DIAM44). La figure 4.23 présente la forte corrélation existant entre la quantité de plutonium désorbée par R0 et la teneur en AVS de ces deux carottes sédimentaires : ceci confirme le rôle des AVS en tant que phase puits du plutonium déjà observé lors de l'étude des sédiments de Mer d'Irlande orientale.



**Figure 4.23. Corrélation entre le plutonium désorbé ( $y = 0,01.x + 63,4$  ;  $R = 0,80$ ) par l'attaque des sédiments des carottes DIAM32 (Rade de Cherbourg) et DIAM44 (Baie de Seine) par le réactif R0 et leurs teneurs en AVS**

Pour ces sédiments anoxiques, il est notable que cette corrélation ne passe pas par l'origine :  $y = 0,01.x + 63,4$  ;  $R = 0,80$ . Cela suggère qu'il existe au sein de la phase solide sensible à l'attaque par le réactif R0 un phénomène d'immobilisation du plutonium non lié aux AVS. En effet, sur ce graphique (Fig. 4.23), on observe que près de 60% du plutonium total est extrait par R0 en l'absence d'AVS. Rappelons que, pour les sédiments oxiques (Fig. 4.22), un maximum de 60% du plutonium total semble lié à la phase carbonatée en tant que complexes de surface. Pour le plutonium, des phénomènes de compétition entre ces deux phases porteuses (AVS et les carbonates) peuvent avoir lieu : un processus réactif de précipitation pour les AVS et un processus d'absorption sélective pour les carbonates.

On peut émettre l'hypothèse qu'au sein des sédiments fins anoxiques, le plutonium est majoritairement immobilisé au sein de la phase sédimentaire sensible à R0 et plus précisément sur les AVS et les carbonates. Néanmoins, dans les conditions naturelles, il semble probable que les quantités de plutonium extraites par une solution ayant les mêmes propriétés que le réactif R0 soient inférieures à celles rencontrées *in-vitro*. En effet, dans notre cas, les sédiments ont été enrichis expérimentalement et ont incubé durant un mois. Durant ce délai et dans les conditions de l'expérimentation, il n'y a aucune évidence de précipitation de quantités notables de carbonate et d'hydroxydes de fer et de manganèse au sein des sédiments. *In-vitro*, la contribution des phases sédimentaires autres que la phase carbonatée (phase présente à l'origine dans les sédiments) semble donc minimisée dans la partition solide expérimentale du plutonium (le pourcentage de plutonium associé aux carbonates sous forme de complexes de surface est donc proportionnellement exacerbé).

Il conviendrait donc de mener des extractions séquentielles sur des échantillons prélevés en Manche afin de préciser l'importance de l'association du plutonium avec la phase sédimentaire sensible au réactif R0 vis à vis des teneurs totales des sédiments en plutonium.

### **4.7.3. Synthèse du comportement du plutonium des sédiments mis en évidence en Manche centrale**

#### **4.7.3.1. Principaux acquis**

L'ensemble de ces expérimentations sur la réactivité post-dépôt du plutonium dans les sédiments marins, nous a permis de mettre en évidence que :

- au bout d'un mois d'incubation les sédiments de sub-surface les plus grossiers sont ceux qui immobilisent le moins de plutonium. La phase solide des sédiments grossiers semble donc moins susceptible d'immobiliser de fortes quantités de plutonium que celle des sédiments fins,

- dans le cadre de notre étude, la fraction de plutonium associée de façon labile ou échangeable aux sédiments oxiques de sub-surface varie de 18 à 60% et celle associée aux carottes de sédiments anoxiques de 26 à 83%,
- l'immobilisation du plutonium au sein des échantillons oxiques de sub-surface s'effectue principalement sur les carbonates sous forme de complexes de surface,
- l'immobilisation du plutonium au sein des sédiments anoxiques s'effectue à la fois sur les carbonates (sous forme de complexes de surface) et sur les AVS (par co-précipitation).

Ces conclusions majeures sont reprises dans un article à paraître dans Radioprotection (Gouzy et *al.*, sous presse ; annexe K).

#### **4.7.3.2. Limites à l'interprétation de l'expérimentation**

Les observations résumées ci-dessus se fondent sur l'enrichissement des sédiments en plutonium. Ainsi, l'ensemble des conclusions apportées sur la partition solide et la réactivité du plutonium dans les sédiments de la Manche centrale s'appuie sur l'observation d'équilibres entre les sédiments et du plutonium "fraîchement" introduit. Par conséquent, l'interprétation des résultats obtenus par voie expérimentale constitue une mise en évidence des processus de remobilisation du plutonium des sédiments. En revanche, leurs intensités et leurs contributions respectives ne sont pas avérées.

Ainsi, ces données ne sont pas directement extrapolables à un milieu naturel (tel que celui de la Manche centrale). Pour ce faire, nous avons choisi de définir et de prendre en compte pour la suite de nos travaux des hypothèses réalistes quant à l'association à long terme du plutonium et des sédiments.

#### **4.8. Prévision du comportement du plutonium en Manche**

En couplant des données acquises à partir d'échantillons marqués par les rejets industriels (partition solide du plutonium) avec celles issues d'échantillons contaminés en laboratoire, nous cherchons à comprendre les processus guidant le comportement à long terme du plutonium dans les sédiments de la Manche centrale, et plus particulièrement, son émission vers l'eau libre (flux benthiques) en réponse à des forçages naturels (tempêtes, marées, crues), ou induits par les activités humaines (dragages, aménagements, exploitations de granulats, chalutages...).

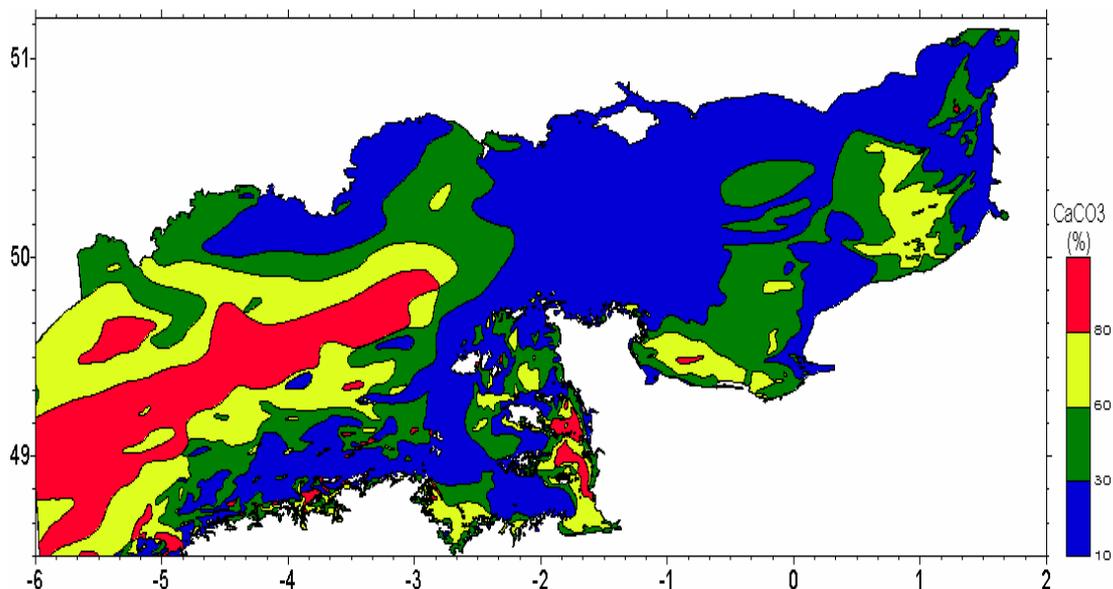
#### **4.8.1. Principe de l'étude de la remobilisation potentielle du plutonium depuis les sédiments de la Manche centrale**

Au début de cette thèse, nous avons prévu d'appliquer les résultats obtenus expérimentalement à l'estimation des quantités de plutonium libérées depuis les sédiments de la Manche suite à la remise en suspension des sédiments. Pour cela, nous avons mis en œuvre le lavage expérimental des sédiments par de l'eau de mer désoxygénée (cf. 4.6.5). Or, nous n'avons pas observé de corrélation entre les quantités de plutonium extraites et le faciès des sédiments ; cette estimation s'est donc révélée impossible.

En revanche, nous avons observé une corrélation entre le plutonium désorbé par l'attaque des sédiments oxiques de sub-surface par le réactif R0 et la teneur en carbonates de ces mêmes sédiments (cf. 4.7.1). Néanmoins, la remobilisation de plutonium depuis les complexes de surface associés aux carbonates n'est pas directement liée aux conditions hydrodynamiques du milieu ainsi qu'aux remises en suspension de sédiment.

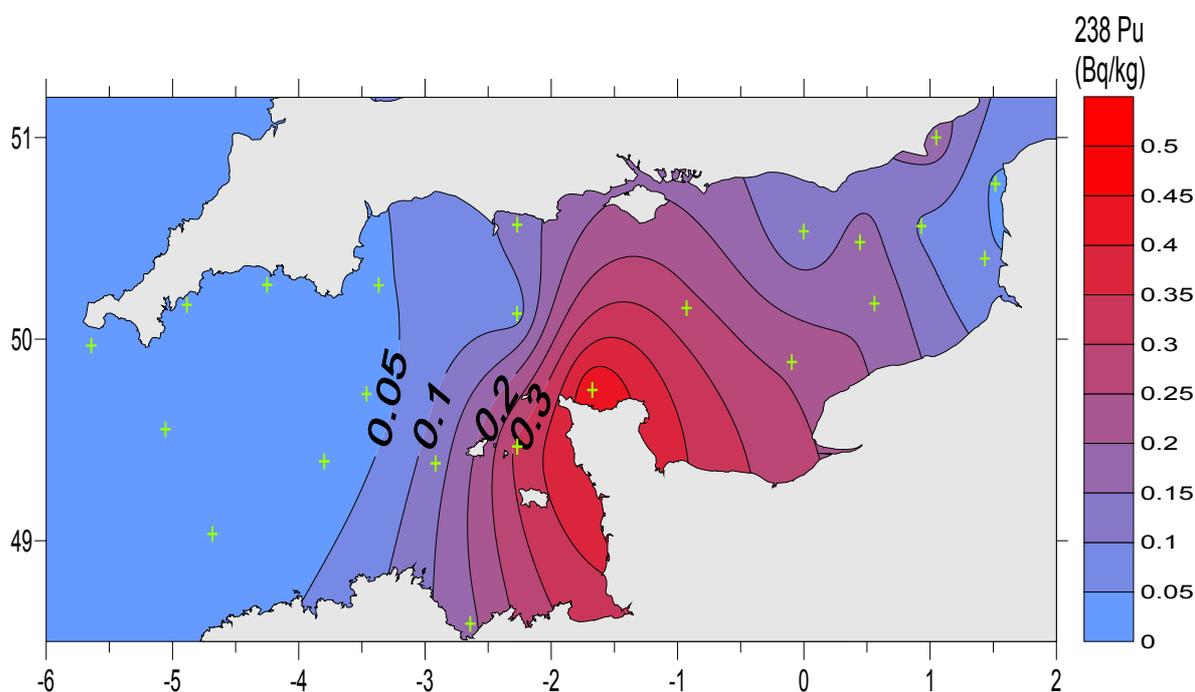
Cette corrélation justifie la construction de cartes de remobilisation potentielle de plutonium. Pour cela, nous avons soumis un inventaire du plutonium des sédiments à la fonction mathématique liant les quantités de plutonium désorbable à la teneur en carbonate des sédiments. Dans un environnement naturel, cette remobilisation potentielle du plutonium pourrait être, par exemple, liée à l'activité biologique. En effet, Jansen et Ahrens (2004) suggèrent qu'une partie des carbonates ingérés par les vers fousseurs est susceptible d'être dissoute lors de leur digestion : les contaminants portés par ces carbonates sous forme de complexes de surface sont donc susceptibles d'être remobilisés.

Les expérimentations en zone surveillée ayant permis de conclure à l'importance prépondérante de l'association du plutonium à la phase carbonatée sous forme de complexes de surface, nous avons cherché à en généraliser les implications à l'échelle de la Manche centrale. Pour cela, nous nous sommes fondés sur une carte de la teneur en carbonates des sédiments (d'après Vaslet *et al.*, 1978 ; fig. 4.24) ainsi que sur un inventaire du contenu en plutonium ( $^{238}\text{Pu}$  et  $^{239, 240}\text{Pu}$ ) des sédiments (Boust, 1999).

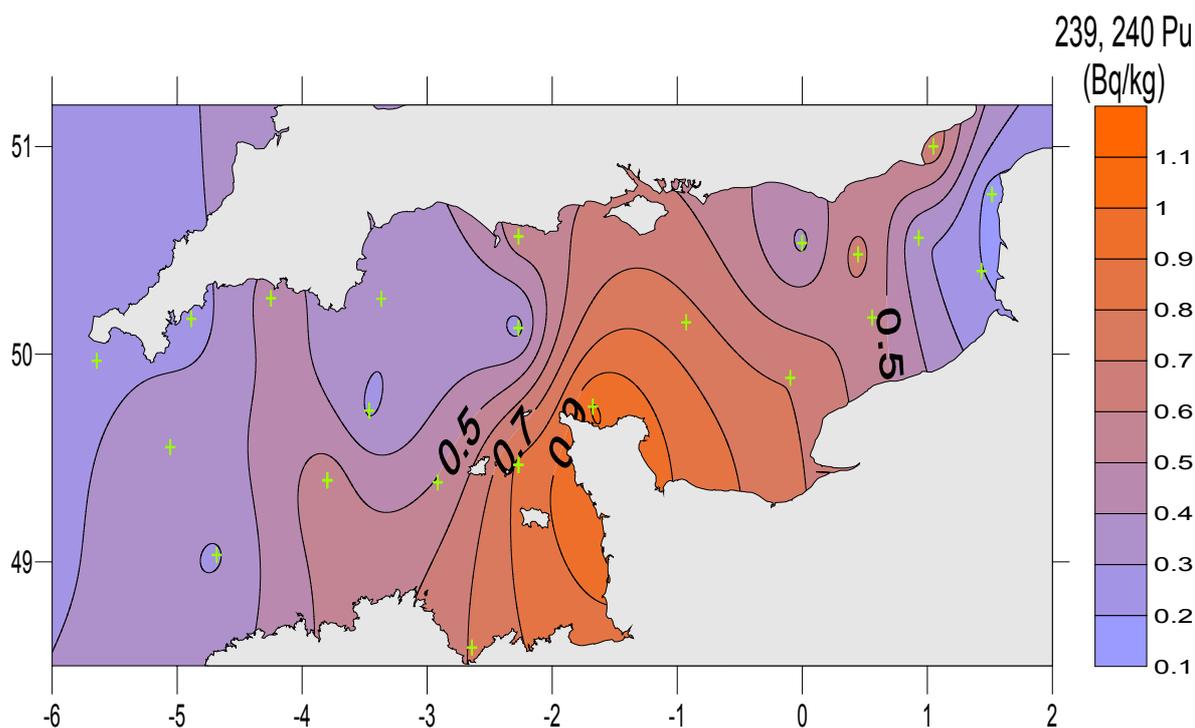


**Figure 4.24. Carte des teneurs en carbonates (% en masse) des sédiments de la Manche centrale (établie d'après Vaslet et al., 1978)**

L'inventaire sédimentaire a permis de construire les cartes de répartition des teneurs en plutonium des sédiments (Fig. 4.25 pour le  $^{238}\text{Pu}$  et fig. 4.26 pour le  $^{239, 240}\text{Pu}$ ). Néanmoins, l'interprétation de ces deux dernières cartes est limitée par le faible nombre de sédiments analysés (23 points représentés par les figurés verts sur les cartes).



**Figure 4.25. Carte des teneurs en  $^{238}\text{Pu}$  (en Bq par kg de sédiment sec) des sédiments de la Manche centrale (d'après les données de Boust, 1999)**



**Figure 4.26. Carte des teneurs en  $^{239, 240}\text{Pu}$  (en Bq par kg de sédiment sec) des sédiments de la Manche centrale (d'après les données de Boust, 1999)**

La carte de teneur en carbonates des sédiments et les cartes des activités en plutonium des sédiments ont été réalisées à l'aide du programme SURFER (Version 8.00) par krigeage. De la sorte, nous pouvons donc combiner ces différentes cartes.

#### **4.8.2. Applications et résultats de l'étude de la remobilisation potentielle du plutonium dans les sédiments de la Manche centrale**

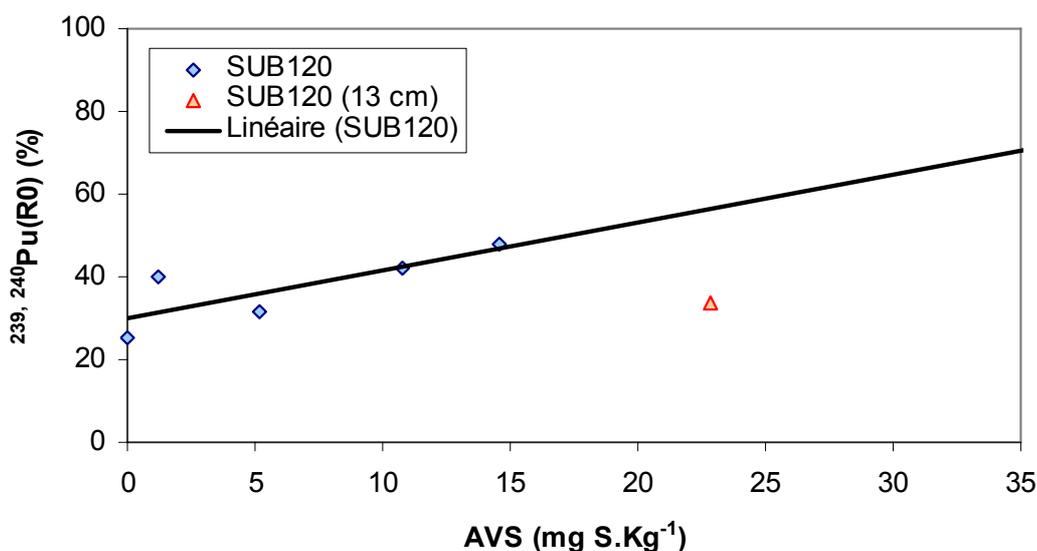
##### **4.8.2.1. Applications aux sédiments de la Manche**

La corrélation qui existe entre la teneur en carbonate des sédiments et la quantité de plutonium désorbable (Fig 4.22) correspond à la droite d'équation  $y = 0,85.x + 10,2$  ; c'est-à-dire que, pour un sédiment non carbonaté (0% de  $\text{CaCO}_3$ ) seuls 10% de la quantité de plutonium sont liés à la fraction R0 et que, pour un sédiment entièrement constitué de carbonates (100% de  $\text{CaCO}_3$ ) 95% de la quantité de plutonium est en position potentiellement désorbable (sous forme de complexes de surface sur les carbonates).

Comme ces résultats sont obtenus à partir de sédiments fraîchement enrichis en plutonium, nous avons choisi de considérer une valeur plus basse de fraction désorbable ( $F_d$  ou fraction maximum de plutonium désorbable pour un sédiment constitué à 100% de  $\text{CaCO}_3$ ) qui semble plus en rapport avec les phénomènes se déroulant dans le milieu naturel :  $F_d = 30\%$ .

En effet, cette valeur nous est suggérée par l'approche environnementale de l'étude de la réactivité du plutonium (carotte SUB120 récoltés lors de la mission DIAPLU). Pour ce prélèvement, la droite de corrélation entre le plutonium extrait par le réactif R0 de l'extraction séquentielle et les AVS (Fig. 4.27 ;  $y = 1,15 x + 30,1$  ;  $R = 0,80$ ) montre qu'en plus de la dissolution des AVS, le réactif R0 extrait le plutonium d'au moins une autre phase sédimentaire (plutonium que l'on a, par la suite, attribué à la présence de complexes de surface sur carbonates) à la hauteur de ~ 30% (cf. 3.6.2.3).

Néanmoins, des mesures d'extraction séquentielle du plutonium sur les sédiments de la Manche seraient nécessaires pour savoir si ce choix est judicieux.



**Figure 4.27. Corrélation entre les teneurs en AVS et les proportions en <sup>239, 240</sup>Pu extraites par le réactif R0 ; carotte SUB120 prélevée lors de la campagne DIAPLU**

La corrélation présentée sur la figure 4.27 ( $y = 1,15 x + 30,1$  ;  $R = 0,80$ ) est obtenue en excluant le point de profondeur 13 cm. En effet, à cette profondeur, on observe sur la radiographie (cf. fig. 3.32) des terriers ouverts, signes de perturbation des sédiments. Cet échantillon, (i) est relativement riche en AVS par rapport aux autres niveaux de la carotte (+ 50% au minimum) et (ii) ne présente pas une activité en <sup>239, 240</sup>Pu plus importante que celle des autres niveaux.

(i) En réponse à la bioturbation, l'oxydation d'une partie des AVS (et donc la libération du plutonium qu'ils portaient) explique la faible quantité de ce radionucléide extraite par le réactif R0.

(ii) Lors de l'approche expérimentale (préalablement à l'enrichissement en plutonium), les sédiments fins (ceux des carottes) contenaient déjà des sulfures. Néanmoins, suite à l'enrichissement, nous avons observé l'association du plutonium avec les AVS. Cette

expérience prouve qu'une partie du plutonium introduit dans un sédiment fin est susceptible de s'associer à la surface des AVS initialement présents.

Cette répartition non homogène du plutonium sur les AVS permet de réconcilier les mesures effectuées sur le niveau de profondeur moyenne de 13 cm de la carotte SUB120. Ainsi, on explique la faiblesse des quantités de plutonium extraites par le réactif R0 et la richesse relative des sédiments de ce niveau en AVS par l'oxydation peu intense des AVS (et donc la libération du plutonium qu'ils portent) suite à la pénétration (par bioturbation) d'espèces oxydantes dans les sédiments.

#### 4.8.2.2. Remobilisation potentielle du plutonium en Manche

La construction des cartes de remobilisation potentielle du plutonium suite à la remise en suspension des sédiments (Fig. 4.28 pour le  $^{238}\text{Pu}$  et fig. 4.29 pour le  $^{239,240}\text{Pu}$ ) a été réalisée à l'aide du programme SURFER (Version 8.00) selon les formules suivantes :

$$^{238}\text{Pu}_R = F_d \times \%_{\text{carbonate}} \times [^{238}\text{Pu}]$$

$$^{239,240}\text{Pu}_R = F_d \times \%_{\text{carbonate}} \times [^{239,240}\text{Pu}]$$

avec :  $^{238}\text{Pu}_R$  : la quantité de  $^{238}\text{Pu}$  désorbable (en  $\text{Bq.kg}^{-1}$  de sédiment sec),

$^{239,240}\text{Pu}_R$  : la quantité de  $^{239,240}\text{Pu}$  désorbable (en  $\text{Bq.kg}^{-1}$  de sédiment sec),

$F_d$  : facteur de désorption ou pourcentage maximum de plutonium désorbable pour un sédiment constitué à 100% de  $\text{CaCO}_3$  (ici  $F_d = 0,3$ ),

$[^{238}\text{Pu}]$  : l'activité en  $^{238}\text{Pu}$  des sédiments ( $\text{Bq.kg}^{-1}$  de sédiment sec),

$[^{239,240}\text{Pu}]$  : l'activité en  $^{239,240}\text{Pu}$  des sédiments ( $\text{Bq.kg}^{-1}$  de sédiment sec),

$\%_{\text{carbonate}}$  : la teneur en carbonate des sédiments (en %).

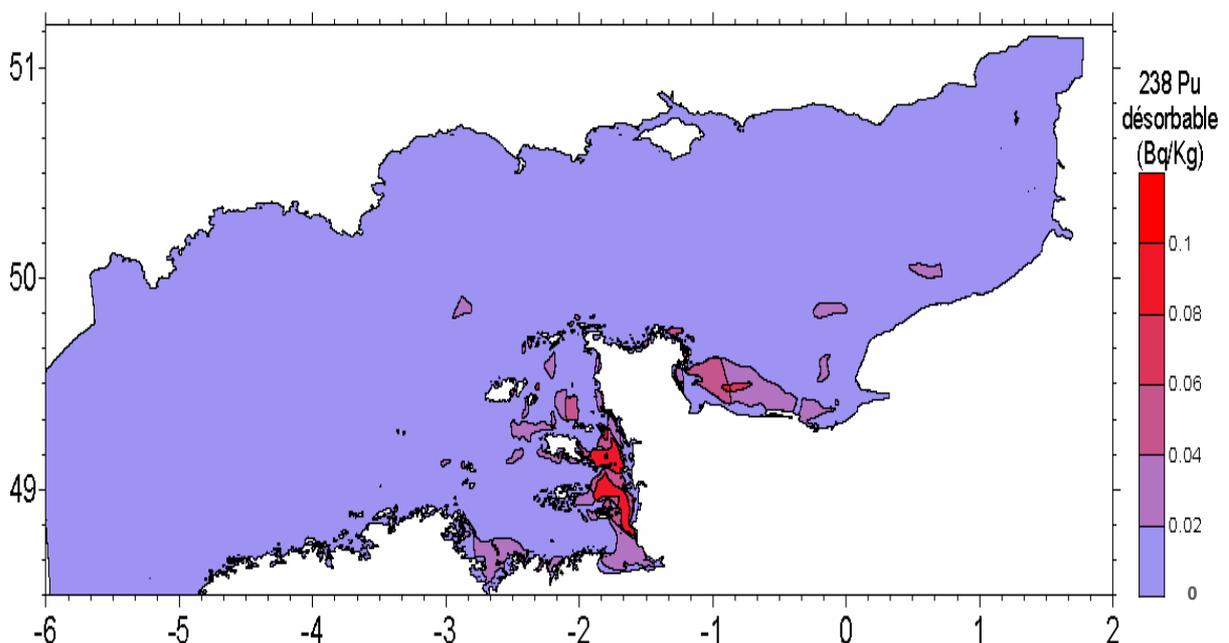
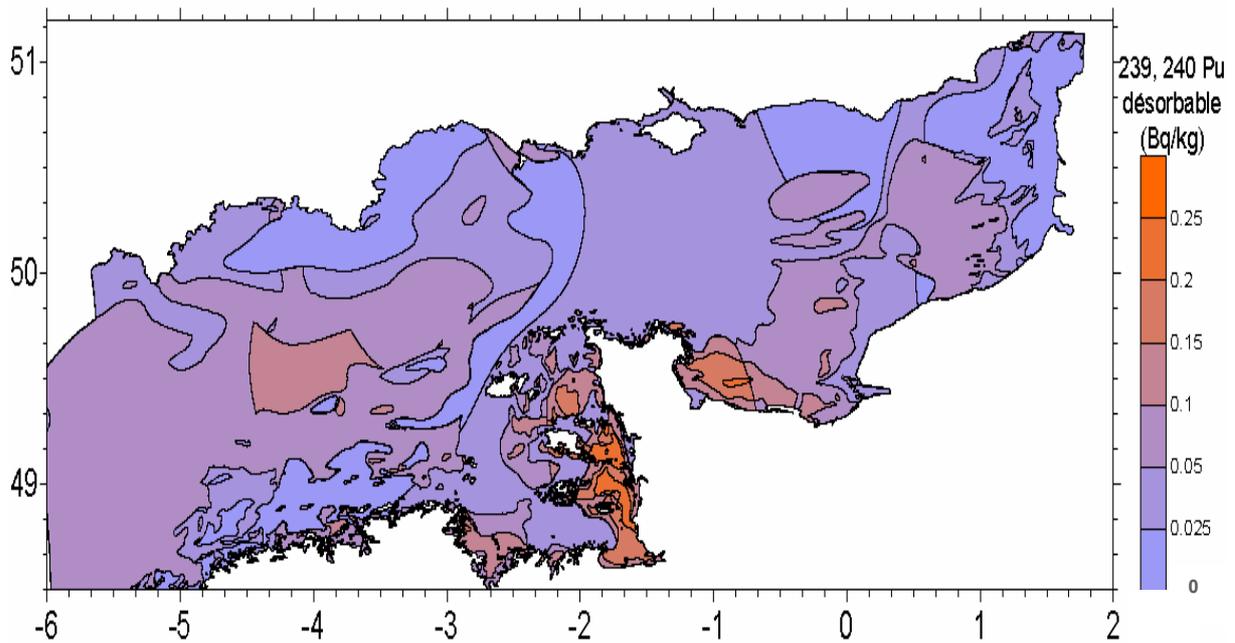


Figure 4.28. Carte de remobilisation potentielle du  $^{238}\text{Pu}$  depuis les sédiments

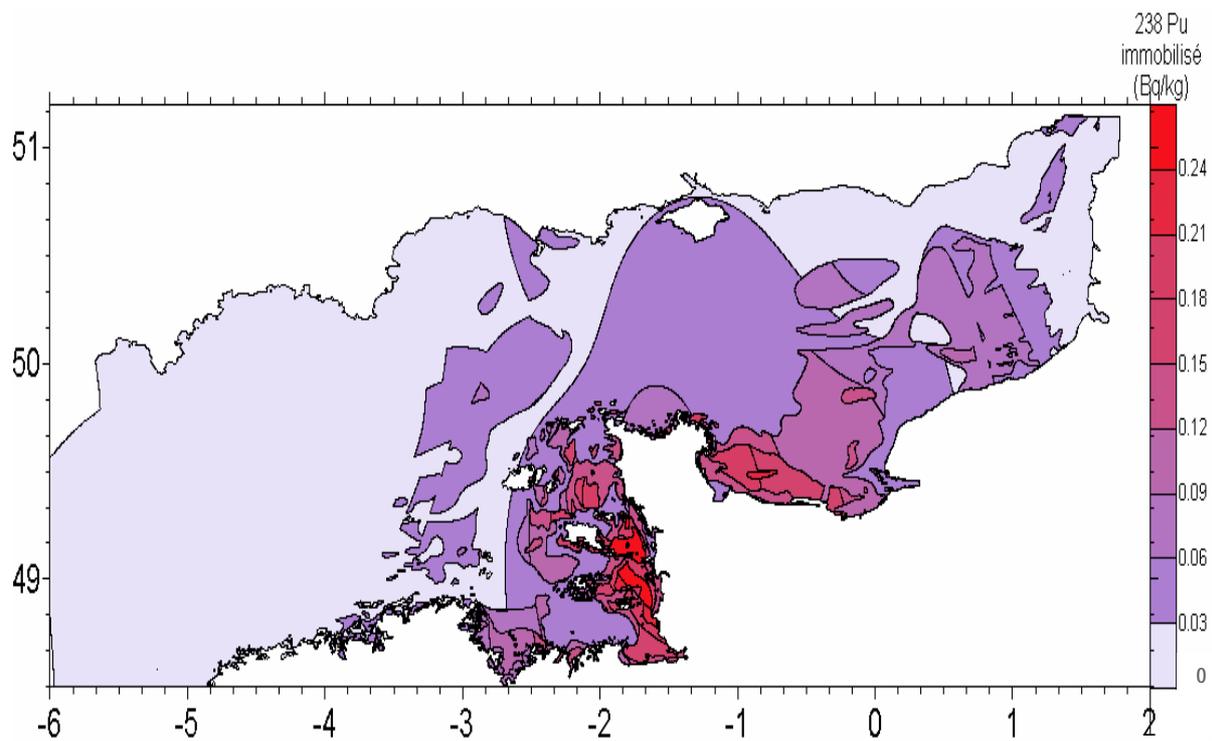


**Figure 4.29. Carte de remobilisation potentielle du  $^{239, 240}\text{Pu}$  depuis les sédiments**

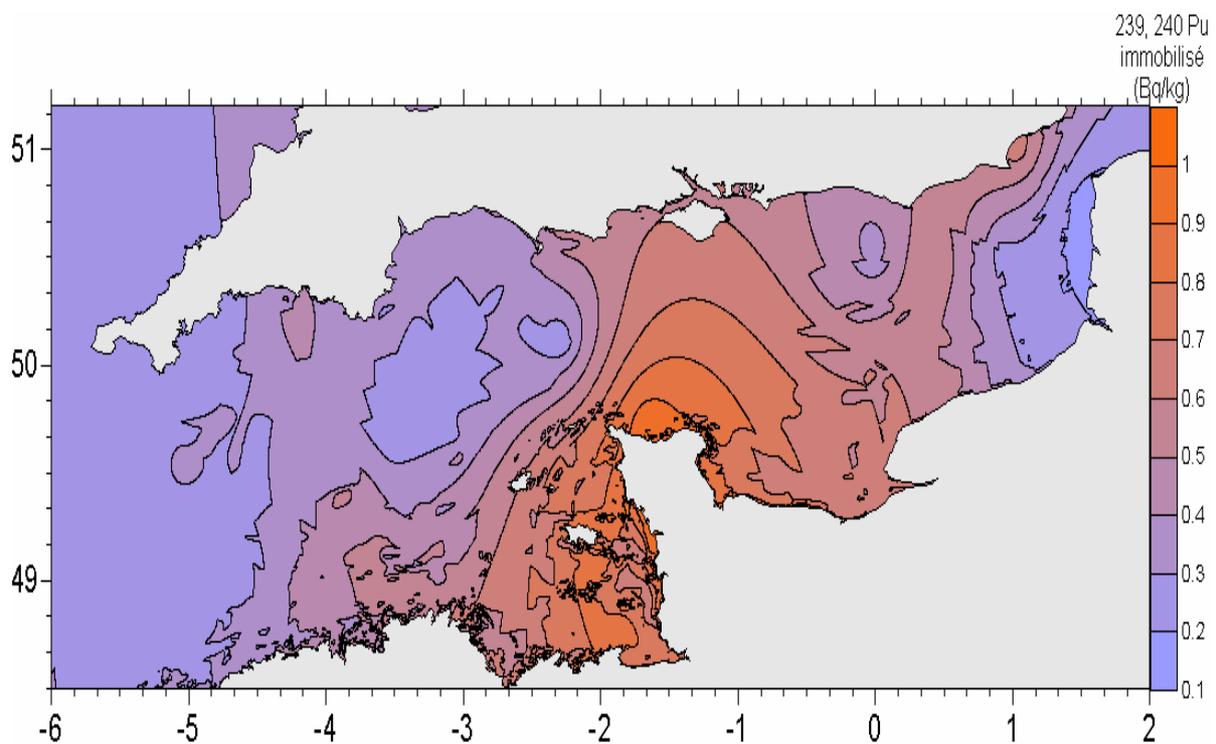
De la même manière, on peut aussi construire les cartes de plutonium "fortement" associé aux sédiments ou  $\text{Pu}_S$  (c'est-à-dire le plutonium susceptible de rester associé aux sédiments de la Manche centrale après remise en suspension de ces sédiments. Pour cela (Fig. 4.30 pour le  $^{238}\text{Pu}$  et fig. 4.31 pour le  $^{239, 240}\text{Pu}$ ), nous avons employé les formules suivantes (selon les mêmes conventions que précédemment) :

$$^{238}\text{Pu}_S = [^{238}\text{Pu}] - \{ F_d \times \%_{\text{carbonate}} \times [^{238}\text{Pu}] \}$$

$$^{239, 240}\text{Pu}_S = [^{239, 240}\text{Pu}] - \{ F_d \times \%_{\text{carbonate}} \times [^{239, 240}\text{Pu}] \}$$



**Figure 4.30. Carte du  $^{238}\text{Pu}$  associé de façon permanente aux sédiments de la Manche centrale**



**Figure 4.31. Carte du  $^{239, 240}\text{Pu}$  associé de façon permanente aux sédiments de la Manche centrale**

### **4.8.3. Interprétation de ces cartes de remobilisation potentielle du plutonium depuis les sédiments de la Manche centrale**

Ces différentes cartes illustrent le fait que la majorité du plutonium présent dans les sédiments susceptible d'être remobilisé ainsi que potentiellement immobilisé de façon stable est située à proximité des côtes du Cotentin.

Plus en détail, les zones les plus susceptibles de relarguer du plutonium sont situées, à l'ouest, entre les Iles Anglo-normandes (Jersey, Aurigny et Guernesey) et le Cotentin et à l'est, dans la baie de Seine occidentale. Ces zones se caractérisent par des quantités de plutonium désorbable de  $0,05 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de sédiment sec pour le  $^{238}\text{Pu}$  et  $0,2 \text{ Bq.kg}^{-1}$  pour le  $^{239, 240}\text{Pu}$ . Les zones de vulnérabilité sont donc principalement situées par de faibles profondeurs à proximité immédiate des côtes.

Ces observations sont cohérentes avec le fait que les quantités de plutonium des sédiments sont décroissantes en s'éloignant du point de rejet en mer (Boust, 1999) et que les zones mises en lumière par les cartes de remobilisation potentielle (Fig. 4.27 et 4.28) correspondent aux sédiments qui, en Manche centrale, présentent le plus fort taux de carbonate.

Si l'on considère une profondeur moyenne de pénétration du plutonium dans les sédiments de 10 cm (Boust, 1999) et une densité sèche moyenne de 1 pour ces sédiments (Boust, 1999), on peut calculer les quantités totales de plutonium remobilisable depuis les sédiments de la Manche. Ces valeurs sont présentées et comparées à l'inventaire sédimentaire de Boust (1999) dans le tableau 4.1.

**Tableau 4.1 Activité en plutonium stockée dans les sédiments de la Manche et désorbable à partir des carbonates ; données exprimées en Bq**

|                        | Activité des sédiments (d'après Boust, 1999) | Activité remobilisable | Activité remobilisable / Activité des sédiments |
|------------------------|----------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------|
| $^{238}\text{Pu}$      | $1.10^{12}$                                  | $8.10^6$               | $\sim 10^{-5}$                                  |
| $^{239, 240}\text{Pu}$ | $5.10^{12}$                                  | $7.10^7$               | $\sim 10^{-5}$                                  |

Ce tableau nous montre, qu'à l'échelle de la Manche centrale, les quantités de plutonium remobilisables par désorption depuis les carbonates sont négligeables devant le stock sédimentaire.

Néanmoins, il convient de rappeler que cette approche de la remobilisation du plutonium en Manche ne s'appuie que sur de très rares données et que l'hypothèse testée (remobilisation du plutonium par désorption depuis les carbonates) ne prend pas en compte les phénomènes de remobilisation de cet élément que l'on a mis en évidence pour les sédiments fins (par manque de données).

De plus, cette étude ne prend pas en compte le plutonium désorbable qui proviendrait de la possible dissolution d'autres phases (pyrite, matière organique, oxydes, ...) dans le tractus digestif des organismes benthiques fouisseurs.

Enfin, la remise en suspension des sédiments anoxiques (sédiments fins) n'est pas prise en compte parce qu'à l'échelle de la Manche, les surfaces concernées sont faibles et fluctuantes et que la dynamique de remise en suspension des sédiments est mal connue.

Cette approche cartographique illustre de façon raisonnable les processus de remobilisation du plutonium depuis des sédiments marins (processus mis en évidence au cours de cette thèse). De plus, il faut garder à l'esprit qu'une partie des résultats proviennent de l'expérimentation *in-vitro*, les intensités que nous avons affectées aux différents processus devraient donc être évaluées de façon plus précise.

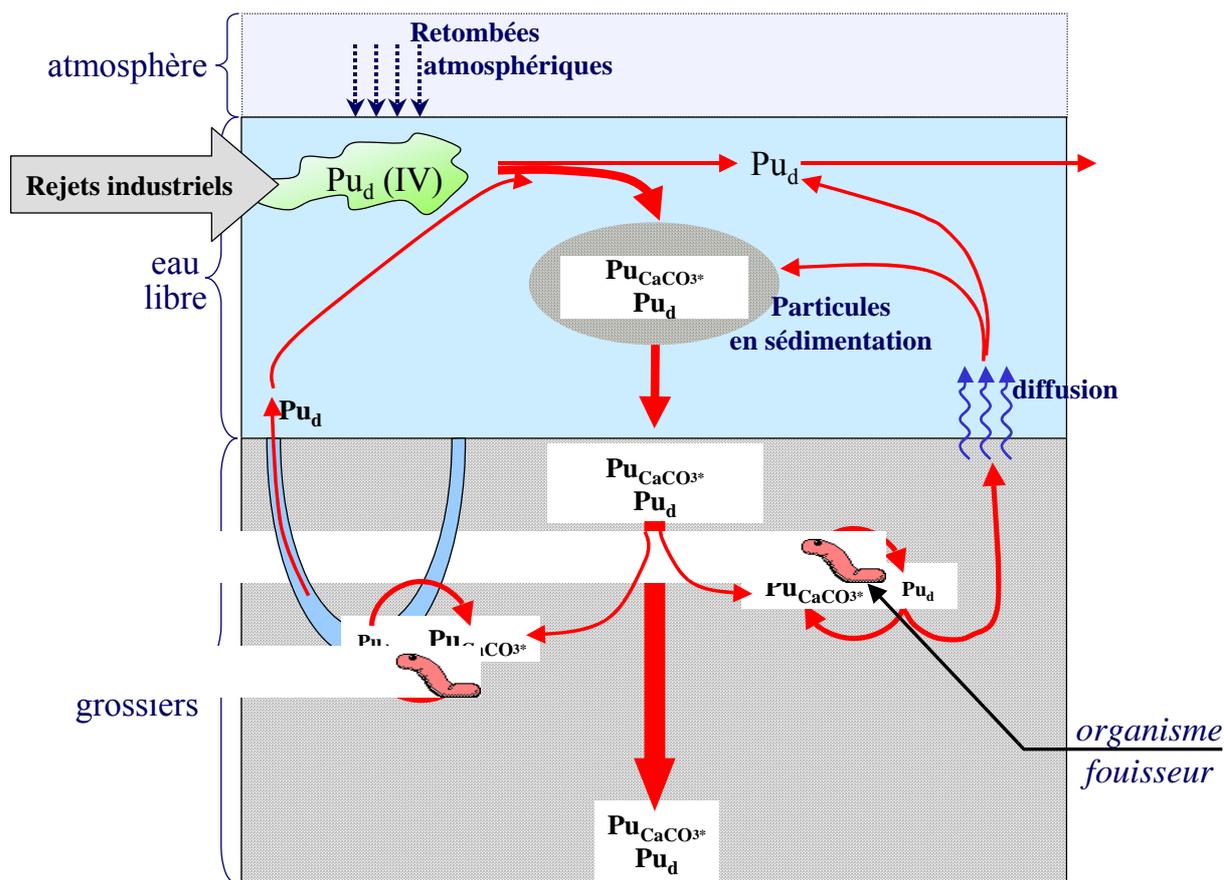
#### **4.9. Conclusions**

A l'issue de cette étude par voie expérimentale du comportement du plutonium au sein de sédiments de faciès variés prélevés en Manche centrale, il convient de retenir les principaux faits suivants :

- Après l'enrichissement des sédiments, les pertes de plutonium vers l'eau surnageante, durant le mois d'incubation, ne dépassent pas 0,3% de l'activité initialement injectée. Dans nos conditions expérimentales, le plutonium s'associe donc activement aux sédiments, qu'ils soient fins ou grossiers.
- De même, dans les sédiments fins, la partition du plutonium entre les phases particulaires et les eaux interstitielles est identique à ce que nous avons observé dans l'environnement (lors de la mission DIAPLU). En terme de partition solide/liquide, le comportement du plutonium fraîchement introduit dans les sédiments fins semble donc mimer le comportement naturel de cet élément dans le milieu naturel. Cependant, cela ne signifie pas que les modes d'association du plutonium avec les particules soient identiques entre l'expérimentation et ce que l'on observe dans le milieu naturel.

- Au bout d'un mois d'incubation, on note une bonne corrélation entre la teneur en AVS des sédiments fins et l'activité de plutonium extrait par le réactif R0. L'association du plutonium avec les AVS s'effectue rapidement ; cette observation confirme le rôle de phase puits extrêmement active joué par les AVS vis à vis du plutonium (rôle déjà mis en évidence au cours de la mission DIAPLU pour les sédiments fins du Cumbrian mud patch). La déstabilisation de ces AVS est donc un processus très probable conduisant à la remobilisation du plutonium dans la colonne sédimentaire, et vers la colonne d'eau libre, à la faveur de remise en suspension des sédiments fins (ou par bio-irrigation).
- Au bout d'un mois d'incubation, on note une bonne corrélation entre la teneur en carbonates pour les sédiments de sub-surface (sédiments grossiers) et l'activité de plutonium extrait par le réactif R0. L'association du plutonium avec la phase carbonatée (sous forme de complexes de surface) s'effectue rapidement. En Manche, ce phénomène est à prendre en compte du fait de l'importante emprise géographique de ce type de sédiments (sédiments grossiers plus ou moins carbonatés). De plus, la possible déstabilisation de l'association du plutonium avec les carbonates (sous forme de complexes de surface) après ingestion par des organismes benthiques suggère un autre processus de remobilisation du plutonium à partir de ce type de sédiments.
- L'association plutonium/AVS pour les sédiments fins et Pu/carbonates pour les sédiments plus grossiers et carbonatés, met en évidence un phénomène de compétition entre ces deux modes d'association, dont des études à venir devraient déterminer les paramètres forçants.

A partir de ces processus, nous avons donc pu construire un schéma conceptuel synthétisant la compréhension actuelle du comportement du plutonium au cours de la diagenèse précoce des sédiments grossiers (Fig. 4.32). Nous avons choisi de faire intervenir un organisme fouisseur pour expliquer la remobilisation du plutonium des sédiments : plutonium lié aux carbonates sous forme de complexes de surface.



**Figure 4.32. Schéma conceptuel du comportement du plutonium au cours de la diagenèse précoce des sédiments grossiers ; légende :  $Pu_d$  (Pu dissous),  $Pu_{CaCO_3^*}$  (Pu associé à la phase carbonatée en tant que complexes de surface)**

Le plutonium est introduit dans le système par des rejets industriels, essentiellement liés à l'activité des usines de retraitement de combustible usé, et par des retombées faisant suite aux essais atmosphériques d'armes nucléaires ainsi qu'aux accidents liés à l'exploitation de l'énergie nucléaire (centrale de Tchernobyl, satellite Transit-5BN-3, ...).

La majeure partie du plutonium introduit dans l'eau de mer s'associe aux matières en suspension et sédimente avec elles. Néanmoins, une certaine proportion du plutonium sort du système sous forme dissoute au sein des masses d'eau.

Au sein des sédiments, en réponse aux réactions diagénétiques, le plutonium se redistribue entre différentes phases porteuses : soit à leurs surfaces, soit intégré à leurs structures. Pour les sédiments grossiers de la Manche, nous avons mis en évidence que les phénomènes de remobilisation du plutonium sont liés à une potentielle mise en contact des carbonates avec une solution complexante (par destabilisation du plutonium initialement lié aux carbonates sous forme de complexes de surface).

La présence d'organismes fousseurs au sein des sédiments de la Manche est susceptible, (i) de perturber l'association entre les sédiments et le plutonium, (ii) d'entraîner la libération du

plutonium des sédiments vers l'eau interstitielle (et indirectement vers la colonne d'eau). Nous avons ici fait intervenir la bioturbation à travers deux phénomènes principaux :

- ***L'ingestion des phases porteuses de plutonium***

Une partie des carbonates ingérés par les vers fousseurs est susceptible d'être dissoute lors de leur digestion : le plutonium associé à ces phases porteuses sous forme de complexes de surface est donc susceptible d'être remobilisé.

- ***La pénétration d'espèces chimiques complexantes au sein des sédiments***

La mise en contact d'espèces chimiques complexantes avec le plutonium immobilisé sous forme de complexes de surface liés aux carbonates est susceptible d'entraîner la remobilisation de ce radioélément. En effet, la présence de terriers ouverts peut entraîner la circulation au sein des sédiments d'eau de mer contenant des espèces chimiques fortement complexantes : par exemple, les produits de décomposition de la matière organique.

Une corrélation a été mise en évidence entre le plutonium potentiellement remobilisable et la teneur en carbonate des sédiments grossiers. Ainsi, à titre d'exemple du couplage entre les données issues de l'expérimentation et la cartographie sédimentaire, nous avons construit une carte du plutonium remobilisable à partir des complexes de surface liés aux carbonates. Cette approche a permis de mettre en évidence que la plupart des zones susceptibles de désorber du plutonium (à partir de complexes de surface liés à la phase carbonatée) sont situées à proximité des côtes du Cotentin. Néanmoins, les quantités de plutonium potentiellement remobilisables (par déstabilisation des complexes de surface) sont faibles en vertu du faible stock de cet élément contenu dans les sédiments.

Ces informations constituent donc un bon ancrage pour des études postérieures qui pourraient s'attacher à quantifier ces processus dans le milieu naturel. En effet, l'approche expérimentale constitue un outil puissant pour mettre en évidence les phénomènes mais n'est pas transposable telle quelle au milieu naturel. La quantification des phénomènes mis en évidence, ne peut donc être, par définition, que soumise à de fortes incertitudes.

#### 4.10. Références bibliographiques sur la réactivité du plutonium dans les sédiments de la Manche centrale

- Avoine, J. (1981). L'estuaire de la Seine : sédiments et dynamique sédimentaire. Thèse de l'Université de Caen.
- Bailly du Bois P., F. Dumas (2005). "Fast hydrodynamic model for of medium- and long-term dispersion in seawater in the English Channel and southern North Sea, qualitative and quantitative validation by radionuclide tracers". *Ocean Modelling* 9 (2): 169-210.
- Bailly du Bois P., J.-C. Salomon, R. Gandon, P. Guéguéniat (1995). "A quantitative estimate of English Channel water fluxes into the North Sea from 1987 to 1992 based on radiotracer distribution". *Journal of Marine Systems* 6(5-6):457-481.
- Bailly du Bois P., P. Guéguéniat (1999). "Quantitative assessment of dissolved radiotracers in the English Channel : sources, average impact of la Hague reprocessing plant and conservative behaviour (1983, 1986, 1988 and 1994)". *Continental Shelf Research* 19:1977-2002.
- Boust, D. (1999). "Distribution and inventories of some artificial and naturally occurring radionuclides in medium to coarse-grained sediments of the channel." *Continental Shelf Research* 19(15): 1959-1975.
- Breton M., J.-C. Salomon (1995). "A 2D long-term advection-dispersion model for the Channel and southern North Sea. Part A: validation through comparison with artificial radionuclides". *Journal of Marine Systems* 6(5-6):495-514.
- Dupont, J. P., M. B. Collins, R. Lafite, L. Nash, M. F. Huault, S. J. Shimwell, S. Chaddocks, C. Brunet, M. Wartel and M. Lamboy (1993). "Annual variations in suspended particulate matter within the Dover Strait." *Oceanologica Acta* 16(5-6): 507-516.
- Ehrhold, A. (1999). Dynamique de comblement d'un bassin sédimentaire soumis à un régime mégatidal: Exemple de la Baie du Mont-Saint-Michel. *Terre enveloppe fluide*. Caen, Université de Caen: 294.
- Ehrhold, A., S. Guillou, J. P. Auffret, T. Garlan and K. Dan Nguyen (2003). "Modélisation des flux sédimentaires charriés dans la baie du Mont-Saint-Michel (Manche, France): Bedload transport modelisation in a bay characterized by a macrotidal environment: example of the Mont-Saint-Michel Bay (Manche, France)." *Oceanologica Acta*, 26(5-6): 443-455.
- Jansen, H. and M. J. Ahrens (2004). "Carbonate dissolution in the guts of benthic deposit feeders: A numerical model." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(20): 4077-4092.
- Gouzy A., D. Boust, O. Connan, A. Klein, M. Rozet and L. Solier (sous presse). "Post-depositional reactivity of the plutonium in different sediment facies from the English Channel – an experimental approach." *Radioprotection*, 39(1).
- Lesourd, S. (2000). Processus d'envasement d'un estuaire macrotidal : zoom temporel du siècle à l'heure ; application à l'estuaire de la Seine. Caen, Université de Caen, 280.
- Lucey, J. A., L. Léon Vintro, D. Boust, P. I. Mitchell, A. Gouzy and L. Bowden (accepté). "A novel approach to the sequential extraction of plutonium from oxic and anoxic sediment using citrata to inhibit post-extraction resorption." *Journal of Environmental Radioactivity*, sous presse.
- McCubbin, D., K. S. Leonard and H. S. Emerson (2002). "Influence of the thermal and photochemical reactions upon the redox cycling of Pu between solid and solution phases in seawater." *Marine Chemistry* 80: 61-77.
- Salomon J.-C., M. Breton (1993). "An atlas of long-term currents in the Channel". *Oceanologica Acta* 16, (5-6). 439-448.
- Salomon J.-C., M. Breton, P. Guéguéniat (1995). "A 2D long term advection-dispersion model for the Channel and southern North Sea. Part B: Transit and transfer function from Cap de La Hague". *Journal of Marine Systems* 6(5-6): 515-528.
- Salomon, J. C. and M. Breton (1991). "Courants résiduels de marée dans la Manche." *Oceanologica Acta* 11(47-53).
- SHOM (2004). Annuaire des marées. Tome 1. Service Hydrographique et Océanographique de la Marine.

Vaslet, D., C. Larsonneur and J. P. Auffret (1978). Carte des sédiments superficiels de la Manche au 1:500 000 et notice explicative. Orléans, B.R.G.M.

Velegakis, A. F., S. Gao, R. Laffite, J. P. Dupont, M. F. Huault, L. A. Nash and M. B. Collins (1997). "Resuspension and advection processes affecting suspended particulate matter concentrations in the central English Channel." *Journal of Sea Research* 38(17-34).

## 5. CONCLUSIONS GENERALES

Dans le cadre de l'étude du comportement du plutonium au cours de la diagenèse précoce des sédiments marins, une approche environnementale, complétée par des expérimentations en zone surveillée, a permis de mettre en évidence différents processus de remobilisation de ce radioélément depuis des sédiments de faciès variés. Nous allons successivement rappeler ces processus en résumant, tout d'abord, les acquis de l'approche environnementale, puis, ceux de l'expérimentation.

### 5.1. La réactivité du plutonium dans les sédiments marins : acquis de l'approche environnementale

Les principaux acquis de cette étude environnementale réalisée en Mer d'Irlande orientale peuvent être regroupés sous deux thématiques distinctes : la connaissance du milieu de prélèvement et le comportement du plutonium des sédiments marins au cours de la diagenèse précoce.

#### ■ le Cumbrian mud patch

Près de 200 prélèvements ont été effectués sur l'ensemble de ce corps sédimentaire (selon un maillage d'environ 2 km). Après leur analyse par granulométrie laser, ils nous ont permis d'établir une carte sédimentologique avec une résolution inégalée à ce jour. De plus, la comparaison de ce document avec une carte antérieure, suggère des modifications de la conformation spatiale du Cumbrian mud patch au cours du temps : cela impliquerait une certaine mobilité de ce corps sédimentaire.

Grâce à des datations par  $^{14}\text{C}$  menées sur des coquilles de turnelles prélevées au sein du mud patch, nous avons pu confirmer l'extrême faiblesse du taux de sédimentation à long terme ( $\sim 1 \text{ mm.a}^{-1}$ ) pour cette vase.

Les points de sonde obtenus depuis le N/O Côtes de la Manche, nous ont permis de construire une carte bathymétrique avec une précision sans précédent sur la zone d'étude.

Les observations directes ou par rayons-X des sédiments du Cumbrian mud patch, soulignent l'intense bioturbation de ces dépôts et confirment ainsi les conclusions de différentes études antérieures.

Malgré l'homogénéité de la nature et de la granulométrie des sédiments du Cumbrian mud patch, les données obtenues montrent que les réactions diagénétiques ne sont pas homogènes à l'échelle de ce corps sédimentaire.

#### ■ Plutonium et diagenèse précoce des sédiments marins

Dans les conditions naturelles, environ 60% du plutonium sont désorbables des sédiments par leur mise en contact avec une solution oxygénée de pH ~ 5.

L'utilisation d'une simple solution complexante (à pH 8) permet de désorber en moyenne 30% des quantités de plutonium associées aux sédiments. Nous avons mis en évidence que ce plutonium est en partie lié à la phase solide constituée par les sulfures AVS et en partie complexé à la surface des carbonates. Néanmoins, nos observations soulignent aussi le fait qu'une autre partie du plutonium extrait par ce réactif est potentiellement complexée par la matière organique particulaire des sédiments.

La dissolution de la phase carbonatée des sédiments libère environ 30% du plutonium total des sédiments (plutonium inclus dans la matrice carbonatée et non plus lié sous forme de complexes de surface). Cette phase est sensible à l'action des organismes, par dissolution d'une partie des carbonates dans le tractus digestif de vers fousseurs par exemple.

Les autres phases sédimentaires porteuses de plutonium (les oxydes de fer et de manganèse, la matière organique, les sulfures CRS et la phase résiduelle) sont moins réactives. Vis à vis de la réactivité du plutonium des sédiments, on attribue donc à ces phases un rôle secondaire par rapport à celui des AVS et des carbonates voire des complexes organiques labiles.

Les teneurs en plutonium des eaux interstitielles (0,5 - 1,5 mBq.L<sup>-1</sup> pour les prélèvements en zone subtidale) diminuent en profondeur. Le plutonium libéré dans les eaux interstitielles juste après enfouissement est activement co-précipité par les phases réactives déjà évoquées (sulfures réactifs et complexes carbonatés de surface). Certaines données confirment la grande réactivité des sulfures AVS vis-à-vis du recyclage intra-sédimentaire du plutonium : lorsque les AVS sont dissous, la concentration en plutonium dissous s'accroît. Par bioirrigation et par mélange des particules sédimentaires, la bioturbation favorise ce recyclage actif.

Ces observations remettent en cause les précédentes études sur la partition solide du plutonium au sein des sédiments de la Mer d'Irlande orientale. De plus, elles permettent, pour la première fois, de relier les observations effectuées à l'échelle de l'ensemble de la Mer d'Irlande, qui mettaient en évidence une remobilisation du plutonium des sédiments, avec un ensemble de processus pouvant rendre compte, de façon réaliste, de cette remobilisation.

L'intégration de l'ensemble de ces processus nous a conduit à construire un schéma conceptuel synthétisant la compréhension actuelle du comportement du plutonium au cours de la diagenèse précoce des sédiments fins.

## **5.2. La réactivité du plutonium dans les sédiments marins : acquis de l'approche expérimentale**

Cette étude, menée sur des sédiments de Manche centrale choisis pour couvrir un large éventail de lithofaciès, nous a permis de préciser le comportement du plutonium au cours de la diagenèse de sédiments marins pour une gamme de sédiments à granulométrie largement plus étendue que celle rencontrée en Mer d'Irlande orientale.

Ainsi, du point de vue du comportement du plutonium, on a observé :

### ■ pour les sédiments fins :

Une partie du plutonium fraîchement introduit dans des carottes non perturbées s'associe aux sulfures réactifs (AVS) au bout d'un mois d'incubation ; une bonne corrélation est même observée entre le plutonium remis en solution en milieu aéré, en présence d'un complexant et la concentration en AVS. Ces mesures sur les sédiments des fonds de la Manche centrale confirment donc les processus suggérés par l'étude environnementale menée sur des sédiments récoltés lors de la mission DIAPLU en Mer d'Irlande orientale.

### ■ pour les sédiments grossiers :

Une corrélation entre la teneur en carbonates des sédiments et la quantité de plutonium remis en solution en milieu aéré, en présence d'un complexant est mise en évidence. Cette corrélation a été interprétée comme étant liée à la présence de complexes de surface liés aux carbonates.

A l'échelle de la Manche centrale, cette dernière observation justifie le couplage de la teneur en carbonates des sédiments avec leur concentration totale en plutonium. Ce couplage nous a permis de réaliser des cartes de plutonium désorbable en Manche (au moins par complexation de cet élément ou par son passage en solution depuis les carbonates dans le tractus digestif des organismes marins). Ces cartes montrent que les zones susceptibles de désorber les plus fortes quantités de plutonium sont situées à proximité des côtes du Cotentin ; néanmoins, les concentrations impliquées restent faibles.

A partir de ces processus, nous avons donc pu construire un schéma conceptuel, nécessairement très incomplet à ce stade, synthétisant la compréhension actuelle du comportement du plutonium au cours de la diagenèse précoce des sédiments grossiers et carbonatés.

### 5.3. Perspectives

Au cours de cette thèse, différents processus de remobilisation du plutonium des sédiments marins ont été identifiés. Néanmoins, il conviendrait de quantifier leurs contributions respectives. Pour cela, il nous semblerait utile de compléter cette étude sur les points suivants :

- **le rôle de la matière organique** dans le comportement du plutonium, en particulier celui de la matière organique dissoute dans les eaux interstitielles en tant qu'espèce potentiellement complexante du plutonium,
- **la dynamique de la formation des sulfures** réactifs au sein des sédiments et de leur recyclage,
- **le rôle de la bioturbation** dans les modifications de la partition solide du plutonium (en particulier le rôle des phénomènes de bioirrigation).

De même, ces processus semblent transposables à d'autres radioéléments à forte affinité pour la phase sédimentaire.

Enfin, après quantification des stocks de plutonium qu'ils régissent, ces processus pourront être introduits dans des modèles numériques de diagenèse : cela conduirait à une prédiction réaliste du comportement à long terme du plutonium dans les sédiments marins.

## 6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abril, J. M. and M. Garcia Leon (1993a). "A 2D 4-Phases Marine Dispersion Model for Non-Conservative Radionuclides. Part 2: Two Applications." *Journal of Environmental Radioactivity* 20: 89-115.
- Abril, J. M. and M. Garcia Leon (1993b). "A 2D-Phases Dispersion Model for Non-Conservative Radionuclides. Part 1: Conceptual and Computational Model." *Journal of Environmental Radioactivity* 20: 71-81.
- AFNOR (1990). Dosage des ions sulfates-méthode néphélométrique: Norme AFNOR NTF 90-040 (septembre 1986). *Eaux Méthodes d'Essais*. A. ed. Paris: 191-194.
- Agarande, M., S. Benzoubir, A. M. Neiva-Marques and P. Bouisset (2004). "Sector field inductively coupled plasma mass spectrometry, another tool for plutonium isotopes and plutonium isotope ratios determination in environmental matrices." *Journal of Environmental Radioactivity* 72(1-2): 169-176.
- Aldridge, J. N., P. Kershaw, J. Brown, D. McCubbin, K. S. Leonard and E. F. Young (2003). "Transport of plutonium (239/240Pu) and caesium (137Cs) in the Irish Sea: comparison between observations and results from sediment and contaminant transport modelling." *Continental Shelf Research* 23: 869-899.
- Allen, R. E. (2002). "Role of diffusion-precipitation reactions in authigenic pyritization." *Chemical Geology* 182(2-4): 461-472.
- Aminot, A. and M. Chaussepied (1983). *Manuel des analyses chimiques en milieu marin*. Paris, CNEXO: 395.
- Assinder, D. J., J. Hamilton-Taylor, M. Kelly, M. Mudge and K. Bradshaw (1990). "Field and laboratory measurements of the rapid remobilisation of plutonium from estuarine sediments." *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* 138: 417-424.
- Aston, S. R. and D. A. Stanners (1981). "Plutonium transport to and deposition and immobility in Irish intertidal sediments." *Nature* 289(581-582).
- Aston, S. R. and D. A. Stanners (1982). "The Transport to and Deposition of Americium in Intertidal Sediments of the Ravensglass Estuary and its Relationship to Plutonium." *Environmental Pollution (Series B)* 3: 1-9.
- Avoine, J. (1981). *L'estuaire de la Seine : sédiments et dynamique sédimentaire*. Thèse de l'Université de Caen.
- Bailly du Bois P., F. Dumas (2005). "Fast hydrodynamic model for of medium- and long-term dispersion in seawater in the English Channel and southern North Sea, qualitative and quantitative validation by radionuclide tracers". *Ocean Modelling* 9 (2): 169-210.
- Bailly du Bois P., J.-C. Salomon, R. Gandon, P. Guéguéniat (1995). "A quantitative estimate of English Channel water fluxes into the North Sea from 1987 to 1992 based on radiotracer distribution". *Journal of Marine Systems* 6(5-6):457-481.
- Bailly du Bois P., P. Guéguéniat (1999). "Quantitative assessment of dissolved radiotracers in the English Channel : sources, average impact of la Hague reprocessing plant and conservative behaviour (1983, 1986, 1988 and 1994) ". *Continental Shelf Research*19:1977-2002.
- Bailly-du-Bois, P. and P. Guéguéniat (1999). "Quantitative assessment of dissolved radiotracers in the English Channel: sources, average impact of la Hague reprocessing plant and conservative behaviour (1983, 1986, 1988 and 1994)." *Continental Shelf Research* 19: 1977-2002.
- Berner, R. A. (1980). A rate model for organic matter decomposition during bacterial sulfate reduction in marine sediments. *Biogeochemistry of Organic Matter at the Sediment-Water interface*. CNRS.
- BGS (1983). 54N 04W Lake District (Ss+Q), British Geological Survey (carte).
- Billon, G. (2001). *Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et le l'Authie*. LCAM. Lille, USTL: 206.
- Borovoy, A. A. (1990). Fission product and transuranic elements release during Chernobyl accident. The fission of nuclei - 50 years, Leningrad, URSS.
- Boudreau, B. P. (1996). *Diagenetic Models and Their Implementation*. ed : Springer. pp.414.
- Boust, D. (1999). "Distribution and inventories of some artificial and naturally occurring radionuclides in medium to coarse-grained sediments of the channel." *Continental Shelf Research* 19(15): 1959-1975.
- Boust, D., C. Colin, G. Leclerc and Y. Baron (1997). "Distribution and transit times of Plutonium-bearing Particles Throughout the Channel." *Radioprotection - Colloques* 32(C2): 123-128.

- Boust, D., J. C. Fischer, B. Ouddane, F. Petit, M. Wartel, A. Abarnou, A. Ficht, R. Gandon, D. Hebert, R. Hocdé, M. Michel, M. Rozet and J. J. Voyer (1999). Fer et manganèse : réactivité et recyclage, IFREMER / Région Haute-Normandie / Agence de l'eau Seine-Normandie.
- Boust, D., P. I. Mitchell, K. Garcia, O. Condren, L. L. Vintro and G. Leclerc (1996). "A Comparative Study of the Speciation and Behaviour of Plutonium in the Marine Environment of Two Reprocessing Plants." *Radiochimica Acta* 74: 203-210.
- Bowden, K. F. (1955). "Physical Oceanography of the Irish Sea." *Fish. Invest. Ser. II* 18(8): 1-67.
- Bray, J. T., O. P. Bricker and B. N. Troup (1973). "Phosphate in interstitial waters of anoxic sediments: Oxidation effects during sampling procedure." *Science* 180: 1362-1364.
- Breton M., J.-C. Salomon (1995). "A 2D long-term advection-dispersion model for the Channel and southern North Sea. Part A: validation through comparison with artificial radionuclides". *Journal of Marine Systems* 6(5-6):495-514.
- Buesseler, K. O. and C. R. Benitez (1994). "Determination of mass accumulation rates and sediment radionuclide inventories in the deep Black Sea." *Deep Sea Research* 41(11-12): 1605-1615.
- Busenberg, E., L. N. Plummer and V. B. Parker (1984). "The solubility of strontianite (SrCO<sub>3</sub>) in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solution between 2 and 91°C, the association constants of SrHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>(aq) and SrCO<sub>3</sub> between 5 and 80°C, and an evaluation of the thermodynamic properties of Sr<sup>2+</sup> and SrCO<sub>3</sub>(aq) at 25°C and 1 atm total pressure." *Geochimica et cosmochimica acta* 48: 2021-2035.
- Carr, A. P. and W. L. Blackley (1986). "The effects and implication of tides and rainfall on the circulation of water within salt marsh sediments. *Limnol. Oceanogr.*" *Limnol. Oceanogr.* 31(2): 266-276.
- Charmasson, S. (1998). Cycle du combustible nucléaire et milieu marin. Devenir des effluents rhodaniens en Méditerranée et des déchets immergés en Atlantiques Nord-Est. CEA, Aix-Marseille II: 365.
- Choppin, G. R. (1991). "Redox speciation of plutonium in natural waters." *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* 147: 109-116.
- Choppin, G. R. and A. Kobashi (1990). Distribution of Pu (5) and Pu (6) in seawater. *Marine chemistry. A. Elsevier Science B.V.* 30: 241-247.
- Choppin, G., J. O. Liljenzin and J. Rydberg (1995). *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*. Oxford, Butterworth-Heinemann.
- Clarisse, O. (2003). Approche Géochimique du Fonctionnement et de la Dynamique des Vasières de l'Estuaire de la Seine. UFR de Chimie. Lille, USTL: 215.
- Clifton, R. J. and E. I. Hamilton (1982). "The application of radioisotopes in the study of estuarine sedimentary processes." *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 14: 433-446.
- Condren, O. M. (1998). Plutonium, Americium and Radiocaesium in the Western Irish Sea: Origin, Bioavailability and Ultimate Fate. PhD thesis. National University of Ireland, Dublin: 160.
- Davies, C. W. (1962). *Ion Association*. London, Butterworths.
- Day, J. P. and J. E. Cross (1981). "241Am from the decay of 241Pu in the Irish Sea." *Nature* 292: p43-45.
- Dupont, J. P., M. B. Collins, R. Lafite, L. Nash, M. F. Huault, S. J. Shimwell, S. Chaddocks, C. Brunet, M. Wartel and M. Lamboy (1993). "Annual variations in suspended particulate matter within the Dover Strait." *Oceanologica Acta* 16(5-6): 507-516.
- Ehrhold, A. (1999). Dynamique de comblement d'un bassin sédimentaire soumis à un régime mégatidal: Exemple de la Baie du Mont-Saint-Michel. *Terre enveloppe fluide*. Caen, Université de Caen: 294.
- Ehrhold, A., S. Guillou, J. P. Auffret, T. Garlan and K. Dan Nguyen (2003). "Modélisation des flux sédimentaires charriés dans la baie du Mont-Saint-Michel (Manche, France): Bedload transport modelisation in a bay characterized by a macrotidal environment: example of the Mont-Saint-Michel Bay (Manche, France)." *Oceanologica Acta*, 26(5-6): 443-455.
- Fifield, L. K., R. G. Cresswell, M. L. D. Tada, T. R. Ophel, J. P. Day, A. P. Clacher, S. J. King and N. D. Priest (1996). "Accelerator mass spectrometry of plutonium isotopes." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 117(3): 295-303.
- Forster, W. O. (1976). *Transuranic studies in the marine environment. Environmental Toxicity of Aquatic Radionuclides: Models and Mechanisms*. M. W. Miller and J. N. Stannard. Michigan, Ann Arbor Science.
- Garcia, K. (1997). Distribution et comportement du plutonium dans les eaux de la Manche et de l'estuaire de la Seine. CEA-R-5752. IPSN, Thèse de l'Université Paris XI - Orsay: 307p.
- Gleyzes, C., S. Tellier and M. Astruc (2002). "Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures." *Trends in Analytical Chemistry* 21(6/7): 451-467.
- Gómez-Parra, A. and J. M. Forja (1994). "An operative definition of alkalinity in interstitial waters." *Marine Chemistry* 45 (1-2): 53-65.
- Gouzy, A., D. Boust, O. Connan, G. Billon, L. León Vintró, J. Lucey, L. Bowden, M. Agarande, S. Lesourd, P. Lesueur, A. Klein, P. Kershaw and P. Mitchell. "Diagenetic reactivity of the plutonium in marine anoxic sediments (Cambrian mud patch - Eastern Irish Sea)." *Radioprotection* 39(1).

- Gouzy A., D. Boust, O. Connan, A. Klein, M. Rozet and L. Solier (sous presse). "Post-depositional reactivity of the plutonium in different sediment facies from the English Channel – an experimental approach." *Radioprotection*, 39(1).
- Gray, J., S. R. Jones and A. D. Smith (1995). "Discharge to the environment from the Sellafield site, 1951-1992." *J. Radiological Protection* 15(n°2): 99-131.
- Grouiller, J. P. (2002). "Non pas une mais plusieurs solutions pour la maîtrise en amont des déchets nucléaires." clef CEA 46.
- Hamilton, E. I. and K. R. Clarke (1984). "The recent sedimentation history of the Esk estuary, Cumbria, U.K.: the application of radiochronology." *The Science of the Total Environment* 35: 325-386.
- Hamilton-Taylor, J., M. Kelly, J. G. Titley and D. R. Turner (1993b). "Particle-solution behaviour of plutonium in an estuarine environment, Esk Estuary, UK." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57(14): 3367-3381.
- Hamilton-Taylor, J., M. Kelly, K. Bradshaw and J. G. Titley (1993a). "The effect of sodium dibutylphosphate on the remobilization of americium and plutonium from Irish Sea." *Marine Pollution Bulletin* 26(5): 263-268.
- Hamilton-Taylor, J., M. Kelly, S. Mudge and K. Bradshaw (1987). "Rapid remobilisation of plutonium from estuarine sediments." *Journal of environmental radioactivity* 5: 409-423.
- Hardy, E. P., P. W. Krey and H. L. Volchok (1973). "Global Inventory and Distribution of Plutonium." *Nature* 241(444-445).
- HASL (1975). *Transuranic data*, Health and Safety Laboratory: 25.
- Hetherington, J. A., D. F. Jefferies and M. B. Lovett (1975). *Some investigation into the behaviour of plutonium in the marine environment. Impacts of Nuclear Releases into the Aquatic Environment*, IAEA-SM-198, Otaniemi-Finland.
- Hirose, K., Y. Igarashi, M. Aoyama and T. Miyao (2001). *Long-term trends of plutonium fallout observed in Japan. Radioactivity in the Environment*. M. S. Baxter, Elsevier. 1: 251-266.
- Hoffman, D. C., F. O. Lawrence, J. L. Mewherter and F. M. Rourke (1971). "Detection of plutonium-255 in nature." *Nature* 234(132-132).
- Holm, E. (1995). "Plutonium in the Baltic Sea." *Applied Radiation and Isotopes* 46(11): 1225-1229.
- Holm, E., J. Rioseco and H. Petterson (1992). "Fallout of transuranium elements following the Chernobyl accident." *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* 156(1): 183-200.
- Howarth, R. W. and B. B. Jorgensen (1984). "Formation of <sup>35</sup>S-labelled elemental sulfur and pyrite in coastal marine sediments (Limfjorden and Kysing Fjord, Denmark) during short-term <sup>35</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> reduction measurements." *Geochimica et cosmochimica acta* 48: 1807-1818.
- Hughes, D. J., A. D. Ansell and R. J. A. Atkinson (1994). "Resource utilisation by sedentary surface deposit feeder, the echiuran worm *Maxmulleria lankesteri*." *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 112: 267-275.
- Hughes, D. J., A. D. Ansell and R. J. A. Atkinson (1996). "Sediment bioturbation by the echiuran worm *Maxmulleria lankesteri* (Herdman) and its consequences for radionuclide dispersal in Irish Sea sediments." *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 195: 203-220.
- Hughes, D. J., A. D. Ansell and R. J. A. Atkinson (1996). "Sediment bioturbation by the echiuran worm *Maxmulleria lankesteri* (Herdman) and its consequences for radionuclide dispersal in Irish Sea sediments." *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 195: 203-220.
- Hughes, D. J., A. D. Ansell, R. J. A. Atkinson and L. A. Nickell (1993). "Underwater television observations of surface activity of the echiuran worm *Maxmulleria lankesteri* (Echiura: Bonelliidae)." *J. Nat. Hist.* 27(219-248).
- Hunt, G. J. (1985). "Timescales for dilution and dispersion of transuranics in the Irish Sea near Sellafield." *The Science of the Total Environment* 46: 261-278.
- Hunt, G. J. and P. J. Kershaw (1990). "Remobilisation of artificial radionuclides from the sediment of the Irish Sea." *J. Radiol. Prot.* 10 No.2: 147-151.
- Hunter, J. R. (1995). "The determination of current velocities from diffusion/advection processes in the Irish Sea." *Estur. Coast Mar. Sci.* 12(655-663).
- Jansen, H. and M. J. Ahrens (2004). "Carbonate dissolution in the guts of benthic deposit feeders: A numerical model." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(20): 4077-4092.
- Kennedy, V. H., A. L. Sanchez, D. H. Oughton and A. P. Rowland (1997). "Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake." *Analyst* 122: 89-100.
- Kershaw, P. J., D. C. Denoon and D. S. Woodhead (1999). "Observations on the redistribution of plutonium and americium in the Irish Sea sediments, 1978 to 1996: concentrations and inventories." *Journal of Environmental Radioactivity* 44: 191-221.
- Kershaw, P. J., D. J. Swift and D. C. Denoon (1988). "Evidence of recent sedimentation in the eastern Irish Sea." *Marine Geology* 88: 1-14.
- Kershaw, P. J., D. J. Swift, R. J. Pentreath and M. B. Lovett (1983). "Plutonium redistribution by biological activity in Irish Sea sediments." *Nature* 306(5945): 774-775.

- Kershaw, P. J., D. J. Swift, R. J. Pentreath and M. B. Lovett (1984). "The Incorporation of Plutonium, Americium and Curium into the Irish Sea Seabed by Biological Activity." *The Science of total Environment* 40: 61-81.
- Kershaw, P. J., D. S. Pentreath, D. S. Woodhead and G. J. Hunt (1992). A review of Radioactivity in the Irish Sea: A Report Prepared for the Marine Pollution Monitoring Management Group. Lowestoft, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Directorate of Fisheries Research: 65.
- Kershaw, P. J., D. S. Woodhead, M. B. Lovett and K. S. Leonard (1995). Plutonium from European Reprocessing Operations - Its Behaviour in the marine Environment. *Appl. Radiat. Isot.* Pergamon, Elsevier Science Ltd. 46: 1121-1134.
- Kittrich, J. A. and F. J. Peryea (1986). "Determination of the Gibbs free energy of formation of magnesite by solubility methods." *Soil Sci. Society American Journal* 50: 243.
- Kuroda, P. K. (1960). "Nuclear fission in the early history of the Earth." *Nature* 187: 36-38.
- Leonard, K. S., D. McCubbin, P. Blowers and B. R. Taylor (1999). "Dissolved plutonium and americium in surface waters of the Irish Sea, 1973-1996." *Environmental Radioactivity* 44: 129-158.
- León-Vintró, L. and P. I. Mitchell (2000). Determination of actinides and other alpha-emitters. *Encyclopaedia of Analytical Chemistry*. R. A. Meyers. Chichester, J. Wiley and Sons: 12848-12884.
- León-Vintró, L., P. I. Mitchell, O. M. Condren, M. Moran, J. V. i. Battle and J. A. Sánchez-Cabeza (1996). "Determination of the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atom ratio in low activity environmental samples by alpha spectrometry and spectral deconvolution." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 369: 597-602.
- Lesourd, S. (2000). *Processus d'envasement d'un estuaire macrotidal : zoom temporel du siècle à l'heure ; application à l'estuaire de la Seine*. Caen, Université de Caen, 280.
- Livens, F. R., A. D. Horill and D. L. Singleton (1994). "Plutonium in Estuarine Sediments and the Associated Interstitial Waters." 479-489.
- Livingston, H. D. and V. T. Bowen (1979). "Pu and  $^{137}\text{Cs}$  in coastal sediments." *Earth Planet. Sci. Lett.* 43: 29-45.
- Lofi, J. and O. Weber (2001). "SCOPIX - digital processing of X-ray images for the enhancement of sedimentary structures in undisturbed core slabs." *Geomarine Letters* 20(3): 182-186.
- Lucey, J. A. (2003). *Solid Speciation of Plutonium in the Irish Sea by Sequential Extraction Analysis*. PhD thesis. National University of Ireland, Dublin.
- Lucey, J. A., A. Gouzy, D. Boust, L. Léon Vintro, L. Bowden, P. P. Finnegan, P. J. Kershaw and P. I. Mitchell (2004). "Geochemical fractionation of plutonium in anoxic Irish Sea sediments using an optimised sequential extraction protocol." *Applied Radiation and Isotopes* 60: 379-385.
- Lucey, J. A., L. Léon Vintro, D. Boust, P. I. Mitchell, A. Gouzy and L. Bowden (accepté). "A novel approach to the sequential extraction of plutonium from oxic and anoxic sediment using citrata to inhibit post-extraction resorption." *Journal of Environmental Radioactivity*, sous presse.
- Luther, G. W. and T. Church (1992). *An Overview of the Environmental chemistry of Sulphur in Wetland Systems. Sulphur cycling in the continents*. R. Howarth, J. Wiley.
- Luther, G. W., S. M. Theberge and D. Rickard (2000). "Determination of stability constants for metal-ligand complexes using the voltametric oxidation wave of the anion/ligand and the Deford and Hume formalism." *Talanta* 51: 11-20.
- Lyons, W. B., H. E. Gaudette and G. M. Smith (1979). "Pore water sampling in anoxic carbonate sediments: oxidation artefacts." *Nature* 277: 48-49.
- MacKenzie, A. B. and R. D. Scott (1982). "Radiocaesium and plutonium in inter-tidal sediments from southern Scotland." *Nature* 299: 613-616.
- MacKenzie, A. B., G. T. Cook and P. McDonald (1999). "Radionuclide distributions and particle size associations in Irish Sea surface sediments: implications for actinide dispersion." *Journal of Environmental Radioactivity* 44.
- MacKenzie, A. B., R. D. Scott, A. R. L. , Y. A. Ben Shaban, G. T. Cook and I. D. Pulford (1994). "Sediment Radionuclide Profiles: Implications for Mechanisms of Sellafield Waste Dispersal in the Irish Sea." *Journal of Environmental Radioactivity* 23(1): 39-69.
- Malcolm, S. J., P. J. Kershaw and M. B. Lovett (1990). "The interstitial water chemistry of  $^{239}, ^{240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$  in the sediments of the north-east Irish Sea." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54(1): 29-35.
- Mantoura, R. F. C., A. Dickson and J. P. Riley (1978). "The speciation of trace metals with humic compounds in natural waters." *Thalassia Jugol.* 14: 127-145.
- Martin, J. M., P. Nirel and A. J. Thomas (1987). "Sequential extraction techniques: promises and problems." *Marine Chemistry* 22: 313-341.
- McCartney, M., P. J. Kershaw, D. S. Woodhead and D. C. Denoon (1994). *Artificial radionuclides in the surface sediments of the Irish Sea, 1968-1988. The Science of the Total Environment*. Elsevier. 141: 103-138.

- McCubbin, D., K. S. Leonard and H. S. Emerson (2002). "Influence of the thermal and photochemical reactions upon the redox cycling of Pu between solid and solution phases in seawater." *Marine Chemistry* 80: 61-77.
- McDonald, P., J. Vives i Batlle, A. Bousher, A. Whittall and N. Chambers (2001). "The availability of plutonium and americium in Irish Sea sediments for re-dissolution." 109-123.
- McKay, W. A. and N. J. Pattenden (1993). "The behaviour of plutonium and americium in the shoreline waters of the Irish Sea: A review of Harwell studies in the 1980's." *Journal of Environmental Radioactivity* 18(99-1993).
- McKay, W. A., M. S. Baxter, D. J. Ellet and D. T. Meldrum (1986). "Radiocaesium and circulation patterns west of Scotland." *Journal of environmental radioactivity* 4: 205-232.
- McMahon, C. A., L. Leon-Vintro, P. I. Mitchell and H. Dahlgaard (2000). "Oxidation-state distribution of plutonium in surface and subsurface waters at Thule, northwest Greenland." *Applied Radiation and Isotopes* 52: 697-703.
- Migeon, S., O. Weber, J.-C. Faugeres and J. Saint-Paul (1999). "SCOPIX: A new X-ray imaging system for core analysis." *Geomarine Letters* 18: 251-255.
- Mitchell, P. I., J. Vives-Batlle, T. P. Ryan, W. R. Sanchez-Cabeza and A. Vidal-Quadras (1991). Studies on the speciation of plutonium and americium in the Western Irish Sea. *Radionuclides in the Study of Marine Processes*. P. J. Kershaw and D. S. Woodhead. London, Elsevier.
- Mitchell, P. I., J. Vives-Batlle, A. B. Down, O. M. Condren, L. Leon-Vintro and J. A. Sanchez-Cabeza (1995). "Recent observations on the physico-chemical speciation of plutonium in the Irish Sea and the Western Mediterranean." *Applied Radiation and Isotopes* 46(11): 1175-1190.
- Mitchell, P. I., M. Gonzalo and A. Visal-Quadras (1984). "Levels of radioactive caesium and potassium in the marine environment of Ireland." *Actas de la IX Reunion Anual de la Sociedad Nuclear Espanola, Sevilla, 5-7 Decmber 1983* 3(3.8): 1-20.
- Mitchell, P. I., O. M. Condren, L. León-Vintró and C. A. McMahon (1999). "Trends in plutonium, americium and radiocaesium accumulation and long-term bioavailability in the western Irish Sea mud basin." *Journal of Environmental Radioactivity* 44: 223-251.
- Morel, F. M. M. and J. G. Hering (1993). *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, J. Wiley and Sons.
- Morris, K. and F. R. Livens (1996). "The distribution of transuranic elements in sediment profiles from an intertidal area in West Cumbria, U.K." *Radiochim. Acta.* 74 74: 195-198.
- Morris, K., J. C. Butterworth and F. R. Livens (2000). "Evidence for the Remobilisation of Sellafield Waste Radionuclides in an Intertidal Salt Marsh, West Cumbria, U.K." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 51(5): 613/625.
- Morris, K., N. D. Bryan and F. R. Livens (2001). "Plutonium solubility in sediment pore waters." *Journal of Environmental Radioactivity* 56(3): 259-267.
- Nelson, D. M. and M. B. Lovett (1981). Measurements of the Oxidation State and Concentration of Plutonium in Interstitial Waters of the Irish Sea. *Impact of Radionuclide Releases into the Marine Environment (Proceedings Symposium, Vienna, 1980)*. Vienna, International Atomic Energy Agency: 105-118.
- Nickell, L. A., R. J. A. Atkinson, D. J. H. A. D. Ansell and C. J. Smith (1995). "Burrow morphology of the echiuran worm *Maxmulleria lankesteri* (Echiura: Bonelliidae) and a brief review of burrow structure and related ecology of the Echiura." *J. Nat. Hist.* 29: 871-885.
- Pantin, H. M. (1977). *Quaternary sediments of the northern Irish Sea. The Quaternary History of the Irish Sea*. K. C. a. T. M. S. Liverpool, Seel House Press.
- Pentreath, R. J. (1988). Sources of artificial radionuclides in the marine environment. *Radionuclides: a Tool for Oceanography*. J. C. Guary, P. Guegueniat and R. J. Pentreath. London-New York, Elsevier: 12-34.
- Pentreath, R. J., M. B. Lovett, D. F. Jefferies, D. S. Talbot and N. T. Mitchell (1984). The impact on public radiation exposure of transuranium nuclides discharged in liquid wastes from fuel reprocessing at Sellafield, U.K. *Radioactive Waste Management, Seattle*.
- Periañez, R. (1999). "Three-dimensional modelling of the tidal dispersion of non-conservative radionuclides in the marine environment. Application to <sup>239</sup>Pu, <sup>240</sup>Pu dispersion in the eastern Irish Sea." *Journal of Marine Systems* 22: 37-51.
- Periañez, R. (2000). "Modelling the physico-chemical speciation of plutonium in the eastern Irish Sea." *Journal of Environmental Radioactivity* 49(1): 11-33.
- Periañez, R. (2002). "Modelling the physico-chemical speciation of plutonium in the eastern Irish Sea: a further development." *Journal of Environmental Radioactivity* 62(3): 263-276.
- Perkin, R. W. and C. W. Thomas (1980). *Worldwide Fallout. Transuranic Elements in the Environment*. W. C. Hanson: 53-82.
- Plummer, L. N. and E. Busenberg (1982). "The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C and a evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O." *Geochimica et cosmochimica acta* 46: 1011-1040.

- Poole, A. J., D. C. Denoon and D. S. Woodhead (1997). "The Distribution and Inventory of  $^{137}\text{Cs}$  in sub-tidal sediments of the Irish Sea." *Radioprotection - Colloques* 32(C2): 263-270.
- Pulford, I. D., R. L. Allan, G. T. Cook and A. B. MacKenzie (1998). "Geochemical associations of Sellafield-derived radionuclides in saltmarsh deposits of the Solway Firth." *Environmental Geochemistry and Health* 20: 95-101.
- Ramster, J. W. and H. W. Hill (1969). "Current systems in the northern Irish Sea." *Nature* 224: 59-61.
- RIFE-8 (2003). *Radioactivity in Food and the Environment, 2002*, Environment Agency, Environment and Heritage Service, Food Standards Agency, Scottish Environment Protection Agency.
- Riley, J. P. and G. Skirrow (1965). *Chemical Oceanography*. London. New York, Academic press.
- Runde, W. (2000). "The Chemical Interactions of Actinides in the environment." *Los Alamos Science* 26: 392-411.
- Salomon J.-C., M. Breton (1993). "An atlas of long-term currents in the Channel". *Oceanologica Acta* 16, (5-6). 439-448.
- Salomon J.-C., M. Breton, P. Guéguénat (1995). "A 2D long term advection-dispersion model for the Channel and southern North Sea. Part B: Transit and transfer function from Cap de La Hague". *Journal of Marine Systems* 6(5-6): 515-528.
- Salomon, J. C. and M. Breton (1991). "Courants résiduels de marée dans la Manche." *Oceanologica Acta* 11(47-53).
- Schink, D. R., N. L. Guinasso and K. A. Fanning (1975). "Processes affecting the concentration of silica at the sediment-water interface of the Atlantic Ocean." *Jour. Geophys. Research* 80: 3013-3031.
- SCOPE (1993). *Radioecology after Chernobyl*. S. F. Warner and R. M. Harrisopn. Chichester, J. Wiley and Sons: 367. Scottish Environment Protection Agency.
- Seaborg, G. T. and M. L. Perlman (1948). "Search for elements 93 and 94 in nature. Presence of  $^{94}\text{Tc}$  and  $^{94}\text{Zr}$  in pitchblende." *J. Am. Chem. Soc.* 70: 1571-1573.
- Sholkovitz, E. R. and D. R. Mann (1984). "The pore water chemistry of  $^{239,240}\text{Pu}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in sediment of Buzzards Bay, Massachusetts." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 1107-1114.
- SHOM (2004). *Annuaire des marées. Tome 1. Service Hydrographique et Océanographique de la Marine*.
- Smith, R. M. and A. E. Martell (1976). "Critical Stability Constants." Plenum Press.
- Stuiver, M. and H. A. Polach (1977). "Discussion reporting of  $^{14}\text{C}$  data." *Radiocarbon* 19(3): 355-363.
- Stumm, W. (1992). *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*.
- Stumm, W. and J. J. Morgan (1996). *Aquatic Chemistry* (3rd edition), Wiley-Interscience Publication.
- Swift, D. J. (1993). "The macrobenthic infauna off Sellafield (north-eastern Irish Sea) with special reference to bioturbation." *J. mar. biol. ass. U.K.* 73: 143-162.
- Taylor, D. M. (2001). *Environmental plutonium - creation of the universe to twenty-first century mankind. Plutonium in the environment*. A. Kudo, *Journal of Environmental Radioactivity*.
- Thamdrup, B., H. Fossing and B. B. Jørgensen (1994). "Manganese, iron, and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark." *Geochimica et cosmochimica acta* 58(23): 5115-5129.
- Tuniz, C., D. Fink, M. A. C. Hotchkis, G. E. Jacobsen, E. M. Lawson, A. M. Smith and Q. Hua (1997). "Research and measurement program at the ANTARES AMS facility." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 123(1-4): 73-78.
- UNSCEAR (1982). *Ionizing Radiation: sources and biological effects*, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.
- UNSCEAR (1988). *Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation*, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.
- UNSCEAR (2000). *Sources and Effects of Ionizing Radiation, Volume II: Effects*, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.
- Vaslet, D., C. Larssonneur and J. P. Auffret (1978). *Carte des sédiments superficiels de la Manche au 1:500 000 et notice explicative*. Orléans, B.R.G.M.
- Vatan, M. (1967). *Manuel de sédimentologie*. Paris, (Technip): 383-385.
- Velegrakis, A. F., S. Gao, R. Laffite, J. P. Dupont, M. F. Huault, L. A. Nash and M. B. Collins (1997). "Resuspension and advection processes affecting suspended particulate matter concentrations in the central English Channel." *Journal of Sea Research* 38(17-34).
- Vincent A. M., S. M. Atkins, C. M. Lumb, N. Golding, L. M. Lieberknecht and M. Webster (2004). *Marine nature conservation and sustainable development - the Irish Sea Pilot*. Peterborough, Joint Nature Conservation Committee.
- Whitfield, M. and D. R. Turner (1980). *The theoretical studies of the chemical speciation of lead in seawater*. Leas in the Marine Environment. M. Brancia and Z. Konrad, Pergamon.

## 7. ANNEXES

|                                                                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ANNEXE A. ATOUTS MATERIELS ET HUMAINS .....                                                                                                                                                   | 219 |
| ANNEXE B. LA CAMPAGNE DIAPLU : CONTEXTE ET PRELEVEMENTS REALISES .....                                                                                                                        | 221 |
| ANNEXE C. DOSAGE DES SULFURES DANS LE SEDIMENT ANOXIQUE .....                                                                                                                                 | 228 |
| ANNEXE D. PROTOCOLE DE L'EXTRACTION SEQUENTIELLE DU PLUTONIUM DANS<br>UN SEDIMENT MARIN .....                                                                                                 | 233 |
| ANNEXE E. Pu( $\alpha$ ) Radiochemistry IRSN/LRC Protocol.....                                                                                                                                | 237 |
| ANNEXE F. LA CAMPAGNE DIAMAN : CONTEXTE ET PRELEVEMENTS REALISES .....                                                                                                                        | 240 |
| ANNEXE G. OPTIMISATION DE LA MESURE DU PLUTONIUM PAR SCINTILLATION<br>LIQUIDE .....                                                                                                           | 244 |
| ANNEXE H. <i>ARTICLE 1: A NOVEL APPROACH TO THE SEQUENTIAL EXTRACTION<br/>OF PLUTONIUM FROM OXIC AND ANOXIC SEDIMENT USING SODIUM CITRATE<br/>TO INHIBIT POST-EXTRACTION RESORPTION</i> ..... | 247 |
| ANNEXE I. <i>ARTICLE 2: GEOCHEMICAL FRACTIONATION OF PLUTONIUM IN<br/>ANOXIC IRISH SEA SEDIMENTS USING AN OPTIMISED SEQUENTIAL<br/>EXTRACTION PROTOCOL</i> .....                              | 257 |
| ANNEXE J. <i>ARTICLE 3: DIAGENETIC REACTIVITY OF THE PLUTONIUM IN<br/>MARINE ANOXIC SEDIMENTS (CUMBRIAN MUD PATCH - EASTERN IRISH SEA)</i> .....                                              | 264 |
| ANNEXE K. <i>ARTICLE 4. POST-DEPOSITIONAL REACTIVITY OF THE PLUTONIUM<br/>IN DIFFERENT SEDIMENT FACIES FROM THE ENGLISH CHANNEL –<br/>AN EXPERIMENTAL APPROACH.</i> .....                     | 270 |
| ANNEXE L <i>ARTICLE 5 : FINE GRAINED SEDIMENT FRACTION: CORRELATIONS<br/>BETWEEN SIEVES AND LASER PARTICLE SIZER TECHNIQUES<br/>(RESEARCH METHODS PAPERS)</i> .....                           | 276 |
| ANNEXE M : PRINCIPE DE L'AMS.....                                                                                                                                                             | 290 |
| ANNEXE N : TABLEAU DES DONNEES.....                                                                                                                                                           | 292 |

## **ANNEXE A. ATOUTS MATERIELS ET HUMAINS**

Cette première annexe présente un aperçu des moyens humains et matériels mis en œuvre au cours de cette thèse. Cette énumération a pour but de démontrer le caractère déterminant de ses différents atouts, pour la réussite de cette entreprise.

### ■ Un encadrement interdisciplinaire :

La complémentarité des domaines de recherche des équipes d'accueil (le LRC/IRSN et le laboratoire M2C de l'université de Caen-Basse Normandie), a constitué le premier atout déterminant pour la réussite de cette thèse. Une double attention a ainsi été portée à chaque étape du travail, du point de vue de la sédimentologie et de la géochimie. Cette approche a permis d'assurer la cohérence des procédures utilisées, du prélèvement à l'analyse ainsi que de l'analyse à l'interprétation des résultats.

### ■ Un environnement pluridisciplinaire et international :

Au plan international, ce travail s'est déroulé, en partie, dans le cadre du programme européen REMOTRANS (process regulating REMobilisation, bioavailability and TRANSlocation of radionuclides in marine sediments). Ce programme a donné lieu à des échanges et des collaborations fructueuses, en particulier avec les équipes du Department of Experimental Physics de l'University College Dublin (DEP/UCD) sous la direction du professeur Peter Mitchell et du CEFAS (The Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Science) de Lowestoft par l'intermédiaire du docteur Peter Kershaw.

Au plan national, le réseau des laboratoires encadrants a été mis à profit à de nombreuses reprises aux stades des opérations de terrain, de l'analyse et de l'interprétation des résultats : les laboratoires M2C de Rouen et de Caen, le Département de Géologie et Océanographie (DGO) de l'Université de Bordeaux I, Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (LCAM/USTL), l'équipe Ecosystèmes Littoraux et Côtiers de la station marine de Wimereux (USTL) et l'Institut National des Sciences et Techniques de la Mer du CNAM.

### ■ Le développement ou l'adaptation d'outils spécifiques :

Des modifications ont été apportées au carottier boîte Fulcha par la mise en place de fenêtres en Plexiglas pré-percées qui permettent une observation directe des prélèvements ainsi que la mesure du pH, de l'Eh et des teneurs en oxygène dissous des eaux interstitielles. Deux boîtes à gants semi-rigides ont également été dessinées et réalisées afin de garantir la manipulation des sédiments et la préparation des aliquotes d'eau interstitielle dans de strictes conditions anaérobiques. De plus, un protocole original d'extraction séquentielle donnant accès à la partition solide du plutonium dans les sédiments a été proposé, sa validation a fait l'objet d'une thèse au DEP/UCD et d'une publication commune du DEP/UCD et LRC/IRSN. Ce protocole a été largement utilisé dans le cadre de ce travail.

### ■ Des moyens analytiques variés et performants :

Pour réaliser toutes les mesures du plutonium lié aux sédiments, nous avons fait appel à l'expérience de : Michelle Agarande (LMRE/IRSN d'Orsay) pour les mesures par ICP-MS,

Marcel Morello (LRE/IRSN de Cadarache), Marianne Rozet, Luc Solier (LRC/IRSN de Cherbourg-Octeville), Julie Lucey et Luis León Vintrolé (DEP/UCD) pour les mesures par spectrométrie alpha.

Nous avons également pu avoir accès à l'AMS (spectromètre de masse couplé à un accélérateur) de l'Université de Canberra (Australie) dans le cadre de notre collaboration avec le DEP/UCD. Cette dernière installation a permis d'acquérir 32 mesures multi-isotopiques des concentrations en plutonium dissous dans les eaux interstitielles, soit environ autant que l'ensemble de celles déjà publiées à ce jour (tous environnements d'étude confondus).

L'ICP-AES du LCAM/USTL nous a permis de caractériser finement la géochimie des eaux interstitielles des sédiments, ainsi que de vérifier expérimentalement la sélectivité des différents réactifs de l'extraction séquentielle.

La distribution granulométrique de nombreux sédiments a été déterminée grâce au granulomètre laser du Laboratoire M2C de Caen.

Le microscope électronique à balayage du laboratoire M2C de Rouen a permis de réaliser des images de sulfures (phase sédimentaire identifiée comme phase porteuse du plutonium des sédiments).

Les structures de bioturbation ont été observées sur les radiographies X réalisées au DGO de l'Université de Bordeaux I par le système SCOPIX.

Enfin, la zone surveillée du LRC/IRSN, avec ses moyens analytiques spécifiques (scintillation liquide pour doser le  $^{238}\text{Pu}$ ), a permis de pousser plus avant nos recherches sur la réactivité du plutonium dans les sédiments fins et grossiers de la Manche centrale.

L'ensemble des atouts qui viennent d'être mentionnés a constitué un facteur particulièrement dynamisant pour la réalisation du travail et l'interprétation des données résultantes à la fois de l'étude environnementale menée en Mer d'Irlande orientale, ainsi que de l'approche expérimentale (menée sur des sédiments prélevés en Manche centrale).

## ANNEXE B. LA CAMPAGNE DIAPLU : CONTEXTE ET PRELEVEMENTS REALISES

Pour mener à bien la campagne DIAPLU, trois semaines de travail, une équipe de 20 personnes (Fig. B.1), le N/O Côtes de la Manche et son équipage auront été nécessaires. En effet, sur place, il a fallu installer tous les équipements nécessaires dans le laboratoire CEFAS de Whitehaven (U.K.), sélectionner les sites de prélèvement, mesurer les paramètres non conservatifs des sédiments et des eaux interstitielles, analyser par spectrométrie gamma les prélèvements, extraire les eaux interstitielles et finalement conditionner les différents types d'échantillons pour des analyses postérieures.



*Figure B.1. Equipe scientifique de la campagne DIAPLU*

L'ensemble des prélèvements de sédiments effectués au cours de la mission DIAPLU est consigné au sein des deux tableaux suivants : ceux-ci rendent compte, de la date, de la localisation, du contexte du prélèvement et donne également une description préliminaire des sédiments récoltés. Nous avons fait apparaître en bleu les prélèvements de sédiments effectués par carottier boîte et utilisés lors de l'approche environnementale de la réactivité du plutonium.

## B.1. Prélèvements intertidaux

| Prélèvement    | Date            | Heure        | Position         |                  | Marée                 | Prélèvement                      | Remarque                                                                                                                                             |
|----------------|-----------------|--------------|------------------|------------------|-----------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                |                 |              | TU               | Latitude         |                       |                                  |                                                                                                                                                      |
| INT-001        | 04/07/02        | 15:00        | 54 20,133        | -3 24,189        | BM                    | bêche                            | photos 101,187-203                                                                                                                                   |
| INT-002        | 04/07/02        | 15:15        | 54 20,115        | -3 24,211        | BM                    | bêche                            |                                                                                                                                                      |
| INT-003        | 04/07/02        | 15:30        | 54 20,166        | -3 24,145        | BM                    | bêche                            |                                                                                                                                                      |
| INT-004        | 05/07/02        | 13:30        | 54 20,347        | -3 24,111        | BM                    | bêche                            |                                                                                                                                                      |
| INT-005        | 07/07/02        | 13:00        | 54 53,068        | -3 42,123        | BM                    | couteau                          | Eroding saltmarsh, Southwick Water, Fe-Mn crust -1,8m sous le sommet                                                                                 |
| INT-006        | 07/07/02        | 13:10        | 54 53,068        | -3 42,123        | BM                    | couteau                          | Sediment adjacent to crust at the same depth                                                                                                         |
| INT-007        | 07/07/02        | 13:15        | 54 53,068        | -3 42,123        | BM                    | couteau                          | Silty-sandy laminated anoxic -1,8m below the top                                                                                                     |
| INT-008        | 07/07/02        | 13:20        | 54 53,068        | -3 42,123        | BM                    | couteau                          | Fe-Mn deposits along cracks                                                                                                                          |
| INT-009        | 07/07/02        | 13:30        | 54 53,068        | -3 42,123        | BM                    | couteau                          | Top 5cm of the saltmarsh, oxic, some laminations, silty, light brown                                                                                 |
| <b>INT-010</b> | <b>08/07/02</b> | <b>13:00</b> | <b>54 20,350</b> | <b>-3 24,094</b> | <b>HM descendante</b> | <b>tubes</b>                     | <b>4carottes : A diagenèse, B microélectrode, C sédimento (ouverte et décrite), D sédimento (conserver RX)</b>                                       |
| INT-011        | 17/07/02        | 10:30        | 54 20,350        | -3 24,094        | BM                    | tubes + extrusion N <sub>2</sub> | 1m30 core à 2m du site précédent, carotte ouverte le soir: 1moitié préservée (P. Lessueur), 1moitié (P. Kershaw Tc+Po) (D. Boust gama spectrométrie) |

## B.2. Prélèvements subtidaux

| Prélèvement    | Date     | Heure TU | Position  |           |    | Prof. (m) | Type de prélèvement                                                                                 | Remarque                                                                                      |
|----------------|----------|----------|-----------|-----------|----|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
|                |          |          | Latitude  | Longitude |    |           |                                                                                                     |                                                                                               |
|                |          |          |           |           |    |           | SHI / REY / FLU / KUL / EAU                                                                         | BP : benne pleine; VM : vase molle; VC : vase compacte; B : bioturbation; V : vase; S : sable |
| <b>SUB-001</b> | 06/07/02 | 08:40    | 54 33,009 | -3 40,034 | 22 | SHI       | Benne pleine, vase molle beige                                                                      |                                                                                               |
| <b>SUB-002</b> | 06/07/02 | 08:55    | 54 31,043 | -3 39,957 | 24 | SHI       | Benne pleine, vase molle avec échinodermes, sédiment gris beige, ophiures                           |                                                                                               |
| <b>SUB-003</b> | 06/07/02 | 09:15    | 54 29,042 | -3 40,028 | 24 | SHI       | BP, VM gris beige, très bioturbée. Nombreux trous en surface, annélides, petites passées silteuses. |                                                                                               |
| <b>SUB-004</b> | 06/07/02 | 09:30    | 54 27,050 | -3 40,058 | 24 | SHI       | Benne pleine, VM gris beige, bioturbée, oxydée                                                      |                                                                                               |
| <b>SUB-005</b> | 06/07/02 | 09:50    | 54 24,993 | -3 39,965 | 25 | SHI       | Benne pleine, vase molle gris beige très mélangée par organismes, un oursin irrégulier              |                                                                                               |
| <b>SUB-006</b> | 06/07/02 |          | 54 23,005 | -3 40,029 | 27 | SHI       | BP, vase molle gris beige sur toute la hauteur, un peu plus sombre et compacte vers le bas          |                                                                                               |
| <b>SUB-007</b> | 06/07/02 | 10:15    | 54 21,973 | -3 40,053 | 28 | SHI       | BP, VM très bioturbée de couleur beige grisâtre                                                     |                                                                                               |
| <b>SUB-008</b> | 06/07/02 | 10:24    | 54 21,013 | -3 39,978 | 28 | SHI       | BP, vase molle bioturbée de couleur beige grisâtre                                                  |                                                                                               |
| <b>SUB-009</b> | 06/07/02 | 10:34    | 54 19,974 | -3 39,974 | 30 | SHI       | BP, vase molle bioturbée de couleur beige grisâtre                                                  |                                                                                               |
| <b>SUB-010</b> | 06/07/02 | 10:42    | 54 19,311 | -3 39,953 | 31 | SHI       | BP, vase molle bioturbée de couleur gris beige                                                      |                                                                                               |
| <b>SUB-011</b> | 06/07/02 | 10:51    | 54 18,501 | -3 39,329 | 31 | SHI       | BP, VM gris beige, plus sombre (différences plus marquées) en profondeur                            |                                                                                               |
| <b>SUB-012</b> | 06/07/02 | 10:58    | 54 17,985 | -3 38,928 | 31 | SHI       | Benne pleine, vase molle beige, grumeleuse en surface, gris beige bioturbée dessous                 |                                                                                               |
| <b>SUB-013</b> | 06/07/02 | 11:07    | 54 16,990 | -3 38,145 | 30 | SHI       | Benne pleine, vase crème beige en surface, vase molle gris beige homogène bioturbée au dessous.     |                                                                                               |
| <b>SUB-014</b> | 06/07/02 | 12:01    | 54 16,034 | -3 37,217 | 28 | SHI       | BP, V crème beige en surface, VM gris beige homogène bioturbée au dessous et terriers silteux       |                                                                                               |
| <b>SUB-015</b> | 06/07/02 | 12:13    | 54 15,022 | -3 36,404 | 28 | SHI       | Benne pleine, vase crème beige en surface, vase molle gris beige homogène bioturbée au dessous.     |                                                                                               |
| <b>SUB-016</b> | 06/07/02 | 12:23    | 54 14,014 | -3 35,464 | 27 | SHI       | Benne pleine, vase crème beige en surface, vase molle gris beige homogène bioturbée au dessous.     |                                                                                               |

|                |          |       |    |        |    |        |    |     |                                                                                                  |
|----------------|----------|-------|----|--------|----|--------|----|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>SUB-017</b> | 06/07/02 | 12:58 | 54 | 19,683 | -3 | 34,978 | 21 | SHI | BP, VM B à fins débris coquillers en surface, passées silteuses ou sableuses importantes         |
| <b>SUB-018</b> | 06/07/02 | 13:08 | 54 | 19,606 | -3 | 36,022 | 23 | SHI | B à 1/2P, VM en surface, beige, vase +sableuse et compacte dessous (gastéropodes et turrilles)   |
| <b>SUB-019</b> | 06/07/02 | 13:20 | 54 | 19,411 | -3 | 38,001 | 26 | SHI | BP, vase molle homogène (très argileuse) bige, grumeleuse en surface, plus compacte dessous      |
| <b>SUB-020</b> | 06/07/02 | 13:29 | 54 | 19,310 | -3 | 39,013 | 27 | SHI | BP, VM homogène beige, grumeleuse en surface                                                     |
| <b>SUB-021</b> | 06/07/02 | 13:42 | 54 | 19,289 | -3 | 40,994 | 30 | SHI | Benne pleine, vase crème beige en surface, vase molle gris beige homogène bioturbée au dessous.  |
| <b>SUB-022</b> | 06/07/02 | 13:55 | 54 | 18,600 | -3 | 41,200 |    | SHI | Benne pleine, vase crème beige en surface, vase molle gris beige homogène bioturbée au dessous.  |
| <b>SUB-023</b> | 06/07/02 | 14:01 | 54 | 18,000 | -3 | 42,245 | 34 | SHI | Benne pleine, vase crème beige en surface, vase molle gris beige homogène bioturbée au dessous.  |
| <b>SUB-024</b> | 06/07/02 | 14:14 | 54 | 16,995 | -3 | 43,913 | 34 | SHI | Benne pleine, vase crème beige en surface, vase molle gris beige homogène bioturbée au dessous.  |
| <b>SUB-025</b> | 06/07/02 | 14:26 | 54 | 16,004 | -3 | 45,714 | 33 | SHI | BP, V crème beige et grumeleuse en surface, vase molle gris beige homogène bioturbée au dessous. |
| <b>SUB-026</b> | 06/07/02 | 14:37 | 54 | 14,986 | -3 | 47,435 | 31 | SHI | Benne pleine, vase molle sableuse vers la base, ensemble chaotique, un oursin irrégulier         |
| <b>SUB-027</b> | 06/07/02 | 15:25 | 54 | 19,274 | -3 | 57,950 | 28 | SHI | BP, S fin très envasé, ophiures, fins débris coq.                                                |
| <b>SUB-028</b> | 06/07/02 | 15:38 | 54 | 19,291 | -3 | 54,943 | 35 | SHI | Benne pleine, vase molle bioturbée sur une base plus sableuse ou silteuse                        |
| <b>SUB-029</b> | 06/07/02 | 15:50 | 54 | 19,259 | -3 | 51,982 | 36 | SHI | Benne vide                                                                                       |
| <b>SUB-030</b> | 06/07/02 | 15:52 | 54 | 19,260 | -3 | 51,933 | 36 | SHI | Benne pleine, vase crème beige en surface, vase molle gris beige homogène bioturbée au dessous.  |
| <b>SUB-031</b> | 06/07/02 | 16:04 | 54 | 19,320 | -3 | 48,989 | 36 | SHI | Benne pleine, vase crème beige en surface, vase molle gris beige homogène bioturbée au dessous.  |
| <b>SUB-032</b> | 06/07/02 | 16:15 | 54 | 19,275 | -3 | 46,973 | 36 | SHI | Benne pleine, vase très très molle (fluide)                                                      |
| <b>SUB-033</b> | 06/07/02 | 16:24 | 54 | 19,276 | -3 | 44,888 | 37 | SHI | Benne pleine, vase molle à lamellibranches en situation de vie                                   |
| <b>SUB-034</b> | 06/07/02 | 16:31 | 54 | 19,296 | -3 | 42,924 | 34 | SHI | Benne archi pleine, vase molle très perturbée                                                    |
| <b>SUB-035</b> | 06/07/02 | 16:47 | 54 | 20,195 | -3 | 40,970 | 29 | SHI | BP, V crème beige en surface, VM gris beige homogène bioturbée au dessous.                       |
| <b>SUB-036</b> | 06/07/02 | 16:56 | 54 | 20,973 | -3 | 41,660 | 29 | SHI | Benne pleine, vase crème beige en surface, vase molle gris beige homogène bioturbée au dessous.  |
| <b>SUB-037</b> | 06/07/02 | 17:09 | 54 | 21,993 | -3 | 42,724 | 29 | SHI | Benne pleine, vase crème beige en surface, vase molle gris beige homogène bioturbée au dessous.  |
| <b>SUB-038</b> | 06/07/02 | 17:20 | 54 | 22,962 | -3 | 43,675 | 29 | SHI | Benne pleine, vase crème beige en surface, vase molle gris beige homogène bioturbée au dessous.  |
| <b>SUB-039</b> | 06/07/02 | 17:39 | 54 | 24,951 | -3 | 45,648 | 30 | SHI | Benne pleine, vase crème beige en surface, vase molle gris beige homogène bioturbée au dessous.  |
| <b>SUB-040</b> | 06/07/02 | 17:55 | 54 | 27,011 | -3 | 47,644 | 28 | SHI | Benne à moitié pleine, vase molle en surface sur sables très fins envasés et compacts            |
| <b>SUB-041</b> | 06/07/02 | 18:12 | 54 | 28,950 | -3 | 49,542 | 28 | SHI | Benne au 1/4 pleine, sable très fin, homogène, envasé, galets mous                               |
| <b>SUB-042</b> | 06/07/02 | 18:28 | 54 | 30,957 | -3 | 51,517 | 32 | SHI | Benne au 1/10 pleine, sable très fin, homogène, peu envasé, quelques galets mous en surface      |
| <b>SUB-043</b> | 07/07/02 | 12:48 | 54 | 19,973 | -3 | 39,941 | 28 | REY | Carottier plein; 1 carotte diam. 10 cm                                                           |
| <b>SUB-044</b> | 07/07/02 | 13:30 | 54 | 19,562 | -3 | 35,952 | 23 | REY | Carottier plein; 1 carotte diam. 10 cm + 3 niveaux (0-5; 5-15; 15-fond)                          |
| <b>SUB-045</b> | 07/07/02 | 14:15 | 54 | 16,005 | -3 | 37,138 | 27 | REY | Carottier plein; 1 carotte diam. 10 cm + 4 niveaux (0-5; 10-15; 20-25; 25-30)                    |
| <b>SUB-046</b> | 07/07/02 | 15:13 | 54 | 19,235 | -3 | 44,863 | 35 | REY | 1 carotte diam. 10 cm + 4 niveaux (0-5; 10-15; 20-25; 25-30)                                     |
| <b>SUB-047</b> | 07/07/02 | 16:26 | 54 | 19,223 | -3 | 57,877 | 28 | REY | 1 carotte diam. 10 cm + 2 niveaux (0-10; 10-20)                                                  |
| <b>SUB-048</b> | 07/07/02 | 17:40 | 54 | 21,982 | -3 | 42,732 | 29 | REY | 1 carotte diam. 10 cm + 4 niveaux (0-10; 10-20; 20-30; 30-40)                                    |
| <b>SUB-049</b> | 07/07/02 | 19:01 | 54 | 20,008 | -3 | 39,959 | 30 | KUL | 240 cm, 2 sacs: 1) ogive base et 2) base du tube                                                 |
| <b>SUB-050</b> | 09/07/02 | 12:45 | 54 | 32,994 | -3 | 37,009 | 13 | SHI | 0-10 cm soft mud with shell and fine stones maybe coal & nematodes alive (interface remontée)    |
| <b>SUB-051</b> | 09/07/02 | 13:05 | 54 | 33,065 | -3 | 39,125 | 18 | SHI | 0-10 cm soft mud with B++ and fine stones                                                        |
| <b>SUB-052</b> | 09/07/02 | 13:20 | 54 | 32,980 | -3 | 41,002 | 22 | SHI | 0-10 cm soft mud with broken & B peu intense                                                     |
| <b>SUB-053</b> | 09/07/02 | 13:31 | 54 | 32,976 | -3 | 42,975 | 22 | SHI | 0-10 cm soft mud & bioturbation peu intense                                                      |
| <b>SUB-054</b> | 09/07/02 | 13:42 | 54 | 32,966 | -3 | 44,986 |    | SHI | 0-10 cm soft mud, bioturbation+++ & 2 sea urchin, brittle star and shell                         |
| <b>SUB-055</b> | 09/07/02 | 13:52 | 54 | 32,985 | -3 | 46,869 | 23 | SHI | 0-10 cm soft mud, bioturbation++ & 1 shell fish, 2 brittle stars and 1 shrimp                    |
| <b>SUB-056</b> | 09/07/02 | 14:03 | 54 | 32,974 | -3 | 48,943 | 26 | SHI | 0-10 cm sandy mud, B+, broken shells and 1 brittle                                               |

|                |          |       |    |        |    |        |    |     |                                                                                                                         |
|----------------|----------|-------|----|--------|----|--------|----|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                |          |       |    |        |    |        |    |     | stars                                                                                                                   |
| <b>SUB-057</b> | 09/07/02 | 14:12 | 54 | 32,942 | -3 | 50,907 | 28 | SHI | 0-10 cm sandy mud, bioturbation+, 1 brittle star, large amount of broken shells                                         |
| <b>SUB-058</b> | 09/07/02 | 14:22 | 54 | 33,006 | -3 | 52,954 | 30 | SHI | 0-10 cm sand and small amount of mud, broken shells, 1 sea urchin                                                       |
| <b>SUB-059</b> | 09/07/02 | 14:51 | 54 | 30,002 | -3 | 53,060 | 34 | SHI | 1ère benne vide; 0-5 cm sand with some mud, large amount of shells, no bioturbation                                     |
| <b>SUB-060</b> | 09/07/02 | 15:07 | 54 | 29,988 | -3 | 51,008 | 30 | SHI | 0-5 cm sand with some mud, large amount of broken shell, no bioturbation                                                |
| <b>SUB-061</b> | 09/07/02 | 15:19 | 54 | 30,006 | -3 | 48,952 | 25 | SHI | 1ère benne vide; 0-5 cm sand with some mud, no shell, no bioturbation                                                   |
| <b>SUB-062</b> | 09/07/02 | 15:32 | 54 | 30,002 | -3 | 47,002 | 23 | SHI | 0-10 cm. silty mud, one sea urchin, 2 brittle stars, B++                                                                |
| <b>SUB-063</b> | 09/07/02 | 15:42 | 54 | 30,000 | -3 | 44,938 | 22 | SHI | 0-10 cm : 0-2cm very liquid, 2-10cm becoming fine (silt=>mud), no bioturbation                                          |
| <b>SUB-064</b> | 09/07/02 | 15:52 | 54 | 29,989 | -3 | 42,892 | 21 | SHI | 0-10 cm mud, no bioturbation                                                                                            |
| <b>SUB-065</b> | 09/07/02 | 16:04 | 54 | 29,981 | -3 | 41,006 | 20 | SHI | 0-10 cm very fine mud, 1 shrimp, large and small burrows, bioturbation+++                                               |
| <b>SUB-066</b> | 09/07/02 | 16:15 | 54 | 29,961 | -3 | 38,952 | 17 | SHI | 0-10 cm mud, brittle stars, broken shells, B                                                                            |
| <b>SUB-067</b> | 09/07/02 | 16:39 | 54 | 26,953 | -3 | 35,046 | 10 | SHI | 0-10 cm mud/silt, brittle stars, broken shells, many alive mollusks                                                     |
| <b>SUB-068</b> | 09/07/02 | 16:50 | 54 | 26,964 | -3 | 37,071 | 16 | SHI | 0-10 cm mud, bioturbation +++, brittle stars, broken shells, large burrows                                              |
| <b>SUB-069</b> | 09/07/02 | 17:00 | 54 | 26,989 | -3 | 38,910 | 19 | SHI | 0-10 cm soft mud, broken shells, brittle star, burrows, bioturbation++                                                  |
| <b>SUB-070</b> | 09/07/02 | 17:11 | 54 | 26,977 | -3 | 40,777 | 20 | SHI | 0-10 cm soft mud silt, burrows, bioturbation ++                                                                         |
| <b>SUB-071</b> | 09/07/02 | 17:23 | 54 | 26,980 | -3 | 42,913 | 22 | SHI | 0-10 cm soft mud, nematode, burrows, B++                                                                                |
| <b>SUB-072</b> | 09/07/02 | 17:36 | 54 | 26,994 | -3 | 44,986 | 24 | SHI | 0-10 cm soft mud, burrows, bioturbation++                                                                               |
| <b>SUB-073</b> | 09/07/02 | 17:50 | 54 | 27,003 | -3 | 46,870 | 26 | SHI | 0-10 cm silt mud, burrows, bioturbation+                                                                                |
| <b>SUB-074</b> | 09/07/02 | 18:05 | 54 | 26,997 | -3 | 48,979 | 27 | SHI | 0-5 cm fine sand with mud, 8 brittle star, B+                                                                           |
| <b>SUB-075</b> | 09/07/02 | 18:17 | 54 | 26,997 | -3 | 50,973 | 30 | SHI | 0-5 cm sandy mud, 2 brittle stars, bioturbation+                                                                        |
| <b>SUB-076</b> | 09/07/02 | 19:13 | 54 | 26,966 | -3 | 52,925 | 34 | SHI | 0-5 cm sandy mud, 1 shrimp, broken shells, B+                                                                           |
| <b>SUB-077</b> | 09/07/02 | 19:37 | 54 | 23,960 | -3 | 52,926 | 37 | SHI | 0-5 cm sandy mud, no bioturbation                                                                                       |
| <b>SUB-078</b> | 09/07/02 | 19:47 | 54 | 23,984 | -3 | 50,996 | 37 | SHI | 0-10 cm silty clay, 1sea urchin, 2 brittle stars, B+++                                                                  |
| <b>SUB-079</b> | 10/07/02 | 12:00 | 54 | 20,026 | -3 | 40,069 | 29 | FLU | Flu plexi avec microsondes : A core diamètre 16cm (diagenèse), B core de 10 cm (sedimento)                              |
| <b>SUB-080</b> | 11/07/02 | 09:48 | 54 | 24,007 | -3 | 48,845 | 37 | SHI | BP, vase molle, silteuse (2-3cm) sur vase fine plus compacte, quelques passées réduites                                 |
| <b>SUB-081</b> | 11/07/02 | 09:55 | 54 | 23,987 | -3 | 46,980 | 35 | SHI | BP, vase molle grumeleuse, fine (sans silt) sur vase plus compacte                                                      |
| <b>SUB-082</b> | 11/07/02 | 10:06 | 54 | 24,005 | -3 | 44,947 | 33 | SHI | BP, 1ère benne vide, VM d'aspect grumeleux donné par des agglomérats : pelotes fécales?, sur vase fine +compacte        |
| <b>SUB-083</b> | 11/07/02 | 10:19 | 54 | 24,005 | -3 | 42,955 | 29 | SHI | BP, VM grumeleuse d'1cm max. sur V +compacte et avec passées plus importantes qu'avant                                  |
| <b>SUB-084</b> | 11/07/02 | 10:30 | 54 | 24,005 | -3 | 40,990 | 28 | SHI | BP, V de surface perturbée avec remaniements (galets mous) sur V +compacte, assez réduite par endroit                   |
| <b>SUB-085</b> | 11/07/02 | 10:42 | 54 | 24,016 | -3 | 39,009 | 27 | SHI | BP, V de surface en fine pellicule, silteuse remaniée sans galets mous avec ver rouge de bon diamètre, bestiole bizarre |
| <b>SUB-086</b> | 11/07/02 | 10:55 | 54 | 24,015 | -3 | 37,013 | 25 | SHI | BP, fine pellicule de vase molle sur vase de + en + compacte vers la base, vase + silteuse, annélides très fines, B++   |
| <b>SUB-087</b> | 11/07/02 | 12:03 | 54 | 24,003 | -3 | 35,035 | 23 | SHI | BP, fine pellicule de vase molle silteuse sur une VC sans silt, ophiure, pseudo lanice, pectinavier juvénile, B++       |
| <b>SUB-088</b> | 11/07/02 | 12:18 | 54 | 23,997 | -3 | 33,040 | 22 | SHI | BP, proximité bouée de pipeline Sellafield, fine pellicule de vase molle silteuse sur vase compacte, vers "lanice"      |
| <b>SUB-089</b> | 11/07/02 | 12:41 | 54 | 21,022 | -3 | 32,998 | 22 | SHI | BP, fine pellicule de vase molle silto sableuse sur sable vaseux, débris coquiller, bioturbation ++                     |
| <b>SUB-090</b> | 11/07/02 | 12:53 | 54 | 21,016 | -3 | 35,032 | 25 | SHI | vase molle silteuse sur vase sableuse ou sable vaseux, débris de coquillage, ophiures, B +                              |
| <b>SUB-091</b> | 11/07/02 | 13:02 | 54 | 21,014 | -3 | 36,998 | 27 | SHI | BP, fine pellicule de vase + silts fins sur vase sableuse compacte, ophiures, turritellet et ver                        |
| <b>SUB-092</b> | 11/07/02 | 13:13 | 54 | 21,021 | -3 | 39,016 | 30 | SHI | BP, 2 cm pellicule de V non silteuse sur V                                                                              |

|                     |                 |              |           |               |           |               |           |            |                                                                                                                             |
|---------------------|-----------------|--------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                     |                 |              |           |               |           |               |           |            | +compacte, V de surface +épaisse non silteuse sans vie                                                                      |
| <b>SUB-093</b>      | 11/07/02        | 13:23        | 54        | 21,008        | -3        | 40,998        | 31        | SHI        | BP, vase molle (1cm) non silteuse sur vase + compacte à la base, limite très diffuse, pas de vie                            |
| <b>SUB-094</b>      | 11/07/02        | 13:32        | 54        | 21,015        | -3        | 43,042        | 34        | SHI        | BP, générations de VM: surface en fine pellicule sur VM non silteuse (pas de vie, pas de structure)                         |
| <b>SUB-095</b>      | 11/07/02        | 13:42        | 54        | 21,007        | -3        | 44,990        | 38        | SHI        | BP, VM sans structure, homogène avec agglomérats très fins (pas de vie)                                                     |
| <b>SUB-096</b>      | 11/07/02        | 13:51        | 54        | 21,002        | -3        | 46,935        | 39        | SHI        | BP, VM avec agglomérats (sans vie ni structure), passées +réduites en prof (un peu +C à la base)                            |
| <b>SUB-097</b>      | 11/07/02        | 14:01        | 54        | 20,997        | -3        | 48,957        | 41        | SHI        | BP, idem SUB_96, pas de différence significative                                                                            |
| <b>SUB-098</b>      | 11/07/02        | 14:11        | 54        | 20,989        | -3        | 50,998        | 42        | SHI        | BP++, idem SUB_96, polychètes                                                                                               |
| <b>SUB-099</b>      | 11/07/02        | 14:21        | 54        | 21,017        | -3        | 52,965        | 42        | SHI        | BP, VM non silteuse, fins agglomérats, -de vie, +C (blocs) dans le fond de la benne, blocs +réduits                         |
| <b>SUB-100</b>      | <b>12/07/02</b> | <b>08:53</b> | <b>54</b> | <b>23,832</b> | <b>-3</b> | <b>34,924</b> | <b>18</b> | <b>FLU</b> | <b>belle carotte Flusha plexi pleine, 2 sous carottages (diagenèse et sédimento)</b>                                        |
| <b>SUB-101</b>      | 12/07/02        | 08:43        | 54        | 23,958        | -3        | 34,954        | 18        | SHI        | reconnaissance Flusha, benne à 1/2 vide                                                                                     |
| <b>SUB-101 bis</b>  | 12/07/02        | 08:46        | 54        | 23,903        | -3        | 34,893        | 18        | SHI        | BP, fine pellicule de VM silteuse sur V+C à horizons réduits?, qq. passées sableuses, ophiures                              |
| <b>SUB-101 ter</b>  | 12/07/02        | 15:47        | 54        | 19,992        | -3        | 40,070        | 29        | KUL        | 2,05m, 2 sacs ogive : haute et basse, sac TOP                                                                               |
| <b>SUB-102</b>      | 12/07/02        | 17:19        | 54        | 19,983        | -3        | 39,908        | 27        | KUL        | tube plein (sommet à 2,2m), 2 sacs ogive OB (basse) et OH (haute)                                                           |
| <b>SUB-103</b>      | 12/07/02        | 17:59        | 54        | 19,987        | -3        | 39,998        | 26        | KUL        | tube plein (+ de 2m), belle carotte, deux sacs ogive haute et basse (OH, OB)                                                |
| <b>SUB-104</b>      | 12/07/02        | 18:38        | 54        | 19,998        | -3        | 39,976        | 26        | KUL        | tube plein (+ de 2m), deux sacs ogive haute et basse (OH, OB), basse reconstruite à la main (vase compacte homogène)        |
| <b>SUB-105</b>      | 13/07/02        | 05:16        | 54        | 7,915         | -3        | 33,505        | 24        | FLU / EAU  | 1 carotte Flusha découpée aussitôt, 50L d'eau (équipe anglaise)                                                             |
| <b>SUB-106</b>      | 13/07/02        | 07:03        | 54        | 19,944        | -3        | 45,052        | 34        | FLU        | 1 carotte Flusha découpée aussitôt, 50L d'eau (équipe anglaise)                                                             |
| <b>SUB-107</b>      | 13/07/02        | 08:24        | 54        | 26,215        | -3        | 59,461        | 38        | SHI / EAU  | sable, pas de Flusha => benne Shipeck : sable un peu vaseux (équipe anglaise)                                               |
| <b>SUB-108</b>      | 13/07/02        | 10:15        | 54        | 24,652        | -3        | 34,621        | 19        | FLU / EAU  | vase ... argile sur vase molle, ophiure, point Sellafield, 200L d'eau (équipe anglaise)                                     |
| <b>SUB-109</b>      | 13/07/02        | 11:09        | 54        | 27,139        | -3        | 40,770        | 24        | FLU / EAU  | 1 core échantillonnée, 50L d'eau (équipe anglaise)                                                                          |
| <b>SUB-110</b>      | <b>14/07/02</b> | <b>09:33</b> | <b>54</b> | <b>20,953</b> | <b>-3</b> | <b>38,702</b> | <b>24</b> | <b>FLU</b> | <b>Flu trop enfoncé=&gt; delestage et pbl. de déclanchement, 2 sous carottages : diagenèse, sédimento</b>                   |
| <b>SUB-111</b>      | 14/07/02        | 08:46        | 54        | 20,962        | -3        | 38,881        | 24        | SHI        | vase molle un peu silteuse, grumeaux en surface, 2 piluliers : surface et fond                                              |
| <b>SUB-112</b>      | 14/07/02        | 17:31        | 54        | 23,850        | -3        | 34,988        | 19        | FLU        | sous cores A, B norvégiennes, VM, à la base vase à turrnelles, vers "longs et rigides", bioturbation+++                     |
| <b>SUB-112(bis)</b> | 14/07/02        | 17:43        | 54        | 23,947        | -3        | 35,011        | 19        | FLU        | sous carottes C, D norvégiennes, vase molle, à la base vase à turrnelles, vers longs, bioturbation+++                       |
| <b>SUB-113</b>      | 14/07/02        | 20:00        | 54        | 14,581        | -4        | 1,041         | 17        | FLU / EAU  | sable à débris coquillers, pas de carotte (juste un échantillon), 50L d'eau (point David McC & Kins L)                      |
| <b>SUB-114</b>      | 15/07/02        | 05:26        | 53        | 37,730        | -5        | 27,233        | 105       | FLU / EAU  | Pbl. carottier ( de travers?), 1core sous échantillonnée, 1sédimento (8cm), 50L d'eau (David McC & Kins L)                  |
| <b>SUB-115</b>      | 15/07/02        | 07:33        | 53        | 50,573        | -5        | 13,516        | 60        | FLU / EAU  | 1core sous éch., 1sédimento, V à V sableuse, turrnelles, 1écrevisses (David McC & Kins L)                                   |
| <b>SUB-116</b>      | 15/07/02        | 09:02        | 53        | 53,018        | -5        | 33,017        | 103       | FLU / EAU  | 1core CEFAS (7pots), 1core CEFAS à conservée (scellée), 1core UCD, vase molle bioturbée, 50L                                |
| <b>SUB-117</b>      | 15/07/02        | 10:53        | 54        | 0,032         | -5        | 14,825        | 73        | FLU / EAU  | 1 carotte découpée, 1 carotte sédimento. (8cm), vase molle++, 200L d'eau                                                    |
| <b>SUB-118</b>      | 15/07/02        | 13:09        | 54        | 16,911        | -5        | 4,975         | 129       | FLU / EAU  | 1core découpée, 1core 8cm sédimento., V molle++, turrnelles, 50L d'eau, V fine sans silt, pas de structure (pt D McC & K L) |
| <b>SUB-119</b>      | 16/07/02        | 09:19        | 54        | 29,920        | -3        | 44,895        | 21        | FLU        | Test sur site diagenèse, VM silteuse marron/beige sur V +réduite B(écrevisse) sur V silteuse/silt vaseux (3éch)             |
| <b>SUB-120</b>      | <b>16/07/02</b> | <b>09:43</b> | <b>54</b> | <b>29,883</b> | <b>-3</b> | <b>44,907</b> | <b>21</b> | <b>FLU</b> | <b>1 carotte diagenèse, 1 carotte sédimento.</b>                                                                            |
| <b>SUB-121</b>      | 17/07/02        | 07:05        | 54        | 17,939        | -3        | 53,072        | 36        | SHI        | BP, VM silteuse (1-3cm) beige, sur V+C grise, morceaux de VC, bioturbation++, vers V +sableuse à la base (+réduite)         |
| <b>SUB-122</b>      | 17/07/02        | 07:21        | 54        | 18,037        | -3        | 51,070        | 32        | SHI        | BP, VM (limite crème) sur 1cm, sur VC "en morceaux dont réduits, pas de macro faune, qq.                                    |

|                      |          |       |    |        |    |        |    |     |                                                                                                                                  |                    |
|----------------------|----------|-------|----|--------|----|--------|----|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
|                      |          |       |    |        |    |        |    |     |                                                                                                                                  | coquilles entières |
| <b>SUB-123</b>       | 17/07/02 | 07:33 | 54 | 18,009 | -3 | 49,037 | 34 | SHI | BP, VM silteuse (1-2cm), sur V+C en morceaux (dont réduits), bioturbation, VM de surface à "pelotes", pas de macro faune         |                    |
| <b>SUB-124</b>       | 17/07/02 | 07:45 | 54 | 18,007 | -3 | 46,993 | 35 | SHI | BP, vm silteuse et grumeleuse grise (1cm) sur vase +homogène +C et +réduite (noire), B+                                          |                    |
| <b>SUB-125</b>       | 17/07/02 | 07:56 | 54 | 17,997 | -3 | 45,013 | 36 | SHI | BP, 2pilluliers (top et fond), VM en surface B++ (bivalves) sur VC en gros morceaux, qq. passées réduites (p2)                   |                    |
| <b>SUB-126</b>       | 17/07/02 | 08:08 | 54 | 18,010 | -3 | 43,007 | 36 | SHI | BP, VM non silteuse sur grumeaux (gros) de VC, +C encore à la base de la carotte, B+++ (bivalve lisse)                           |                    |
| <b>SUB-127</b>       | 17/07/02 | 08:20 | 54 | 18,022 | -3 | 41,016 | 33 | SHI | BP, fine couche de VM à agrégats (pelote?) gris, sur VM +homogène avec qq. morceaux de + en+ C, pas de bivalve, B++              |                    |
| <b>SUB-128</b>       | 17/07/02 | 08:53 | 54 | 17,993 | -3 | 39,034 | 29 | SHI | BP, VM grumeleuse en surface, sur VC grise +homogène, qq. gros blocs de vase compacte (limite difficile à voir)                  |                    |
| <b>SUB-129</b>       | 17/07/02 | 09:31 | 54 | 14,980 | -3 | 39,081 | 31 | SHI | BP, VM grumeleuse B++, sur VC grise, vers, débris coquilliers de macrona, fine pellicule de VM                                   |                    |
| <b>SUB-130</b>       | 17/07/02 | 09:43 | 54 | 14,993 | -3 | 41,068 | 32 | SHI | BP, VM grumeleuse bioturbée sur vase +compacte homogène grise                                                                    |                    |
| <b>SUB-131</b>       | 17/07/02 | 09:55 | 54 | 14,965 | -3 | 43,048 | 32 | SHI | BP, VM grumeleuse, qq. vers, V grise et passées réduites, ensemble assez homogène excepté qq blocs de VC                         |                    |
| <b>SUB-132</b>       | 17/07/02 | 10:06 | 54 | 14,990 | -3 | 44,982 | 31 | SHI | BP, fine pellicule de VM à grumeaux gris, aspect érodé en surf, sur VC à blocs, ensemble relativement homogène, qq. vers         |                    |
| <b>SUB-133</b>       | 17/07/02 | 10:20 | 54 | 14,997 | -3 | 46,998 | 31 | SHI | BP, fine pellicule de VM silteuse sur VC à blocs, ensemble homogène, qq. vers                                                    |                    |
| <b>SUB-134</b>       | 17/07/02 | 10:31 | 54 | 15,017 | -3 | 48,964 | 29 | SHI | sable fin vaseux sur sable vaseux (agglomérats C)                                                                                |                    |
| <b>SUB-135</b>       | 17/07/02 | 10:44 | 54 | 15,001 | -3 | 50,994 | 25 | SHI | sable fin vaseux, oursins irréguliers                                                                                            |                    |
| <b>SUB-136</b>       | 17/07/02 | 10:58 | 54 | 14,972 | -3 | 52,939 | 20 | SHI | sable vaseux                                                                                                                     |                    |
| <b>SUB-136 (bis)</b> | 17/07/02 | 11:57 | 54 | 11,900 | -3 | 50,990 | 18 | SHI | sable fin coquiller propre, rouge/orange                                                                                         |                    |
| <b>SUB-137</b>       | 17/07/02 | 12:11 | 54 | 11,969 | -3 | 48,955 | 19 | SHI | sable vaseux fin coquiller, 1 belle étoile de mer                                                                                |                    |
| <b>SUB-138</b>       | 17/07/02 | 12:23 | 54 | 12,007 | -3 | 46,998 | 19 | SHI | S vaseux fin coquiller, vers, un morceaux de VC                                                                                  |                    |
| <b>SUB-139</b>       | 17/07/02 | 12:33 | 54 | 11,988 | -3 | 45,002 | 27 | SHI | vase sableuse, compacte, une ophiure                                                                                             |                    |
| <b>SUB-140</b>       | 17/07/02 | 12:44 | 54 | 11,993 | -3 | 42,999 | 29 | SHI | BP, VM silteuse (qq. cm) sur vase sableuse C                                                                                     |                    |
| <b>SUB-141</b>       | 17/07/02 | 12:55 | 54 | 11,978 | -3 | 40,945 | 31 | SHI | BP, VM silteuse (légèrement) marron beige, sur V à blocs C gris olive, bioturbation++, qq. coquilles                             |                    |
| <b>SUB-142</b>       | 17/07/02 | 13:07 | 54 | 11,987 | -3 | 39,002 | 30 | SHI | BP, VM silteuse sur V+C à blocs, bioturbation++, coquilles et un crabe                                                           |                    |
| <b>SUB-143</b>       | 17/07/02 | 13:17 | 54 | 11,984 | -3 | 37,000 | 29 | SHI | BP, VM marron beige, fine pellicule sur V compacte gris-olive, bioturbation++                                                    |                    |
| <b>SUB-144</b>       | 17/07/02 | 13:27 | 54 | 11,977 | -3 | 34,973 | 27 | SHI | BP, VM marron beige, un peu silteuse en très fine pellicule, sur V gris olive C à blocs, bioturbation++                          |                    |
| <b>SUB-145</b>       | 17/07/02 | 13:47 | 54 | 9,056  | -3 | 32,976 | 25 | SHI | BP, fine pellicule de VM marron beige sur VC, trace de réduction à la base                                                       |                    |
| <b>SUB-146</b>       | 17/07/02 | 14:00 | 54 | 8,977  | -3 | 34,942 | 27 | SHI | BP, fine pellicule de VM non silteuse (pillulier1) marron beige, sur V grise C à blocs (pillulier 2), B                          |                    |
| <b>SUB-147</b>       | 17/07/02 | 14:14 | 54 | 9,008  | -3 | 36,939 | 29 | SHI | BP, VM marron sombre sur VC à gros morceaux, bioturbation+ (difficile à voir, pas de macro faune), qq. passées sableuses         |                    |
| <b>SUB-148</b>       | 17/07/02 | 14:31 | 54 | 9,040  | -3 | 39,017 | 32 | SHI | BP, VM, fine couche gris olive, sur VC à blocs, pas de macro faune, qq. passées sableuses                                        |                    |
| <b>SUB-149</b>       | 17/07/02 | 14:44 | 54 | 8,997  | -3 | 41,021 | 33 | SHI | VM légèrement silteuse grise (pillulier1) sur V+C +sombre avec passées silteuses(pillulier2), pas de macro faune, ni autre chose |                    |
| <b>SUB-150</b>       | 17/07/02 | 14:57 | 54 | 8,998  | -3 | 42,976 | 33 | SHI | 2 coups de bennes, très peu de sable fin envasé                                                                                  |                    |
| <b>SUB-151</b>       | 17/07/02 | 15:17 | 54 | 9,002  | -3 | 44,983 | 32 | SHI | sable fin coquiller, sur V sableuse C bioturbée                                                                                  |                    |
| <b>SUB-152</b>       | 17/07/02 | 15:28 | 54 | 9,012  | -3 | 46,930 | 22 | SHI | sable fin coquiller propre (sable rouge/orange)                                                                                  |                    |
| <b>SUB-153</b>       | 17/07/02 | 15:41 | 54 | 9,025  | -3 | 48,940 | 25 | SHI | sable fin coquiller légèrement envasé                                                                                            |                    |
| <b>SUB-154</b>       | 17/07/02 | 16:05 | 54 | 5,989  | -3 | 46,963 | 45 | SHI | sable vaseux (vase sableuse) gorgé d'eau, fins débris coquiller                                                                  |                    |
| <b>SUB-155</b>       | 17/07/02 | 16:17 | 54 | 6,005  | -3 | 44,984 | 31 | SHI | S légè <sup>mt</sup> vaseux rouge/orange, fins débris coquiller                                                                  |                    |
| <b>SUB-156</b>       | 17/07/02 | 16:29 | 54 | 5,997  | -3 | 42,799 | 38 | SHI | S vaseux (en gros paquets C) bioturbation++,                                                                                     |                    |

|                |          |       |    |        |    |        |    |           |                                                                                                                           |
|----------------|----------|-------|----|--------|----|--------|----|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                |          |       |    |        |    |        |    |           | ophiures, vers                                                                                                            |
| <b>SUB-157</b> | 17/07/02 | 16:37 | 54 | 6,004  | -3 | 40,978 | 36 | SHI       | 3 coups de bennes, sable très fin envasé, presque rien dans la benne (fond dur?)                                          |
| <b>SUB-158</b> | 17/07/02 | 16:51 | 54 | 6,010  | -3 | 39,010 | 34 | SHI       | VM surface marron-beige (pillulier1) sur VC à blocs (pillulier2), bioturbation+                                           |
| <b>SUB-159</b> | 17/07/02 | 17:04 | 54 | 5,990  | -3 | 36,989 | 31 | SHI       | BP, VM +VC avec de gros blocs de VC, pas de macro faune                                                                   |
| <b>SUB-160</b> | 17/07/02 | 17:14 | 54 | 6,015  | -3 | 35,006 | 28 | SHI       | BP, VM +VC en gros morceaux, facies très chaotique perturbé, vers, bioturbation+++                                        |
| <b>SUB-161</b> | 17/07/02 | 17:24 | 54 | 6,015  | -3 | 32,963 | 27 | SHI       | BP, VM +gros morceaux, V très perturbée, facies chaotique, bioturbation+                                                  |
| <b>SUB-162</b> | 18/07/02 | 06:53 | 54 | 18,065 | -3 | 58,925 | 28 | SHI       | sand, some broken shell, muddy sand                                                                                       |
| <b>SUB-163</b> | 18/07/02 | 07:01 | 54 | 18,007 | -3 | 57,012 | 33 | SHI       | sable très vaseux, vers, bioturbation, l'ensemble est assez compact                                                       |
| <b>SUB-164</b> | 18/07/02 | 07:14 | 54 | 18,014 | -3 | 55,047 | 35 | SHI       | vase sableuse, oursins irréguliers                                                                                        |
| <b>SUB-165</b> | 18/07/02 | 07:39 | 54 | 21,002 | -3 | 55,030 | 40 | SHI       | VM gris olive sur VC à blocs, bioturbation+++ , pectinaria, oursins                                                       |
| <b>SUB-166</b> | 18/07/02 | 07:50 | 54 | 20,995 | -3 | 57,028 | 42 | SHI       | VM silteuse (pilulier 1) sur VC à blocs (pilulier 2), pas de macro faune                                                  |
| <b>SUB-167</b> | 18/07/02 | 08:00 | 54 | 21,002 | -3 | 58,995 | 40 | SHI       | VM silteuse sur VC, +sableuse à la base, pas de macro faune, blocs de VC                                                  |
| <b>SUB-168</b> | 18/07/02 | 08:10 | 54 | 21,003 | -4 | 0,993  | 37 | SHI       | Sable vaseux bioturbation, oursins irréguliers; sable très vaseux                                                         |
| <b>SUB-169</b> | 18/07/02 | 08:37 | 54 | 24,013 | -3 | 59,058 | 36 | SHI       | sable vaseux coquiller                                                                                                    |
| <b>SUB-170</b> | 18/07/02 | 08:48 | 54 | 23,998 | -3 | 57,017 | 32 | SHI       | sable coquiller légèrement envasé                                                                                         |
| <b>SUB-171</b> | 18/07/02 | 08:59 | 54 | 24,009 | -3 | 55,036 | 31 | SHI       | sable coquiller légèrement envasé => position 24' 53' : faute sur le PC de bord                                           |
| <b>SUB-172</b> | 18/07/02 | 09:22 | 54 | 27,003 | -3 | 55,040 | 35 | SHI       | sable vaseux coquiller                                                                                                    |
| <b>SUB-173</b> | 18/07/02 | 09:32 | 54 | 26,999 | -3 | 57,063 | 39 | SHI       | sable propre coquiller                                                                                                    |
| <b>SUB-174</b> | 18/07/02 | 10:33 | 54 | 30,035 | -3 | 45,052 | 22 | FLU       | point 283 de Kershaw et al, 1 carotte sed. : V fluide                                                                     |
| <b>SUB-175</b> | 18/07/02 | 10:44 | 54 | 30,047 | -3 | 45,038 | 22 | KUL       | même endroit (283), 1 belle carotte, tube plein, 2 sacs ogive, vase grise claire compacte à turritelles                   |
| <b>SUB-176</b> | 18/07/02 | 13:18 | 54 | 21,017 | -3 | 50,834 | 38 | FLU       | 1 carotte sédimentaire, 2 piluliers prélevés sur carottier (1 : sommet; 2 : 20cm sous le top)                             |
| <b>SUB-177</b> | 18/07/02 | 13:37 | 54 | 20,950 | -3 | 50,317 | 38 | KUL       | 1 belle carotte pleine, 2 sacs ogive (OH, OB), V grise sombre compacte                                                    |
| <b>SUB-178</b> | 18/07/02 | 15:37 | 54 | 8,942  | -3 | 40,701 | 33 | FLU       | 1 carotte sédimentaire, 4 éch. de sédiment dans pilulier : top (surface carottier); 13cm; 30cm et fond du carottier       |
| <b>SUB-179</b> | 18/07/02 | 15:37 | 54 | 8,942  | -3 | 40,701 | 33 | KUL       | 2 sacs ogive (haute et basse), V gris sombre compacte, coquilles                                                          |
| <b>SUB-180</b> | 18/07/02 | 17:02 | 54 | 11,979 | -3 | 33,000 | 27 | SHI       | 3-4cm de vase silteuse molle bioturbée (ophiure) : pilulier, sur VC silto-sableuse, nbr. turritelles entières (pilulier)  |
| <b>SUB-181</b> | 18/07/02 | 19:37 | 54 | 15,007 | -3 | 33,057 | 25 | SHI       | VM silteuse en grumeaux marron sombre, sur V sableuse très perturbée, bioturbation+++ , ophiure                           |
| <b>SUB-182</b> | 18/07/02 | 19:45 | 54 | 15,015 | -3 | 35,038 | 27 | SHI       | VM silteuse en grumeaux, sur V sableuse gris sombre très B, ophiures, turritelles, pectinaire                             |
| <b>SUB-183</b> | 18/07/02 | 19:53 | 54 | 14,999 | -3 | 36,985 | 31 | SHI       | VM très peu silteuse +homogène qu'avant marron beige, sur VM homogène, gris sombre à trace de réduction, sans macro faune |
| <b>SUB-184</b> | 18/07/02 | 20:11 | 54 | 17,959 | -3 | 37,019 | 29 | SHI       | VM marron/beige en fine pellicule sur VC grise, âs de vie, 2 piluliers : surface et fond de benne                         |
| <b>SUB-185</b> | 18/07/02 | 20:22 | 54 | 17,987 | -3 | 35,046 | 25 | SHI       | VM de surface sûrement remaniée sur VC grise en grumeaux, bioturbation+++ , ophiure, turritelles, 1 godet perdu           |
| <b>SUB-186</b> | 18/07/02 | 20:35 | 54 | 17,978 | -3 | 33,067 | 22 | SHI       | VM en surface, grumeleuse sur VC, bioturbation+++ , ophiure                                                               |
| <b>SUB-187</b> | 18/07/02 | 21:11 | 54 | 23,957 | -3 | 34,972 | 20 | FLU / EAU | 2 carottes : 1 Sandric (sedimento), 1 lan, 50L d'eau (2 bidons)                                                           |

## ANNEXE C. DOSAGE DES SULFURES DANS LE SEDIMENT ANOXIQUE

### C.1. Principe de la méthode de dosage des sulfures

Dans la phase sédimentaire solide, les sulfures sont présents sous deux formes chimiques que sont les AVS (Acid Volatile Sulfides) et les CRS (Chromium Reductible Sulfides). Les AVS sont très facilement oxydables à l'air libre et solubles à froid en milieu acide. Ils regroupent, entre autre, du sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), des sulfures de fer ( $FeS$ ) et de manganèse ( $MnS$ ) amorphes, de la mackinawite ( $FeS_{(1-x)}$ ), de la greigite ( $Fe_3S_4$ ) et de la pyrrhotite ( $Fe_{11}S_{12}$ ). Les CRS sont réductibles à chaud par le chrome II et comprennent entre autre le soufre élémentaire ( $S^0$ ) et la pyrite ( $FeS_2$ ). Lors de ces deux attaques chimiques successives (une pour chaque phase), le soufre dégagé sous forme de sulfure d'hydrogène est piégé par une solution de SAOB (Sulfides Anti-Oxidant Buffer) qui est composée de soude, d'EDTA (EthyleneDiamineTetraAcetic acid) et d'eau milliQ. Le SAOB a pour rôle de réduire le soufre afin de le maintenir en solution sous forme d'ions  $S^{2-}$ . C'est cette dernière que l'on titre ensuite à l'aide d'une solution de nitrate d'argent ( $AgNO_3$   $10^{-3}M$ ) préalablement dosée. Les électrodes utilisées lors de ce dosage sont une électrode de référence  $Ag/AgCl$  et une électrode spécifique des ions  $S^{2-}$ .

Le dosage se fait à l'aide d'un titrateur Titalab 90. Celui-ci combine automatiquement une mesure par potentiométrie et l'introduction de la solution de nitrate d'argent qui va réagir avec les ions sulfures afin de former du sulfure d'argent ( $Ag_2S$ ). Nous obtenons ainsi une courbe dont le point équivalent de la zone de virage est donné par le titrateur (Fig. C.1). Dès lors, connaissant la masse de sédiment sec initialement introduite dans le réacteur, nous en déduisons successivement, la quantité totale de sulfures dans le SAOB, la quantité en  $\mu mol$  de sulfures par gramme de sédiment sec, et enfin la masse en  $mg$  de sulfures par  $kg$  de sédiment sec.

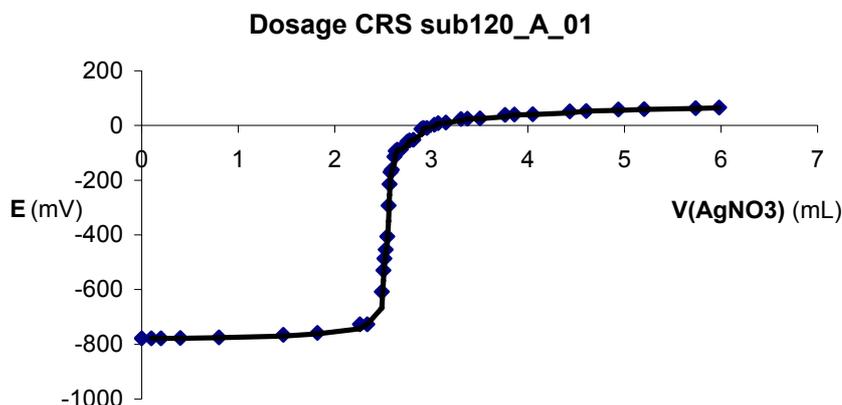


Figure C.1. Courbe du dosage potentiométrique des CRS de l'échantillon SUB120\_A\_01

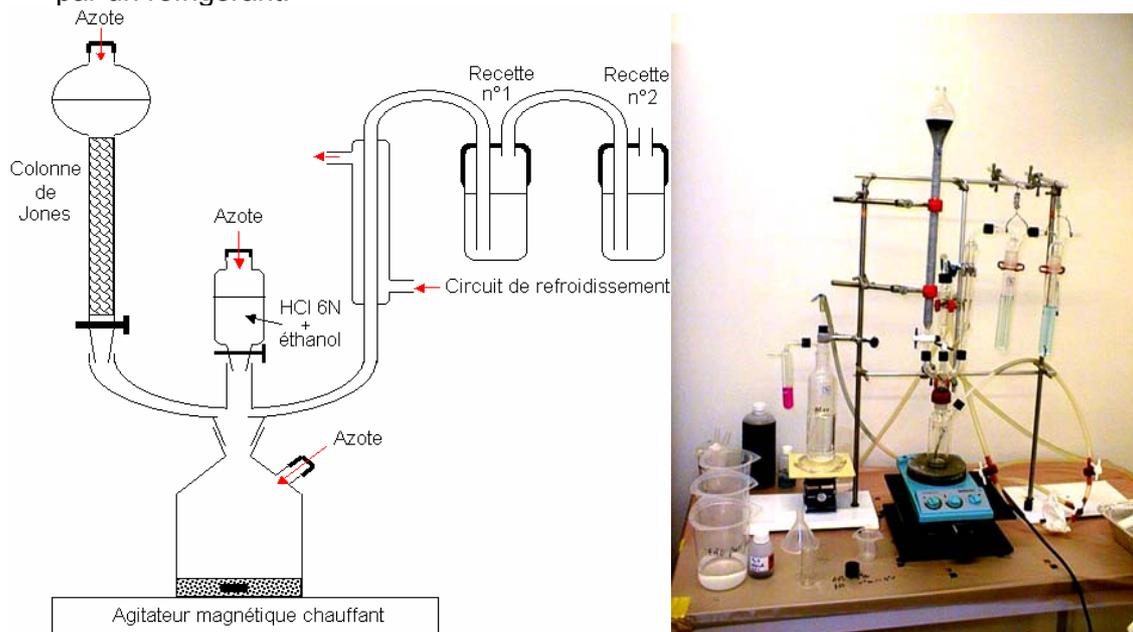
### C.2. Description du montage

Le montage utilisé est présenté en figure C.2, il se compose :

- D'un réacteur contenant le sédiment et un barreau aimanté triangulaire, le tout posé sur un agitateur chauffant. La forme du barreau aimanté lui permet de mieux racler le fond du réacteur afin que les attaques se fassent de façon homogène sur la totalité du

sédiment. Le col droit du réacteur est relié une arrivée d'azote. Le col supérieur est connecté au reste du montage.

- D'une colonne de Jones contenant un amalgame de zinc et de mercure reposant sur un tampon de coton qui permet la réduction du chrome inséré initialement dans son ampoule sous forme de chrome III en chrome II (extraction des CRS). Une arrivée d'azote est connectée à la colonne pour permettre un meilleur écoulement.
- D'une ampoule pouvant, de la même façon, être connectée à une arrivée d'azote. On y insérera au cours de la manipulation successivement 40 mL d'acide chlorhydrique 6N (lors de l'extraction des AVS) et 10 mL d'éthanol dénaturé (lors de l'extraction des CRS).
- De deux recettes connectées l'une à l'autre. Elles contiennent chacune 50 mL de la solution de SAOB (piège à sulfures). La première est connectée au réacteur par un réfrigérant.



**Figure C.2. : Schéma et photo du montage pour l'extraction des sulfures**

### C.3. Description de la manipulation

#### C.3.1. Préparation du montage

La congélation étant la meilleure façon de préserver les sédiments et leurs sulfures avant analyse, la première étape de la manipulation consiste donc à aller chercher le sédiment qui se trouve dans le congélateur afin qu'il ait le temps de décongeler.

La colonne de Jones contenant de l'eau milliQ est tout d'abord vidée, puis 40mL d'une solution de chlorure de chrome III sont introduits. Le chrome III vert est réduit par l'amalgame et passe au bleu pour sortir sous forme de chrome II. Il faut vérifier, d'une part, la bonne couleur du chrome en bas de la colonne (pour éviter de verser dans le réacteur un chrome non-réduit) et d'autre part, que le niveau de la solution de chrome III est bien supérieur à celui de l'amalgame (pour que le chrome versé ensuite dans le réacteur puisse traverser la colonne de façon régulière). De la même façon, 40 mL de la solution de chrome III sont de nouveau ajoutés. Un trait au feutre est marqué avant et après l'ajout afin d'avoir un repère car un éventuel dégagement de dihydrogène peut entraîner une variation du niveau du chrome dans la colonne (l'erreur pouvant atteindre 5 mL). Ainsi, ce repère nous assure de l'introduction exacte des 40 mL. Ce dégagement gazeux peut aussi provoquer un vide de 1 à 5 cm situé vers le haut

de la colonne. Il faut alors essayer de l'éliminer en donnant quelques coups sur la colonne ou en faisant augmenter la pression à l'intérieur de la colonne.

Les deux recettes sont ensuite mises en place après y avoir introduit 50 mL de SAOB. La deuxième recette ne récupère en général pas de sulfures, elle est présente par sécurité.

### ***C.3.2. Préparation du sédiment***

Le sédiment (20 g en moyenne), sorti du congélateur vingt minutes avant son utilisation, est cassé en plusieurs morceaux afin d'en prélever tout d'abord une aliquote de trois à cinq grammes pour en évaluer la teneur en eau. En effet, par convention, toutes les mesures de sulfures sont à ramener à des masses de sédiment sec. Trois à cinq autres grammes sont insérés précautionneusement dans le réacteur préalablement taré et rempli d'azote. L'ensemble est pesé et enfin, après ajout de l'agitateur magnétique, fixé au montage. Afin de bien purger le montage de toute présence d'oxygène pouvant détruire une partie des sulfures, un flux d'azote est maintenu durant une dizaine de secondes.

### ***C.3.3. Attaque des AVS***

Sous agitation, 40 mL d'acide chlorhydrique 6N sont versés goutte à goutte depuis l'ampoule. Ce goutte à goutte peut être réglé en jouant avec l'arrivée d'azote qui y est connectée. La réaction peut être violente au départ (dégagement gazeux lié à l'attaque des carbonates) surtout en présence de morceaux de coquilles. En fonction de l'aliquote, cette étape peut durer de deux minutes à un quart d'heure. Une fois l'acide introduit en totalité, le bullage d'azote est mis en route pour plus d'une heure trente minutes.

### ***C.3.4. Attaque des CRS***

Le bullage est ensuite stoppé et les recettes contenant le SAOB sont échangées par deux nouvelles (le SAOB des recettes enlevées sera ensuite titré). L'extraction des CRS peut alors commencer. Durant cette étape, le sédiment est constamment sous agitation. Dix millilitres d'éthanol dénaturé sont tout d'abord ajoutés par un goutte à goutte rapide via l'ampoule dans le réacteur (l'éthanol jouant ici le rôle de tampon thermique). Puis 40 mL de chlorure de chrome II sont ajoutés par passage à travers la colonne. On lance ensuite la réfrigération et le chauffage. La plaque chauffante est réglée à 150°C pour atteindre au sein du réacteur une température d'environ 100°C. Le bullage d'azote est ensuite relancé pour plus de deux heures.

### ***C.3.5. Démontage et entretien***

Le chauffage, le réfrigérant, l'agitation et le bullage sont finalement arrêtés, et l'on prélève les recettes de SAOB pour pouvoir effectuer nos dosages. La solution de chrome du réacteur ainsi que celle contenue dans le réacteur sont versées dans une poubelle dédiée. La colonne de Jones est lavée à deux reprises avec de l'eau milliQ. Enfin, de l'eau milliQ reste dans la colonne de façon à ce que l'amalgame ne s'altère pas (de part le contact avec l'air ambiant).

### **C.3.6. Titration**

Le SAOB des recettes est titré par potentiométrie. Pour cela, les 50 mL de la seconde recette de SAOB sont tout d'abord versés dans un bécher de 100 mL placé sous agitation magnétique et les électrodes y sont plongées. Le potentiel de la solution est alors mesuré : quand le potentiel est supérieur à  $-100$  mV, nous considérons que la quantité de sulfures est négligeable. Il est fait de même avec la solution contenue dans la première recette (solution contenant les sulfures). Pour cela on adapte la quantité de SAOB à doser au potentiel initial mesuré afin de pouvoir effectuer un dosage suffisamment efficace, mais sans avoir à verser trop de nitrate d'argent. Si le potentiel obtenu dans les 50 mL de SAOB est contenu entre  $-775$  et  $-750$  mV environ, le dosage peut être immédiatement lancé (deux à cinq millilitres de nitrate d'argent seront nécessaires). Si le potentiel est supérieur à  $-750$  mV, le volume de nitrate d'argent versé sera faible et il faut alors affiner les paramètres du dosage de façon à ce que le Titralab ne rate pas l'équivalence en faisant des ajouts trop importants. En cas de potentiel inférieur à  $-775$  mV, un dosage direct risque de provoquer une forte consommation de nitrate d'argent. Il est alors préférable de ne prélever qu'une partie de la solution de SAOB (en général de 1 à 30 mL), la seule limite étant d'avoir un volume de SAOB suffisant pour plonger les électrodes. Si le potentiel est suffisamment fort, le dosage peut être lancé.

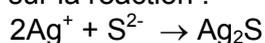
A la fin du dosage, le Titralab fournit les valeurs du point équivalent et du potentiel à l'équivalence.

### **C.3.7. Conditions de l'extraction**

Au cours de cette manipulation, la première difficulté est de maintenir l'anoxie\* durant toute l'extraction. Pour ce faire, les rodages de la verrerie sont légèrement graissés légèrement avant de commencer. De même, le montage est purgé à l'azote avant le début de l'extraction des AVS et l'on minimise les contacts du sédiment avec l'air libre. Enfin, le joint permettant de fixer le réacteur au montage et tous les raccords de verrerie sont vérifiés au début de la manipulation. S'il y avait fuite d' $H_2S$ , son odeur particulièrement forte la rendrait immédiatement détectable. Il est important de noter que l'acide chlorhydrique ajouté lors de l'attaque des AVS est préalablement désoxygéné à l'aide d'un bullage à l'azote de près d'une heure précédant son ajout.

## **C.4. Exploitation des résultats**

Le principe du dosage repose sur la réaction :



Le principe du calcul est le suivant (les volumes et concentrations sont exprimés en unités du système international) :

- on calcule le nombre de moles de  $S^{2-}$  dans les recettes 1 et 2.
- on calcule le nombre de moles de  $S^{2-}$  en  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  de sédiment sec.
- on calcule le nombre de moles de  $S^{2-}$  en  $\text{mg.Kg}^{-1}$  de sédiment sec.

soit :

- $\text{Nombre de moles de } S^{2-} \text{ recette 1} = \frac{([AgNO_3] \times V(AgNO_3))}{2 \times V(SAOB(\text{titré}))} \times V(SAOB(\text{init}))$
- $\text{Nombre de moles de } S^{2-} \text{ recette 2} = \frac{([AgNO_3] \times V(AgNO_3))}{2 \times V(SAOB(\text{titré}))} \times V(SAOB(\text{init}))$
- $\text{Nombre de moles de } S^{2-} \text{ total} = \text{Nombre de moles de } S^{2-} \text{ recette 1} + \text{Nombre de moles de } S^{2-} \text{ recette 2}$
- $\text{Nombre de moles de } S^{2-} \text{ en } \mu\text{mol/kg de sédiment sec} = \frac{\text{nombre de moles de } S^{2-} \text{ total}}{\text{Masse de sédiment sec (g)}} \times 10^6$
- $\text{Nombre de moles de } S^{2-} \text{ en mg/kg de sédiment sec} = \frac{\text{nombre de moles de } S^{2-} \text{ total} \times Mm}{\text{Masse de sédiment sec (g)}} \times 10^6$

Nous obtenons ainsi les différentes quantités de sulfures contenues dans chaque aliquote. La figure C.3 présente les graphiques établis à partir de ces données dans le cas des carottes SUB120 et la DIAM32.

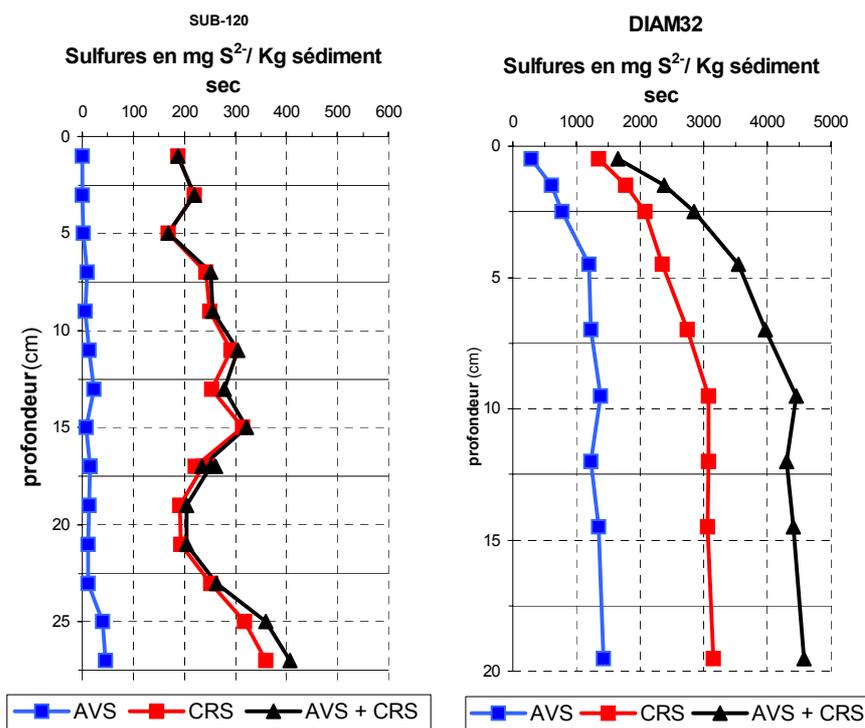


Figure C.3. : Profil de sulfures des carottes SUB-120 et DIAM32 (les échelles ne sont pas les mêmes)

## ANNEXE D. PROTOCOLE DE L'EXTRACTION SEQUENTIELLE DU PLUTONIUM DANS UN SEDIMENT MARIN

### D.1. Matériel

- Boîte à gants raccordée à une arrivée d'azote
- Spatule pour prélever le sédiment
- Balance de précision (à 0,01 g)
- Tube de centrifugation
- Agitateur magnétique.
- Petit barreau aimanté
- pH mètre
- Sonde à oxygène
- Oxymètre Datalink (1 en boîte à gants, un dans le sas)
- Etuve avec extraction d'air
- Centrifugeuse
- Pilulier
- Seringue de 50 mL
- Filtre Swinnex à 0,25 µm
- Eprovette graduée à 50 mL
- Pipette Pasteur
- Tuyau en caoutchouc
- Bécher
- Verre de montre

### D.2. Préparation des réactifs

**Réactif R0** : attaque des sulfures labiles (AVS) avec une solution d'eau milliQ et de citrate de sodium à 0,175 M.

Ce réactif R<sub>0</sub> est préparé avec 25,75 g de citrate de sodium (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, 2H<sub>2</sub>O) dissous dans 0,5 litre d'eau MilliQ.

**Réactif R1** : dissolution de la phase carbonatée : acétate d'ammonium 1 M, acide acétique et citrate de sodium 0.175 M, pH = 5.

Incorporer 38.5 g d'acétate d'ammonium dans une fiole de 0,5 litre, les dissoudre par agitation magnétique dans 0,5 litre d'eau MilliQ afin d'obtenir une solution à 1 M. Ajouter 25,75 g de citrate de sodium.

Ajuster le pH à 5 avec de l'acide acétique à 100%.

Le pH de la solution avant ajout d'acide acétique est de 7 environ ; il faut ajouter environ 2 mL de CH<sub>3</sub>COOH afin d'atteindre un pH de 5.

Avant utilisation de ce réactif, faire buller de l'azote afin de désaérer la solution et vérifier le taux d'oxygène de la solution à l'aide de la sonde (20 à 30 minutes suffisent).

**Réactif R2** : extraction de la phase des oxyhydroxydes de fer et de manganèse : solution à 25% en volume d'acide acétique, chlorure d'hydroxylamine (NH<sub>2</sub>OH, HCl) 1 M et de citrate de sodium (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, 2H<sub>2</sub>O) 0,175 M, à pH 5.

Ajouter dans cette fiole 34,75 g d'hydroxylammonium chlorure ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$ ) et 25,75 g de citrate de sodium ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ). Ajuster à 0,5 L avec de l'eau MilliQ. Placer l'ensemble sous agitation magnétique. On obtient une solution à 1M en hydroxylammonium chlorure, et à 0,175 M citrate de sodium (pH voisin de 3).

Ajuster le pH à 5 : le pH de la solution de départ est de 5,2 environ ; ajouter environ 2 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**Réactif R3** : extraction de la fraction Matière organique / Sulfures : solution de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) à 30% et d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) à pH 2, citrate de sodium 0,175 M.

Verser dans un bécher, 100 mL de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30% en volume.

Ajouter 5,15 g de citrate de sodium à ces 100 mL.

Ajuster le pH à 2 avec une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  65%.

Dans ces conditions, le mélange  $\text{H}_2\text{O}_2$  - citrate à un pH d'environ 5,80 : pour obtenir un pH de 2 il faut ajouter 2 à 3 mL de  $\text{HNO}_3$  65%.

Remarque : le réactif R3 est à préparer au dernier moment afin d'éviter la dégradation de l'eau oxygénée.

### D.3. Mode opératoire

Après une centrifugation de 20 minutes à 4000 rpm à chaque étape, les différents surnageants sont extraits avec une seringue de 50 mL.

*Étape 0 : extraction des phases faiblement liées et des sulfures labiles AVS*

- Peser l'ensemble tube de centrifugation – support.
- Ajouter environ 1 g de sédiment et peser.
- Ajouter le barreau aimanté et peser.
- Ajouter 50 ml de réactif R0 au sédiment.
- Laisser sous agitation magnétique durant 1 heure à température et atmosphère ambiantes.
- Au bout d'une heure, arrêter l'agitation.
- Centrifuger 20 minutes à 5000 rpm.
- Extraire le surnageant à la seringue.
- Peser le flacon de stockage F0 vide.
- Ajouter le surnageant filtré.
- Peser le flacon de stockage F0.
- 

*Avant la fin de cette étape, préparer le réactif R1 en le désaérant en faisant buller de l'azote. Vérifier à la sonde à oxygène la bonne désoxygénation du réactif.*

### **Étape 1 : extraction de la phase acido-soluble à pH 5**

Cette étape se déroule en boîte à gants sous azote.

- Peser l'ensemble support-tube de réaction-barreau aimantée-sédiment restant.
- Ajouter 50 mL de réactif R1 désaérer sur le culot sédimentaire
- Peser l'ensemble (support-tube de centrifugation-barreau aimantée-sédiment restant-réactif).
- Laisser sous agitation magnétique durant 2 heures à la température ambiante.
- Au bout de deux heures, arrêter l'agitation.
- Centrifuger 20 minutes à 5000 rpm.
- Extraire le surnageant à la seringue.
- Placer un swinnex sur la seringue.
- Peser le flacon de stockage F1 vide.
- Placer le surnageant filtré dans le flacon de stockage F1.
- Rincer les parois du tube et sédiment par 1 à 3 ml d'eau MilliQ.
- Extraire l'eau de rinçage à la seringue.
- Replacer le swinnex sur la seringue.
- Placer l'eau de rinçage filtré dans le flacon de stockage F1.
- Peser le flacon de stockage F1 contenant le surnageant et l'eau de rinçage.

*Avant la fin de cette étape, préparer le réactif R2, et le désaérer en faisant buller de l'azote. Vérifier à la sonde à oxygène la bonne désoxygénation du réactif.*

### **Étape 2 : extraction de la phase oxydes**

Cette étape se déroule en boîte à gants sous azote.

- Peser l'ensemble support-tube de réaction-barreau aimantée-culot sédimentaire.
- Ajouter 50 mL de réactif R2 désaérer sur le culot résiduel.
- Peser l'ensemble support-tube de réaction-barreau aimantée-sédiment restant-réactif.
- Laisser sous agitation magnétique durant 2 heures à la température ambiante.
- Au bout de deux heures, centrifuger 20 minutes à 5000 rpm.
- Extraire le surnageant à la seringue et filtrer.
- Peser le flacon de stockage F2 vide.
- Ajouter le surnageant filtré.
- Peser le flacon de stockage F2 contenant le surnageant.

### **Étape 3 : extraction de la phase matières organiques et sulfures CRS**

Cette étape se déroule sous la hotte.

*Préparer le réactif R3 juste avant la manipulation pour éviter une dérive du pH (pH = 2).*

- Peser l'ensemble tube de centrifugation-support-culot résiduel-aimant.
- Ajouter le réactif R3.
- Peser de nouveau cette ensemble.
- Laisser sous agitation magnétique durant 2 heures (à température et atmosphère ambiante).
- Puis centrifuger 20 minutes à 5000 rpm.
- Extraire le surnageant à la seringue et filtrer.
- Peser le flacon de stockage F3 vide.
- Ajouter le surnageant filtré.
- Puis peser le flacon de stockage + liquide surnageant
- Étape 4 : fraction résiduelle (silices – aluminosilicates)
- Extraire le barreau aimanté du sédiment.
- Rincer le barreau avec de l'eau MilliQ que l'on ajoute au sédiment.
- Peser le flacon de stockage (en pratique, on laisse le sédiment dans le tube de centrifugation) soit F4 + sédiment résiduel + l'eau de rinçage.
- Evaporer et sécher à l'étuve pour obtenir le résidu de sédiment sec.
- En déduire la quantité de sédiment dissoute (et/ou perdu durant les manipulations) durant l'extraction par rapport à la quantité de sédiment sec initialement introduite en début d'extraction.
- Evaporation et calcination des surnageants de l'extraction.

#### **D.4. Stockage des échantillons**

Afin d'éviter des problèmes de développement bactérien, les échantillons F0, F1, F2, F3 et F4 sont placés en chambre froide, conditionnés en sacs étanches avant prélèvement des 5 mL pour l'analyse en ICP-AES e-t calcination.

## ANNEXE E. Pu( $\alpha$ ) Radiochemistry IRSN/LRC Protocol

### E.1. Sequential extraction liquid samples (solutions R0, R1, R2 & R3): radiochemistry for Pu ( $\alpha$ ) measurements

#### Sample preconcentration :

- Sample spiking (*taking note of volume added and specific activity of tracer used*)
- Evaporation to dryness (*72h at 60°C*)
- Add **2-3 times** concentrated HNO<sub>3</sub> (2mL) and bringing the sample to dryness

#### *Chloride salts conversion to nitrates*

- Add 20mL 8M HNO<sub>3</sub>
- Add 0.2g NaNO<sub>2</sub> (*Pu conversion in +IV oxidation state*)

### E.2. Sequential extraction solid samples (R4 solution preparation): radiochemistry for Pu ( $\alpha$ ) measurements

#### Sample preconcentration :

- Weigh the dry sample (~ 1 g)
- Sample spiking (*taking note of volume added and specific activity of tracer used*) : *take care to spike in a corner of the beaker without sediment*
- Evaporation to dryness/calcination (*24h at 450°C*)
- 20mL concentrated HNO<sub>3</sub> and 20mL 12 M HCl under heating during 8h (*sediment turn into a greyish color*)
- Let the solution in the beaker for 36h out of the hot plate
- Filter the sample (*glass fibres filter Whatman GF/A*)
- Rinse the beaker and the sediment /filter 3 times with concentrated and hot HNO<sub>3</sub>
- Evaporate to dryness
- Add **2-3 times** concentrated HNO<sub>3</sub> (2mL) and bringing the sample to dryness (*Chloride salts conversion to nitrates*)
- Add 8M HNO<sub>3</sub> 20mL
- Add 0.2g NaNO<sub>2</sub>

### E.3. Pu purification

#### Column preparation (Fig E.1):

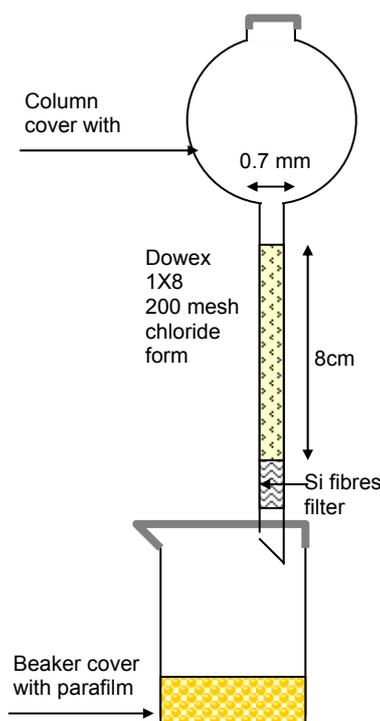
- DOWEX 1X8 (200mesh chloride form) with 8M HNO<sub>3</sub>
- Add 50mL 8M HNO<sub>3</sub>

#### *Take care to avoid the dryness of the column*

- Add Sample
- 50mL 8M HNO<sub>3</sub> (*Am, Cm, Sr, Fe, U, Me<sup>2+</sup>, Terres rares washing: labelled and conserve the wash*)
- 100mL 12M HCl (*Th washing: discard the wash*)
- 50mL 12 M HCl with 0.1M NH<sub>4</sub>I (0.72g) (*Pu washing*)

*This reagent should be prepared immediately before it is needed. To help the dissolution of the NH<sub>4</sub>I, you may need to warm the acid slightly in a hot plate.*

*The solution is orange, due to iodine presence*



**Figure E.1. Column preparation**

#### E.4. Electrodeposition : radiochemistry for Pu ( $\alpha$ ) measurement

##### Plutonium purification:

- Evaporation to dryness  
When the sample is nearly dry, care must be taken to ensure that the heat is not too intense, as this could result in the rapid formation of a solid residue which tends to splash out of the beaker
- Cover the beaker
- Add 2mL of concentrated  $\text{HNO}_3$

*A strong reaction will take place by the liberation of iodine as  $\text{I}_2$  gas. The beaker walls will be covered with black crystals which will progressively disappear with the evolution of pink fumes. Leave the beaker covered and keep heating until all or almost all of the iodine has disappeared.*

- Add 2mL of 12 M HCl

A violent reaction (mini digestion) will immediately take place, with the evolution of significant quantities of brown/orange fumes. Again, keep covered and heating until the reaction ceases.

- Evaporation to dryness

*After this step, there should not be much residue in the sample. If there are significant amounts of salts, you could try to repeat the mini-digestion process. If the residue persists, then it may be advisable to redissolve in 8M  $\text{HNO}_3$  and repeat the purification step, as otherwise you could obtain an electroplated disc containing a large amount of residue, which could affect your measurement.*

- Add **2-3 times** 12 M (2mL) and bringing the sample to dryness.

Nitrate salts conversion to chlorides conversion

##### Electrodeposition préparation:

- Test the watertight of the electrodeposition cell with miliQ-water
- Wash the inox disc with acetone

- Rinse 3 times the cell and the electrodes with few mL of electrodeposition solution: 1M ammonium chloride (53.5g in 1l)/0.01M ammonium oxalate (1.42g in 1l)

Sample electrodeposition:

- Redissolve the sample with 1 ml 3M HCl (*prepared as a separate reagent*) rinse the beaker walls with miliQ water and heat slightly on a hotplate *to ensure the dissolution of the residue*
- Add 8mL 1M ammonium chloride (53.5g in 1l)/0.01M ammonium oxalate (1.42g in 1L)
- Add NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O (1:1) to pH 2
- Transfer the solution to a previously cleaned electrodeposition cell
- 44min 1A electrodeposition (8mm between stainless disc to Pt electrode):

*Pt electrode = anode (red wire)*

- Add 1mL NH<sub>4</sub>OH concentrated 1min 1A electrodeposition

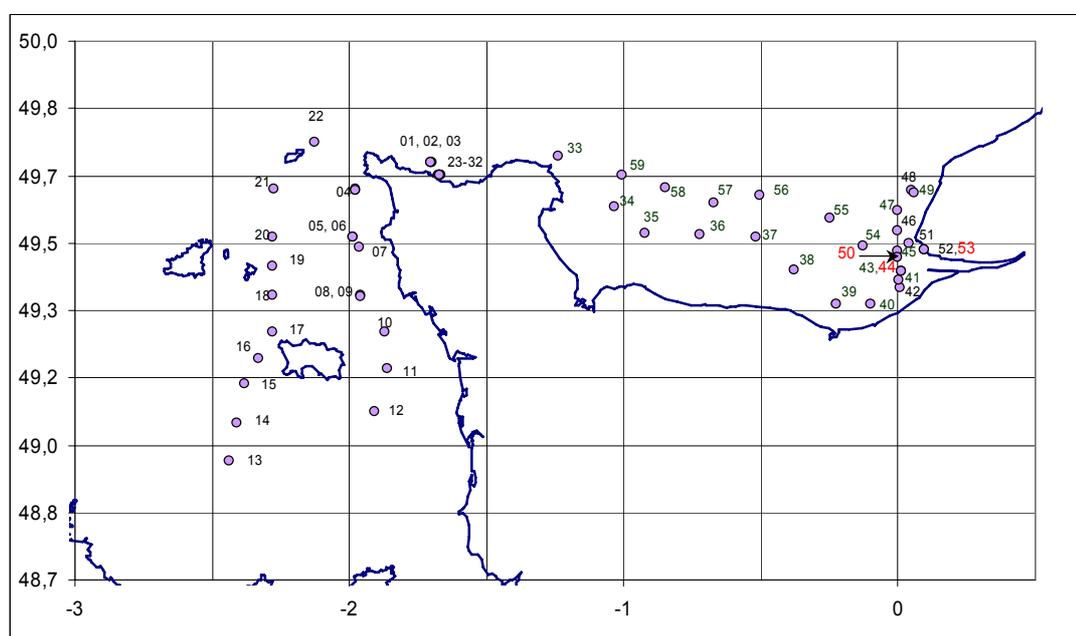
Solution neutralisation and avoid re-dissolution of plated Pu after switching off the current

- Switch of the current, wash gently the disc by distilled water
- Wash gently the disc with acetone
- Leave the disc drying at room temperature
- Drying 30s. at 500°C on a hotplate (*Fixation of the Pu as an oxide*)

## ANNEXE F. LA CAMPAGNE DIAMAN : CONTEXTE ET PRELEVEMENTS REALISES

La campagne DIAMAN fut moins lourde à mettre en place que la campagne DIAPLU. En effet, cette seconde campagne océanographique (à bord du N/O Thalia) consistait seulement en la récolte d'échantillons sédimentaires.

Le tableau et la figure ci-dessous donnent la localisation des prélèvements, le détail des opérations et des observations réalisées au moment des prélèvements (SHI : benne Shipeck ; FLU : carottier FLUSHA à fenêtres en Plexiglas). Nous avons fait apparaître en bleu les prélèvements de sédiments effectués par carottier boîte et utilisés sous forme de carottes et en vert ceux effectués à la benne Shipeck et utilisés sous forme de sédiments de sub-surface durant l'approche expérimentale de la réactivité du plutonium.



| Réf.     | Date<br>Heure Locale | Position              |                        | Prof.<br>(m) | Engin | Remarques                                                                                                         |
|----------|----------------------|-----------------------|------------------------|--------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|          |                      | Latitude<br>DD mm,mmm | Longitude<br>DD mm,mmm |              |       |                                                                                                                   |
| DIAM-001 | 30/3/03 10:32        | 49 41,990             | -1 42,038              | 29,6         | SHI   | Deux bennes vides puis un pilulier seul                                                                           |
| DIAM-002 | 30/3/03 10:39        | 49 42,008             | -1 42,073              | 30,3         | SHI   | Benne vide, aucun prélèvement                                                                                     |
| DIAM-003 | 30/3/03 10:46        | 49 42,007             | -1 42,152              | 29,6         | SHI   | Un pilulier seul                                                                                                  |
| DIAM-004 | 30/3/03 12:23        | 49 37,857             | -1 58,695              | 26,4         | SHI   | Deux piluliers de sable grossier lithoclastique (coquiller)                                                       |
| DIAM-004 | 30/3/03 12:37        | 49 37,959             | -1 58,691              | 27           | SHI   | Sac partie 1 de sable grossier lithoclastique (coquiller)                                                         |
| DIAM-004 | 30/3/03 12:52        | 49 37,930             | -1 58,705              | 26,3         | SHI   | Sac partie 2 de sable grossier lithoclastique (coquiller)                                                         |
| DIAM-005 | 30/3/03 13:41        | 49 30,938             | -1 59,246              | 25,6         | SHI   | Sac de sable moyen et coquillages cm, pierres et fragments de coquilles mm                                        |
| DIAM-006 | 30/3/03 13:48        | 49 30,938             | -1 59,257              | 25,5         | SHI   | Sac et deux piluliers de sable moyen et coquillages centimétriques et pierres et fragments de coquilles de qq. mm |
| DIAM-007 | 30/3/03 14:39        | 49 29,297             | -1 57,790              | 22,7         | SHI   | Sac seul de pierre jusqu'à 5cm, coquillages centimétriques, cailloux centimétriques, sable fin coquiller          |
| DIAM-008 | 30/3/03 14:51        | 49 22,160             | -1 57,529              | 23,3         | SHI   | Sac set 2piluliers de pierre jusqu'à 5cm, coquillages cm, cailloux centimétriques, sable fin coquiller            |

|          |               |           |           |      |     |                                                                                                                                                                                                                             |
|----------|---------------|-----------|-----------|------|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| DIAM-009 | 30/3/03 14:57 | 49 22,154 | -1 57,539 | 23,4 | SHI | Deux bennes regroupées pour un sac de pierre jusqu'à 5cm, coquillages centimétriques, cailloux centimétriques, sable fin coquiller                                                                                          |
| DIAM-010 | 30/3/03 15:45 | 49 16,813 | -1 52,234 | 12   | SHI | Trois bennes regroupées pour un sac et un pilulier de sable moyen à fin et coquilles cassées de quelques millimètres et entières + pierres décimétriques (retirées)                                                         |
| DIAM-011 | 30/3/03 16:38 | 49 11,406 | -1 51,730 | 22,2 | SHI | Un sac et deux piluliers de sable moyen coquiller et quelques débris centimétriques de coquilles                                                                                                                            |
| DIAM-012 | 30/3/03 18:17 | 49 5,002  | -1 54,507 | 23,2 | SHI | 3 bennes regroupées; 1 sac + deux piluliers de sable fin coquiller + fines + coquilles entières (3cm retirées) + débris coquilliers cm et galets mous                                                                       |
| DIAM-013 | 31/3/03 7:50  | 48 57,673 | -2 26,263 | 52,7 | SHI | 3 bennes regroupées; 1 sac + 2piluliers de sable moyen à fin coquiller + fines + coquilles cassées et pierres cm                                                                                                            |
| DIAM-014 | 31/3/03 9:00  | 49 3,356  | -2 24,660 | 49,6 | SHI | 2 bennes regroupées; 1 sac (peu de sédiment) de sable moyen coquiller et pierres centimétriques                                                                                                                             |
| DIAM-015 | 31/3/03 9:48  | 49 9,046  | -2 23,035 | 47,7 | SHI | 2bennes regroupées; 1sac de sable moyen coq. à ophiures et pierres cm                                                                                                                                                       |
| DIAM-016 | 31/3/03 10:37 | 49 12,927 | -2 19,836 | 46,2 | SHI | 2 bennes regroupées; 1sac + 2piluliers de sable moyen coquiller (sans fines) et coquilles cassées et pierres cm                                                                                                             |
| DIAM-017 | 31/3/03 11:32 | 49 16,789 | -2 16,636 | 43,7 | SHI | 2 bennes regroupées (beaucoup de matériel); 1 sac + deux piluliers de sable fin coquiller + fines + coquilles cassées et pierres millimétriques à cm                                                                        |
| DIAM-018 | 31/3/03 12:30 | 49 22,186 | -2 16,647 | 54,6 | SHI | 2 bennes regroupées; 1 sac + deux piluliers de sable fin à grossier (moyen en général) coquiller + fines "oxydées" +et galets de grès rouges                                                                                |
| DIAM-019 | 31/3/03 13:27 | 49 26,571 | -2 16,655 | 48,2 | SHI | 2 bennes regroupées; 1 sac + deux piluliers de sable coquiller grossier + coquilles et pierres jusqu'à 3cm                                                                                                                  |
| DIAM-020 | 31/3/03 14:25 | 49 30,939 | -2 16,650 | 45,6 | SHI | 2bennes regroupées; 1sac + 2piluliers de sable moyen coquiller + un peu de fines + coquilles cassées et pierres cm + cailloux de 3cm retirés                                                                                |
| DIAM-021 | 31/3/03 15:43 | 49 37,978 | -2 16,595 | 49,1 | SHI | 3 bennes regroupées; 1 sac + deux piluliers de sable fin coquiller (sans fines) + coquilles cassées cm                                                                                                                      |
| DIAM-022 | 31/3/03 18:15 | 49 45,010 | -2 7,467  | 54,8 | SHI | 1 benne; 1 sac de sable fin à moyen coquiller très propre (sans fine)                                                                                                                                                       |
| DIAM-023 | 2/4/03 9:56   | 49 40,124 | -1 40,124 | 10,5 | SHI | 1sac 2piluliers de vase fine noire (anoxique) sans organisme                                                                                                                                                                |
| DIAM-024 | 2/4/03 9:59   | 49 40,112 | -1 40,329 | 10,4 | SHI | 1 sac + 4 piluliers ( 2 totaux, 1 oxique, 1 anoxique) de vase fine oxique brun clair (2,5cm avec terriers consolidés) sur une vase noire anoxique                                                                           |
| DIAM-025 | 2/4/03 10:12  | 49 40,164 | -1 40,228 | 11,7 | SHI | 1 sac + 4 piluliers ( 2 totaux, 1 oxique, 1 anoxique) de vase fine oxique brun clair (0,5cm avec terriers consolidés) sur une vase noire anoxique                                                                           |
| DIAM-026 | 2/4/03 10:23  | 49 40,142 | -1 40,186 | 12,2 | SHI | 1 sac + 4 piluliers ( 2 totaux, 1 anoxique meuble, 1 anoxique induré) de vase fine oxique brun clair (0,5cm avec terriers consolidés) sur 4cm de vase noire anoxique meuble sur une vase anoxique indurée (galets mous?)    |
| DIAM-027 | 2/4/03 10:41  | 49 40,175 | -1 40,127 | 13,9 | SHI | 1 sac + 4 piluliers ( 2 totaux, 1 anoxique meuble, 1 anoxique induré) de vase fine oxique brun clair (0,5cm avec terriers consolidés) sur 4cm de vase noire anoxique meuble sur une vase anoxique indurée (galets mous?)    |
| DIAM-028 | 2/4/03 10:53  | 49 40,143 | -1 40,045 | 14   | SHI | 1 sac + 4 piluliers ( 2 totaux, 1 oxique, 1 anoxique induré) de vase fine oxique brun clair (1cm avec terriers consolidés) sur 1,5cm de vase noire anoxique meuble peu visible sur une vase anoxique indurée (galets mous?) |

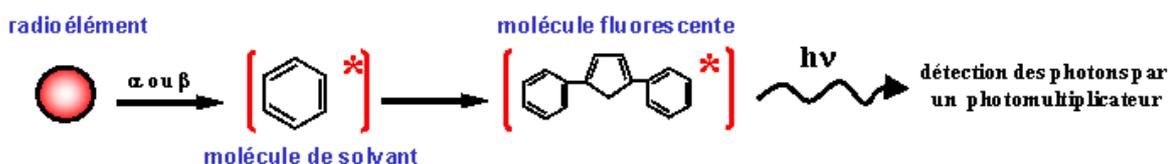
|          |              |    |        |    |        |      |     |                                                                                                                                                                                                                                   |
|----------|--------------|----|--------|----|--------|------|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| DIAM-029 | 2/4/03 11:06 | 49 | 40,109 | -1 | 40,140 | 13,4 | SHI | 1 sac + 4 piluliers ( 2 totaux, 1 oxiq, 1 anoxiq induré) de vase fine oxiq brun clair (1,5cm avec terriers consolidés) sur 1,5cm de vase noire anoxiq meuble peu visible sur une vase anoxiq indurée (galets mous?)               |
| DIAM-030 | 2/4/03 11:25 | 49 | 40,062 | -1 | 40,110 | 13,4 | SHI | 1sac + 4piluliers (2totaux, 1oxiq, 1anoxiq induré) de vase fine oxiq brun clair très bien préservée (1,5cm avec terriers consolidés) sur 1,5cm de vase noire anoxiq meuble peu visible sur une vase anoxiq indurée (galets mous?) |
| DIAM-031 | 2/4/03 11:46 | 49 | 40,103 | -1 | 40,435 | 10,8 | FLU | 3tubes dyva (A : diagenèse, B+C: sédimento) et une grosse carotte 02 (16cm de diam). Sédiment très bioturbé en zone oxiq (2cm) et le tout chahuté lors de la remontée                                                             |
| DIAM-032 | 2/4/03 16:43 | 49 | 40,111 | -1 | 40,143 | 7,9  | FLU | 3tubes dyva (A: diagenèse, B + C: sédimento) et une grosse carotte 16cm de diam. Sédiment fin peu bioturbé présentant une zone oxiq sur 2cm                                                                                       |
| DIAM-033 | 3/4/03 9:13  | 49 | 42,929 | 1  | 14,179 | 39,8 | SHI | 1 sac de sable fin sombre contenant beaucoup de fine + coquilles cassées millimétriques à centimétriques (peu de matériel)                                                                                                        |
| DIAM-034 | 3/4/03 10:21 | 49 | 35,366 | 1  | 2,087  | 40,6 | SHI | 1 sac + deux piluliers de sable fin de type plage sans fine + coquilles cassées cm (beaucoup de matériel)                                                                                                                         |
| DIAM-035 | 3/4/03 10:58 | 49 | 31,500 | 0  | 55,476 | 29,6 | SHI | Un sac et deux piluliers de sable fin coquiller sans fine + nombreux débris coquiller cm (beaucoup de matériel)                                                                                                                   |
| DIAM-036 | 3/4/03 11:48 | 49 | 31,229 | 0  | 43,339 | 31,6 | SHI | Un sac et deux piluliers de sable de type plage (sans fine) grossier à fin + débris coquiller cm (bcp de matériel)                                                                                                                |
| DIAM-037 | 3/4/03 12:48 | 49 | 30,948 | 0  | 31,212 | 45,7 | SHI | Un sac et deux piluliers de sable coquiller moyen (fin à grossier) avec fine + quelques débris coquiller cm                                                                                                                       |
| DIAM-038 | 3/4/03 13:47 | 49 | 26,088 | 0  | 22,574 | 26,8 | SHI | Un sac et deux piluliers de sable coquiller moyen propre + nombreux cailloux et débris coquiller cm                                                                                                                               |
| DIAM-039 | 3/4/03 14:51 | 49 | 20,991 | 0  | 13,493 | 18,8 | SHI | Un sac et deux piluliers de sable coquiller fin à moyen avec un peu fine                                                                                                                                                          |
| DIAM-040 | 3/4/03 15:36 | 49 | 21,000 | 0  | 6,004  | 9,7  | SHI | Un sac et deux piluliers de silt vaseux fin à galet de vase et présence de verres fousseurs                                                                                                                                       |
| DIAM-041 | 3/4/03 16:26 | 49 | 23,387 | 0  | 0,383  | 13,4 | SHI | Un sac et deux piluliers de sable coquiller moyen (fin à grossier) avec fine + quelques débris coquiller cms                                                                                                                      |
| DIAM-042 | 3/4/03 16:43 | 49 | 24,598 | 0  | 0,029  | 10,2 | SHI | Un sac et deux piluliers de silt envasé + débris coquiller mm + verres fousseurs (beaucoup de matériel)                                                                                                                           |
| DIAM-043 | 3/4/03 17:09 | 49 | 25,792 | 0  | 0,723  | 9    | SHI | Un sac et deux piluliers de vase fine meuble brun-olive-clair sans coquille ni fragment mais présence de verres fousseurs (sans zone anoxiq)                                                                                      |
| DIAM-044 | 3/4/03 17:15 | 49 | 25,799 | 0  | 0,718  | 8,8  | FLU | 3 tubes dyva (A : diagenèse, B+C: sédimento) et une grosse carotte 02 (16cm de diam). Sédiment vaseux à silto-vaseux peu bioturbé présentant une zone oxiq en profondeur                                                          |
| DIAM-045 | 4/4/03 8:48  | 49 | 28,799 | 0  | 0,003  | 14,8 | SHI | Un sac et deux piluliers de silt fin coquiller envasé + quelques galets mous plus compétents avec oursins (beaucoup de matériel)                                                                                                  |
| DIAM-046 | 4/4/03 9:21  | 49 | 31,792 | 0  | 0,000  | 18,9 | SHI | Un sac et deux piluliers de sédiment hétérogène : silt fin coquiller envasé + quelques galets mous plus compétents avec oursins (beaucoup de matériel)                                                                            |
| DIAM-047 | 4/4/03 9:49  | 49 | 34,794 | 0  | 0,007  | 22,3 | SHI | Un sac et deux piluliers de sable fin envasé avec quelques fragments coquilliers mm (beaucoup de matériel)                                                                                                                        |

|          |              |    |        |   |        |      |             |                                                                                                                                                                                                           |
|----------|--------------|----|--------|---|--------|------|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| DIAM-048 | 4/4/03 10:20 | 49 | 37,797 | 0 | 3,010  | 27,4 | SHI         | Un sac et deux piluliers de sable fin envasé à galets mous et cailloux centimétriques : sédiment assez hétérogène (beaucoup de matériel)                                                                  |
| DIAM-049 | 4/4/03 10:52 | 49 | 37,477 | 0 | 3,580  | 27,9 | FLU en vrac | Un sac et deux piluliers de sable coquiller moyen à grossier envasé (beaucoup de matériel)                                                                                                                |
| DIAM-050 | 4/4/03 14:09 | 49 | 27,797 | 0 | 0,000  | 11,6 | FLU         | 3 tubes dyva (A : diagenèse, B+C: sédimento) + sac + 4 piluliers (2 surface, 2 couche de coquille). Peu de matériel, carotte d'environ 10cm de sédiment fin sur couche de coquilles (0,5 à 1cm à la base) |
| DIAM-051 | 4/4/03 14:39 | 49 | 30,002 | 0 | 2,494  | 18,6 | SHI         | 1 sac et 2 piluliers de sable fin envasé avec quelques fragments de coquilles millimétriques (beaucoup de matériel)                                                                                       |
| DIAM-052 | 4/4/03 15:36 | 49 | 28,937 | 0 | 5,740  | 11,8 | SHI         | 1 sac et 4 piluliers (2 de surface, 2 de fond) de vase très fine et liquide en surface (brun clair) sur vase plus compétente et plus sombre en prof.                                                      |
| DIAM-053 | 4/4/03 15:40 | 49 | 28,932 | 0 | 5,755  | 10,8 | FLU         | 3 tubes dyva (A : diagenèse, B+C: sédimento) + sac + 4 piluliers (2 surface, 2 couche indurée). Vase très fine et liquide en surface (brun clair) sur vase plus compétente et plus sombre en profondeur   |
| DIAM-054 | 5/4/03 8:34  | 49 | 29,662 | 0 | 7,527  | 16,4 | SHI         | Un sac et deux piluliers de sable fin sans éléments grossiers contenant une faible proportion de fine                                                                                                     |
| DIAM-055 | 5/4/03 9:20  | 49 | 33,702 | 0 | 14,996 | 25,1 | SHI         | Un sac et deux piluliers de sable moyen avec un peu de fine et beaucoup d'éléments grossiers (pierres et coquilles brisées d'1cm)                                                                         |
| DIAM-056 | 5/4/03 10:40 | 49 | 37,175 | 0 | 30,117 | 32   | SHI         | 1 sac et 2 piluliers de sable moyen avec un peu de fine et beaucoup d'éléments grossiers (pierres et coquilles brisées d'1cm) et présence d'ophiures                                                      |
| DIAM-057 | 5/4/03 11:42 | 49 | 35,995 | 0 | 40,190 | 49,5 | SHI         | Un sac et deux piluliers de sable fin à moyen relativement propre avec beaucoup d'éléments petits (quelques millimètres) à grossier (1cm)                                                                 |
| DIAM-058 | 5/4/03 12:56 | 49 | 38,217 | 0 | 50,924 | 40,4 | SHI         | 2 bennes regroupées et 2 piluliers de sable coquiller moyen à fin contenant des pierres et fragments centimétriques à 5cm et peu de fines                                                                 |
| DIAM-059 | 5/4/03 14:02 | 49 | 40,118 | 1 | 0,324  | 42,8 | SHI         | Deux bennes regroupées dans un sac et deux piluliers constitués à 60% de sable coquiller moyen et 40% de pierres et fragments centimétriques                                                              |

## ANNEXE G. OPTIMISATION DE LA MESURE DU PLUTONIUM PAR SCINTILLATION LIQUIDE

### G.1. Principe de la scintillation liquide

On appelle scintillation l'ensemble des photons lumineux émis à la suite de l'interaction d'une particule  $\alpha$  ou  $\beta^-$  avec un scintillateur. Le nombre de scintillations est proportionnel au nombre de particules  $\alpha$  ou  $\beta^-$  émises dans le milieu scintillant. Lorsqu'une particule excite les molécules fluorescentes qui constituent le scintillateur, le retour à l'état fondamental de celles-ci est accompagné par l'émission de photons de fluorescence qu'il suffira ensuite de détecter au moyen d'un photomultiplicateur (Fig. G.1)



**Figure G.1. Schéma représentant les étapes menant à la détection de radioéléments par scintillation liquide**

Les spectres obtenus au cours de ces dosages peuvent être affectés par différents phénomènes comme le quenching qui peut être provoqué soit par des composés agissant sur les transferts d'énergie entre les radioéléments et les molécules fluorescentes. Ce phénomène parasite peut entraîner une sous-estimation de l'activité des échantillons mesurés. Le spectre est alors déplacé vers les faibles énergies.

Afin de vérifier l'importance de ces facteurs, différents paramètres peuvent être calculés par l'analyseur. Le tSIE\* (Transformed Spectral Index of the External Standard) fait partie de ces paramètres et dans le cas des mesures de plutonium ( $^{238}\text{Pu}$ ), une valeur supérieure à 300 indique une mesure de bonne qualité.

Le paragraphe suivant décrit la manipulation réalisée afin d'optimiser le protocole du dosage du plutonium par scintillation liquide.

### G.2. Optimisation de la concentration en acide nitrique dans les solutions mesurées

#### G.2.1. Principe

Afin d'effectuer les dosages du plutonium par scintillation liquide, nous remplissons un flacon à scintillation en verre (d'une contenance de 20 mL) avec tout d'abord 100  $\mu\text{L}$  de notre solution à analyser, puis 1 mL d'une solution {eau+acide nitrique} et enfin 19 mL de liquide scintillant (Instagel, Ultima Gold). L'acidification faite par l'ajout d'acide nitrique permet d'éviter une adsorption du plutonium sur les parois du flacon.

Des expériences préliminaires nous enseignent qu'une trop grande concentration en acide nitrique dégrade le liquide scintillant au cours du temps. Cette dégradation provoque une baisse de la quantité de plutonium dosé d'où un problème de fiabilité des mesures. C'est pourquoi nous avons souhaité effectuer des tests afin d'optimiser la concentration en acide nitrique afin qu'il joue son rôle vis-à-vis du plutonium sans dégrader le liquide scintillant.

## G.2.2. Manipulation

Initialement, une solution source fille de plutonium a été préparée en mélangeant 100  $\mu\text{L}$  d'acide nitrique (65%, Normapur) avec 20 mL d'eau milliQ et 5  $\mu\text{L}$  d'une solution source mère contenant 7920 Bq de Pu/10  $\mu\text{L}$ .

Nous avons préparé trois solutions témoins (A, B et C) ne contenant que la solution fille, l'eau milliQ (1 mL) et le liquide scintillant (19 mL). Ensuite, nous avons préparé trois échantillons test (D, E et F) dont la composition est présentée dans le tableau G.1. Ces valeurs ont été calculées de façon à ce qu'entre les solutions D et E nous ayons une dilution par 10 de la concentration en  $\text{HNO}_3$  de la solution {eau+ $\text{HNO}_3$ } et par 20 entre D et F.

**Tableau G.1.. Composition des solutions D, E et F.**

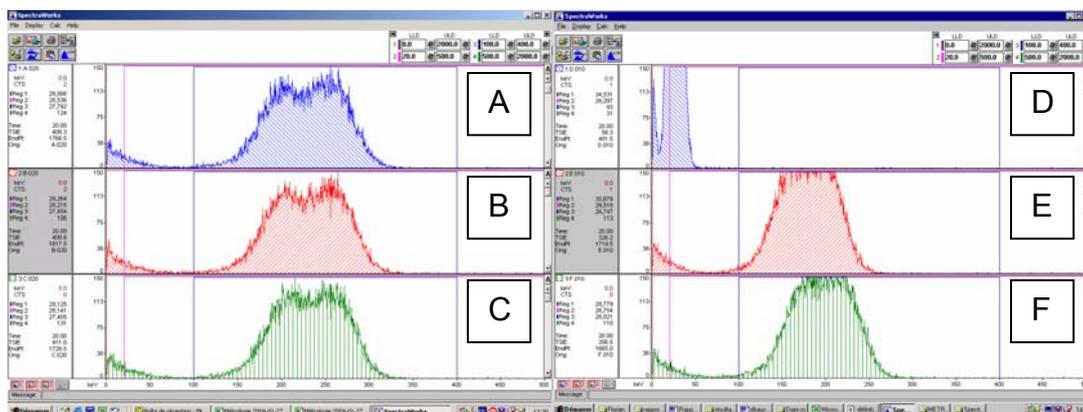
| Solution | Volume de solution fille ( $\mu\text{L}$ ) | Volume $\text{HNO}_3$ 65% ( $\mu\text{L}$ ) | Volume eau milliQ (mL) | Volume liquide scintillant (mL) | $[\text{HNO}_3]$ de la solution {eau+ $\text{HNO}_3$ }(mol/L) |
|----------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| D        | 100,7                                      | 915,5                                       | 0                      | 19                              | 14,44                                                         |
| E        | 100,6                                      | 100,2                                       | 1,152                  | 19                              | 1,27                                                          |
| F        | 100,0                                      | 51,9                                        | 1,081                  | 19                              | 0,69                                                          |

Après l'ajout du liquide scintillant, deux phases apparaissent dans les solutions, c'est pourquoi il faut agiter énergiquement les solutions tout juste préparées avant de passer au dosage.

Pour le dosage par scintillation liquide, chaque solution a été mise à compter pendant vingt minutes.

## G.2.3. Résultats

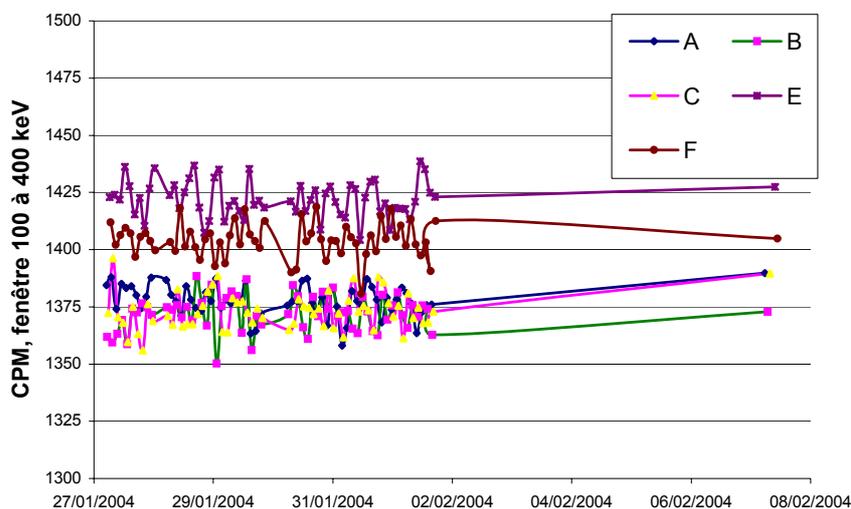
Le dosage par scintillation liquide de nos six solutions permet d'obtenir les spectres présentés sur la figure G.2.



**Figure G.2. Spectres du plutonium en scintillation liquide pour les solutions A, B, C, D, E et F**

On remarque le fort quenching subi par l'échantillon D. Les échantillons E et F sont, quant à eux, légèrement quenchés, mais ceci est sans influence sur la quantité mesurée. En effet, l'activité moyenne mesurée sur les échantillons A, B, C, E et F est de  $23,18 \pm 0,54$  Bq de Pu pour 100  $\mu$ L de solution (les valeurs obtenues pour E et F n'étant pas inférieures à cette moyenne).

Nous avons mesuré de nouveau ces solutions à de nombreuses reprises (41 fois) durant les onze jours suivant la préparation des solutions. Ceci nous a permis de tracer l'évolution des activités mesurées au cours du temps (Fig. G.3).



**Figure G.3. Evolution dans le temps de l'activité des échantillons A, B, C, E et F en coups par minute (cpm) ; l'activité de D est trop faible pour être représentée sur ce graphique (de l'ordre de 4 cpm)**

Le tSIE, qui nous permet de savoir si la mesure a eu lieu dans des conditions expérimentales correctes, pour toutes les valeurs mesurées pour les échantillons A, B, C, E et F est supérieure à 300. Pour l'échantillon D, la tSIE ne vaut que  $55,7 \pm 3$ .

### G.3. Conclusion

Dès la première mesure, la concentration en acide nitrique dans la solution D est beaucoup trop importante pour permettre une bonne quantification du plutonium. Les solutions E et F, quant à elles, ne semblent pas être affectées par la quantité d'acide nitrique présente.

Au cours du temps, les valeurs observées pour chaque solution ne varient pas. La tSIE nous montre que les résultats obtenus pour les solutions E et F sont fiables, contrairement à ceux obtenus pour D. Les concentrations en acide nitrique dans les échantillons E et F sont suffisamment faibles pour ne pas entraîner de dégradation du liquide scintillant. Un volume de 100  $\mu$ L d'acide nitrique (65%) pour 19 mL de liquide scintillant ne nuit donc pas à la précision des mesures.

# ANNEXE H. ARTICLE 1: A NOVEL APPROACH TO THE SEQUENTIAL EXTRACTION OF PLUTONIUM FROM OXIC AND ANOXIC SEDIMENT USING SODIUM CITRATE TO INHIBIT POST-EXTRACTION RESORPTION

J. A. LUCEY ; L. LEÓN VINTRÓ ; D. BOUST ; P. I. MITCHELL ; A. GOUZY & L. BOWDEN

Accepté pour publication :

*Journal of Environmental Radioactivity*

Copyright © 2004 Elsevier Ltd. All rights reserved

## A novel approach to the sequential extraction of plutonium from oxic and anoxic sediment using sodium citrate to inhibit post-extraction resorption

Julie A. Lucey<sup>a,\*</sup>, Luis León Vint<sup>a</sup>, Dominique Boust<sup>b</sup>, Peter I. Mitchell<sup>a</sup>, Aurélien Gouzy<sup>b,c</sup>, Louise Bowden<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Experimental Physics, University College Dublin, Belfield, Dublin 4, Ireland.

<sup>b</sup>Laboratoire d'Etudes Radioécologiques de la Façade Atlantique, IRSN, BP 10, 50130 Cherbourg-Octeville, France.

<sup>c</sup>UMR CNRS 6143 Morphodynamique Continentale et Côtière, Université de Caen, 24 Rue des Tilleuls, 14000 Caen Cedex, France.

\* Corresponding author. Fax: + 353 1 2837275. E-mail address: [julie.lucey@ucd.ie](mailto:julie.lucey@ucd.ie) (J. A. Lucey).

### Abstract

Sequential extraction has been used extensively to study the solid partitioning of radionuclides in soils and sediments. A difficulty with sequential extraction is that radionuclides released by a particular extractant can be resorbed and artificially redistributed amongst the remaining solid phases. Here, we describe experiments (on selected model phase and natural materials), which were designed to determine whether the inclusion of a chelating agent (sodium citrate) in an established sequential extraction protocol (a) inhibits post-extraction resorption of plutonium, (b) increases non-targeted dissolution of sediment phases, and (c) gives rise to unwanted ligand competition for plutonium. The results clearly demonstrate the capacity of citrate to inhibit the resorption of plutonium from the various extractants, confirm that there is no discernible increase in non-targeted phase dissolution, but indicate significant ligand competition with the carbonate phase. The merits of using citrate are discussed and an optimised sequential extraction protocol that includes citrate is proposed. Finally, the protocol is applied to oxic and anoxic sediments sampled in the NE Irish Sea and the Roads of Cherbourg, and it is shown that the bulk of the plutonium on these sediments is associated with the more labile geochemical fractions.

*Keywords:* sequential extraction analysis; anoxic sediments; resorption; sodium citrate; plutonium

### Introduction

Traditionally the distribution of radionuclides between dissolved and particulate phases has been described using equilibrium  $K_d$  values, in which the particulate phase is assumed to be a homogeneous medium. In reality, however, particulate matter such as sediment consists of several different geochemical phases, including iron and manganese oxyhydroxides, organic matter, sulphides, carbonates and clays. The diverse components that constitute the solid matrix are usually present, not as separate particles, but rather as aggregates, and act as reservoirs for radionuclides in the environment. Further, changes in environmental conditions (e.g. salinity, redox potential, organic ligand concentration) can lead to the remobilisation of radionuclides from the sediment to the liquid phase. Hence, identification of the main binding sites and phase associations of radionuclides in sediment can provide insight into the geochemical processes taking place and facilitate a realistic assessment of the potential for remobilisation.

Although significant advances have been made in the direct determination of the solid phase speciation of radionuclides (e.g., secondary ion mass spectrometry, X-ray diffraction, scanning electron microscopy with energy dispersive microanalysis), the task is often hampered by the low concentrations found in most contaminated sediments (Salbu, 2001). An alternative, (indirect) approach is sequential extraction analysis, which can provide important information on the chemical and physical conditions that govern the remobilisation of radionuclides in natural water systems.

Sequential extraction techniques, which have been reviewed extensively elsewhere (Martin, Nirel & Thomas, 1987; Kennedy, Sanchez, Oughton & Rowland, 1997; Gleyzes, Tellier & Astruc, 2002), utilise a succession of chemical extractants chosen to selectively dissolve the various geochemical phases likely to be affected by changes in environmental conditions within the sediment and/or the surrounding water. It is implicit that radionuclides associated with a given phase are released upon dissolution of the host phase. However, it is recognised that no extractant is perfectly selective, and that targeted geochemical phases may not be uniquely and fully dissolved by the selected extractant.

Other factors influencing selectivity include reagent concentration, extractant-to-sample ratio, extraction temperature and duration, and the preservation of sample integrity between sampling and extraction. It follows that results obtained by sequential extraction should be interpreted with caution and should be considered as being operationally defined by the method of extraction chosen (Tessier, Campbell & Bisson, 1979; Tipping, Hetherington, Hilton, Thompson, Bowles & Hamilton-Taylor, 1985; Schultz, Burnett, Inn, Thomas & Lin, 1996).

A further complication with sequential extraction relates to possible resorption/redistribution of radionuclides in the course of extraction. Specifically, radionuclides released upon extraction can be resorbed by the remaining solid phases (or freshly exposed ones) prior to separation, giving rise to unrepresentative results and, in some cases, leading to a significant underestimation of bioavailability. The extent of redistribution depends on both the affinity of the radionuclide involved for the remaining undissolved phases and the ability of the extractant to inhibit resorption by these phases (Gómez-Ariza, Giráldez, Sánchez-Rodas & Morales, 1999).

The inclusion of a complexing agent in each extractant has been examined by various researchers, the idea being that by careful choice of the complexing agent, target species released during extraction should remain in solution via chemical chelation. In an evaluation of sequential extraction protocols for the study of the solid partitioning of plutonium in contaminated sediments, Schultz, Burnett & Inn (1998) investigated the use of ethylenediamine-tetraacetic acid (EDTA) for this purpose and found that, while effective in reducing post-extraction resorption, the use of EDTA seriously compromised the intended selectivity of the protocol employed, with carbonates and possibly oxyhydroxides being dissolved out of sequence. Howard & Shu (1996) and Howard & Vandenbrink (1999), on the other hand, found nitrilotriacetic acid (NTA) equally effective in counteracting resorption for a wide range of divalent metals, and showed that its addition had little impact on the selectivity of the method used.

In this paper, the use of sodium citrate as a complexing agent to counteract post-extraction resorption is investigated. Sodium citrate was chosen primarily because it forms strong, stable complexes with actinides (including plutonium) in the +4 oxidation state and much weaker complexes with other cations (Neill, Chaturvedi, Rucker, Silva, Walker, Channell et al., 1998). In effect, sodium citrate forms hydrosoluble complexes with extracted actinides, holding them in solution by chemical chelation, thereby limiting precipitation and resorption.

Here, we report the results of a set of experiments designed to determine whether or not the addition of sodium citrate (a) successfully inhibits post-extraction resorption of plutonium, (b) causes non-targeted dissolution of sediment phases, and (c) results in ligand competition for plutonium, i.e. the extraction of plutonium from non-targeted phases without dissolution of the phase. Our objective was to develop an effective protocol for the study of the solid partitioning of plutonium in oxic and anoxic sediments, and then to apply it to actual samples of seabed sediment taken under controlled conditions from the NE Irish Sea and the Roads of Cherbourg.

## **Methodology and methodological evaluation**

### **- A modified sequential extraction protocol suitable for oxic and anoxic sediments**

The protocol tested (Table 1) is based upon the scheme proposed by Tessier et al. (1979), with certain modifications, the main one being the addition of a small amount of sodium citrate to each of the extractants used. A brief description of the protocol is given here.

The first extraction (step R0) is designed to target plutonium weakly bound to sediment surfaces by electrostatic interactions, or readily released by ion-exchange processes. The oxic conditions under which this step is carried out lead to the rapid dissolution of any plutonium associated with the acid volatile sulphide (AVS) phase, while less oxygen sensitive sulphides, such as the chromium reducible sulphide (CRS) phase, survive the short extraction time deliberately employed (one hour). In essence, the R0 extraction targets plutonium weakly bound onto sediment surfaces (by electrostatic forces) or readily released by ion exchange processes, and plutonium associated with AVS phases. Experiments on anoxic sediments by one of us (Boust et al., 1999) has shown that the AVS phase is very sensitive to contact

with air, the greater part being dissolved within an hour of contact with oxygenated seawater (Figure 1). In contrast, the CRS phase appears to be much less sensitive, with little dissolution apparent even after one day.

Soluble mineral carbonate phases are the intended target for the acido-soluble extraction (step R1). This weak acid system is buffered at pH5 with acetic acid, as the release from carbonate phases is susceptible to changes in pH (Tessier et al., 1979; Smith, 1998). It has been suggested, however, that this reagent may not attack all the carbonate content (e.g. dolomitic carbonates) and, moreover, may partially remove organically-bound trace metals (Rauret, 1998) and, by extension, radionuclides. Easily reducible amorphous oxides and hydroxides of iron and manganese are targeted in the third extraction (step R2) using a reducing solution of hydroxylamine-hydrochloride. Hydroxylamine in acid solution is the reagent most widely used to solubilise such oxides, although, again, it has been suggested that iron oxide may not always be completely dissolved (Rauret, 1998). The R1 and R2 extractions are carried out under nitrogen, in order to minimise the dissolution of CRS during these extractions. The extractants for both of these steps are deaerated with nitrogen immediately prior to contact with sediment. Hydrogen peroxide at pH 2 (step R3) is used to destroy organic matter and attack CRS phases by converting sulphides to sulphates. Any plutonium remaining after these four extractions (i.e. the residual) is considered to be associated with primary and secondary minerals. A total dissolution procedure involving wet ashing with, for example, a mixture of nitric and hydrofluoric acid, or alkaline fusion, is necessary to release plutonium associated with these phases.

An extractant-to-sample (dry equivalent) ratio of 50:1 was used in each extraction. Separation of aqueous and solid phases was carried out by centrifugation at 5000 rpm, followed by filtration through a 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter. After each extraction, the sediment was rinsed with deionised, deaerated water to ensure efficient removal of the previous extractant. The rinse was also filtered, added to the extractant and the aggregate analysed for plutonium content. When, for operational reasons, it proved necessary to store a sediment sample between extractions, this was done under nitrogen, in a freezer, in order to preserve the remaining oxygen sensitive species (e.g., CRS). Although the drying of anoxic sediments is to be avoided at all costs (Rapin, Tessier, Campbell & Carignan, 1986; Kersten & Förstner, 1986; 1997; Clark, Davis-McConchie, McConchie & Birch, 2000), it has been shown that the freezing of such sediment prior to and during sequential analysis does not discernibly alter geochemical speciation (Rapin et al., 1986; Clark et al., 2000).

To examine the effect of citrate on the selectivity and overall efficacy of the above protocol, extraction experiments were carried out on various model phase and natural materials, including reagent grade calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), pyrolusite ( $\text{MnO}_2$ ), goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), freshly-precipitated iron hydroxide ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), travertine, humic acid, and sediment from the NE Irish Sea and from Fangataufa Atoll in the South Pacific. These experiments and their outcome are described below.

#### - ***The impact of sodium citrate on the post-extraction resorption of plutonium***

To determine the extent of plutonium resorption during extraction, a dual-tracer technique was employed after the approach of Schultz et al. (1998). Specifically, for each extraction step, a known activity of  $^{236}\text{Pu}$  tracer was added to the extractant in order to measure the level of resorption during the extraction and track the redistribution of resorbed plutonium among the remaining geochemical phases. Plutonium-242 was used as the chemical yield monitor throughout. It is appreciated that the dual-tracer technique may not adequately measure resorption unless the tracer is in isotopic equilibrium with the analyte (Schultz, Burnett & Inn, 2000).

Nevertheless, when the sequential extraction protocol described above was applied to a sample of fine-grained, sub-tidal sediment from the mud patch in the NE Irish Sea close to Sellafeld, it was found, in the absence of sodium citrate, that very significant (87%) resorption occurred in the course of the R0 extraction, which redistributed among the remaining phases as shown in Figure 2. In contrast, resorption during the R1, R2 and R3 extractions was by no means as pronounced owing to the lower pH of the respective extractants (Figure 3). An identical experiment by Walter (2000) on a sediment sample from the Roads of Cherbourg, using 0.175 M sodium citrate in each extractant, clearly demonstrated that while not completely eliminating resorption, the presence of a chelating agent significantly reduced this artifact in all extractions (Figure 3).

In the model phase experiments on calcite, pyrolusite, goethite, and freshly-precipitated iron hydroxide, 0.5 g of each was stirred with 25 ml of extractant (R0 and R1) containing various concentrations of sodium citrate. Following centrifugation, the supernatant was analysed by liquid scintillation counting to quantify the amount of plutonium retained in solution. The data (Figure 4) show that during contact with the R0 extractant, in the absence of citrate, plutonium was strongly sorbed from solution in each case. With increasing citrate concentration, the amount sorbed generally decreased. An exception to this trend was observed for freshly-precipitated iron hydroxide, which still showed a strong affinity for plutonium, even at relatively high citrate concentration, probably due to plutonium co-precipitation with polymerised iron hydroxides. Upon contact with the R1 extractant, sorption was less pronounced, even in the absence

of citrate, and the effect was virtually eliminated by the addition of a very small quantity (0.001 M) of this agent (Figure 4).

The question as to whether the selectivity of the proposed sequential extraction protocol is significantly affected by the level of citrate required to eliminate (or at least appreciably reduce) resorption, is now examined.

#### *Non-targeted phase dissolution in the presence of sodium citrate*

Non-targeted phase dissolution of carbonate in the presence of citrate was studied using reagent grade calcite and travertine (an IAEA-supplied, carbonate standard reference material). The latter is a natural mineral consisting of a massive, usually layered, calcium carbonate (as aragonite or calcite) formed by deposition from spring waters or rivers. The results are quoted relative to CO<sub>2</sub> evolved by attack with hot (60°C) concentrated HCl, assumed to completely dissolve mineral carbonates (Clark et al., 2000).

The data show that for both calcite and travertine, almost no CO<sub>2</sub> evolved during contact with the R0 extractant (< 3% dissolution), clearly demonstrating that it does not attack the carbonate phase whether or not citrate is present (Table 2). Moreover, contact with the R1 extractant resulted in the dissolution of over 90% of the carbonate phase, indicating that the R1 extractant is efficiently targeting mineral carbonates.

Non-targeted phase dissolution of oxyhydroxides was also examined using pyrolusite, goethite and freshly precipitated iron hydroxide. Here, following contact, the R0 and R1 extractants were examined for iron and manganese content using flame atomic absorption spectrometry. Again, the data confirm that little or no dissolution of these model phases occurred upon contact with these extractants, except in the case of freshly-precipitated iron hydroxide, where almost 17% was dissolved (Table 2).

#### **- Ligand competition for plutonium in the presence of sodium citrate**

Another aspect of adding sodium citrate, which has the potential to alter the selectivity of the protocol, is that of ligand competition, i.e. the extraction of plutonium from non-targeted geochemical phases without the actual dissolution of these phases. This was examined by simply mixing 0.5 g of model phase material with <sup>236</sup>Pu tracer in deionised water, and stirring vigorously for approximately 4 hours. Following centrifugation, the solid phase was exposed to the R0 extractant containing 0.175 M citrate and the supernatant was subsequently analysed by liquid scintillation counting.

It is evident from the resulting data (Figure 5) that a negligible quantity of the previously sorbed plutonium is extracted into solution from the pyrolusite, goethite, freshly-precipitated iron hydroxide, and humic acid model phases. The data, however, do indicate significant competition between citrate and carbonate for calcite-bound plutonium. This was confirmed by repeating the experiment using Fangataufa Atoll sediment (IAEA-384 intercomparison material), which is virtually 100% carbonate (in both cases, the level of 'solubilisation' observed was quite similar). It would appear, therefore, that although citrate has little effect on the dissolution of non-targeted phases, it does extract a large proportion of the plutonium associated with the carbonate phase during the exchangeable (R0) extraction. Since the carbonate fraction is traditionally targeted by the acido-soluble (R1) extraction, care must be taken in the interpretation of the geochemical significance of the extracted plutonium. In other words, the introduction of citrate, although necessary to minimise resorption, leads to a change in the selectivity of the extractant. This is not problematic provided it is appreciated that the fractions extracted are operationally-defined, and that the fraction of a particular radionuclide extracted by a given reagent may not correspond exactly to the fraction mobilised from a unique geochemical phase. This applies to all sequential extraction protocols. Nevertheless, our data indicate that, overall, the addition of citrate leads to a more realistic determination of the hierarchical partitioning of plutonium in sediment.

### **Practical application**

The modified sequential extraction protocol, as summarised in Table 1, was applied to five sections of a sediment core from the Solway Firth (SW Scotland) and also to four sections of a core collected from the Roads of Cherbourg (France). All but the near-surface sections of these cores were either sub-oxic or anoxic. Hence, sectioning and sequential extraction were carried out under nitrogen.

The data (Figure 6) reveal a similar trend in the partitioning of plutonium in both cores, with most of the plutonium (60–82%) associated with the exchangeable (R0) and acido-soluble (R1) fractions. It is also evident that there is a progressive increase with depth in the proportion of plutonium in an exchangeable form, most likely as easily oxidisable sulphides. In contrast, the reducible (R2) fraction was much smaller (mean: 6 ± 3%), suggesting relatively little association of plutonium to oxide and hydroxide phases. A similarly low extraction, typically 6 ± 2%, was found for the oxidisable (R3) fraction, which targets the organic and CRS phases. Finally, between 7 and 27% of the plutonium was determined to be in the residual (R4) fraction.

## Conclusions

The results of this study, summarised in Table 3, show that post-extraction resorption of plutonium in the course of sequential extraction is greatly reduced by the addition of sodium citrate to each extractant. The optimum concentration of citrate will depend on the composition of the sediment. For fine-grained Irish Sea sediment, a citrate concentration of 0.175 M was found to be effective. In contrast to extractions with EDTA, no significant dissolution of non-targeted geochemical phases (except for some freshly precipitated iron hydroxide) was observed. However, it is clear that plutonium associated with carbonate phases is subject to solubilisation during the exchangeable extraction, due to chemical chelation with citrate.

Analysis of the solid partitioning of plutonium in sediment cores taken in the Solway Firth and the Roads of Cherbourg revealed that the greater proportion of the plutonium is associated with the exchangeable and acido-soluble fractions. This is in contrast to previous studies, which reported that plutonium is predominantly associated with oxide and organic phases (Aston & Stanners, 1981; Malcolm, Kershaw, Cromar & Botham, 1990; Pulford, Allen, Cook & MacKenzie, 1998; McDonald, Vives i Batlle, Bousher, Whittall & Chambers, 2001). Some of the disparity is probably attributable to failure to take account of the resorption of plutonium in the course of sequential extraction.

In conclusion, although our data show that the addition of sodium citrate does modify the selectivity of the protocol, on balance its use is to be recommended if resorption and redistribution are to be minimised. The decision as to whether a chelating agent is used in a sequential extraction protocol should be governed by the objectives of the study. If the primary question concerns the determination of precise geochemical associations, rather than the simulation of actual environmental processes, the inclusion of such an agent is indicated as it facilitates the identification of those sediment phases with which plutonium is predominantly associated. This information is clearly of key importance in modelling the behaviour of plutonium in natural water systems in the medium- to long-term.

## Acknowledgements

This study was made possible by the generous financial support provided by the Scottish and Northern Ireland forum for Environmental Research (SNIFFER; Contract AIR(99)01) and by the European Commission under its Fifth Framework Programme (REMOTRANS project, Contract No. FIGE-CT-2000-00085). We would like to also acknowledge the helpful assistance of Ms. Anne Connolly from the Microanalytical Laboratory, Department of Chemistry, University College Dublin, who carried out stable element analyses on our behalf, as well as Ms Marianne Rozet and Mr Luc Solier, from the Laboratoire d'Etudes Radioécologiques de la Façade Atlantique, IRSN, for their analytical advice and expertise.

## References

- Aston, S.R., Stanners, D.A. (1981). Plutonium transport to and deposition and immobility in Irish Sea intertidal sediments, *Nature*, 289, 581–582.
- Boust, D., Hébert, D., Rozet, M. (1999). Cinétique de dissolution des sulfures à partir des sédiments anoxiques de l'estuaire de la Seine. Programme scientifique Seine Aval. Rapport DPRE-SERNAT-99-13, 7pp.
- Clark, M.W., Davis-McConchie, F., McConchie, D., Birch, G.F. (2000). Selective chemical extraction and grainsize normalisation for environmental assessment of anoxic sediments: validation of an integrated procedure, *The Science of the Total Environment*, 258, 149–170.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures, *Trends in Analytical Chemistry*, 21(6, 7), 451–467.
- Gómez-Ariza, J.L., Giráldez, I., Sánchez-Rodas, D., Morales, E. (1999). Metal readsorption and redistribution during the analytical fractionation of trace elements in oxic estuarine sediments, *Analytica Chimica Acta*, 399, 295–307.
- Howard, J.L., Shu, J. (1996). Sequential extraction analysis of heavy metals using a chelating agent (NTA) to counteract resorption, *Environmental Pollution*, 91, 89–96.
- Howard, J.L., Vandenbrink, W.J. (1999). Sequential extraction analysis of heavy metals in sediments of variable composition using nitrilotriacetic acid to counteract resorption, *Environmental Pollution*, 106, 285–292.
- Kennedy, V.H., Sanchez, A.L., Oughton, D.H., Rowland, A.P. (1997). Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake, *Analyst*, 122, 89R–100R.
- Kersten, M., Förstner, U. (1986). Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediment, *Water Science and Technology*, 18, 121–130.
- Kersten, M., Förstner, U. (1987). Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals – implications for the study of early diagenetic processes, *Marine Chemistry*, 22, 299–312.
- Malcolm, S.J., Kershaw, P.J., Cromar, N.J., Botham, L. (1990). Iron and Manganese geochemistry and the distribution of <sup>239,240</sup>Pu and <sup>241</sup>Am in the sediments of the north east Irish Sea, *The Science of the Total Environment*, 95, 69–87.
- Martin, J.M., Nirel, P., Thomas, A.J. (1987). Sequential extraction techniques: promises and problems, *Marine Chemistry*, 22, 313–341.

McDonald, P., Vives i Batlle, J., Bousher, A., Whittall, A., Chambers, N. (2001). The availability of plutonium and americium in Irish Sea sediments for re-dissolution, *The Science of the Total Environment*, 267, 109–123.

Neill, R.H., Chaturvedi, L., Rucker, D.F., Silva, M.K., Walker, B.A., Channell, J.K., Clemo, T.M. (1998). Evaluation of the WIPP projects compliance with the EPA radiation protection standards for disposal of transuranic waste, Report of the Environmental Evaluation Group, Albuquerque, New Mexico 87109, USA, DOE/AL/58309-68.

Pulford, I.D., Allan, R.L., Cook, G.T., MacKenzie, A.B. (1998). Geochemical associations of Sellafield-derived radionuclides in saltmarsh deposits of the Solway Firth, *Environmental Geochemistry and Health*, 20, 95–101.

Rapin, F., Tessier, A., Campbell, P.G.C., Carignan, R. (1986). Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure, *Environmental Science and Technology*, 20, 836–840.

Rauret, G. (1998). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediments, *Talanta*, 46, 449–455.

Salbu, B. (2001). Speciation of Radionuclides in the Environment. In: R.A.Meyers (ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Instrumentation and Applications* (pp. 12993–13016). England: John Wiley & sons Ltd.

Schultz, M.K., Burnett, W.C., Inn, K.G.W., Thomas, J.W.L., Lin, Z. (1996). New directions for natural-matrix standards – the NIST speciation workshop, *Radioactivity and Radiochemistry*, 7(1), 9–12.

Schultz, M.K., Burnett, W.C., Inn, K.G.W. (1998). Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments, *Journal of Environmental Radioactivity*, 40(2), 155–174.

Schultz, M.K., Burnett, W.C., Inn, K.G.W. (2000). Reply to comment by R. Marty and T. Jenkins on “Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments”, *Journal of Environmental Radioactivity*, 47(3), 341–346.

Smith, G.E. (1998). Fractionation of actinide elements in soils and sediments via an optimized protocol for sequential chemical extractions, MSc. Thesis, The Florida State University, 99 pp.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851.

Tipping, E., Hetherington, N.B., Hilton, J., Thompson, D.W., Bowles, E., Hamilton-Taylor, J. (1985). Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distributions of metals between oxides of manganese and iron, *Analytical Chemistry*, 57, 1944–1946.

Walter, F. (2000). Contribution à l'étude du comportement des radionucléides au cours de la diagenèse des sédiments marins, *Report of the Laboratoire d'Études Radioécologiques de la Façade Atlantique*, IRSN, Cherbourg-Octeville, 64 pp.

## Figure Captions

**Figure 1.** Dissolution of acid volatile sulphides (AVS) and chromium reducible sulphides (CRS) upon resuspension of anoxic sediment in aerated seawater (Boust et al., 1999)

**Figure 2.** Redistribution of  $^{236}\text{Pu}$  tracer from the exchangeable (R0) extractant in the course of a dual-tracer experiment using fine-grained sediment from the NE Irish Sea mud patch (note that the R0 extractant contained no citrate)

**Figure 3.** Plutonium resorption in the absence/presence of sodium citrate. Note that the data for the ‘with citrate’ case is reproduced from Walter (2000). Uncertainties shown are  $\pm 1\sigma$ , in both cases.

**Figure 4.** Effect of citrate concentration on post-extraction resorption of plutonium (exchangeable R0 and acido-soluble R1 extractions). Uncertainties shown are  $\pm 1\sigma$

**Figure 5.** Ligand competition between citrate and selected model phases including the standard reference material IAEA-384 (a Fangataufa Atoll sediment)

**Figure 6.** Solid partitioning of plutonium in a sediment core from the Solway Firth (SW Scotland) and a core from the Roads of Cherbourg (France). Uncertainties shown are  $\pm 1\sigma$

## Table Captions

**Table 1.** Modified sequential extraction protocol used to study the solid speciation of plutonium

**Table 2.** Non-targeted (and targeted) phase dissolution of mineral carbonates, and iron and manganese oxyhydroxides

**Table 3.** Summary of the effects of citrate on the sequential extraction of plutonium

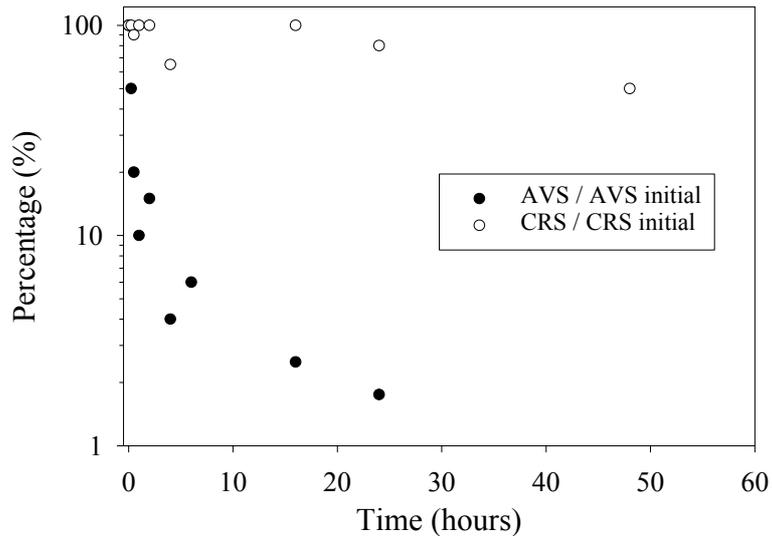


Figure 1

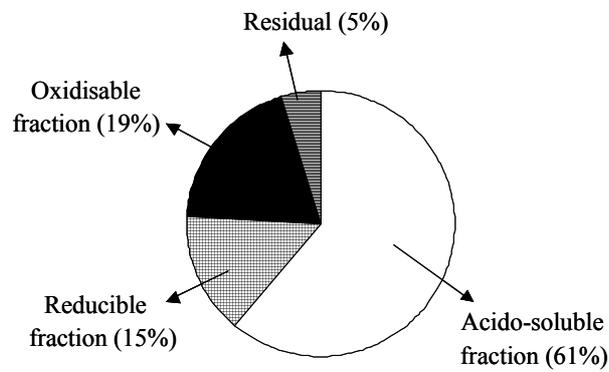


Figure 2

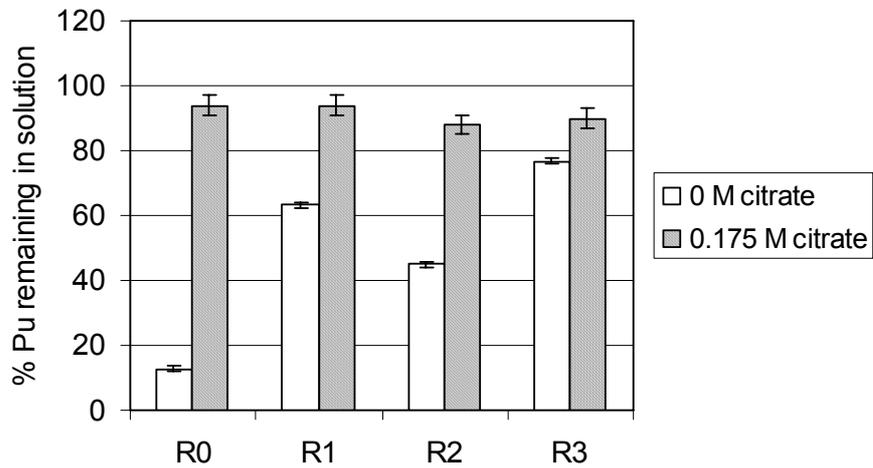


Figure 3

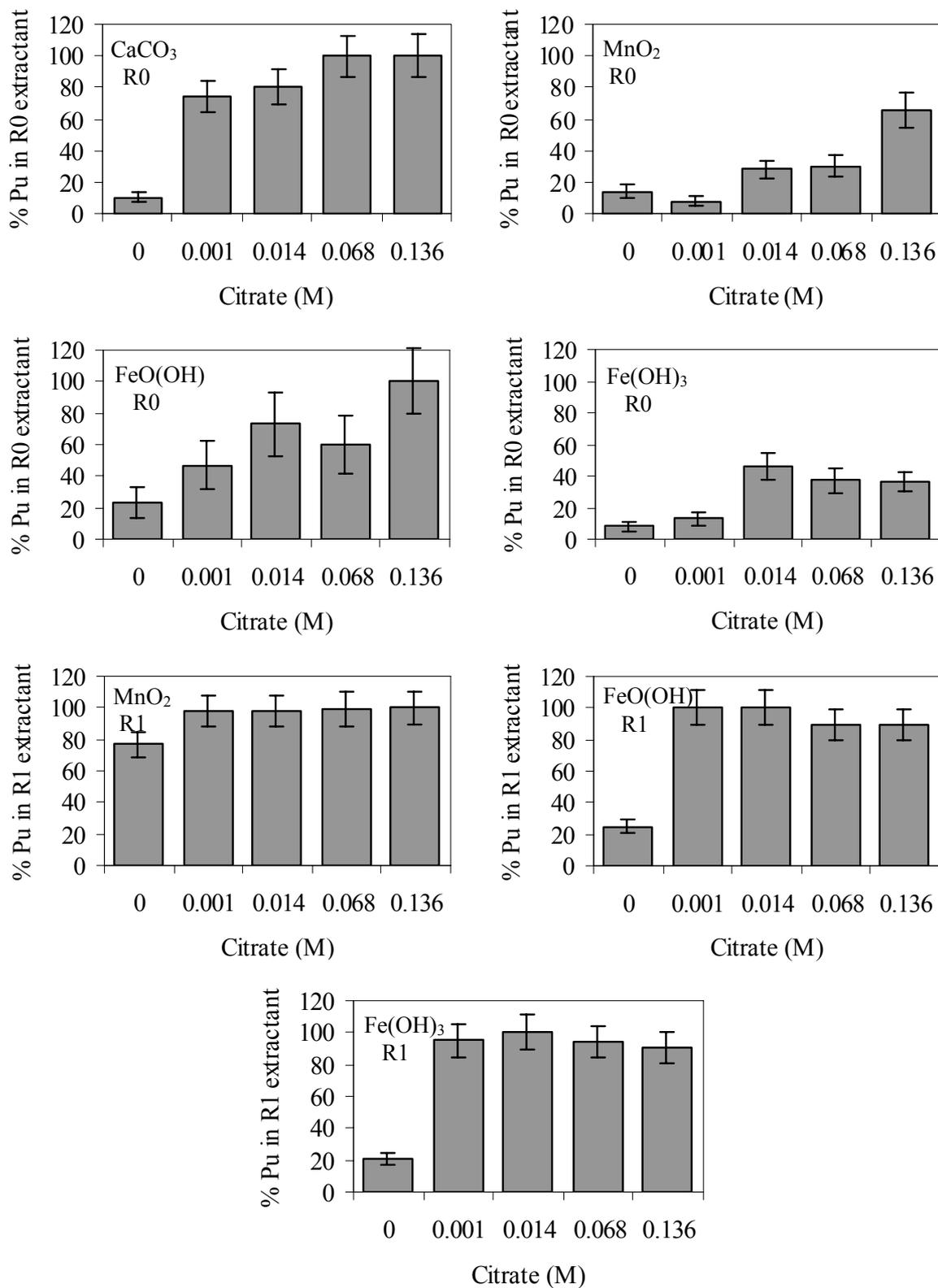


Figure 4

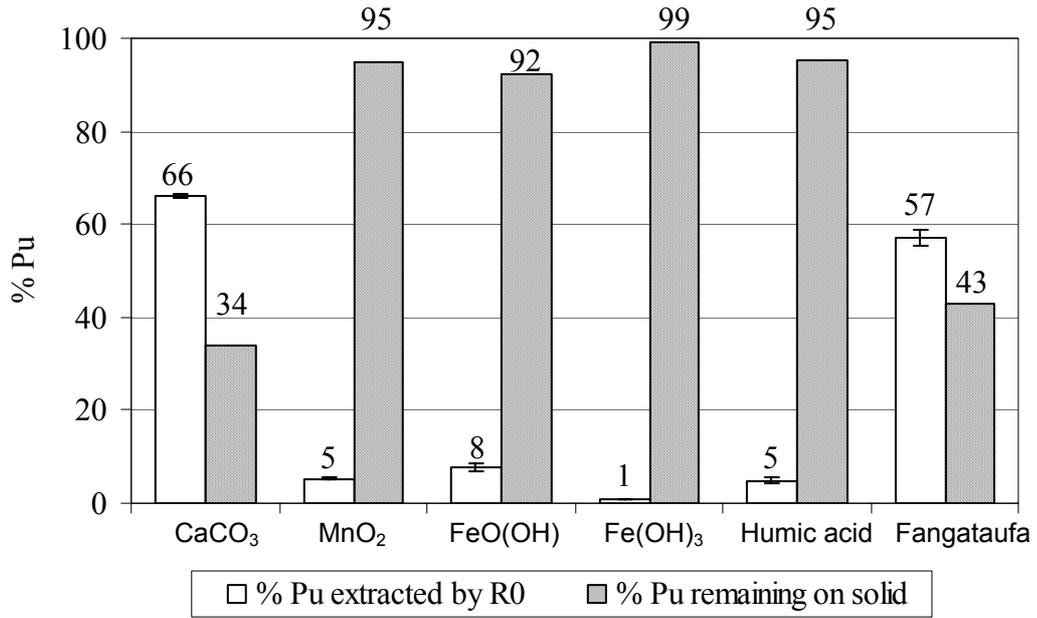


Figure 5

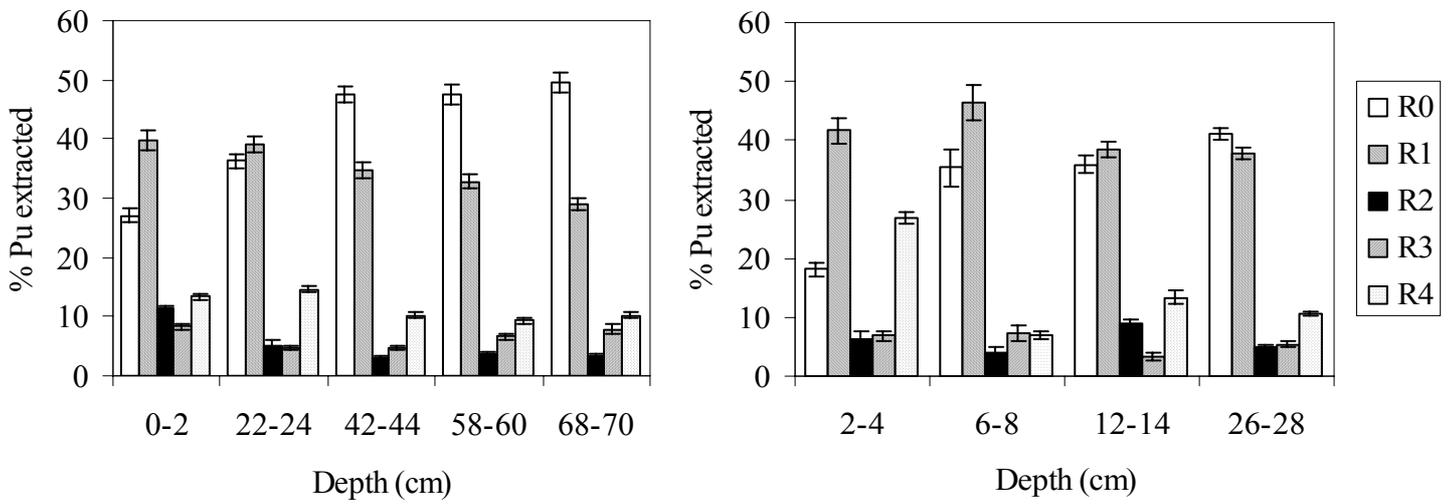


Figure 6

**Table 1**

| <b>Fraction</b>  | <b>Extractant</b>                                                                              | <b>Time</b> | <b>Temp.</b> | <b>Experimental conditions</b> |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|--------------|--------------------------------|
| R0 exchangeable  | MilliQ water, 0.175 M Na-citrate, pH 8 with NH <sub>4</sub> OH                                 | 1 h         | Room         | Atmospheric                    |
| R1 acido-soluble | 1 M NH <sub>4</sub> Ac, 0.175 M Na-citrate, pH 5 with HAc                                      | 2 h         | Room         | N <sub>2</sub>                 |
| R2 reducible     | 1 M NH <sub>2</sub> OH·HCl, 0.175 M Na-citrate, in 25% HAc (v:v), pH 5 with NH <sub>4</sub> OH | 2 h         | Room         | N <sub>2</sub>                 |
| R3 oxidisable    | 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0.175 M Na-citrate, pH 2 with HNO <sub>3</sub>             | 2 h         | Room         | Atmospheric                    |
| R4 residual      | Total dissolution                                                                              | –           | –            | –                              |

**Table 2**

| <b>Extractant</b>       | <b>% CaCO<sub>3</sub> dissolved</b> | <b>% travertine dissolved</b> | <b>% MnO<sub>2</sub> dissolved</b> | <b>% FeO(OH) dissolved</b> | <b>% Fe(OH)<sub>3</sub> dissolved</b> |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| R0 without citrate      | 0.8                                 | –                             | 0                                  | 0                          | 0                                     |
| R0 with 0.175 M citrate | 1.5                                 | 2.3                           | 0.01                               | 0.3                        | 6                                     |
| R1 without citrate      | 86                                  | –                             | 0.02                               | 0.01                       | 0.04                                  |
| R1 with 0.175 M citrate | 92                                  | 89                            | 0.2                                | 1.3                        | 17                                    |

**Table 3**

| <b>Model phase/ material</b>        | <b>Effective in reducing resorption</b> | <b>Non-targeted phase dissolution</b> | <b>Ligand competition</b> |
|-------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| CaCO <sub>3</sub>                   | Yes                                     | No                                    | Yes                       |
| MnO <sub>2</sub>                    | Yes                                     | No                                    | No                        |
| FeO(OH)                             | Yes                                     | No                                    | No                        |
| Fe(OH) <sub>3</sub>                 | Yes                                     | Yes                                   | No                        |
| Sediment (~5% CaCO <sub>3</sub> )   | Yes                                     | -                                     | Yes                       |
| Sediment (~100% CaCO <sub>3</sub> ) | Yes                                     | -                                     | Yes                       |

# ANNEXE I. ARTICLE 2: GEOCHEMICAL FRACTIONATION OF PLUTONIUM IN ANOXIC IRISH SEA SEDIMENTS USING AN OPTIMISED SEQUENTIAL EXTRACTION PROTOCOL

J. A. LUCEY ; A. GOUZY ; D. BOUST ; L. LEÓN VINTRÓ ; L. BOWDEN ; P. P. FINEGAN ; P. J. KERSHAW & P. I. MITCHELL



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)



Applied Radiation and Isotopes 60 (2004) 379–385

Applied  
Radiation and  
Isotopes

[www.elsevier.com/locate/apradiso](http://www.elsevier.com/locate/apradiso)

## Geochemical fractionation of plutonium in anoxic Irish Sea sediments using an optimised sequential extraction protocol

J.A. Lucey<sup>a,\*</sup>, A. Gouzy<sup>b</sup>, D. Boust<sup>b</sup>, L. León Vint<sup>ro</sup><sup>a</sup>, L. Bowden<sup>a</sup>, P.P. Finegan<sup>a</sup>, P.J. Kershaw<sup>c</sup>, P.I. Mitchell<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Experimental Physics, University College Dublin, Belfield, Dublin 4, Ireland

<sup>b</sup> Laboratoire d'Etudes Radioécologiques de la Façade Atlantique, IRSN, BP 10, Cherbourg-Octeville 50130, France

<sup>c</sup> CEFAS, Lowestoft Laboratory, Pakefield Road, Lowestoft, Suffolk N1233 0HT, UK

### Abstract

An optimised five-step sequential extraction protocol, incorporating the use of sodium citrate to inhibit resorption, has been used to assess the solid partition of plutonium under anoxic conditions in intertidal sediments from the Ravenglass Estuary in the north-eastern Irish Sea. The data reveal that the plutonium is predominantly bound to geochemical phases targeted by the acido-soluble and the exchangeable extractants, indicating that a significant proportion of the plutonium in these and similar sediments is associated with relatively mobile geochemical phases. The results are consistent with the relatively high level of plutonium remobilisation now known to be taking place throughout the north-eastern Irish Sea.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Solid speciation; Sequential extraction; Anoxic sediments; Plutonium; Remobilisation; Irish Sea

### 1. Introduction

Approximately 730 TBq of Pu( $\alpha$ ) have been discharged to the north-eastern Irish sea from the Sellafield spent nuclear fuel reprocessing plant in Cumbria (UK) since the 1950s (Gray et al., 1995; BNFL, 1980–2002). Due to its affinity for particles, much of the discharged plutonium has become associated with fine-grained sediment, mainly in a strip of muddy sediments off the Cumbrian coast (Hetherington, 1978; Pentreath et al., 1986; Hunt and Kershaw, 1990). Annual discharges of <sup>239,240</sup>Pu reached their peak in the early to mid-1970s and thereafter declined gradually as new effluent treatment and stricter discharge limits were introduced. However, it is apparent from recent field data that the decrease in <sup>239,240</sup>Pu concentrations in seawater has been less pronounced than the decrease in discharges, suggesting an additional source of plutonium to the

water column, due to remobilisation from seabed sediments (Mitchell et al., 1999; Kershaw et al., 2001).

After the initial incorporation of plutonium onto sediment, there are a number of biogeochemical processes that lead to its penetration down the sediment column or, indeed remobilisation back into the water column; among these are movement due to bottom currents, which causes mixing of surface sedimentary layers and possible transfer to a different geochemical environment, dredging, erosion during storm surges, bioturbation, sedimentation, and diffusion. In addition, diagenesis may bring about changes in the behaviour of plutonium once it has become incorporated into the sediment compartment.

The major diagenetic processes in coastal sediments which influence the partitioning, solubility and mobility of plutonium include degradation of organic matter with consequent release into interstitial pore waters, bacterially mediated redox reactions such as the reductive dissolution of iron and manganese oxyhydroxides, and sulphate reduction with subsequent production of

\*Corresponding author. Fax: +353-1-283-7275.

E-mail address: [julie.lucey@ucd.ie](mailto:julie.lucey@ucd.ie) (J.A. Lucey).

dissolved and sedimentary (insoluble) sulphides. In the case of plutonium, with multiple oxidation states, redox transformations are of particular significance. Clearly, the importance of these post-depositional processes in relation to transfer and/or remobilisation will, to a considerable extent, depend on the geochemical phases with which the plutonium is associated.

Sediments should be considered as a heterogeneous mixture of dissimilar particles, consisting of a variety of components, including quartz, feldspar, carbonates, organic matter, iron and manganese oxyhydroxides, sulphides, and clays. These components are usually coated by organic substances and by hydrous manganese and iron oxides (Förstner, 1990). Since, for a given nuclide species, certain sedimentary substrates are more important than others in the sorption processes taking place at the solid/water interface, identification of the main binding sites and phase associations of radionuclides in sediments is crucial to any evaluation of their potential for remobilisation.

A widely used technique for determining the solid speciation of a trace metal or radioelement is sequential extraction, which determines under what chemical and/or physical conditions the metal will be remobilised. The technique utilises a succession of chemical extractants, chosen to selectively dissolve the various geochemical phases likely to be affected by changes in environmental conditions within the sediment and/or the surrounding water. Metals and radionuclides associated with a given phase will be released upon dissolution of the host phase.

In this paper, the results of an extensive set of experiments on the solid speciation of plutonium in intertidal sediment cores collected in the course of an expedition to the Ravenglass Estuary, north-eastern Irish Sea in July 2002, are presented and discussed. To assist interpretation, the grain size and the carbonate and organic content of the sediments were also measured, as were the concentrations of dissolved organic carbon (DOC), and stable iron and manganese in the interstitial pore waters. Other parameters such as pH, Eh, alkalinity and dissolved sulphide content were also recorded.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Sampling and sample pre-treatment

A number of sediment cores were taken from a site (Stn. INT-010; 54°20.35'N, 03°24.09'W) in the intertidal reaches of the River Esk, Ravenglass Estuary, some 10 km south of the Sellafield reprocessing plant. The sampling site was located in the mid-region of a saltmarsh, away from any major edge features or creeks. The sediment surface was non-vegetated. Previous

studies had shown that this is an area of active accretion, with recorded sedimentation rates of 0.2–6.5 cm yr<sup>-1</sup> (Aston and Stanners, 1981; Clifton and Hamilton, 1982).

The cores were collected by manually driving PVC tubes into the sediment. A large diameter core (20 cm) was retrieved for radionuclide and porewater analysis, while three smaller diameter cores (10 cm) were taken in the immediate vicinity of the large core for microelectrode, sedimentology and X-ray analysis. All cores were promptly transferred to the field laboratory, where sample pre-treatment commenced within a few hours of collection. All operations on the large sediment core were carried out in an oxygen-free atmosphere under nitrogen, in a glove box specially designed for the purpose and instrumented to confirm oxygen removal.

The cores were sectioned at 2 cm intervals, an outer rind of sediment was removed to eliminate smear contamination, and the sediment placed in pore water squeezing pots. The pots were placed into a pneumatic squeezing rig, where pore water from each section was extruded and collected in 50 ml disposable plastic syringes. The pore water was then transferred to a separate nitrogen-filled glove box, where it was filtered (0.45 µm) and subdivided into aliquots prior to the determination of various pore water parameters already referred to above. The squeezing pots were disassembled and the sediment immediately frozen inside heavy-duty plastic bags purged with nitrogen, for storage until further analysis by sequential extraction.

### 2.2. Sequential extraction

The sequential extraction protocol employed in this study is based on a scheme pioneered by Tessier et al. (1979), modified specifically for application to anoxic sediments (Lucey, 2003). In particular, provision was made to protect the anoxic integrity of the samples prior to and during extraction, and a chelating agent (sodium citrate) added to each extractant to inhibit post-extraction resorption. The geochemical phases targeted in each extraction step are briefly summarised in Table 1, together with the reagents comprising each extractant. It is recognised that the targeted geochemical phases are not uniquely or totally dissolved by the selected extractant and that selectivity is also influenced by factors such as extraction time, temperature and reagent concentration. Accordingly, interpretation must be tempered by an appreciation of the limitations of a technique in which the different geochemical phases are operationally defined.

Wet sediment samples of 1 g (equivalent dry mass) were weighed into centrifuge tubes under nitrogen. All extractant solutions were thoroughly purged with nitrogen prior to use, and a reagent-to-sample (dry equivalent) ratio of 50:1 was selected to reduce artefacts

Table 1  
Targeted geochemical phases and extractants used in the sequential extraction of plutonium (Lucey, 2003)

| Extraction       | Targeted phases                                                                           | Extractant                                                                                             | Time | Temp. | Atmosphere |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-------|------------|
| R0 exchangeable  | Exchangeable metals/<br>sulphide phases readily<br>oxidised upon air contact <sup>a</sup> | MilliQ water, 0.175 M Na-<br>citrate, pH 8 with NH <sub>4</sub> OH                                     | 1 h  | Room  | Air        |
| R1 acido-soluble | pH sensitive species and<br>metals specifically adsorbed<br>or bound to carbonates        | 1 M NH <sub>4</sub> Ac, 0.175 M Na-<br>citrate, pH 5 with HAc                                          | 2 h  | Room  | Nitrogen   |
| R2 reducible     | Metals bound to<br>(oxy)hydroxides of Fe and<br>Mn                                        | 1 M NH <sub>2</sub> OH · HCl, 0.175 M<br>Na-citrate, in 25% HAc<br>(v:v), pH 5 with NH <sub>4</sub> OH | 2 h  | Room  | Nitrogen   |
| R3 oxidisable    | Metals bound to less<br>reactive sulphides/organic<br>matter                              | 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0.175 M Na-<br>citrate, pH 2 with HNO <sub>3</sub>                 | 2 h  | Room  | Air        |
| R4 residual      | Metals held within the<br>mineral matrix                                                  | Total dissolution using conc.<br>HNO <sub>3</sub> and conc. HF                                         | —    | —     | —          |

<sup>a</sup>Note: some of the plutonium 'bound' to carbonate is extracted in this step.

associated with the incomplete dissolution of targeted phases. Following extraction, separation of the aqueous from the sediment fraction was carried out by centrifugation at 5000 rpm, followed by filtration through a 0.45 µm membrane filter. The sediment was rinsed with deionised water between extractions to ensure complete removal of the extractant. The extractant and rinse were subsequently combined and analysed for the plutonium content using standard radiochemical techniques (León Vintró and Mitchell, 2000). Following electrodeposition onto stainless-steel discs, plutonium content was measured by high-resolution alpha spectrometry using passivated, ion-implanted silicon detectors. Radiochemical recoveries were determined using a NIST-certified <sup>242</sup>Pu standard reference material as a yield monitor.

### 2.3. Measurement of <sup>137</sup>Cs, <sup>241</sup>Am and <sup>99</sup>Tc

Sub-samples of the frozen sediment were thawed, dried at 60°C, ground and homogenised prior to analysis. Caesium-137 and <sup>241</sup>Am concentrations were determined by high-resolution gamma spectrometry using an n-type germanium detector with a relative efficiency of 30% and resolution of 1.70 keV (FWHM) at 1.33 MeV. Tc-99 was determined by the method of Wigley et al. (1999) using <sup>99m</sup>Tc as a yield monitor. The chemical yield was determined through the measurement of <sup>99m</sup>Tc by gamma spectrometry, while the <sup>99</sup>Tc activity was measured by low-background, actively-shielded, liquid scintillation spectrometry using a Wallac Quantulus LSC. As <sup>99m</sup>Tc decays to <sup>99</sup>Tc, it was necessary to correct the measured <sup>99</sup>Tc activities for the contribution arising from the former. This was accomplished by measuring the <sup>99</sup>Tc activity in a set of appropriately spiked reagent blanks.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Sediment characteristics

Grain size analysis by laser diffractometry (Fig. 1(a)) indicated that the sediment was predominantly composed of silt (64–83%), with smaller quantities of sand (16–41%) and clay (8–11%). Although little variation in particle size was observed in the top 20 cm of the core, a layer containing an increased proportion of sand was evident between 20 and 34 cm.

Loss on ignition (LOI) data (Fig. 1(b)) showed that the organic carbon content of these sediments was very low (<1.4% in all strata), though the uppermost layers exhibited the highest levels. On the other hand, the calcimetry data (Fig. 1(c)) showed little variation in carbonate content (~6%) down the profile.

In situ measurements of the redox potential in the interstitial pore water showed a rapid decrease in  $E_h$  with depth, with values changing from +45 mV at 1 cm to -350 mV at 24 cm and below (Fig. 2(a)). A similar trend was observed for the pH profile, which relaxes smoothly from 7.3 at 1 cm to about 6.7 at 15 cm. The anoxic character of the sub-surface sediment is also reflected in the dissolved sulphide and alkalinity profiles (Fig. 2(b)). Moreover, the variation in dissolved iron and manganese concentrations with depth follows a well-recognised pattern (Fig. 2(c)) and reflects the redox-active properties of these two elements, present predominantly as insoluble oxyhydroxides under oxic conditions (i.e. the first few centimetres), but reduced to soluble Fe<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> upon transition to anoxic conditions (Malcolm et al., 1990).

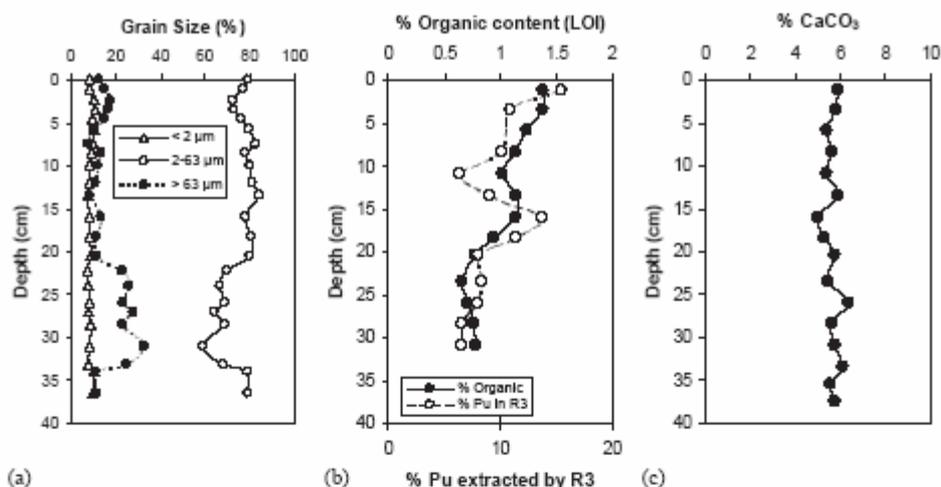


Fig. 1. Vertical profiles of (a) grain size, (b) organic content (as determined by LOI) and (c) carbonate content in sediment (core INT-010) from the Ravenglass Estuary. Note that the proportion of plutonium associated with the R3 extraction, which targets organic matter (and metals bound to less reactive sulphides), closely accords with the organic content of the sediment.

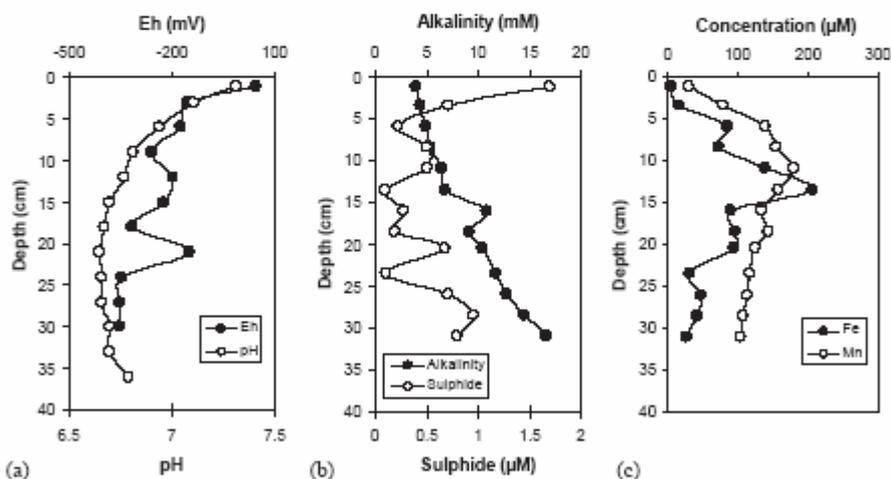


Fig. 2. Vertical profiles of (a) pore water Eh and pH, (b) alkalinity and sulphide concentration, and (c) dissolved iron and manganese concentration in sediment (core INT-010).

### 3.2. Radionuclide profiles

The concentration profiles of  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$  are shown in Fig. 3. In the case of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{241}\text{Am}$ , pronounced sub-surface maxima are observed at depths of approximately 26 and 36 cm, respectively. The  $^{239,240}\text{Pu}$  profile also peaks at a similar or perhaps slightly greater depth (37 cm). Similar sub-surface maxima had previously been observed at shallower depths ( $\sim 10$  cm) in cores taken during the late 1970s in the same general area (Aston and Stanners, 1981; Clifton and Hamilton, 1982). The change in the depth

of these peaks reflects the progressive burial of the Sellafield signal in a zone of active sediment accretion. Clearly, these sub-surface maxima in  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$  concentrations correspond to the periods of maximum discharge of these nuclides from nearby Sellafield and imply, when compared with data on annual discharges, a sedimentation rate of  $1.1\text{--}1.3 \text{ cm yr}^{-1}$ , which is consistent with sedimentation rates previously reported for this zone (Aston and Stanners, 1981). It is also consistent with the sedimentation rate determined from the  $^{99}\text{Tc}$  concentration profile, which displays a clear sub-surface maximum at around 6 cm. The

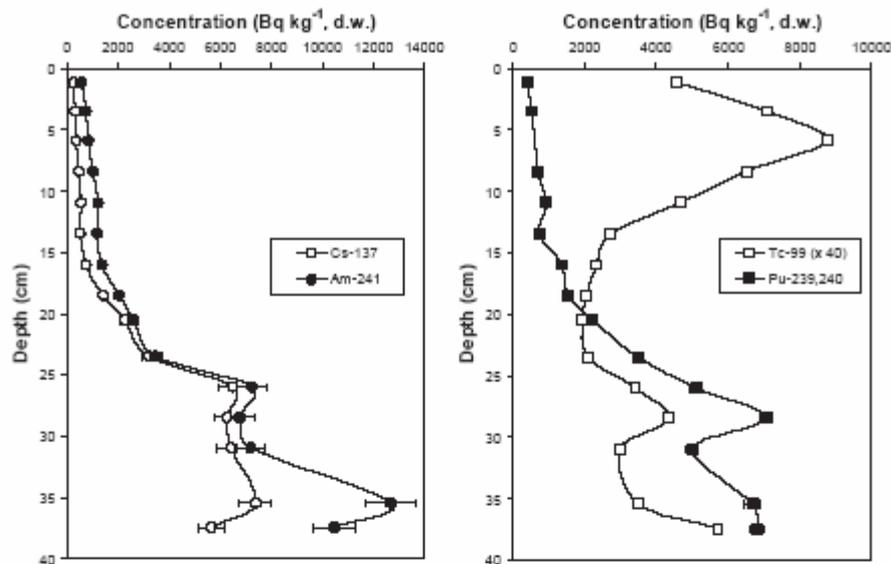


Fig. 3.  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$  concentration profiles ( $\text{Bq kg}^{-1}$ , dry weight) in sediment (core INT-010). In some cases, measured uncertainties ( $\pm 2$  S.D.) are masked by the data points.

discharge history of this nuclide is very different to those of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$ , and is characterised by relatively low discharges during the 1980s and early 1990s, followed by a pronounced peak in 1994–98. These trends are clearly reflected in our core. Furthermore, the presence of well-defined maxima in these profiles, decades after input, indicates that relatively little post-depositional mixing of sediment has occurred during this period.

### 3.3. Sequential extraction of plutonium from an anoxic sediment core

Data on the solid partition of plutonium at progressively increasing depths in anoxic sediment from the Ravenglass Estuary are shown in Fig. 4. At all depths, a substantial proportion of the plutonium was found to be associated with the R0 exchangeable/readily-oxidisable (mean:  $29 \pm 8\%$ ; range: 13–45%) and R1 acido-soluble (mean:  $45 \pm 6\%$ ; range: 30–54%) 'phases'. Smaller amounts were associated with the R2 reducible (mean:  $5 \pm 2\%$ ; range: 3–10%), R3 oxidisable (mean:  $10 \pm 3\%$ ; range: 6–15%) and R4 residual (mean:  $12 \pm 4\%$ ; range: 5–19%) 'phases'.

The small amount of plutonium associated with the exchangeable/readily-oxidisable phase in the oxygenated surface layer compared to that associated with this phase in the deeper anoxic layers, would suggest that some, at least, of the latter is associated with readily-oxidisable geochemical species developed under reducing conditions (e.g. acid-volatile sulphides). Interestingly, a maximum in the proportion of plutonium

associated with this phase occurs at a depth of 13.5 cm—a depth that coincides with the observed maximum in the dissolved iron pore water profile. This increase is at the expense of the proportion of plutonium associated with the acido-soluble phase, which otherwise is relatively constant through the profile.

More plutonium was found to be associated with the reducible phase in the surface layer compared to deeper sediments, reflecting the geochemical behaviour of iron and manganese. A similar pattern was evident in the case of the oxidisable phase, more than likely reflecting the somewhat higher concentrations of organic matter in the surface layer.

Our results indicate that carbonates and to a lesser extent readily oxidisable sulphides are the most important host phases for plutonium in these sediments. This has significant implications in relation to the remobilisation of plutonium upon changes in pH and/or redox conditions. Such changes are a normal feature of high energy estuarine environments, such as those to be found in the north-eastern Irish Sea.

## 4. Conclusions

A sequential extraction protocol, specifically designed for the analyses of anoxic sediments, has been used to examine the solid speciation of plutonium in a sediment core retrieved from the Ravenglass Estuary. The core analysed was taken at a site of active sediment accumulation, as evidenced by the measured  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$  vertical profiles, which closely

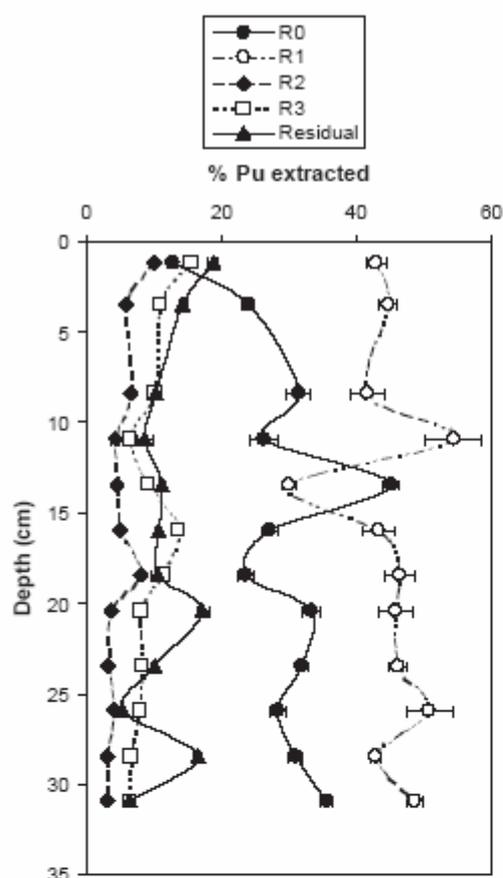


Fig. 4. Sequential extraction of  $^{239,240}\text{Pu}$  from successive sediment horizons (core INT-010). Uncertainties are given to  $\pm 2$  S.D.

preserve the record of historic discharges from Sellafield. Extensive sequential extraction data indicate that plutonium at this site is primarily associated with carbonate minerals, and that association with acid-volatile sulphides and other readily oxidisable geochemical phases is also of importance in the case of anoxic sediments. Moreover, it is clear that diagenetic reactions taking place during the development of anoxic conditions influence the partitioning of plutonium in the solid phase. It follows that this feature must be taken into account when modelling the remobilisation of plutonium from contaminated intertidal sediments.

Finally, it is worth stressing that sequential extraction analysis on a sediment core can provide valuable data on relative changes of elemental host phases, irrespective of the protocol used, thereby giving insight into the diagenetic processes taking place post deposition and which play such an important role in regulating the rate at which plutonium is remobilised from sediment.

#### Acknowledgements

This study was made possible by the generous financial support provided by the European Commission under its Fifth Framework Programme (REMO-TRANS Project, Contract No. FIGE-CT-2000-00085) and by the Scottish and Northern Ireland forum for Environmental Research (SNIFFER; Contract AIR(99)01). The authors also wish to thank the 'DIAPLU' scientific team for their support while on station, the CEFAS team for invaluable assistance at Whitehaven and Gabriel Billon (University of Lille) for analytical advice and expertise.

#### References

- Aston, S.R., Stanner, D.A., 1981. Plutonium transport to and deposition and immobility in Irish Sea intertidal sediments. *Nature* 289, 581–582.
- BNFL (1980–2002). Annual Reports on Radioactive Discharges and Monitoring of the Environment, 1979; 1980; 1981; 1982; 1983; 1984; 1985; 1986; 1987; 1988; 1989; 1990; 1991; 1992; 1993; 1994; 1995; 1996; 1997; 1998; 1999; 2000; 2001. British Nuclear Fuels plc., Risley, UK.
- Clifton, R.J., Hamilton, E.I., 1982. The application of radioisotopes in the study of estuarine sedimentary processes. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 14, 433–446.
- Förstner, U., 1990. Inorganic sediment chemistry and elemental speciation. In: Baudo, R., Giesy, I., Muntay, H. (Eds.), *Sediments: Chemistry and Toxicity of In-place Pollutants*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, pp. 61–105.
- Gray, J., Jones, S.R., Smith, A.D., 1995. Discharges to the environment from the Sellafield site, 1951–1992. *J. Radiol. Prot.* 15, 99–131.
- Hetherington, J.A., 1978. The uptake of plutonium nuclides by marine sediments. *Mar. Sci. Comm.* 4, 239–274.
- Hunt, G.J., Kershaw, P.J., 1990. Remobilisation of artificial radionuclides from the sediment of the Irish Sea. *J. Radiol. Prot.* 10, 147–151.
- Kershaw, P.J., Leonard, K.S., McCubbin, D., Aldridge, J., 2001. The legacy of plutonium releases from Sellafield. In: Kudo, A. (Ed.), *Plutonium in the Environment* (edited Proceedings of the Second Invited International Symposium), Osaka, 9–12 November, 1999, Environmental Radioactivity Series, Vol. 1. Elsevier Science Ltd., UK, pp. 305–328.
- León Vitró, L., Mitchell, P.I., 2000. Determination of actinides and other alpha-emitters. In: Meyers, R.A. (Ed.), *Encyclopaedia of Analytical Chemistry*. Wiley, Chichester, pp. 12848–12884.
- Lucey, J.A., 2003. Solid speciation of plutonium in the Irish Sea by sequential extraction analysis. Unpublished PhD dissertation, National University of Ireland, Dublin.
- Malcolm, S.J., Kershaw, P.J., Cromar, N.J., Botham, L., 1990. Iron and manganese geochemistry and the distribution of  $^{239,240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$  in the sediments of the north east Irish Sea. *Sci. Tot. Environ.* 95, 69–87.

- Mitchell, P.I., Condren, O.M., León Vintró, L., McMahon, C.A., 1999. Trends in plutonium, americium and radio-caesium accumulation and long-term bioavailability in the western Irish Sea mud basin. *J. Environ. Radioactivity* 44 (3), 223–251.
- Penthreath, R.J., Woodhead, D.S., Kershaw, P.J., Jefferies, D.F., Lovett, M.B., 1986. The behaviour of plutonium and americium in the Irish Sea. *Rapp. P.-v. Réun. Cons. Int. Explor. Mer.* 186, 60–69.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51 (7), 844–851.
- Wigley, F., Warwick, P.E., Croudace, I.W., Caborn, J., Sanchez, A.L., 1999. Optimised method for the routine determination of technetium-99 in environmental samples by liquid scintillation counting. *Anal. Chim. Acta.* 380, 73–82.

## ANNEXE J. ARTICLE 3 : DIAGENETIC REACTIVITY OF THE PLUTONIUM IN MARINE ANOXIC SEDIMENTS (CUMBRIAN MUD PATCH - EASTERN IRISH SEA)

A. GOUZY ; D. BOUST ; O. CONNAN ; G. BILLON ; L. LEÓN VINTRÓ ; J. A. LUCEY ; L. BOWDEN ; M. AGARANDE ; P. LESUEUR ; A. KLEIN ; P. J. KERSHAW & P. I. MITCHELL

Accepté pour publication à :

*Radioprotection*, Suppl. 1, vol. **39** (2004)

© EDP Sciences, 2004

DOI : 10.1051/jp4 :20030178 (will be inserted by the publisher)

### Diagenetic reactivity of the plutonium in marine anoxic sediments (Cumbrian mud patch - eastern Irish Sea)

A. Gouzy<sup>1,2</sup>, D. Boust<sup>1</sup>, O. Connan<sup>1</sup>, G. Billon<sup>3</sup>, L. León Vintrotó<sup>4</sup>, J. Lucey<sup>4</sup>, L. Bowden<sup>4</sup>, M. Agarandé<sup>5</sup>, S. Lesourd<sup>6</sup>, P. Lesueur<sup>2</sup>, A. Klein<sup>1,2</sup>, P. J. Kershaw<sup>7</sup> and P. I. Mitchell<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> *Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg-Octeville, IRSN, 50130 Cherbourg-Octeville, France.*

<sup>2</sup> *UMR CNRS 6143 Morphodynamique Continentale et Côtière, Université de Caen, 14000 Caen, France.*

<sup>3</sup> *Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, FR CNRS 1818 et UMR CNRS 8013, Université de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.*

<sup>4</sup> *Department of Experimental Physics, University College Dublin, Belfield, Dublin 4, Ireland.*

<sup>5</sup> *Laboratoire de Mesure de la Radioactivité de l'Environnement, IRSN, 91400 Orsay, France.*

<sup>6</sup> *Université du Littoral Côte d'Opale, UMR 8013 ELICO, 62930 Wimereux, France.*

<sup>7</sup> *The Centre for Environment, Fisheries & Aquaculture Science (CEFAS), Lowestoft, UK.*

**Abstract.** An extensive diagenetic study carried out on a sediment core collected in the Cumbrian mud patch off the Sellafield nuclear reprocessing plant, is presented. Sequential leaching data, using a thoroughly validated protocol specifically designed to prevent any resorption of the released plutonium in the course of the extraction, demonstrate that a significant proportion of the plutonium is loosely bound to sites that readily exchange with seawater, oxidise upon oxygenated water contact (reactive sulphides) or easily dissolve upon changes in pH. Such a result contradicts many previous sequential extraction studies which have reported that little of the plutonium in Irish Sea sediments is in a readily available form. The profile of dissolved plutonium in pore waters indicates an active uptake process at depth, probably linked to sulphide (Acid Volatile Sulphide) precipitation. These reactive sulphides are liable to act as source of plutonium to the overlying water if they are brought close the interface by bioturbation or in contact with oxygenated seawater by burrowing activity.

#### 1. INTRODUCTION

Since the early 1950s, low-level liquid radioactive wastes have been discharged into the north-eastern Irish Sea from the British Nuclear Fuels plc reprocessing plant at Sellafield, Cumbria, UK. Annual discharges, including those of transuranium nuclides, peaked in the mid- to late- 1970s due to increased throughputs and reprocessing of residues, and thereafter declined as new treatment facilities were introduced. Overall, an estimated 120TBq of <sup>238</sup>Pu, 611TBq of <sup>239</sup>Pu and 22 PBq of <sup>241</sup>Pu have been discharged to the Irish Sea during the period 1952-2000 [1]. Most of the so-called conservative radionuclides are advected northwards and leave the Irish Sea via the North Channel [2], with a smaller proportion being dispersed southwards to the English Channel approaches [3]. In contrast, radionuclides having a strong affinity for sediment particles are quickly removed from the water column by scavenging processes [4-6] onto suspended particulate matter, and accumulate in fine-grain deposits. In the eastern Irish Sea, muddy sediments are confined to the Cumbrian Mud Patch, a large offshore mudflat lying parallel to the Cumbrian coast, off Sellafield, which acts as a very efficient sink for particle-reactive radionuclides, such as transuranics.

These sediments are known to be subject to extensive physical (tide currents and waves) and biological (benthic organisms) reworking. Furthermore, trawling activities are liable to cause the resuspension of considerable amounts of sediments [7]. Together with post depositional evolution yielding the release of particulate-bound plutonium to the interstitial waters, these processes are liable to enhance the remobilisation and relocation of the plutonium back to the water-column, its advection to distant sites, or its transfer in the food chain.

The plutonium remobilisation from bottom sediments in the Eastern Irish Sea has been evidenced and extensively documented [8]. Nevertheless, the forcing parameters by which the plutonium is released to the water column are

still poorly understood. This is due to the fact that very scarce data are available on the behaviour of this element during the diagenesis of marine sediments [9]. In addition, the reliability of previous data on the solid partition of plutonium under anoxic conditions has been put in question by recent data using a sequential extraction protocol specifically designed to avoid some of the pitfalls affecting this technique [10-11]. Here we present new data on the post-depositional reactivity of plutonium, based on an integrated study of the diagenetic processes taking place in the Cumbrian mud patch, including plutonium solid partitioning and pore water data.

## 2. MATERIALS AND METHODS

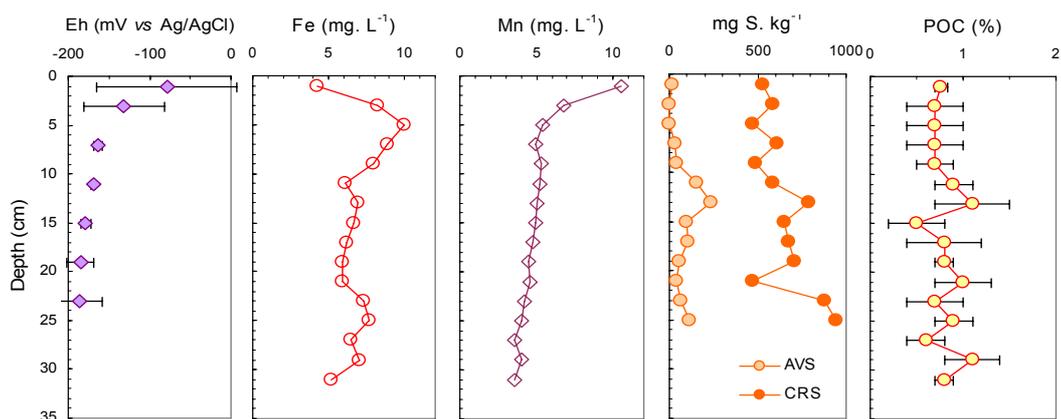
A collaborative expedition (DIAPLU) to the eastern Irish Sea and intertidal areas of the Cumbrian coast took place in July 2002. The objectives of this sampling campaign were to: (i) determine the solid partitioning of plutonium originating from the discharges by the Sellafield reprocessing plant and (ii) investigate the influence of pore-water chemistry and the development of anoxic conditions on the remobilisation of this element from the sediment to the overlying water column. The main challenges faced by the participating laboratories were the recovery of high-quality sediment and pore water samples, and the maintenance of anoxic conditions throughout the analytical processes employed. Sub-tidal sediment cores were retrieved using a FLUSHA box-corer from aboard the French research vessel *Côtes de la Manche* (INSU/CNRS). Sediment description and pH-Eh profiling were performed onboard immediately after retrieval, and sub-cores were taken for sedimentological and diagenetic studies. Back in the (field) laboratory, sediment core extrusion and sectioning was carried out in an oxygen-free atmosphere under nitrogen, within a glove box specially designed for the purpose. The cores were sectioned at 2 cm intervals, an outer rind of sediment was removed to eliminate smear contamination, and the sediment placed in pore water squeezing pots. The pots were placed into a pneumatic squeezing rig, where pore water from each section was extruded and collected in 50 ml disposable plastic syringes. The pore water was then transferred to a separate nitrogen-filled glove box, where it was filtered (0.45  $\mu\text{m}$ , PURADISC filter) in an inert ( $\text{N}_2$ ) atmosphere and subdivided into appropriate aliquots in preparation for the different types of analyses. The squeezing pots were disassembled and the sediment immediately frozen inside heavy-duty plastic bags purged with nitrogen, for storage until further analysis by sequential extraction.

A number of parameters were determined on pore water samples (major and trace elements, sulphides, sulphates and dissolved organic carbon) as well as on sediments (some major and trace elements, particulate organic carbon, carbonate content, grain size distribution, gamma-emitting radionuclides). Special attention was paid to both the determination of acid-volatile sulphides (AVS) and chromium reducible sulphides (CRS) [12], and to the solid partitioning of plutonium. A thoroughly validated sequential extraction procedure [13] was applied to the squeezed sediment sections. The protocol employed considers five fractions, namely exchangeable/readily oxidisable (including reactive sulphide - AVS), acido-soluble (including carbonates), reducible, oxidisable (organics and CRS sulphides), and residual fractions (hereafter referred to as R0, R1, R2, R3 and R4, respectively). Plutonium isotopes ( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  and  $^{242}\text{Pu}$ ) were measured in each fraction by ICP-MS, using  $^{244}\text{Pu}$  as yield tracer [14]. Owing to the low concentrations expected and the small pore water volumes available, the concentrations of dissolved plutonium in interstitial waters were determined by accelerator mass spectrometry (AMS) using the 14UD Pelletron accelerator at the Department of Nuclear Physics, the Australian National University, Canberra, Australia [15]. We report here the data obtained on a subtidal core retrieved from the muddy sediments just off the Sellafield discharge point (SUB079; 54°20.026'N, 03°40.069'W).

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Diagenetic parameters

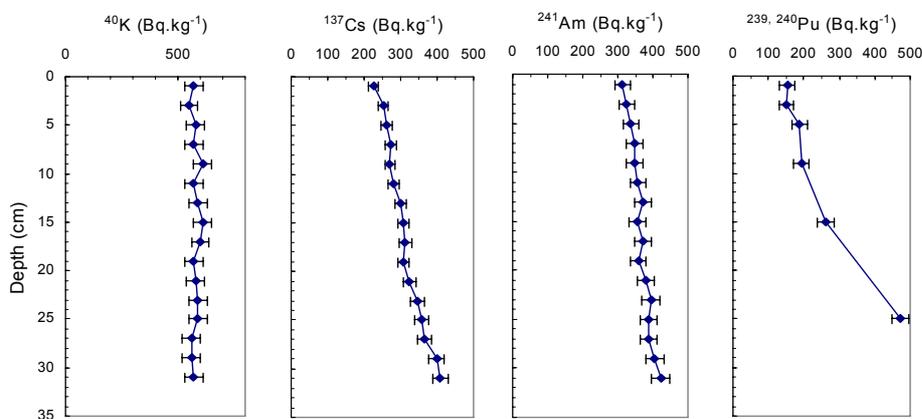
No dissolved oxygen was measured in the pore water below the top 5 mm. The constant sulphate ( $36\pm 3 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) and alkalinity ( $3.4\pm 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) profiles suggest that if any sulphate reduction is taking place at this site, the sulphate pool is actively being renewed by the overlying water, and is not acting as a limiting factor for the reduction reaction. Nevertheless, evidence that the sediments undergo some suboxic diagenesis is provided by the presence of subsurface peak concentrations of dissolved Mn(II) and Fe(II) in agreement with the thermodynamic predictions, respectively at depths of 1 and 5 cm, and the negative Eh values ( $-200 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ , [ $\text{KCl} = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ ]) measured at depths of 25 cm down the core (Fig. 1). The pore water Fe concentrations remain roughly constant below the reduction peak ( $6.5\pm 0.7 \text{ mg.L}^{-1}$ ), which indicates that dissolved sulphide production is either not very active, that it occurs in anoxic "micro-niches", or that the sulphides are actively recycled by re-oxidation processes. In addition, peak values of both AVS and particulate organic carbon were found at 13 cm depth, suggesting that AVS could be produced by the anaerobic decay of autochthonous organisms [16].



**Figure 1.** Eh, dissolved Fe and Mn profiles in pore waters, acid volatile (AVS), chromium reducible (CRS) sulphides and particulate organic carbon in core SUB079.

### 3.2 Geochemical characterisation of the solid phase

Grain size analysis indicated that the sediment was predominantly composed of silt (100% less than 63  $\mu\text{m}$ ). The grain-size distribution displays a bimodal pattern with peak abundances at 8 and 50  $\mu\text{m}$ , with no significant down-core trend. The non-reactive sediment parameters, such as carbonate content or  $^{40}\text{K}$  concentrations, are essentially constant along the core, at  $8.0 \pm 0.4\%$  and  $580 \pm 18 \text{ Bq.kg}^{-1}$ , respectively. By contrast, the  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$  and  $^{239, 240}\text{Pu}$  profiles showed a very slight gradient of increasing concentrations with depth, suggesting extensive down-core mixing (Fig. 2). The  $^{241}\text{Am}/^{239, 240}\text{Pu}$  activity ratios ranged between 1 and 2, compared to 1.5 for the integrated discharge from Sellafield, when ingrowth from  $^{241}\text{Pu}$  is taken into account. Total concentrations and elemental solid partition between acid-soluble fraction (1M HCl) and residual fraction showed that most of the Ca and Sr was in an acido-soluble form. This is not surprising, as these two elements are known to be associated with the carbonate fraction. In the case of Mg, the acido-soluble component was smaller (69%), with the remainder most likely bound to the clay minerals, as is most (92%) of the Al. Significant amounts of Mn (71%) and, to a lesser extent, Fe (26%) were in an acido-soluble forms. Both elements are known to be associated with carbonate and sulphide phases in anoxic sediments.



**Figure 2.**  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$  and  $^{239, 240}\text{Pu}$  profiles in the core SUB079.

### 3.3 Solid partition of the plutonium

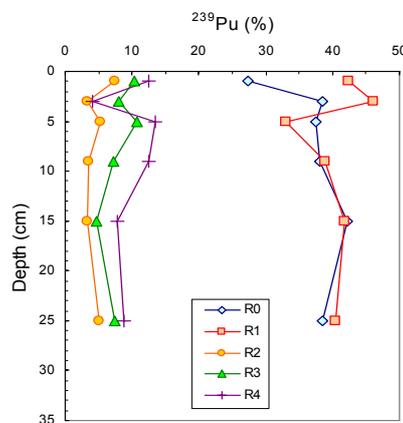
The bulk concentrations of plutonium isotopes ( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  and  $^{242}\text{Pu}$ ) are given in Table 1. The average solid partitioning of these isotopes among the fractions defined above (Tab. 2) is very similar to that reported previously on a core collected in the Esk estuary [13]. In both cases, plutonium is mainly associated with the R0 exchangeable/readily oxidisable and R1 acido-soluble fractions. Even if only 10% of the total plutonium was actually bound to readily oxidisable sulphides, very high and localised concentrations could be reached in these phases (up to 20,000-500,000 Bq of  $^{239}\text{Pu}$  per kg of AVS assumed to have a mean composition of FeS) potentially focusing its impact on biota, especially microorganisms. This observation was not expected from previous investigations [17], which took less care of preservation of the anoxic character of the sediment and of resorption of plutonium during the extraction. Since no significant differences were observed in the solid partitioning between the different plutonium isotopes measured, the down core evolution of the plutonium solid partition is examined for the  $^{239}\text{Pu}$  only (Fig. 3).

**Table 1.** Bulk concentrations of plutonium isotopes in the sediments of the core SUB079;  $\text{Bq.kg}^{-1}$  ( $\pm 2\sigma$  at the date of sampling).

| Depth (cm) | <sup>239</sup> Pu | <sup>240</sup> Pu | <sup>241</sup> Pu | <sup>242</sup> Pu |
|------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1          | 88 ± 8            | 65 ± 6            | 1383 ± 120        | 0.040 ± 0.004     |
| 3          | 86 ± 7            | 64 ± 5            | 1350 ± 114        | 0.040 ± 0.003     |
| 5          | 109 ± 21          | 79 ± 15           | 1709 ± 331        | 0.055 ± 0.011     |
| 9          | 111 ± 11          | 82 ± 8            | 1706 ± 167        | 0.052 ± 0.005     |
| 15         | 150 ± 13          | 112 ± 10          | 2380 ± 180        | 0.071 ± 0.006     |
| 25         | 274 ± 16          | 198 ± 11          | 3916 ± 226        | 0.125 ± 0.007     |

**Table 2.** Average solid partition of plutonium isotope activities in the sediments of core SUB079 (mean values of 6 samples; ± 1σ). For comparison, the average values for a sediment core from the Esk estuary [13] are also given.

| Fraction | Mud Patch – Core SUB079 |                       |                       |                       | Esk estuary – Core INT010 |
|----------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|
|          | <sup>239</sup> Pu (%)   | <sup>240</sup> Pu (%) | <sup>241</sup> Pu (%) | <sup>242</sup> Pu (%) | <sup>239,240</sup> Pu (%) |
| R0       | 37 ± 5                  | 36 ± 5                | 36 ± 6                | 32 ± 7                | 29 ± 8                    |
| R1       | 40 ± 4                  | 40 ± 4                | 40 ± 4                | 38 ± 5                | 45 ± 6                    |
| R2       | 5 ± 2                   | 5 ± 2                 | 5 ± 2                 | 6 ± 3                 | 5 ± 2                     |
| R3       | 8 ± 2                   | 9 ± 3                 | 10 ± 3                | 12 ± 3                | 10 ± 3                    |
| R4       | 10 ± 4                  | 10 ± 4                | 10 ± 4                | 13 ± 7                | 12 ± 4                    |



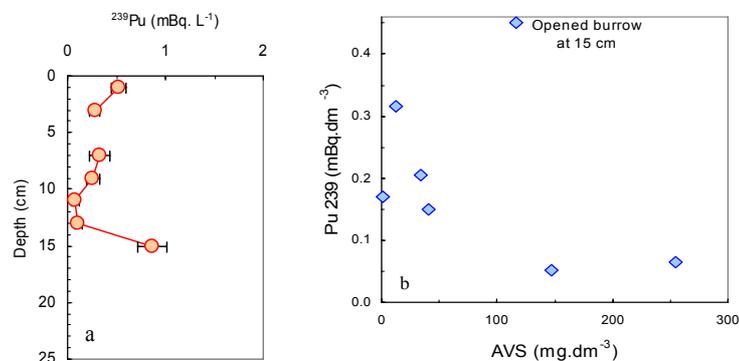
**Figure 3.** The down core evolution of the <sup>239</sup>Pu solid partitioning in the core SUB079; specific activity expressed as percent of the total <sup>239</sup>Pu.

The down core evolution of the <sup>239</sup>Pu solid partition is quite homogenous and does not depend on the total concentration of the element. A slight alteration of the solid partition is observed at 3 cm depth, whose significance will have to be confirmed by further analyses (Fig. 3). While the plutonium abundance in the R0 fraction ranges between 37 and 42% at depth, it decreases to 27% in the topmost sample (0-2 cm). As this pattern has been observed in some other cores collected nearby, it deserves some further comment, as it represents a release of at least 10% of the total <sup>239</sup>Pu from the exchangeable/readily oxidisable fraction: this process is probably favoured by bioturbation and bioirrigation processes. The water content can reach 48% close to the sediment-seawater interface, which displays an unstructured flaky texture. Consequently, ~ 8 Bq of <sup>239</sup>Pu is released from 1 kg of dry sediment, or 4 Bq into 0.5 L of pore water. This is much higher than the <sup>239</sup>Pu concentrations measured in the pore waters (see Section 3.4). It is, thus, likely that the plutonium release is followed by its partial resorption onto other sediment phases. Indeed, at this stage, there should be scope for complexation of the released dissolved <sup>239</sup>Pu (as Pu(IV)) by freshly deposited and actively decaying organic matter (dissolved organic carbon reaches 22 mg.L<sup>-1</sup> at 1 cm depth, compared to an average of 10 in the rest of the core) which could efficiently maintain some of the plutonium in the soluble phase and, consequently, promote its diffusion or advection by bioirrigation to the sediment seawater interface.

### 3.4 Plutonium in pore waters

The vertical profile of dissolved <sup>239</sup>Pu is given on Figure 4, with a 2 cm vertical resolution. The values decrease from 0.52 mBq.L<sup>-1</sup> in the surface to ca 0.10 mBq.L<sup>-1</sup> at 13 cm depth. The highest concentration, 0.86 mBq.L<sup>-1</sup>, occurs at 15 cm depth. This yields K<sub>d</sub> values of 1.7 to 4.3x10<sup>5</sup> L.kg<sup>-1</sup>, which are typical for these waters [9]. The observed decrease in dissolved <sup>239</sup>Pu concentrations suggests an uptake by a solid phase, which is more abundant or more actively formed at depth. As the plutonium has been demonstrated to be partly associated with acid volatile sulphides, the precipitation of reactive iron sulphides is likely to be an efficient uptake process. As shown in Figure 4b (where <sup>239</sup>Pu and AVS concentrations have been corrected for porosity and are expressed per dm<sup>3</sup> of bulk sediment), dissolved <sup>239</sup>Pu decreases from 0.32 to 0.05 mBq.dm<sup>-3</sup> as AVS content increases up to 147 mgS.dm<sup>-3</sup>. Further increase of AVS (255 mgS.dm<sup>-3</sup> at 13 cm) does not induce further decrease in the dissolved plutonium. If the AVS are an active sink for plutonium, they can also act as an active source of plutonium to the overlying water, as they are highly sensitive to oxidizing processes (e.g. bioturbation promoting oxidation of AVS by Fe and

Mn oxides, bioirrigation promoting oxidation by circulation of oxic seawater, etc.). Indeed, it has been shown that 90% of the AVS pool can be dissolved after a 1 hour mixing of anoxic sediments in seawater [18]. These processes can occur close to the sediment seawater interface or deeper in the sediment column. In fact, an opened burrow observed in the 15 cm sample (7 cm long and 1 cm diameter) is likely to be responsible of the release of plutonium at this depth. This hypothesis is further supported by the significant decrease of AVS concentration at this depth down to  $116 \text{ mgS.dm}^{-3}$ .



**Figure 4.** (a) The dissolved  $^{239}\text{Pu}$  profile in pore waters of core SUB079; (b) Plot of dissolved  $^{239}\text{Pu}$  concentrations versus AVS contents, both corrected for porosity and expressed per  $\text{dm}^3$  of bulk sediment.

#### 4. SUMMARY

This work has shown that plutonium bound to sediment in the Cumbrian mud patch is potentially more bioavailable than hitherto believed. Sequential extraction analyses have shown that a large proportion of the plutonium in Irish Sea sediments is loosely bound to sites that readily exchange with seawater, readily oxidise upon oxygenated water contact or easily dissolve upon changes in pH. Moreover, the data clearly indicate that diagenetic reactions taking place during the development of anoxic conditions influence the partitioning of plutonium in the solid phase. Further experimental evidence of these processes is brought by [19].

Although the results of this work contradict many previous sequential extraction studies, which have reported that little of the plutonium in Irish Sea sediments is in a readily available form, with most publications identifying primary associations with oxide and organic sediment phases, some, at least, of the disparity is almost certainly attributable to failure to take account of the resorption of plutonium in the course of sequential extraction. In addition, many researchers have not taken the necessary precautions to preserve the anoxic integrity of the sediment during sampling, storing and extraction, an omission that undoubtedly leads to unwanted, non-quantifiable phase changes in the course of analysis.

The plutonium release from bottom sediments partly depends on the recycling of reactive sulphides and is therefore favoured by bioirrigation, bioturbation, and natural and man-induced physical mixing. The comparative study of different cores collected during the DIAPLU will help to further elucidate these processes. The inferred reactivity of plutonium during sediment resuspension will have to be reconsidered as well.

#### Acknowledgments

The authors are grateful to the crew of the R.V. "Côtes de la Manche" (CNRS/INSU, France) for their helpful support during the DIAPLU expedition, to the CEFAS team for invaluable assistance at their Whitehaven laboratory and to the LRC-IRSN team for technical assistance, efficiency and analytical expertise. This study was partly funded by the European Commission under its Fifth Framework Programme (REMOTRANS Project, Contract No. FIGE-CT-2000-00085).

## References

- [1] León Vintró L., Smith K.J., Lucey J.A. and Mitchell P.I., The environmental impact of the Sellafield discharges, In: Scope-Radsite Workshop, Brussels, 4-6 December 2000, 27pp.
- [2] McKay W. A., and Pattenden N. J., *J. Environ. Radioactivity*, **18** (1993) 99-132.
- [3] Garreau P. and Bailly du Bois P., Transportation of radionuclides in the Celtic Sea : a possible mechanism. RADOC Symposium "Inventories, behaviour and processes" Cherbourg-Octeville (France), 7-11 October, 1996, P. Germain, J.C. Guary, P. Guéguénat and H. Métivier (Radioprotection - colloques, 1997), Vol. 32, C2, 381-385.
- [4] Hetherington J.A., Jefferies D.F. and Lovett M.B., Impacts of nuclear releases into the aquatic environment, (IAEA-SM-198, Otaniemi, Finland, IAEA Vienna, 1975) pp 193-212.
- [5] Boust D., Mitchell P. I., Garcia K., Condren O., León Vintró L. and Leclerc G. *Radiochim. Acta*, **74** (1996) 203-210.
- [6] Mitchell P. I., Condren O. M., León Vintró L. and McMahon C. A., *J. Environ. Radioactivity*, **44** (1999) 223-251.
- [7] Kershaw P.J., Denoon D.C. and Woddhead D.S., *J. Environ. Radioactivity*, **44** (1999) 121-221.
- [8] Hunt G. J. and Kershaw P. J., *Journal of Radiological Protection*, **10** (1990) 147-151.
- [9] Malcolm S.J., Kershaw P. J., Lovett M.B. and Harvey B.R., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54** (1989) 29-35.
- [10] Walter F., *Rapport LERFA-IRSN*, Cherbourg-Octeville (2000) 64pp.
- [11] Lucey J.A., Solid speciation of the plutonium in the Irish Sea by sequential extraction analysis, *PhD University College Dublin* (2003) 169pp.
- [12] Thode-Andersen S. and Jorgensen B.B., *Limnol. Oceanogr.*, **34** (1989) 793-80.
- [13] Lucey J. A., Gouzy A., Boust D., León Vintró L., Bowden L., Finegan P. P., Kershaw P. J. and Mitchell P. I., *Applied Radiation and Isotopes*, **60** (2004) 379-385.
- [14] Agarande M., Benzoubir S., Neiva-Marques A. M., and Bouisset P., *J. Environ. Radioactivity*, **72** (2004) 169-176.
- [15] Fifield L. K., Cresswell R. G., di Tada M. L., Ophel T. R., Day J. P., Clacher A. P., King S. J. and Priest N., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B117** (1996) 295-303.
- [16] Allen R.E., *Chem. Geol.*, **182** (2002) 461-472.
- [17] McDonald P., Vives i Battle J., Bouscher A., Whittall A. and Chambers N., *The Science of the Total Environment*, **267** (2001), 109-123.
- [18] Boust D., Hébert D. et Rozet M., *Rapport DPRE/SERNAT/99-13* (1999).
- [19] Gouzy A., Boust D. and Klein A., this volume (2004).

# ANNEXE K. ARTICLE 4. POST-DEPOSITIONAL REACTIVITY OF THE PLUTONIUM IN DIFFERENT SEDIMENT FACIES FROM THE ENGLISH CHANNEL – AN EXPERIMENTAL APPROACH.

A. GOUZY ; D. BOUST ; O. CONNAN ; A. KLEIN ; M. ROZET & L. SOLIER

Accepté pour publication à :

*Radioprotection*, Suppl. 1, vol. 39 (2004)

© EDP Sciences, 2004

DOI : 10.1051/jp4 :20030178 (will be inserted by the publisher)

## Post-depositional reactivity of the plutonium in different sediment facies from the English Channel – an experimental approach.

A. Gouzy<sup>1,2</sup>, D. Boust<sup>1</sup>, O. Connan<sup>1</sup>, A. Klein<sup>1,2</sup>, M. Rozet<sup>1</sup> and L. Solier<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg-Octeville, IRSN, 50130 Cherbourg-Octeville, France.*

<sup>2</sup> *UMR CNRS 6143 Morphodynamique Continentale et Côtière, Université de Caen, 14000 Caen, France.*

**Abstract.** The post-depositional reactivity of the plutonium was investigated in bottom sediments collected in the central English Channel using an experimental approach. Medium to coarse grained surficial sediments and fine-grained undisturbed sediment cores were spiked with <sup>238</sup>Pu. After a one-month incubation, pore waters were extracted under strictly anoxic conditions and dissolved plutonium was analysed by liquid scintillation techniques. Kd values ranged from 10<sup>2</sup> to 10<sup>5</sup> in surficial sediments undergoing oxic diagenesis, and were shown to be grain-size dependant. In fine-grained sediments undergoing anoxic diagenesis, Kd values ranged between 10<sup>3</sup> and 10<sup>5</sup>. Kd profile suggests an active recycling of the plutonium in the topmost sediment layers, and subsequent efficient uptake process at depth, tentatively acid-volatile sulphide (AVS) precipitation. This hypothesis was further confirmed by a correlation between the AVS content and the loosely bound plutonium extracted using an oxidising/complexing solution from sediment subsamples. In surficial sediments, by contrast, loosely bound plutonium was likely to be associated with the carbonate phase as surface complexes.

### 1. INTRODUCTION

The plutonium inputs in the English Channel mainly originate from the fallout of atmospheric weapon tests (through direct fallout on the area, Atlantic inflow and adjacent drainage basins) and of industrial releases from the nuclear reprocessing plant located at Cap La Hague [1]. The sediment inventory due to both atmospheric fallout and industrial discharges is roughly of the same order of magnitude as the total plutonium- $\alpha$  activity released by the reprocessing plant, about 5 TBq (Tab. 1).

The average velocity of the bed load transport is extremely low (some km.a<sup>-1</sup>; [1]). As a consequence, most of the deposited plutonium is expected to remain in the bottom sediments of the English Channel for a long time. Furthermore, as the average penetration depth of the plutonium signal is ca 10 cm, most of the sediment plutonium inventory is available for a potential release to the water column and transfer in the food chain.

**Table 1.** Total sediment inventory of  $\alpha$ -emitting plutonium isotopes in the English Channel and source contribution [1].

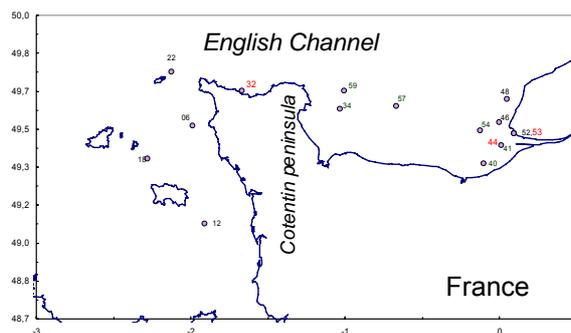
|                        | Total sediment inventory (Bq) | Source contribution             |                                    |
|------------------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
|                        |                               | Direct fallout + Atlantic input | Reprocessing plant at Cap La Hague |
| <sup>238</sup> Pu      | 1,05 x 10 <sup>12</sup>       | 13%                             | 87%                                |
| <sup>239, 240</sup> Pu | 4,64 x 10 <sup>12</sup>       | 64%                             | 36%                                |

Little is known about the processes by which the plutonium can be released from medium to coarse-grained sediments, by diffusion or resuspension. No data are available on the post-depositional reactivity of this element in fine-grained sediments of the English Channel. No direct evidence of the potentially involved processes due their transient character and to the weakness of dissolved plutonium

concentrations induced, is possible. Only some of them are liable to be investigated by an experimental approach.

## 2. MATERIALS AND METHODS

During the DIAMAN cruise (April 2003), on board the French research vessel *Thalia* (IFREMER), sediment samples were collected using Shipeck grab and Flusha box-corer. They were carefully preserved and brought back to the laboratory for further experiments and analyses. Among them, 15 were selected to cover a wide variety of sediment facies: 12 medium to coarse-grained surficial sediments (uppermost 5 cm) and 3 sub-cores (25 cm long) for fine-grained sediments (Fig. 1).



**Figure 1.** Location of sampling stations in the Central Channel; 32, 44 and 53 refer to box-cores.

The surficial sediment samples were set into plastic syringes and spiked with a 10  $\mu\text{L}$  injection of  $^{238}\text{Pu}$  through the interface ( $8 \times 10^3$  Bq). The undisturbed sub-cores were spiked the same way through predrilled holes in Plexiglas tubes and stopped with Silicone (Fig. 2). To prevent desiccation, a volume of 10 mL of seawater was maintained above the sediment samples (surficial and sub-cores) during a 1 month incubation (at 12°C, in the dark). In order to estimate the loss of plutonium through the sediment-seawater interface, the plutonium activity was periodically measured in the overlying seawater, which was renewed (7 times). No significant release of plutonium (less than 1% of the injected activity) was observed even in coarse-grained surficial sediments.



**Figure 2.** Plutonium spiking of surficial sediments (a) and of undisturbed sub-cores (b).

After the one month incubation, surficial sediments were recovered and sub-cores were extruded and divided into 1 cm thick slices, under strictly anoxic conditions ( $\text{N}_2$ -flushed glove-box). Dissolved plutonium concentrations were measured in interstitial water recovered by centrifugation under nitrogen. In sediment subsamples, the less than 50  $\mu\text{m}$  fraction abundance was determined by wet sieving and carbonate content was measured by volumetric calcimetry. The acido-volatile sulphide (AVS) and chromium reducible sulphide (CRS) concentrations were measured after release as  $\text{H}_2\text{S}$  by acid digestion (HCl 6M at room temperature for 90 minutes) and  $\text{Cr}^{2+}$  reduction (at 90°C for 120 minutes), respectively [2]. Subsequently, leaching experiments were carried out. Sediment subsamples were stirred under oxic conditions in a complexing solution, hereafter referred to as R0 reagent (Na citrate 0.175M, pH 8, 1 g of wet sediment in 50 mL of solution for 1 hour). This extraction has been demonstrated (i) to be able to remove exchangeable plutonium, weak plutonium surface complexes and reactive sulphides [3]; (ii) to

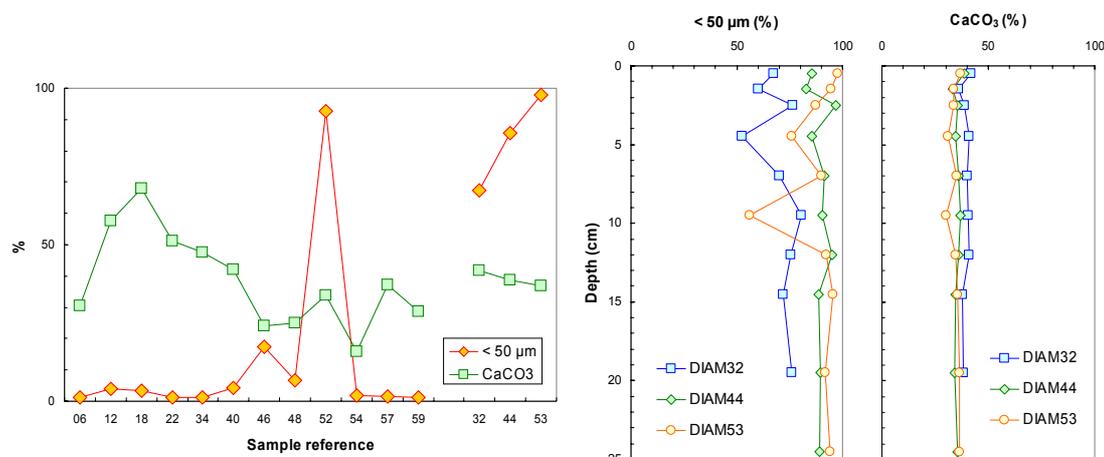
have no effect, neither on the carbonate lattice, nor on the Fe-Mn oxides; (iii) to efficiently prevent any resorption of the extracted plutonium.

After adequate acidification (interstitial waters and R0 extraction supernatants) or acid digestion (sediments), plutonium concentrations were determined by standard liquid scintillation techniques (Packard 2700 TR) with a detection limit of 0.007 Bq.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

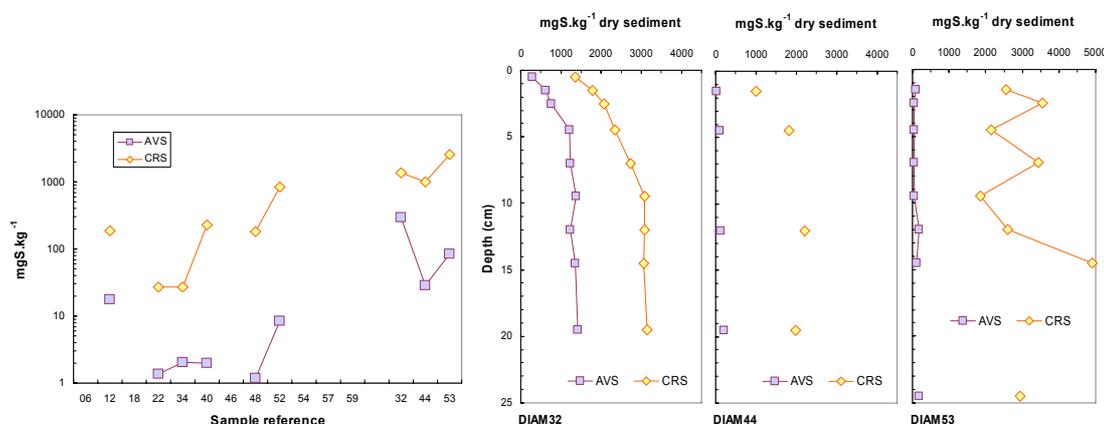
#### 3.1 Sediment caractérisation

As expected from visual selection, the less than 50  $\mu\text{m}$  fraction covers a wide range in surficial samples. Figure 3 displays the less than 50  $\mu\text{m}$  fraction profiles in the fine-grained subcores: no significant downcore trend is observed. The core collected in the roads of Cherbourg (DIAM32) is more silty (70% of < 50  $\mu\text{m}$  fraction) than those collected in Le Havre harbour (DIAM53) and the eastern Bay of Seine (DIAM44): 88% and 90% of < 50  $\mu\text{m}$  fraction, respectively. The carbonate contents range between 15 and 70% in surficial samples, and display very homogenous profiles (30-40%) in all cores (Fig. 3).



**Figure 3.** The less than 50  $\mu\text{m}$  fraction abundance and carbonate content in surficial sediments 06 to 59 (including topmost layer of cores: 32, 44 and 53) and in sediment cores DIAM32, DIAM44 and DIAM53.

Very high amounts of AVS were found in the core DIAM32 (roads of Cherbourg): more standard values [4] were measured in other cores (20-200  $\text{mgS.kg}^{-1}$ ; fig. 4). In surficial sandy sediments, AVS concentrations are very low (< 20  $\text{mgS.kg}^{-1}$ ) and are not expected to play a significant role in the plutonium solid partition. For surficial sediments as well as sediment cores, the CRS represent a less reactive but more abundant sulphide pool (such as pyrite). The CRS concentrations can reach 2000-4000  $\text{mgS.kg}^{-1}$  at depth in sediment cores with a significant negative gradient upwards observed in cores DIAM32 and 44.



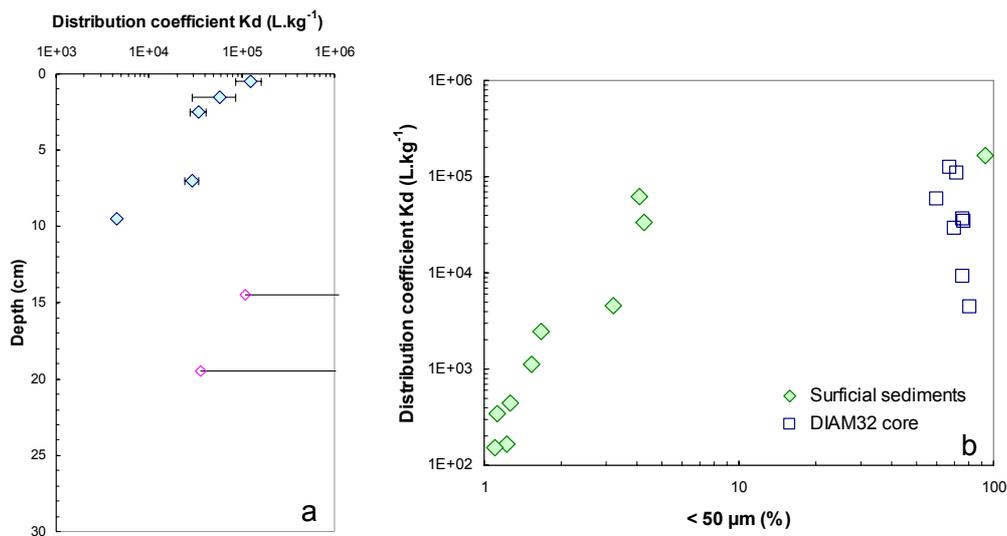
**Figure 4.** The acid volatile sulphides (AVS) and chromium reducible sulphides (CRS) in surficial sediments 06 to 59 (including topmost layer of cores: 32, 44 and 53) and in sediment cores DIAM32, DIAM44 and DIAM53.

#### 3.2 Plutonium solid/liquid distribution

Experimental distribution coefficients of plutonium between solid and liquid phases were calculated for surficial sediments and the DIAM32 core. In cores DIAM44 and 53 and in surficial sediments 46 and 48,

dissolved plutonium concentrations were lower than the detection limit. In surficial sediments,  $K_d$  values range between  $10^2$  and  $10^5$ . In the DIAM32 core,  $K_d$  values decrease from  $ca 10^5$  for the uppermost layer to  $4 \times 10^3$  at 10 cm depth (Fig. 5a). Deeper in the core, the  $K_d$  values were probably much higher, as plutonium concentrations in pore waters remained under the detection limit of our liquid scintillation detector. This suggests an active cycling of the plutonium in the upper 10 cm then an efficient uptake process, tentatively, AVS precipitation, at depth.

Plotting the  $K_d$  values versus the less than  $50 \mu\text{m}$  fraction in medium to coarse grained surficial sediments yields a significant positive correlation between these two parameters (Fig. 5b): in oxic conditions, the plutonium adsorption is a predominantly non-selective surface process. In other words, the amount of adsorbed plutonium depends on the specific surface area of the sediment. No such correlation is observed in the core DIAM32 (Fig. 5b): this suggests that reactive processes start being active soon after the burial of the plutonium carrier phases.

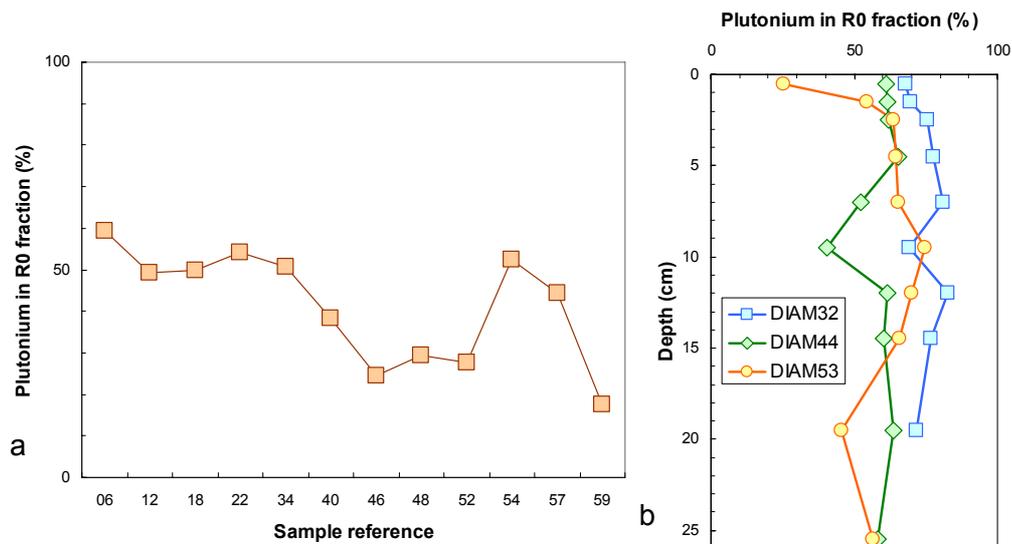


**Figure 5.** a: plutonium distribution coefficient profile in the DIAM32 sub-core; opened diamonds represent lower limits of  $K_d$  values; b: plot of  $K_d$  values versus the less than  $50 \mu\text{m}$  fraction in surficial sediments and in the core DIAM32.

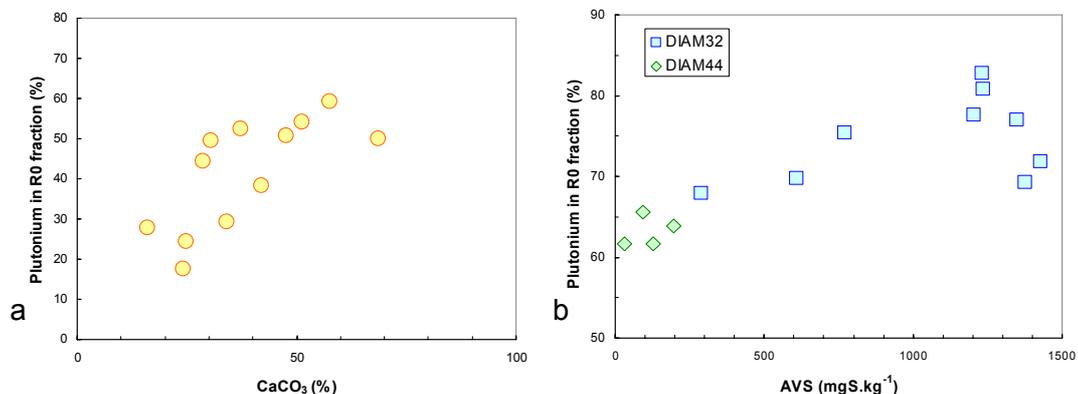
### 3.3 Plutonium solid partition

In oxic surficial sediments, the proportion of the plutonium removed by the R0 reagent ranges between 18 and 60% (Fig. 6a). No correlation is observed with the less than  $50 \mu\text{m}$  fraction or with AVS concentrations. By contrast, correlation between carbonate content and plutonium amount in the R0 reagent suggests that this element is linked to the carbonate phase (Fig. 7a). As the R0 reagent has been demonstrated to have no effect on the dissolution of carbonates [3], we suggest that freshly injected plutonium is preferentially adsorbed onto carbonate particles as surface complexes.

In sediment cores undergoing anoxic diagenesis, 25 to 90% of the total plutonium were found to be removed by the R0 reagent. Moreover, a significant correlation was observed between the AVS (freshly precipitated sulphides) concentrations and the amount of plutonium extracted by the complexing and oxidizing solution (R0 reagent; fig. 7b). This reinforces the idea that AVS are an important sink phase for plutonium, as well as a very reactive carrier phase as reported by [5-6] from field studies in the eastern Irish Sea.



**Figure 6.** Proportion of the plutonium removed by the R0 reagent expressed as the ratio of plutonium extracted by a complexing/oxidizing solution (R0 reagent) to the total plutonium; a: in oxic medium to coarse grained surficial sediments; b: in anoxic fine-grained sediment cores.



**Figure 7.** Plutonium in R0 reagent correlation with sedimentological parameters; a: versus the carbonate content in surficial coarse-grained sediments; b: versus AVS concentrations in two anoxic sub-cores, DIAM32 and 44.

#### 4. SUMMARY

The present work brings new insight into the post-depositional reactivity of the plutonium in marine sediments, from an experimental approach.

*In medium to coarse grained sediments undergoing oxic diagenesis:*

- experimental  $K_d$  values can be very low ( $10^2$ ) especially in coarse grained sediments, to which little attention have been paid up to now;
- the plutonium adsorption is a predominantly non-selective surface process and, thus, depends on the specific surface area of the sediment, which dramatically increases as the average grain size decreases;
- the proportion of the loosely bound plutonium (removed by an oxidising/complexing reagent) ranges between 18 and 60% in the studied sediments;
- the correlation between carbonate content and loosely bound plutonium, together with the evidence of the absence of any dissolution of the carbonate phase, suggests that plutonium is linked to the carbonate phase as surface complexes.

*In fine grained sediments undergoing anoxic diagenesis:*

- experimental  $K_d$  values decrease downwards from  $10^5$  to some  $10^3$ , in the topmost centimetres; deeper in the core, plutonium  $K_d$  values are probably very high; this suggests a progressive release of plutonium and its subsequent uptake at depth, tentatively, AVS precipitation.
- 25 to 90% of the total plutonium were found to be loosely bound to sediment particles (removed by an oxidising/complexing reagent);
- the significant correlation observed between the AVS (freshly precipitated sulphides) concentrations and the amount of extracted plutonium reinforces the idea that AVS are an important sink phase for plutonium, as well as a very reactive carrier phase.

## Acknowledgments

The authors are grateful to the crew from the board of R.V. Thalia (IFREMER, France) for their helpful support during the DIAMAN expedition.

## References

- [1] Boust D., Colin C., Leclerc G. and Baron Y., *Radioprotection-Colloques*, **32** (1997) 123-128
- [2] Thode-Andersen S. and Jorgensen B.B., *Limnol. Oceanogr.*, **34** (1989) 793-80.
- [3] Lucey J.A., León Vintó L., Boust D., Mitchell P. I., Gouzy A., Bowden L., *J. Environ. Radioactivity*, in press.
- [4] Ouddane B., Boust D., Martin E., Fischer J.C. and Wartel M. *Estuaries*, **24** (2002) 1015-1028.
- [5] Lucey J. A., Gouzy A., Boust D., León Vintó L., Bowden L., Finegan P. P., Kershaw P. J. and Mitchell P. I., *Applied Radiation and Isotopes*, **60** (2004) 379-385.
- [6] Gouzy A., Boust D., Connan O., Billon G., León Vintó L., Lucey J., Bowden L., Agarande M., Lesourd S., Lesueur P., Klein A., Kershaw P. and Mitchell P., this volume (2005).
- [7] McDonald P., Vives i Battle J., Bouscher A., Whittalli A. and Chambers N., *The Science of the Total Environment*, **267** (2001), 109-123.

# **ANNEXE L ARTICLE 5 : FINE-GRAINED SEDIMENT FRACTION: CORRELATIONS BETWEEN SIEVES AND LASER PARTICLE SIZING TECHNIQUES (RESEARCH METHODS PAPER) .**

A. GOUZY ; Y. MEAR ; J.-C. BRUN-COTTAN ; E. POIZOT ; C. BONNOT-COURTOIS & P. LESUEUR

Soumis pour publication à :  
*Journal of Sedimentary Research (JSR)*

## **FINE-GRAINED SEDIMENT FRACTION: CORRELATIONS BETWEEN SIEVE AND LASER PARTICLE SIZING TECHNIQUES**

AURELIEN GOUZY<sup>a,b</sup>, YANN MEAR<sup>c</sup>, JEAN-CLAUDE BRUN-COTTAN<sup>b</sup>, EMMANUEL POIZOT<sup>c</sup>,  
CHANTAL BONNOT-COURTOIS<sup>d</sup> AND PATRICK LESUEUR<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg-Octeville, IRSN, rue Max Pol Fouchet, 50130 Cherbourg-Octeville, France.*

e-mail: [aurelien.gouzy@laposte.net](mailto:aurelien.gouzy@laposte.net)

<sup>b</sup> *UMR CNRS 6143, Morphodynamique Continentale et Côtière, Université de Caen/Basse-Normandie, 24 rue des Tilleuls, 14000 Caen cedex, France.*

<sup>c</sup> *Institut National des Sciences et Techniques de la Mer (Intechmer), CNAM, digue de Collignon, BP 324, 50110 Tourlaville, France.*

<sup>d</sup> *UMR-8586 PRODIG, Laboratoire de Géomorphologie et Environnement Littoral, EPHE, 15 Boulevard de la mer, 35800 Dinard, France.*

---

**ABSTRACT:** The proportion of fine-grained material (particle-size fraction < 63 µm) in marine sediments is a useful descriptive parameter classically applied in establishing charts of the marine sedimentary cover. For many years, this fraction was measured by wet sieving, which was considered as the reference method, but nowadays this technique is replaced by Laser Particle Sizing (LPS). The problem addressed here is how to compare results obtained by methods based on different physical properties, and how to convert data obtained by LPS into results that are concordant with the sieving technique. In this study, we propose a conversion function based on the application of both techniques to a single large set of samples. Measurements were made with samples obtained in three different environments: off the west coast of the UK in the Irish Sea (Cumbrian Mud patch), the Baie du Mont-Saint-Michel (France) and the Rade de Cherbourg (France). Based on size spectra analysis, we derive a transfer function for the conversion of LPS results equivalent to fine-grained fractions obtained by sieving.

---

**KEY WORDS:** laser particle sizing; wet sieving; marine sediment; fine-grained material; correlations

---

## INTRODUCTION

The fine-grained fraction of natural sediments is a classic parameter used to characterise sedimentary environments. The finest particles are a major marker for most types of sediment pollution, as well as in coastal planning and many other environmental issues (Molinarioli *et al.*, 2000). The most useful way to present the behaviour and evolution of fine-grained fractions is to map their geographical distribution. However, it remains problematic to compare maps of fine-grained sedimentary material when the results are obtained by different techniques.

Since the spatial variability of sediment cover is already extensively studied (Owen, 2005; Stark *et al.*, 2004; Goff *et al.*, 2004; Evans and Slaymaker, 2004; Goff *et al.*, 2002; Baldwin *et al.*, 1998), this paper is focused on the technological aspects of the grain-sizing techniques used to determine the fine-grained fraction (<63 µm) of marine sediments. The main point here is the resolution of the specific discrepancies between Laser Particle Sizing (LPS) and Sieving.

The conventional wet sieving technique, in use for many decades now, is time consuming and requires the collection of large amounts of sediment. The Laser Particle Sizing (LPS) technique reduces these drawbacks and allows a more rapid determination of particle-size fractions ranging from very fine clay (0.04 µm) to sand (2000 µm). It implies that LPS has been intensively applied to sedimentological mapping over the past ten years or more. However, for both of the techniques, operational bias link with sample conservation, preparation and treatment may exist. For these reasons, an approved sampling methodology was used.

These technical advances go along with some changes in the methodological approach, mainly because the LPS technique is based on the optical properties of the particles. These properties strongly depend on the mineral, its state of surface and the chemical structure of the measured particles. Thus, it would appear difficult to make a suitable comparison of sedimentological maps obtained with the old and the new technologies. This difficulty is highlighted because only few comparative data have been published for sediments (McCave *et al.*, 1986).

This study is based on the application of these two techniques to sediments sampled at three sites: the eastern part of the Irish Sea (U.K.), the Mont-Saint-Michel Bay (France) and the Rade-de-Cherbourg area (France).

Based on the results obtained, we propose a transfer function - from the LPS data - to calculate the proportion of fine-grained sediment as if the samples were measured using the sieving technique.

The use of a transfer function allows us to compare "historic" sedimentological maps (drawn up from sieve data) with more modern maps (drawn up from LPS data).

## METHODS

In both the wet-sieving and LPS techniques, fine-grained fraction measurements are obtained after several steps from sediment sampling to the laboratory. While all these steps can influence the final results, the impact of the sampling procedure itself has been studied by many authors (Ankar, 1977; Beumeka, 1974; Elliot and Drake, 1981; Howmiller, 1971; Blomqvist, 1990; Somerfield and Clarke, 1997; Ursin, 1954; Wigley, 1966) who point out the importance of the reproducibility of all the pre-analysis steps.

### Sampling techniques

All sediments were sampled from the subtidal or shelf areas using the same methodology. A Shipeck grab corer was used onboard ship to collect samples over a surface-area of about 4 dm<sup>2</sup>; thus providing sufficient amounts of sediment for the two different approaches. Moreover, this sampling procedure causes relatively little disturbance of the sediment during ascent of the grab from the sea bed, since the sample is preserved from the washing action of sea water. Immediately after sample recovery, the sediment is quickly described on the deck of the research vessel, then confined in an airtight environment and kept under dark and cool conditions until sizing. To reduce any partial loss of the fine fraction, the whole contents of the grab are sampled. Finally, back at the laboratory, the sediment is homogenised before being divided into two representative sub-samples.

During field sedimentological measurements, the intertidal samples were collected by using a large syringe which penetrate at 10cm depth into the sediment. These small cores are directly transferred to a cylindrical box of same diameter as the core, so as to preserve the finest fractions. The sediments were then conserved and homogenized in the same manner as the sub-tidal samples.

### Choice of the <63 µm sedimentological class

The upper size limit of the fine sediment class varies widely according to different authors: 8 µm (Molinarioli *et al.*, 2000); 16 µm (Vandenberghe *et al.*, 2004); 25 µm (Stuut *et al.*, 2002); 42 µm (Miao *et al.*, 2004); 62.5 µm (Rendigs and Commeau 1987); 63 µm (Wen *et al.*, 2002; Pye and Blott, 2004); 100 µm (Buurman *et al.*, 2004) or 300 µm (Mikli *et al.*, 2001). In this paper, the upper limit of the fine-grained sediment fraction is taken as 63 µm. This value is commonly used in the literature. Moreover,

63 µm corresponds to the integer value 4 on the well known phi granulometric scale ( $\phi = -\log_2 d$ , where  $d$  is expressed in mm).

### **Wet Sieving Procedure**

Some very accurate standards have been defined (AFNOR, 1990, 1993; ISO, 1998) in order to minimize the human bias. Therefore, to obtain a coherent set of data, all the samples were analysed with a standard procedure.

The first laboratory treatment was to freeze-dry the samples. In parallel, sediment was weighed before and after drying to take the weight of salts (salinity value set to 34‰) into account for a more accurate determination of the proportion of fine-grained fraction. After subsampling, about 100 g of sediment was resuspended using a rotating system for three hours. Finally, wet sieving was performed using a 63 µm mesh sieve. The percentage of fine-grained fraction was derived from the weight of the coarse and fine fractions.

All the samples were analysed identically in the INTECHMER sedimentological laboratory by an unic operator.

### **Principle of Laser Grain-size measurement**

Grain sizing by laser diffraction is commonly used for sediment studies (Loizeau et al., 1994; Kench and McLean 1997; Murray 2002, ISO 14887, 2000). The Beckman Coulter LS230 instrument has a sizing range of 0.04 to 2000 µm. The 0.04 to 0.4 µm sizing interval, which is too fine-grained to be measured accurately with laser diffraction, is determined by polarization intensity differential scattering (PIDS). The size distribution of particles with diameters between 0.4 and 2000 µm is obtained from the scattering pattern by applying an optical model and the Mie and Fraunhofer theories.

Analyses are performed using tap water as fluid. Indeed, dispersal of the sample in this liquid is achieved by magnetic stirring of 0.5 to 5 g of wet sediment (ISO 14887, 2000). Ultra-sonication is carried out for 15 seconds before the beginning of the laser measurement run in order to obtain well-mixed samples. Careful application of this procedure leads to a sizing reproducibility close to 2%. Thus, LPS can be used with confidence provided we assume all the particles are spherical with a diameter smaller than 2 mm. Moreover, all the used sediments were mainly composed of silica: this fact allows us to perform all the grain-sizing by LPS with the same refraction index.

All the samples were analysed identically in the M2C sedimentological laboratory with a Coulter LS230 laser sizer by an unic operator.

## **GEOGRAPHICAL AND SEDIMENTOLOGICAL SETTINGS**

Sediments were sampled in three contrasted environments (Tab. 1 and Fig. 1): off the western coast of the UK in the Irish Sea (Cumbrian mud patch), the Mont-Saint-Michel Bay (France) and the Rade-de-Cherbourg (France). Overall, about one hundred samples were analysed with both sieve and laser techniques, which allowed us to gather sufficient data to correlate the results so obtained.

### **Mud patch Setting**

In most natural marine sediments, chemical contaminants mainly accumulate on the fine-grained fraction because of its high surface-area with respect to grain-size (Luoma, 1990; Lucey et al., 2004). Thus, in the particular case of sediments contaminated by radionuclides such as plutonium, the DIAPLU campaign was carried out in the context of the European Commission's REMOTRANS programme (planned to study the processes regulating remobilisation, bioavailability and translocation of radionuclides in marine sediments).

Sampling took place in July 2002 onboard the R.V. "Côtes de la Manche" (CNRS/INSU, France). The sampling area (Fig. 1) was located in the eastern part of the Irish Sea (in the vicinity of the Cumbrian mud patch sedimentary body), in a zone displaying weak tidal currents. About 200 sediments containing various proportions (from 3 to 87%) of fine-grained fraction were sampled at this location.

**Sheltered Setting** The Rade-de-Cherbourg (Fig. 1) is a 15 km<sup>2</sup> artificial harbour in a geographical environment where strong tidal currents occur: the English Channel (Merceron et al., 2001). This setting implies a highly contrasted sedimentary cover of the sea floor, allowing the collection of high-quality sediment samples with a wide-range of fine-grained fractions.

In November 2003, 69 sediment samples were obtained during the TPINT002 campaign onboard the R.V. "Côtes de la Manche" (CNRS/INSU, France). This campaign is part of the CHERRAD programme managed by the LERMA team (Cnam/Intechmer). The main purpose of this programme is to study the spatial and temporal variability of sediments in the coastal zone off the north Cotentin peninsula (NW France).

### **High Tidal Range Setting**

The Mont-Saint-Michel Bay (Fig. 1) exhibits an exceptional tidal range (13m) that allows the study of a very extensive intertidal area with many different sedimentary environments. The tidal energy

gradient is recorded in sediments by a gradual transition from low-energy mud flats to intermediate-energy sand flats (Larsonneur et al., 1978).

We sampled three profiles across the tidal flats. The westernmost tidal flat (off Cancale) is marked by low-energy deposits, whose distribution is controlled by tidal currents (Marchand et al., 1998). In this area, sedimentary facies are composed of almost pure mud provided by the oyster farms located in the intermediate and lower mud flat. The intermediate profile (off Hirel) is composed of intermediate-energy deposits (Ehrhold et al., 2003), characterized by a decrease of grain-size from the lower to the upper part of the intertidal zone. The lower sand flat consists of fine sand, while the intermediate tidal flat consists of very fine sand and silt, and the upper tidal flat is made up of mud deposits. Finally, the easternmost profile (off Cherruex) consists of a sand flat extending from the lower to the upper intertidal zone.

## RESULTS and INTERPRETATION

### Conversion from LPS data to sieve results

Firstly, the grain-size distribution of the sediment is “normalized” to a total class range of 0 to 2 mm. Since the upper size limit of the LPS technique is 2 mm, the sieved fraction coarser than 2 mm is not taken into account.

**Size uncertainties related to the two techniques.** – Particle-size distributions are expressed in terms of the diameter of “equivalent” spherical particles. Particles in natural environments are never spherical, so the discrepancy between the so-called “equivalent diameter” and a characteristic particle length depends strongly on the sizing technique used.

**Uncertainties of sieve technique.** - i) particle sizes are determined by the square diagonal of the mesh used, so the statistical weight of flat particles is over-estimated; ii) the mass weighting is based on a constant true density for the particles, a condition that is never satisfied in reality.

**Uncertainties of LPS technique** .- The LPS technique is based on the optical properties of suspended particles, mainly their refractive and absorption coefficients. LPS optical models take into account a unique pair of refractive and absorption coefficients for all the analysed particles, which implies an unrealistic unique mineral/organic composition for the considered sediment. Nevertheless, for some characteristic sediments, the fine-grained fraction (<63  $\mu\text{m}$ ) was calculated using a set of different optical models. These models concern various different materials: three kinds of clay mineral, two kinds of calcium carbonate material, quartz particles, pure silica particles and glass particles. The proportions of fine-grained fraction calculated with these different models fall within a window of uncertainty of 5 to 7%.

### Results

Figure 2 summarizes the results on the fine-grained content of sediments obtained with the sieve and the LPS techniques. Representative points plot close to the ideal linear relation at the two extremities, but are more scattered in the central part of the diagram. For the numerous points falling below the ideal line, the sieve technique yields a smaller amount of a fine-grained fraction than the LPS technique. On the contrary, several points plot above the ideal line. A histogram of all the results obtained with both LPS and sieving techniques is presented in figure 3. For LPS, most samples fall within the 8 to 16% fine-fraction class, while the peak for the sieving results is observed in the 0 to 8% fine-fraction class. Moreover, the data are too scattered to allow use of a single mathematical function to convert LPS results to their equivalent sieve values.

Analyses of chemical, mineral and geographical attributes of sediment samples fail to provide any discriminants that would allow application of unambiguous and specific transfer functions.

An analysis of the LPS results shows that the samples can be divided into two main categories or types. One category (type A) has a unique unimodal distribution (Fig. 4), with the central tendency parameter between 80 and 200  $\mu\text{m}$ , while the other category (type B) exhibits two or more populations that can exhibit variously shaped distributions (Fig. 5). We have probe that these two categories are consistent with two different populations of data with a statistical Wilcoxon test (Conover, 1980; Lehmann, 1975): the p-value which comes from this test (p-value = 9.155e-05) is strickly below the confidence level of 1%.

### Determination of the main LPS- to-sieve transfer parameters

All the particle-size data obtained can be assigned to two types (or categories), one having a single population with a mean diameter value (based on a log scale axis) of 100 to 200  $\mu\text{m}$  (Fig. 3) and the other having two or more populations (Fig. 4).

Dots representing fine-grained samples with a unimodal grain-size population (LPS) are mainly located close to the ideal sieve/LPS correlation line. This feature is observed whatever the proportion of fine-grained fraction is, except for a slight tendency towards higher sieve values for fine-grained fractions exceeding 40%. To confirm this tendency, a larger number of samples of this type is needed, mainly with high values of the fine grained material proportion (i.e. closer to 100%).

Points representing fine-grained samples with two or more populations (LPS) are mainly located close to the ideal sieve/LPS line for proportions of fine-grained fraction close to 0 or 100%, but plot below this line elsewhere.

Since these two types of distribution pattern (A and B) do not depend on sampling location or mineral composition, we can propose a simple function to obtain the fine-grained sieved fraction from the LPS data. This function can be applied with two specific sets of parameters, one for the conversion of unimodal data and the other for multi-modal data.

#### **Determination of the LPS-to-sieve transfer function:**

- the proportion of fine-grained sediment determined by LPS is denoted  $x$ ;
- the proportion of fine-grained sediment determined by sieving is denoted  $y$ .

In the following calculations, fine grained sediment proportions  $x$  and  $y$  are normalized from 0 to 1. If the  $x$  measurements values are primarily expressed in %, they must be divided by 100 for the calculation of  $y$ .

The proposed function can be established by adapting the ideal relation  $y = x$  to fit the LPS/sieve results. This is done by applying a polynomial relation with corrective terms having  $x$  to the power 2, 3 and 4 :  $y = x + ax^2 + bx^3 + cx^4 + d$

This expression can be refined by assuming that  $y$  and  $x$  have the same value at the lower and upper limits, so:

$$y = 0 \text{ \% when } x = 0 \text{ \%}; y = 1 \text{ when } x = 1$$

The final form of the proposed relation can then be written (Appendix 1):

$$y = x + ax^2(1-x^2) + bx^3(1-x) \quad (1)$$

The expressions for  $a$  and  $b$  are given in Appendix 1, while the resulting curve is plotted in Figs. 6 and 7. Table 2 gives the values of  $a$ ,  $b$  and the correlation coefficients ( $R$ ) based on the present set of data.

## **DISCUSSION AND CONCLUSION**

### **Methodology**

In any given area, we find that sample heterogeneity is the dominant factor influencing the reproducibility of the results (Pye and Blott; 2004). Comparisons between laser sizing and sieve tests confirm that technical uncertainties are small in relation to sampling uncertainties. Using the analytical protocol described here, the relative errors due to wet sieving were estimated by means of a set of statistical tests. These tests were performed on homogenized samples that showed significant differences in fine fraction percentage. Three samples with a wide-range of fine-grained sediment fraction were selected: 39.6%, 18.6% and 4.8%. For each sample, 20 subsamples were analysed (Tab. 3). The calculated standard deviations are independent of the amount of fine fraction. Thus, in the case of fine fraction determination by sieving, the analytical error is independent of the sediment grain-size.

From a multi-sizing experiment carried out on the same homogenized sample (Tab. 4), we can estimate that the error on the <63  $\mu\text{m}$  fraction due to LPS is close to the sieving error.

### **Results**

The proposed function transforms the fine-grained sediment fraction (<63  $\mu\text{m}$ ) measured by laser sizing into an equivalent value that would be obtained by sieving, allowing us to compare sediment maps established with both of these techniques. Some application of this function is currently performed for areas with a wide-range of physiographic setting.

A key advantage of this conversion method is that only the particle-size distribution is needed, and no further information is required about sedimentological, mineralogical or chemical properties.

Users can refine the proposed function if they have more results available provided by the two techniques. This can be performed by calculating new sets of "a" and "b" parameters as defined in Appendix 1.

## APPENDIX 1

The proportion of fine-grained sediment is denoted as  $x$  when determined by LPS and as  $y$  when measured by sieving. By adapting the ideal relation  $y = x$ , we propose the following polynomial relation with corrective terms having  $x$  to the power 2, 3 and 4:

$$y = x + ax^2 + bx^3 + cx^4 + d$$

Assuming that  $y = 0$  when  $x = 0$ , then  $d = 0$ ; similarly, if  $y = 1$  when  $x = 1$ , then  $a + b + c = 0$ .

The final form of the proposed relation can then be written as follows:

$$y = x + ax^2(1-x^2) + bx^3(1-x) \quad (1)$$

Coefficients  $a$  and  $b$  are estimated using the least-squares regression method. The  $N$  couples of measured values are denoted as  $(x_i, y_i)$ . Thus, we can calculate the values of  $a$  and  $b$  that minimize  $S = \sum (y - y_i)^2$ , where  $y$  is given by [1]). These values satisfy the linear system  $\partial S/\partial a = 0$  and  $\partial S/\partial b = 0$

$$\frac{\partial S}{\partial a} = 2 \sum_{i=1}^N ax_i^4(1-x_i^2) + bx_i^5(1-x_i)(1-x_i^2) + [x_i^3(1-x_i^2) - y_i x_i^2(1-x_i^2)] = 0$$

and

$$\frac{\partial S}{\partial b} = 2 \sum_{i=1}^N ax_i^5(1-x_i)(1-x_i^2) + bx_i^6(1-x_i)^2 + [x_i^4(1-x_i) - y_i x_i^3(1-x_i)] = 0 \quad (2)$$

The values of  $a$  and  $b$  satisfying [2] are obtained as follows:

$$a = \frac{1}{D} \begin{bmatrix} \sum y_i x_i^2(1-x_i^2) - x_i^3(1-x_i^2) & \sum x_i^5(1-x_i)(1-x_i^2) \\ \sum y_i x_i^3(1-x_i) - x_i^4(1-x_i) & \sum x_i^6(1-x_i)^2 \end{bmatrix}$$

$$b = \frac{1}{D} \begin{bmatrix} \sum x_i^4(1-x_i^2) & \sum y_i x_i^2(1-x_i^2) - x_i^3(1-x_i^2) \\ \sum x_i^5(1-x_i)(1-x_i^2) & \sum y_i x_i^3(1-x_i) - x_i^4(1-x_i) \end{bmatrix} \quad (3)$$

with

$$D = \begin{bmatrix} \sum x_i^4(1-x_i^2) & \sum x_i^5(1-x_i)(1-x_i^2) \\ \sum x_i^5(1-x_i)(1-x_i^2) & \sum x_i^6(1-x_i)^2 \end{bmatrix}$$

For sake of simplification, the operator sum from  $\{i=1\}$  to  $N$  is written as  $\Sigma$ .

In this paper, all the data of the fine grained poportion of sediment are expressed in percentage, so the initial  $x$  values in % must be divided by 100 before calculation and the calculated  $y$  values could be multiplied by 100 to be transformed in %.

## ACNOWLEDGEMENTS

The sediments were collected during two oceanographic cruises (DIAPLU July 2002 and CHERRADE November 2003); the authors are grateful to the crews of the R.V. "Côtes de la Manche" (CNRS/INSU, France). Most of the analyses were carried out at the laboratories of INTECHMER, EPHE and M2C, whose staff are acknowledged. This study was supported by the European Commission under its Fifth Framework Programme (REMOTRANS Project, Contract No. FIGE-CT-2000-00085). Dr M.S.N. Carpenter post-edited the English style.

## REFERENCES

- AFNOR, 1990, Expression des résultats expérimentaux d'analyse granulométrique, Paris la Défense, NF X 11- 632.
- AFNOR, 1993, Méthode simplifiée d'identification de la fraction 0/50 mm d'un matériau grenu, Paris la Défense, NF P94-040.
- ANKAR, S., 1977, Digging profile and penetration of the van Veen grab in different sediment types: Contributions from the Askö Laboratory, University of Stockholm, Sweden, v. 16, p. 1-22.
- BALDWIN, D.S., FORD, P., AND NIELSEN, D.L., 1998, Resolution of the spatial variability in sediment composition within and between water-storage reservoirs using non-parametric statistical techniques. *Water Research*, v. 32, p. 826-830.
- BEUKEMA, J.J., 1974, The efficiency of the Van Veen grab compared with the Reineck box sampler, *ICES journal of marine science : journal du Conseil / International Council for the Exploration of the Sea*, v. 35, p. 319-327.
- BLOMQUIST, S., 1990, Sampling performance of Ekman grabs-*in situ* observations and design improvements: *Hydrobiologia*, v. 206, p. 245-254.
- BUURMAN, P., RODEJA, E.G., CORTIZAS, A.M., AND VAN DOESBURG, J.D.J., 2004, Stratification of parent material in European volcanic and related soils studied by laser-diffraction grain-sizing and chemical analysis: *CATENA*, v. 56, p. 127-144.
- CONOVER, W. J., 1980, *Practical Nonparametric Statistics*, 2nd edition, Wiley, J., and Sons, ed.: New York., p. 493.
- EHRHOLD, A., GUILLOU, S., AUFFRET, J.P., GARLAN, T., AND DAN NGUYEN, K., Bedload transport modelisation in a bay characterized by a macrotidal environment: example of the Mont-Saint-Michel Bay (Manche, France): *Oceanologica Acta*, v. 26, p. 443-455.
- ELLIOTT, J.M., AND DRAKE, C.M., 1981, A comparative study of seven grabs used for sampling benthic macroinvertebrates in rivers: *Freshwater Biology*, v. 11, p. 99-120.
- EVANS, M., AND SLAYMAKER, O., 2004, Spatial and temporal variability of sediment delivery from alpine lake basins, Cathedral Provincial Park, southern British Columbia: *Geomorphology*, v. 61, p. 209-224.
- GOFF, J.A., KRAFT, B.J., MAYER, L.A., SCHOCK, S.G., SOMMERFIELD, C.K., OLSON, H.C., GULICK, S.P.S., AND NORDFJORD, S., Seabed characterization on the New Jersey middle and outer shelf: correlatability and spatial variability of seafloor sediment properties: *Marine Geology*, v. 209, p. 147-172.
- GOFF, J.A., WHEATCROFT, R.A., LEE, H., DRAKE, D.E., SWIFT, D.J.P., AND FAN, S., 2002, Spatial variability of shelf sediments in the STRATAFORM natural laboratory, Northern California, *Continental Shelf Research*, v. 22, p. 1199-1223.
- HOWMILLER, R.P., 1971, A comparison of the effectiveness of Ekman and Ponar grabs: *Transactions of the American Fisheries Society*, v. 100, p. 560-564.
- ISO 9276-1, 1998, Representation of results of particle size analysis, 2nd ed.: ISO Norms, p. 9.
- ISO 13320-1, 1999, Analyse granulométrique – Méthodes par diffraction laser: ISO Norms, p. 36.
- ISO 14887, 2000, Préparation de l'échantillon -- Procédures pour la dispersion des poudres dans les liquides: ISO Norms, p. 25.
- KENCH, P.S., AND MCLEAN, R F., 1997, A comparison of settling and sieve techniques for the analysis of bioclastic sediments: *Sedimentary Geology*, v. 109, p. 111-119.
- LARSONNEUR, C., VASLET, D., AND AUFFRET, J.-P., 1978, Les sédiments superficiels de la Manche 1/500000. Carte géologique de la marge continentale française: Ministère de l'industrie - Bureau de recherches géologiques et minières.
- LEHMANN, E.L., 1975, *Nonparametrics: Statistical Methods Based on Ranks.*, Holden and Day ed.: San Francisco, p. 145.
- LOIZEAU, J.-L., ARBOUILLE, D., SANTIAGO, S., AND VERNET J.-P., 1994, Evaluation of a wide range laser diffraction grain size analyser for use with sediments: *Sedimentology*, v. 41, p. 353-361.
- LUCEY, J.A., GOUZY, A., BOUST, D., LEÓN VINTRÓ, L., BOWDEN, L., FINNEGAN, P.P., KERSHAW, P.J., AND MITCHELL, P.I., 2004, Geochemical fractionation of plutonium in anoxic Irish Sea sediments using an optimised sequential extraction protocol: *Applied Radiation and Isotopes*, v. 60, p. 379-385.
- LUOMA, S.N., 1990, Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments, in Furness, R.W., and Rainbow, P.S., ed., *Heavy Metals in the Marine Environment*: CRC Press, Inc. Boca Raton, p. 51-66.
- MCCAVE, I.N., BRYANT, R.S., COOK, H.F., AND COUGHANOWR, C.A., 1986, Evaluation of laser-diffraction-size analyser for use with natural sediments: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 56, p. 561-564.
- Marchand, Y., Auffret, J.-P., and Deroin, J.-P., 1998, Morphodynamics of the Mont-Saint-Michel bay (West France) since 1986 by remote sensing data: *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, v. 327, p. 155-159.
- MERCERON, M., KEMPF, M., BENTLEY, D., GAFFET, J.-D., LE GRAND, J., AND LAMORT-DATIN, L., 2001, Impact of a salmonid farm on the environment of a well-flushed marine site: Current and water quality: *Journal of Applied Ichthyology*, v. 18, p. 40-50.

- MIAO, X., SUN, Y., LU, H., AND MASON, J.A., 2004, Spatial pattern of grain size in the Late Pliocene "Red Clay" deposits (North China) indicates transport by low-level northerly winds: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 206, p. 149-155.
- MIKLI, V., KAERDI, H., KULU, P., AND BESTERCI, M., 2001, Characterisation of Powder Particle Morphology: "Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Engineering", v. 7, p. 22-34.
- MOLINAROLI, E., FALCO, G.D., RABITTI, S., AND PORTARO, R.A., 2000, Stream-scanning laser system, electric sensing counter and settling grain size analysis: a comparison using reference materials and marine sediments: *Sedimentary Geology*, v. 130, p. 269-281.
- MURRAY, M.R., 2002, Is laser particle size determination possible for carbonate-rich lake sediments?: *Journal of Paleolimnology*, v. 27, p. 173-183.
- OWEN, R.B., 2005, Modern fine-grained sedimentation—spatial variability and environmental controls on an inner pericontinental shelf, Hong Kong: *Marine Geology*, v. 214, p. 1-26
- PYE, K., AND BLOTT, S.J., 2004, Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry: *Forensic Science International*, v. 144, p. 19-27.
- RENDIGS, R.R., AND COMMEAU, J.A., 1987, Effects of Disaggregation on a Fine-grained Marine Mud by Two Ultrasonic Devices: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 57, p. 786-787.
- SOMERFIELD, P.J., AND CLARKE, K.R., 1997, A comparison of some methods commonly used for the collection of sublittoral sediments and their associated fauna: *Marine Environmental Research*, v. 43, p. 145-156.
- STARK, J.S., SNAPE, I., RIDDLE, M.J., AND STARK, S.C., *in press*, Constraints on spatial variability in soft-sediment communities affected by contamination from an Antarctic waste disposal site: *Marine Pollution Bulletin*.
- STUUT, J.-B.W., PRINS, M.A. AND JANSEN, J.H.F., 2002, Fast reconnaissance of carbonate dissolution based on the size distribution of calcareous ooze on Walvis Ridge, SE Atlantic Ocean: *Marine Geology*, v. 190, p. 581-589.
- URSIN, E., 1954, Efficiency of marine bottom samplers of the Van Veen and Petersen types. *Meddelelser fra Danmarks Fiskeri-og Havundersogelser*, v. 1, p. 7- 8.
- VANDEBERGHE, J., LU, H., SUN, D., VAN HUISSTEDEN, J.K., AND KONERT, M., 2004, The late Miocene and Pliocene climate in East Asia as recorded by grain size and magnetic susceptibility of the Red Clay deposits (Chinese Loess Plateau): *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 204, p. 239-255.
- WEN, B., AYDIN, A., AND DUZGOREN-AYDINN N.S., 2002, A Comparative Study of Particle Size Analyses by Sieve-Hydrometer and Laser Diffraction Methods: *Geotechnical Testing Journal*, v. 25(4).
- WIGLEY, R.L., 1966, Comparative efficiencies of Van Veen and Smith-McEntyre grab samplers as revealed by motion pictures: *Ecology*, v. 48, p. 168-169.

### Table Captions

Table 1.: Comparative tables of the three studied areas.

Table 2.:  $a$  and  $b$  equation parameters and  $R$  coefficient values based on the present work.

Table 3.: Reproducibility of fine fraction determination by wet sieving (3 samples).

Table 4.: Reproducibility of fine-fraction determination by LPS.

### Figure Captions

Fig. 1.: Map showing location of the studied sites (open diamond: Cumbrian Coast; open triangle: Rade-de-Cherbourg; open circle: Baie du-Mont-Saint-Michel).

Fig. 2. Summary of results

Fig. 3.: Histogram of the fine fraction analyses by LPS and sieving (dark bars by LPS and clear bars by sieving).

Fig. 4.: Cumulative grain-size diagram of unimodal spectra obtained by laser sizing.

Fig. 5.: Diversity of multi-modal grain-size spectra obtained by laser sizing.

Fig. 6.: Type A correlation diagram (unimodal grain-size spectra).

Fig. 7.: Type B correlation diagram (multi-modal grain size spectra).

**Table 1.**

| <i>Area</i>                      | <i>Cumbrian mud patch<br/>(eastern Irish Sea)</i> | <i>Mont-Saint-Michel Bay<br/>(France)</i> | <i>Rade de Cherbourg<br/>(France)</i> |
|----------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------|
| Environment<br>(maximal depth)   | Subtidal<br>40 m                                  | Intertidal<br>0-15 m                      | Subtidal<br>6-12 m                    |
| Tidal status                     | Macrotidal<br>8 m                                 | Megatidal<br>15 m                         | Macrotidal<br>8 m                     |
| Sedimentology                    | Fine-grained                                      | Highly contrasted<br>(mud to sands)       | Highly contrasted<br>(mud to pebbles) |
| Currentology<br>(maximal speed.) | 0.5 m.s <sup>-1</sup>                             | 2 m.s <sup>-1</sup>                       | 1 m.s <sup>-1</sup>                   |
| Number of used<br>samples        | 19                                                | 27                                        | 48                                    |

**Table 2.**

| <i>Parameter</i> | <i>Unimodal<br/>populations</i> | <i>Multimodal<br/>populations</i> |
|------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| a                | -0.01975                        | -2.983                            |
| b                | 1.2856                          | 5.788                             |
| R                | 0.97                            | 0.98                              |

**Table 3.**

| <i>Sample 1</i>       | <i>&lt; 63 μm (%)</i> | <i>Sample 2</i>       | <i>&lt; 63 μm (%)</i> | <i>Sample 3</i>       | <i>&lt; 63 μm (%)</i> |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1                     | 38.3                  | 1                     | 17.3                  | 1                     | 3.9                   |
| 2                     | 39.4                  | 2                     | 18.0                  | 2                     | 4.4                   |
| 3                     | 39.3                  | 3                     | 18.2                  | 3                     | 4.6                   |
| 4                     | 40.2                  | 4                     | 19.5                  | 4                     | 5.2                   |
| 5                     | 40.0                  | 5                     | 19.0                  | 5                     | 5.0                   |
| 6                     | 40.4                  | 6                     | 19.2                  | 6                     | 5.2                   |
| 7                     | 39.8                  | 7                     | 18.9                  | 7                     | 4.8                   |
| 8                     | 41.5                  | 8                     | 18.7                  | 8                     | 4.5                   |
| 9                     | 38.5                  | 9                     | 18.4                  | 9                     | 3.9                   |
| 10                    | 39.1                  | 10                    | 18.1                  | 10                    | 4.2                   |
| 11                    | 40.4                  | 11                    | 19.2                  | 11                    | 5.4                   |
| 12                    | 40.4                  | 12                    | 19.5                  | 12                    | 5.5                   |
| 13                    | 40.4                  | 13                    | 19.6                  | 13                    | 5.4                   |
| 14                    | 39.9                  | 14                    | 18.7                  | 14                    | 4.9                   |
| 15                    | 39.3                  | 15                    | 18.6                  | 15                    | 4.0                   |
| 16                    | 40.0                  | 16                    | 19.0                  | 16                    | 5.0                   |
| 17                    | 38.9                  | 17                    | 18.4                  | 17                    | 5.1                   |
| 18                    | 39.0                  | 18                    | 18.2                  | 18                    | 4.8                   |
| 19                    | 39.6                  | 19                    | 17.9                  | 19                    | 4.7                   |
| 20                    | 39.8                  | 20                    | 17.9                  | 20                    | 4.8                   |
| Average               | 39.6                  | Average               | 18.6                  | Average               | 4.8                   |
| Standard<br>deviation | 0.7                   | Standard<br>deviation | 0.6                   | Standard<br>deviation | 0.5                   |

**Table 4.**

| <i>Sample</i>      | <i>&lt; 63 <math>\mu\text{m}</math> (%)</i> |
|--------------------|---------------------------------------------|
| MLG01              | 29.9                                        |
| MLG02              | 28.4                                        |
| MLG03              | 29.5                                        |
| MLG04              | 29.4                                        |
| MLG05              | 28.9                                        |
| MLG06              | 29.0                                        |
| MLG07              | 28.3                                        |
| MLG08              | 30.1                                        |
| MLG09              | 30.4                                        |
| MLG10              | 29.5                                        |
| MLG11              | 32.3                                        |
| Average            | 29.6                                        |
| Standard deviation | 1.1                                         |

**Fig. 1.**

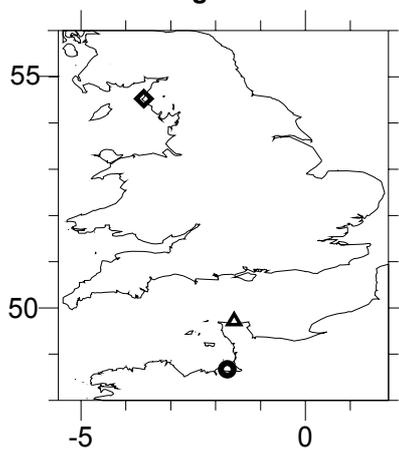


Fig. 2.

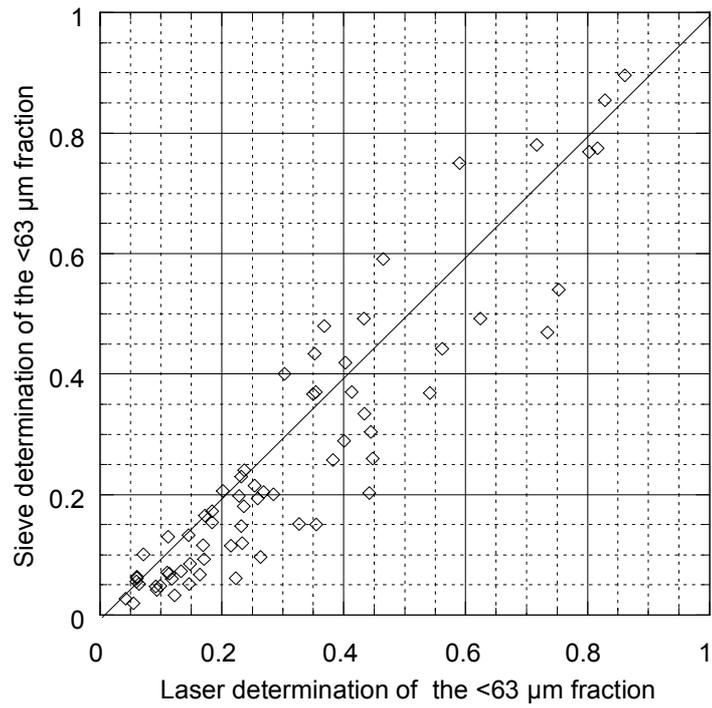


Fig. 3.

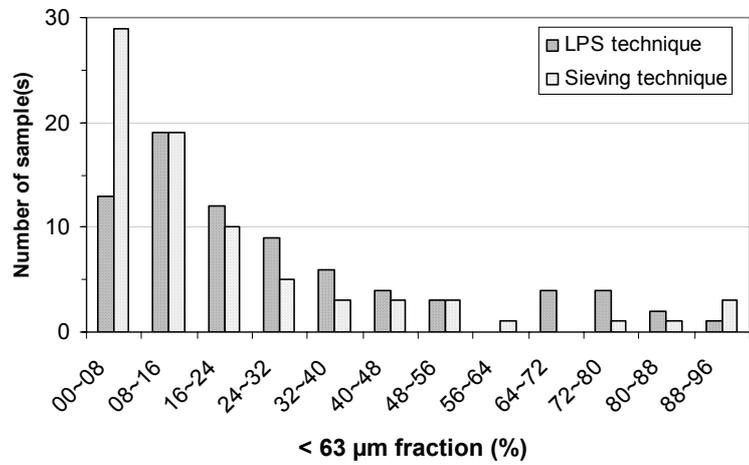


Fig. 4.

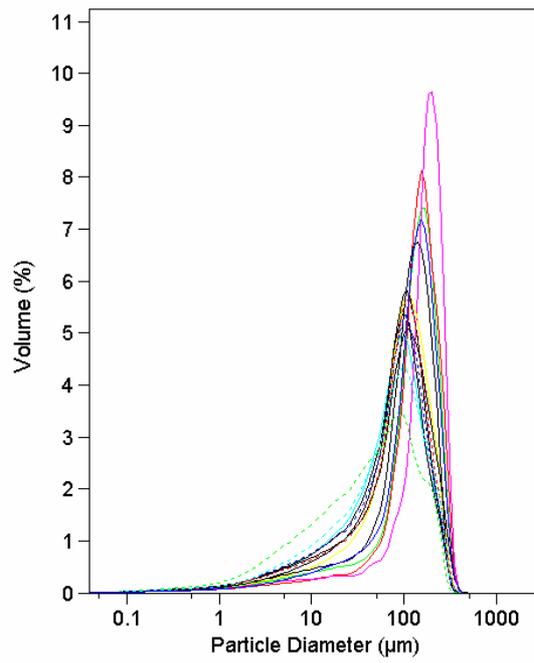


Fig. 5.

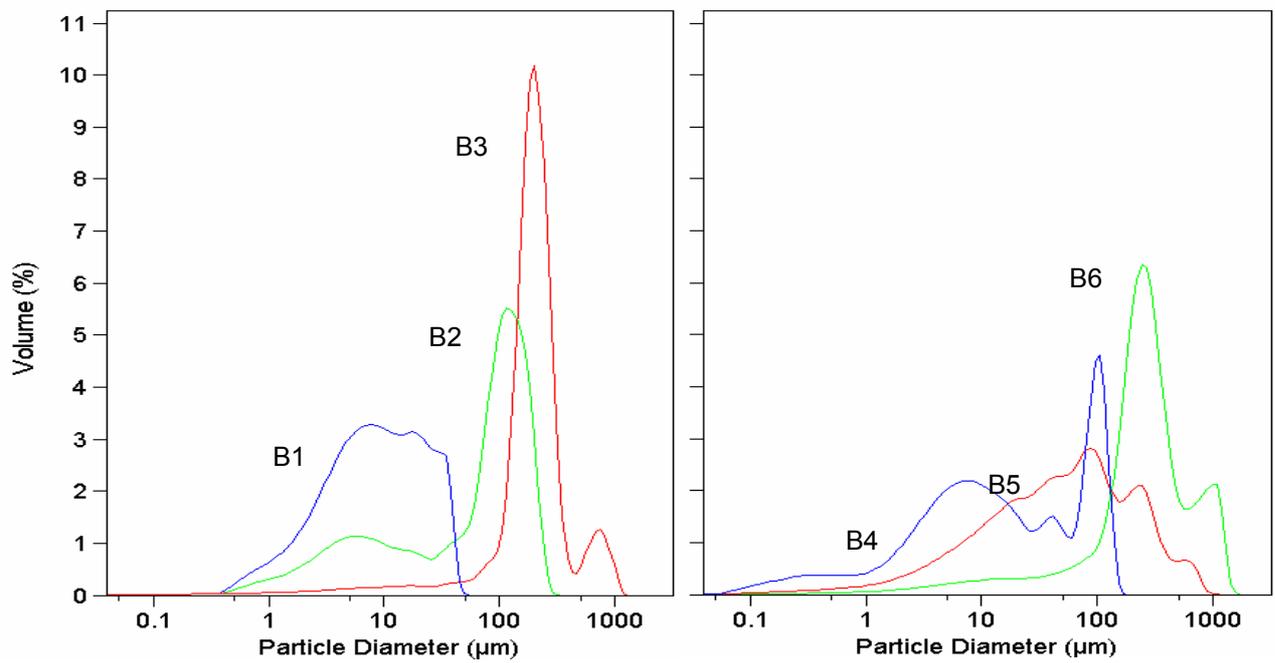


Fig. 6.

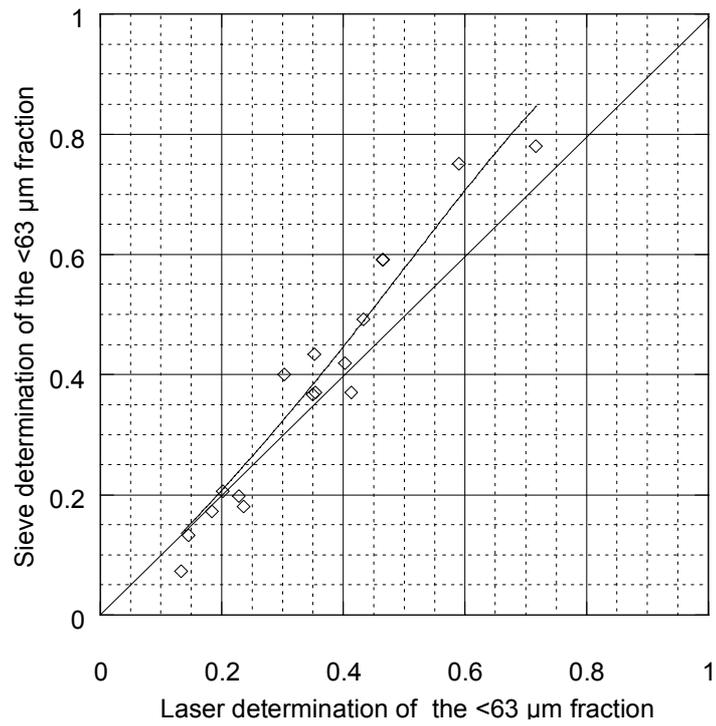
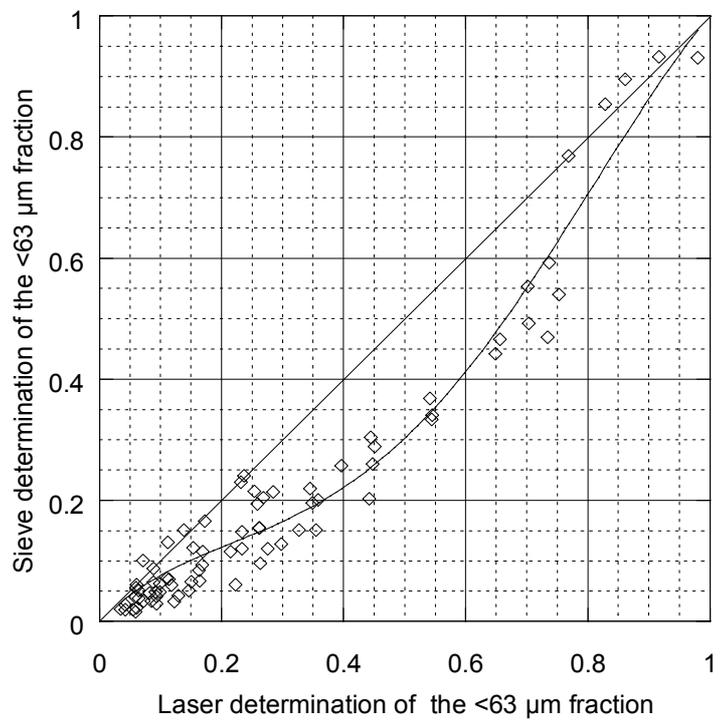


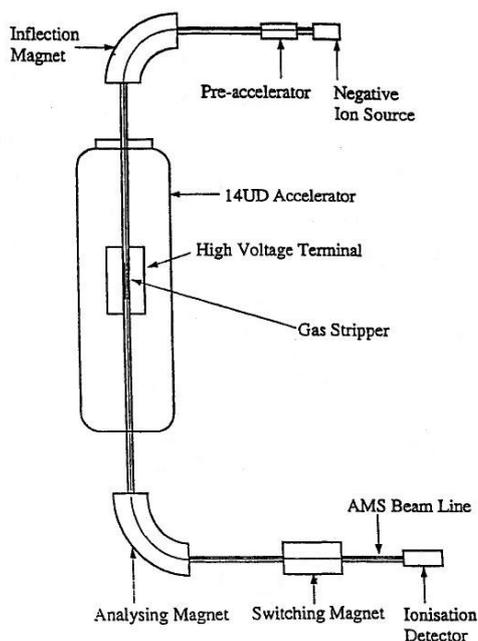
Fig. 7.



## ANNEXE M : PRINCIPE DE L'AMS

Les mesures ont été réalisées avec l'accélérateur de type 14UD Pelletron du Department of Nuclear Physics, The Australian National University, Canberra. Le système (Fig. 3.13) se décompose de la façon suivante :

- Au sein de la "negative ion source", le plutonium contenu dans l'échantillon est bombardé par des ions de césium. Ces ions de césium, d'énergie 3 à 10 keV, percutent les atomes de l'échantillon. Il en résulte l'ionisation d'une partie de celui-ci (sous forme d'ions  $\text{Pu}^-$ ,  $\text{PuO}^-$  et  $\text{PuO}_2^-$  pour le plutonium).
- Les ions ainsi produits sont mis en mouvement dans le "pre-accelerator" par une énergie atteignant  $\sim 125$  keV.
- Les ions entrent ensuite dans un champ magnétique de déflexion à  $90^\circ$ . Cette étape entraîne une première séparation des ions en fonction de leur masse.
- Le flux d'ions pénètre alors dans l'accélérateur principal par attraction électrostatique (pour le plutonium on impose un potentiel de 4 MeV).
- Toujours dans l'accélérateur, le flux passe par un "gas stripper" où les collisions qui se produisent entre les ions accélérés et le gaz entraînent la perte d'électron(s). Après cette étape, les ions présentent une charge positive.
- Après une seconde étape d'accélération, les ions sont à nouveau déviés à  $90^\circ$  par un champ magnétique qui permet de sélectionner les ions en fonction de leur charge et de leur énergie.
- Les ions passent par le "switching magnet", qui les répartit en 7 canaux.
- Finalement, les ions sont comptabilisés par les 7 détecteurs (chambre d'ionisation au propane).



**Figure 3.13. Représentation schématique de l'AMS utilisé durant cette étude (d'après Fifield et al., 1996)**

Pour un même échantillon, les différents isotopes du plutonium ont été analysés l'un après l'autre par la répétition de cycles de comptage. Pour le  $^{244}\text{Pu}$  et le  $^{242}\text{Pu}$ , quatre cycles d'une minute ont été effectués, alors que pour le  $^{239}\text{Pu}$  et  $^{240}\text{Pu}$ , trois cycles de deux minutes ont été nécessaires. A chaque comptage, le voltage final de l'accélérateur, et les deux champs magnétiques sont ajustés pour maximiser le signal.

## **ANNEXE N : TABLEAU DES DONNEES**

Afin de faciliter l'exploitation des données issues de cet travail ainsi que de limiter le volume de ces annexes, nous avons choisi de présenter les principaux résultats sous leur forme numérique. Le CD-Rom ci-joint est organisé autour de quatre thématiques :

- les données (issues de l'approche environnementale : environ.xls ; issues de l'approche expérimentale : experim.xls), pour ce point un système de liens hypertexte a été mis en place,
- les photos depuis le prélèvement des sédiments jusqu'aux expériences qui en ont découlé (approche environnementale et expérimentale),
- les différents protocoles employés ;
- les versions définitives des papiers publiés à ce jour ;
- la version définitive de ce manuscrit.

## 8. LISTE DES TABLEAUX

### PARTIE 2.

|                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABEAU 2.1. PROPRIETES PHYSIQUES DES PRINCIPAUX ISOTOPES DU PLUTONIUM.....                                                                                                                                                          | 16 |
| TABEAU 2.2. MODE DE PRODUCTION DES DIFFERENTS ISOTOPES DU PLUTONIUM DANS UN REACTEUR NUCLEAIRE .....                                                                                                                                | 19 |
| TABEAU 2.3. QUANTITES DES DIFFERENTS ISOTOPES DU PLUTONIUM PRODUITES LORS DES ESSAIS ATMOSPHERIQUES D'ARMES NUCLEAIRES (UNSCEAR 1982).....                                                                                          | 21 |
| TABEAU 2.4. REJETS DE L'USINE COGEMA-LA HAGUE EN DIFFERENTS ISOTOPES DU PLUTONIUM, DE <sup>241</sup> AM ET RAPPORT ISOTOPIQUE <sup>238</sup> PU/ <sup>239, 240</sup> PU EN ACTIVITE : EN 1999 ET DE 1965 A 1999 .....               | 25 |
| TABEAU 2.5. REJETS DE L'USINE BNFL-SELLAFIELD EN DIFFERENTS ISOTOPES DU PLUTONIUM, DE <sup>241</sup> AM ET RAPPORT ISOTOPIQUE <sup>238</sup> PU/ <sup>239, 240</sup> PU EN ACTIVITE : EN 1999 ET DE 1952 A 1999 .....               | 26 |
| TABEAU 2.6. DISTRIBUTION DES DEGRES D'OXYDATION DANS LES EAUX DE LA MANCHE ET DE LA MER D'IRLANDE.....                                                                                                                              | 31 |
| TABEAU 2.7. SEQUENCE DES OXYDANTS SUCCESSIFS UTILISES PAR LES BACTERIES POUR LA MINERALISATION DU CARBONE ORGANIQUE DANS LES SEDIMENTS .....                                                                                        | 34 |
| TABEAU 2.8. COMPOSITION DES DEUX FAMILLES DE SULFURE DE FER ET FORMULE CHIMIQUE DES PRINCIPAUX COMPOSES .....                                                                                                                       | 36 |
| TABEAU 2.9. LISTE DES PRINCIPAUX ORGANISMES BENTHIQUES PRESENTS DANS LE CUMBRIAN MUD PATCH RENSEIGNEE DE LEUR ABONDANCE, INDICE DE BIOTURBATION ET ACTION BIOTUBATRICE ; DONNEES D'APRES SWIFT (1993) ET HUGHES ET AL. (1996) ..... | 40 |
| TABEAU 2.10. CARACTERISATION DE L'IMPORTANCE DE LA SOURCE SEDIMENTAIRE POUR LA CONCENTRATION EN <sup>239, 240</sup> PU DES EAUX DE LA MER D'IRLANDE ORIENTALE ; DONNEES LEONARD ET AL. (1999).....                                  | 42 |
| TABEAU 2.11. INVENTAIRE SEDIMENTAIRE DU <sup>238</sup> PU ET DU <sup>239, 240</sup> PU STOCKE DANS LES SEDIMENTS DE LA MANCHE (BOUST, 1999).....                                                                                    | 44 |

### PARTIE 3.

|                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABEAU 3.1 MATERIEL D'ANALYSE DES PARAMETRES GEOCHIMIQUES NON CONSERVATIFS DES SEDIMENTS .....                                | 67 |
| TABEAU 3.2. PARAMETRES INSTRUMENTAUX UTILISES LORS DES MESURES DE DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES PAR GRANULOMETRE LASER ..... | 68 |
| TABEAU 3.3. PARAMETRES INSTRUMENTAUX DES DETECTEURS UTILISES LORS DES SPECTROMETRIES GAMMA.....                               | 69 |
| TABEAU 3.4. PARAMETRES INSTRUMENTAUX UTILISES LORS DES DOSAGES DES METAUX PAR ICP-AES.....                                    | 72 |
| TABEAU 3.5. MODE OPERATOIRE SYNTHETIQUE DE L'EXTRACTION SEQUENTIELLE .....                                                    | 73 |
| TABEAU 3.6 ECHANTILLONS ET LABORATOIRES D'ANALYSE.....                                                                        | 75 |

|                                                                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TABLEAU 3.7. PARAMETRES INSTRUMENTAUX UTILISES LORS DES SPECTROMETRIES ALPHA.....                                                                                                                                   | 77  |
| TABLEAU 3.8. ANALYSES DES ELEMENTS MAJEURS AU SEIN DES EAUX INTERSTITIELLES<br>(CAROTTE SUB079).....                                                                                                                | 92  |
| TABLEAU 3.9. PARTITION SOLIDE MOYENNE (EN %) DES DIFFERENTS ISOTOPES DU PLUTONIUM<br>(SUR 7 ECHANTILLONS DE LA CAROTTE SUB079).....                                                                                 | 94  |
| TABLEAU 3.10. CONCENTRATIONS DES DIFFERENTS ISOTOPES EN PLUTONIUM DES SEDIMENTS<br>(CAROTTE SUB079).....                                                                                                            | 95  |
| TABLEAU 3.11. PARTITION SOLIDE MOYENNE DES DIFFERENTS ISOTOPES DU PLUTONIUM (SUR 7<br>ECHANTILLONS DE LA CAROTTE SUB100).....                                                                                       | 106 |
| TABLEAU 3.12. CONCENTRATIONS DES DIFFERENTS ISOTOPES EN PLUTONIUM DES SEDIMENTS<br>(CAROTTE SUB100).....                                                                                                            | 106 |
| TABLEAU 3.13. PARTITION SOLIDE DE DIFFERENTS ISOTOPES DU PLUTONIUM<br>(CAROTTE SUB110, PROFONDEUR 5 CM). ....                                                                                                       | 114 |
| TABLEAU 3.14. PARTITION SOLIDE MOYENNE DU <sup>239, 240</sup> Pu (CAROTTE SUB120).....                                                                                                                              | 122 |
| TABLEAU 3.15. ANALYSES DES ELEMENTS MAJEURS AU SEIN DES EAUX INTERSTITIELLES<br>(CAROTTE INT10) .....                                                                                                               | 129 |
| TABLEAU 3.16. PARTITION SOLIDE (EN %) DE DIFFERENTS ISOTOPES DU PLUTONIUM (SUR 11<br>ECHANTILLONS DE LA CAROTTE INT10) .....                                                                                        | 132 |
| TABLEAU 3.17. CONCENTRATIONS DES DIFFERENTS ISOTOPES EN PLUTONIUM DANS LES<br>SEDIMENTS DE LA CAROTTE INT10 (D'APRES LUCEY, 2003).....                                                                              | 133 |
| TABLEAU 3.18. TABLEAU SYNTHETIQUE DES PRINCIPALES OBSERVATIONS MENEES SUR LES<br>CAROTTES SUB079, SUB100, SUB110, SUB120 ET INT10 .....                                                                             | 135 |
| TABLEAU 3.19. CONCENTRATIONS MAXIMALES EN SILICE DISSOUE DES EAUX INTERSTITIELLES<br>ET IMPLICATIONS EN TERME DE BIOTURBATION DES SEDIMENTS.....                                                                    | 139 |
| TABLEAU 3.20. PRODUITS DE SOLUBILITE THEORIQUES DES MINERAUX CONSIDERES POUR LES<br>CALCULS DE SATURATION DES EAUX INTERSTITIELLES (PK <sub>s</sub> = - LOG K <sub>s</sub> ).....                                   | 151 |
| TABLEAU 3.21. INDICES DE SATURATION DES EAUX INTERSTITIELLES EXTRAITES DES DIFFERENTS<br>NIVEAUX DE LA CAROTTE SUB079 (EN GRAS ET EN ITALIQUE LES PHASES MINERALOGIQUES<br>A L'EQUILIBRE OU EN SUR-SATURATION)..... | 152 |
| TABLEAU 3.22. INDICES DE SATURATION DES EAUX INTERSTITIELLES EXTRAITES DES DIFFERENTS<br>NIVEAUX DE LA CAROTTE INT10 (EN GRAS ET EN ITALIQUE LES PHASES MINERALOGIQUES A<br>L'EQUILIBRE OU EN SUR-SATURATION) ..... | 153 |

#### **PARTIE 4.**

|                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TABLEAU 4.1. NOMENCLATURES, DATES ET HEURES, POSITIONS ET CARACTERISTIQUES DES<br>PRELEVEMENTS DE LA MISSION DIAMAN SELECTIONNES POUR CETTE ETUDE ..... | 172 |
| TABLEAU 4.1 ACTIVITE EN PLUTONIUM STOCKEE DANS LES SEDIMENTS DE LA MANCHE ET<br>DESORBABLE A PARTIR DES CARBONATES ; DONNEES EXPRIMEES EN BQ.....       | 201 |

## 9. LISTE DES FIGURES

### PARTIE 2.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 2.1. L'URANIUM $^{239}$ RESULTANT DE LA CAPTURE D'UN NEUTRON PAR $^{238}\text{U}$ EST RADIOACTIF $\beta^-$ . PAR EMISSION D'UN ELECTRON ET D'UN ANTINEUTRINO, IL SE TRANSFORME EN $^{239}\text{Np}$ , QUI ETANT LUI-MEME INSTABLE SE TRANSFORME DE LA MEME FAÇON EN $^{239}\text{Pu}$ .....                                                                                                                                                                                                      | 17 |
| FIGURE 2.2. CYCLE SIMPLIFIE DU COMBUSTIBLE NUCLEAIRE EN FRANCE (SCHEMA MODIFIE D'APRES LE SITE INTERNET DU CEA : <a href="http://www.cea.fr/fr/pedagogie/cycle/preparation.html">HTTP://WWW.CEA.FR/FR/PEDAGOGIE/CYCLE/PREPARATION.HTML</a> ) .....                                                                                                                                                                                                                                                      | 18 |
| FIGURE 2.3. TESTS ATMOSPHERIQUES D'ARMEMENTS NUCLEAIRES (UNSCEAR, 2000) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 21 |
| FIGURE 2.4. LOCALISATION DES USINES DE RETRAITEMENT DE LA HAGUE ET DE SELLAFIELD. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 23 |
| FIGURE 2.5. HISTORIQUE DES REJETS EN PLUTONIUM ET EN AMERICIUM DE L'USINE COGEMA LA HAGUE.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 24 |
| FIGURE 2.6. HISTORIQUE DES REJETS CUMULES EN PLUTONIUM ET EN AMERICIUM DE L'USINE COGEMA LA HAGUE.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 24 |
| FIGURE 2.7. HISTORIQUE DES REJETS DE $\text{Pu}(\alpha)$ , $^{241}\text{Pu}$ ET $^{241}\text{Am}$ DE L'USINE BNFL-SELLAFIELD .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 25 |
| FIGURE 2.8. HISTORIQUE DES REJETS CUMULES DE $\text{Pu}(\alpha)$ , $^{241}\text{Pu}$ ET $^{241}\text{Am}$ DE L'USINE BNFL-SELLAFIELD.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 26 |
| FIGURE 2.9. CONTRIBUTION DES DIFFERENTES SOURCES POTENTIELLES DE PLUTONIUM EN MANCHE ; 1 : HARDY ET AL. (1973) ; 2 : GARCIA (1997) ; 3 : BOUST ET AL. (1997) ; BOUST (1999) ; 4 : BAILLY-DU-BOIS ET GUEGUENIAT (1999) .....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 28 |
| FIGURE 2.10. CONTRIBUTION DES DIFFERENTES SOURCES POTENTIELLES DE PLUTONIUM EN MER D'IRLANDE ; 1 : HARDY ET AL. (1973) ; 2 : BOUST ET AL. (1997), BOUST (1999) ; 3 : HUNTER (1995) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 29 |
| FIGURE 2.11. DIAGRAMME EH-PH DU PLUTONIUM DANS LES CONDITIONS NATURELLES DES MILIEUX MARINS ; D'APRES W. RUNDE, (2000) MODIFIE .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 31 |
| FIGURE 2.12. INFLUENCE DE LA DIAGENESE SUR LES CONCENTRATIONS DES EAUX INTERSTITIELLES EN ELEMENTS MARQUEURS DES REACTIONS DE MINERALISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE (REACTIONS LIEES A L'ACTIVITE BACTERIENNE). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 34 |
| FIGURE 2.13. REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES IMPLIQUES DANS LA REMOBILISATION DU PLUTONIUM A L'INTERFACE EAU-SEDIMENT. (A) PHENOMENE DE DIFFUSION DEPUIS LES EAUX INTERSTITIELLES VERS L'EAU LIBRE ; (B) PHENOMENE DE LIBERATION DE PLUTONIUM DANS L'EAU LIBRE PAR DILUTION DES EAUX INTERSTITIELLES ; (C) PHENOMENE DE LIBERATION DE PLUTONIUM DANS L'EAU LIBRE PAR DISSOLUTION DES PHASES PORTEUSES ; (D) LIBERATION DANS L'EAU LIBRE DE LA FRACTION FAIBLEMENT LIEE. .... | 38 |
| FIGURE 2.14. REPARTITION DES TENEURS EN $^{239,240}\text{Pu}$ DES SEDIMENTS EN MANCHE ; LES DISTANCES SONT CENTREES SUR L'EMISSAIRE MARIN DE L'USINE DE LA HAGUE : ELLES SONT COMPTEES POSITIVEMENT VERS L'EST ET NEGATIVEMENT VERS L'OUEST (BOUST, 1999). ....                                                                                                                                                                                                                                         | 45 |
| FIGURE 2.15. REJETS ANNUELS DE $\text{Pu}(\alpha)$ PAR L'USINE DE SELLAFIELD ET TENEURS EN $^{239,240}\text{Pu}$ DES SEDIMENTS A PROXIMITE DU POINT DE REJET (RIFE-8, 2003) .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 46 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 2.16. REPARTITION DES TENEURS EN <sup>239,240</sup> PU DES SEDIMENTS EN MER D'IRLANDE, LES DISTANCES SONT CENTREES SUR L'EXUTOIRE MARIN DE L'USINE DE SELLAFIELD : ELLES SONT COMPTEES POSITIVEMENT VERS LE NORD ET NEGATIVEMENT VERS LE SUD (MITCHELL ET AL., 1991 ; MCKAY ET PATTENDEN, 1993)..... | 46 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 2.17. <sup>239,240</sup> PU DES SEDIMENTS DE SURFACE (EXPRIME EN % DES VALEURS MESUREES EN 1995 PAR RAPPORT A CELLES DE 1988) D'APRES KERSHAW ET AL. ( 1999)..... | 47 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

### **PARTIE 3.**

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.1. BATHYMETRIE DE LA MER D'IRLANDE ET SITUATION DE L'USINE DE SELLAFIELD (VINCENT ET AL., 2004)..... | 57 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.2. COURANTS RESIDUELS DE SUB-SURFACE (A) ET A PROXIMITE DU FOND (B) EN MER D'IRLANDE (D'APRES RAMSTER ET HILL, 1969 MODIFIE)..... | 58 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.3. DISTRIBUTION DES PRINCIPAUX FACIES SEDIMENTAIRES EN MER D'IRLANDE (D'APRES ALDRIDGE ET AL., 2003) ..... | 59 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.4. LOCALISATION DE L'ESTUAIRE DE L'ESK (CUMBRIA, ROYAUME-UNI) ; LA CROIX LOCALISE LE SITE DE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS DE SEDIMENT ..... | 60 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.5. SURFACE D'UN SEDIMENT (PRELEVEMENT : ESTUAIRE DE L'ESK)..... | 61 |
|--------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.6 CARTE DE LOCALISATION DE L'ENSEMBLE DES PRELEVEMENTS SUBTIDIAUX PAR BENNE SHIPECK LORS DE LA CAMPAGNE DIAPLU ..... | 62 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.7. MOYENS DE PRELEVEMENT A LA MER UTILISES DURANT LA CAMPAGNE DIAPLU : (A) CAROTTIER KULLENBERG ; (B) BENNE FLUSHA ; (C) BENNE SHIPECK ..... | 63 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.8. PRELEVEMENT EN ZONE INTERTIDALE DURANT LA CAMPAGNE DIAPLU..... | 63 |
|----------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.9. BOITE A GANTS DEDIEE A L'EXTRACTION DES SEDIMENTS DEPUIS LA CAROTTE ET AU REMPLISSAGE DE LA PRESSE A SEDIMENTS ..... | 64 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.10. A. PHOTO DE LA PRESSE A SEDIMENT ; B. SCHEMA SIMPLIFIE DU MONTAGE ; 1 :ENCEINTE ETANCHE ; 2 :PISTON MOBILE ; 3 : SEDIMENT (PHASES SOLIDES ET EAUX INTERSTITIELLES) ; 4 : FILTRE 0,45 µM ; 5 : PRESSION EXERCEE SUR LE MONTAGE ; 6 : SERINGUE RECUPERANT L'EAU INTERSTITIELLE ..... | 65 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.11. MESURE DE PARAMETRES GEOCHIMIQUES DES SEDIMENTS DIRECTEMENT DANS LA BOITE DU CAROTTIER FLUSHA ..... | 66 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.12. PRINCIPE D'UNE CHAINE D'ANALYSE PAR SPECTROMETRIE ALPHA..... | 77 |
|---------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.13. CARTE DE LOCALISATION DE L'ENSEMBLE DES PRELEVEMENTS EFFECTUES PAR CAROTTIER FLUSHA DEDIES AUX ETUDES DIAGENETIQUES EN ZONE SUBTIDALE..... | 79 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.14. CARTE BATHYMETRIQUE RESULTANT DE L'INTERPOLATION DES POINTS DE SONDE DE LA PARTIE ORIENTALE DE LA MER D'IRLANDE (ENCADRE : PLAN DE POSITION DES SONDES)..... | 80 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.15. LIMITES DES CLASSES SEDIMENTOLOGIQUES ADOPTEES POUR REPRESENTER L'ENVIRONNEMENT SEDIMENTAIRE DE LA MER D'IRLANDE ..... | 81 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.16. RESULTAT DE L'INTERPOLATION DES TENEURS DE FRACTION FINE DE LA PARTIE ORIENTALE DE LA MER D'IRLANDE ET LOCALISATION DES POINTS DE PRELEVEMENT..... | 81 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURE 3.17. A : CARTE SEDIMENTOLOGIQUE D'APRES BGS (1983) ; B : CARTE SEDIMENTOLOGIQUE ISSUE DE LA GRANULOMETRIE LASER ; C : CARTE SEDIMENTOLOGIQUE PAR PSEUDO-TAMISAGE (CE TRAVAIL) ..... | 82 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURE 3.18. A : A : CARTE SEDIMENTOLOGIQUE DU CUMBRIAN MUD PATCH RENSEIGNEE AVEC<br>LES ISOBATHES ; B : REPRESENTATION TRIDIMENSIONNELLE DE CES INFORMATIONS).....                                                                                | 84  |
| FIGURE 3.19. AGES <sup>14</sup> C ABSOLU DES COQUILLES DE TURRITELLE DU SITE SUB102 ; DONNEES<br>CORRIGEEES DE L'EFFET RESERVOIR ; REFERENCE A LA DATE DE PRELEVEMENT DE LA<br>CAROTTE (2002) ; BARRES D'ERREUR HORIZONTALES A $\pm 2\sigma$ ..... | 85  |
| FIGURE 3.20. PROFILS MULTIPARAMETRIQUES, PHOTOGRAPHIES ET RADIOGRAPHIE<br>CARACTERISANT LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE SUB079 .....                                                                                                                   | 88  |
| FIGURE 3.21. PROFILS MULTIPARAMETRIQUES CARACTERISANT LES EAUX INTERSTITIELLES<br>EXTRAITES DE LA CAROTTE SUB079.....                                                                                                                              | 89  |
| FIGURE 3.22. COURBES GRANULOMETRIQUES DE LA CAROTTE SUB079 (LES PROFONDEURS<br>DES ECHANTILLONS ANALYSES SONT INDIQUEES DANS LA LEGENDE EN MILLIMETRE).....                                                                                        | 90  |
| FIGURE 3.23. PROFILS MULTIPARAMETRIQUES, PHOTOGRAPHIES ET RADIOGRAPHIE<br>CARACTERISANT LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE SUB100.....                                                                                                                    | 98  |
| FIGURE 3.24. PROFILS MULTIPARAMETRIQUES CARACTERISANT LES EAUX INTERSTITIELLES<br>EXTRAITES DE LA CAROTTE SUB100.....                                                                                                                              | 99  |
| FIGURE 3.25. COURBES GRANULOMETRIQUES DE LA CAROTTE SUB100 (LES PROFONDEURS<br>DES ECHANTILLONS ANALYSES SONT INDIQUEES DANS LA LEGENDE EN MILLIMETRE).....                                                                                        | 100 |
| FIGURE 3.26. DOSAGE DES ESPECES CHIMIQUES AL, CA, FE, SI, MG ET PO <sub>4</sub> DANS LES<br>SOLUTIONS RESULTANTS DE L'EXTRACTION SEQUENTIELLE DES ECHANTILLONS DE LA<br>CAROTTE SUB100 .....                                                       | 103 |
| FIGURE 3.27. DOSAGE DU FER DANS LES QUATRE PREMIERES SOLUTIONS RESULTANTES DE<br>L'EXTRACTION SEQUENTIELLE DES ECHANTILLONS DE LA CAROTTE SUB100.....                                                                                              | 104 |
| FIGURE 3.28. PROFILS DES TENEURS EN AVS DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE SUB100<br>MESURE EXPERIMENTALEMENT (CERCLES PLEINS) ET CALCULE D'APRES LES TENEURS EN<br>FER EXTRAITES PAR LE REACTIF R0 (TRIANGLES VIDES).....                                | 105 |
| FIGURE 3.29. PROFILS MULTIPARAMETRIQUES, PHOTOGRAPHIES ET RADIOGRAPHIE<br>CARACTERISANT LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE SUB110.....                                                                                                                    | 110 |
| FIGURE 3.30. PROFILS MULTIPARAMETRIQUES CARACTERISANT LES EAUX INTERSTITIELLES<br>EXTRAITES DE LA CAROTTE SUB110.....                                                                                                                              | 111 |
| FIGURE 3.31. COURBES GRANULOMETRIQUES DE LA CAROTTE SUB110 (LES PROFONDEURS<br>DES ECHANTILLONS ANALYSES SONT INDIQUEES DANS LA LEGENDE EN MILLIMETRE).....                                                                                        | 112 |
| FIGURE 3.32. PROFILS MULTIPARAMETRIQUES, PHOTOGRAPHIES ET RADIOGRAPHIE<br>CARACTERISANT LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE SUB120.....                                                                                                                    | 116 |
| FIGURE 3.33. PROFILS MULTIPARAMETRIQUES CARACTERISANT LES EAUX INTERSTITIELLES<br>EXTRAITES DE LA CAROTTE SUB120.....                                                                                                                              | 117 |
| FIGURE 3.34. COURBES GRANULOMETRIQUES DE LA CAROTTE SUB120 (LES PROFONDEURS<br>DES ECHANTILLONS ANALYSES SONT INDIQUEES DANS LA LEGENDE EN MILLIMETRE).....                                                                                        | 118 |
| FIGURE 3.35. DOSAGE DES ESPECES CHIMIQUES AL, CA, FE, SI, MG ET PO <sub>4</sub> DANS LES<br>SOLUTIONS RESULTANT DE L'EXTRACTION SEQUENTIELLE DES ECHANTILLONS DE LA<br>CAROTTE SUB120 .....                                                        | 121 |
| FIGURE 3.36. LOCALISATION DU PRELEVEMENT DE LA CAROTTE INT10 DANS L'ESTUAIRE DE<br>L'ESK.....                                                                                                                                                      | 124 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURE 3.37. PROFILS MULTIPARAMETRIQUES, PHOTOGRAPHIES ET RADIOGRAPHIE<br>CARACTERISANT LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE INT10 .....                                                                                                                                                                                                 | 126 |
| FIGURE 3.38. PROFILS MULTIPARAMETRIQUES CARACTERISANT LES EAUX INTERSTITIELLES<br>EXTRAITES DE LA CAROTTE INT10 .....                                                                                                                                                                                                           | 127 |
| FIGURE 3.39. COURBES GRANULOMETRIQUES DE LA CAROTTE INT10 (LES PROFONDEURS DES<br>ECHANTILLONS ANALYSES SONT INDIQUEES DANS LA LEGENDE EN MILLIMETRE) .....                                                                                                                                                                     | 128 |
| FIGURE 3.40. PROFILS DE SILICE DISSOUTE DANS LES EAUX INTERSTITIELLES DES SEDIMENTS<br>DES CAROTTES SUB079, SUB100, SUB110, SUB120 ET INT10 .....                                                                                                                                                                               | 139 |
| FIGURE 3.41. IMAGES DE SULFURES PARTICULAIRES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A<br>BALAYAGE SUR DES SEDIMENTS ISSUS DE LA MISSION DIAPLU : (A) PYRITE FRAMBOÏDALE ;<br>(B) FILM DE MICROCRISTAUX NON-IDENTIFIES DE SULFURES .....                                                                                                    | 142 |
| FIGURE 3.42. CORRELATION AVS ET $^{239}\text{Pu}$ DES EAUX INTERSTITIELLES ( $Y = -0,002.X + 0,46$ ;<br>$R = 0,64$ ) POUR LES DONNEES CAROTTES SUBTIDALES SUB079, SUB100, SUB110 ET<br>SUB120 A L'EXCEPTION DU POINT CORRESPONDANT AU TERRIER OUVERT .....                                                                      | 143 |
| FIGURE 3.43. PHOTOGRAPHIE D'UN NIVEAU DE LA CAROTTE SUB079 ; PROFONDEUR MOYENNE<br>15 CM.....                                                                                                                                                                                                                                   | 144 |
| FIGURE 3.44. CORRELATION AVS ET $^{239,240}\text{Pu}$ EXTRAIT PAR LE REACTIF R0 POUR LA CAROTTE<br>SUB120 ; $Y = 3,85.X + 67,5$ ; $R = 0,92$ (A L'EXCLUSION DU POINT DE PROFONDEUR<br>MOYENNE 13 CM) .....                                                                                                                      | 145 |
| FIGURE 3.45. CORRELATION AVS ET $^{239}\text{Pu}$ POUR LA CAROTTE INTERTIDALE INT10 (DANS LA<br>GAMME DE 0 A 300 MG S.KG <sup>-1</sup> ) ; $Y = 0,009.X + 0,7$ ; $R = 0,90$ .....                                                                                                                                               | 146 |
| FIGURE 3.46. CORRELATION AVS ET $^{239,240}\text{Pu}$ EXTRAIT PAR LE REACTIF R0 DE L'EXTRACTION<br>SEQUENTIELLE POUR LA CAROTTE INTERTIDALE INT10 ; $Y = 0,08.X + 23$ ; $R = 0,60$ .....                                                                                                                                        | 146 |
| FIGURE 3.47. MISE EN PARALLELE DES TENEURS EN FER DISSOUS DANS LES EAUX<br>INTERSTITIELLES AVEC LA RADIOGRAPHIE DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE SUB100.....                                                                                                                                                                         | 148 |
| FIGURE 3.48. CORRELATION ENTRE LES CONCENTRATIONS EN PLUTONIUM DISSOUS DES EAUX<br>INTERSTITIELLES ET LES TENEURS EN PLUTONIUM DES SEDIMENTS POUR LA CAROTTE<br>INT10 ; $Y = 0,0025.X + 23$ ; $R = 0,96$ .....                                                                                                                  | 150 |
| FIGURE 3.49. SCHEMA CONCEPTUEL DU COMPORTEMENT DU PLUTONIUM AU COURS DE LA<br>DIAGENESE PRECOCE DES SEDIMENTS MARINS DE LA MER D'IRLANDE ORIENTALE ;<br>LEGENDE : $\text{Pu}_d$ (PU DISSOUS), $\text{Pu}_{pp}$ (PU ASSOCIE A LA PHASE PARTICULAIRE), $\text{Pu}_{ppn}$ (PU<br>ASSOCIE AUX PHASES PARTICULAIRES NEOFORMEES)..... | 154 |

#### **PARTIE 4.**

|                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURE 4.1. LOCALISATION DES STATIONS DE PRELEVEMENT LORS DE LA CAMPAGNE DIAMAN.....                                                                                          | 164 |
| FIGURE 4.2. BATHYMETRIE DE LA PARTIE FRANÇAISE DE LA MANCHE ET SITUATION DE L'USINE<br>COGEMA DE LA HAGUE (D'APRES PASCAL BAILLY DU BOIS, COMMUNICATION<br>PERSONNELLE) ..... | 165 |
| FIG. 4.3. COURANTS DE MAREE MAXIMUM (M.S <sup>-1</sup> ) OBSERVES EN SUB-SURFACE ; D'APRES<br>VASLET ET AL. (1978) .....                                                      | 166 |
| FIG. 4.4. TRAJECTOIRES DE DEPLACEMENT A LONG TERME DES MASSES D'EAU CALCULEES PAR<br>LE MODELE HYDRODYNAMIQUE MALO, D'APRES SALOMON ET BRETON (1991) .....                    | 167 |
| FIG. 4.5. DISTRIBUTION SCHEMATIQUE DES DEPOTS SEDIMENTAIRES EN MANCHE (D'APRES<br>VASLET ET AL., 1978) .....                                                                  | 168 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIG. 4.6. BOITE DU CAROTTIER FLUSHA, A : MESURES DIRECTES DES PARAMETRES<br>GEOCHIMIQUES DES SEDIMENTS ; B : SOUS-CAROTTAGE DES SEDIMENTS .....                                                                                                                                                   | 170 |
| FIG. 4.7. CARTE DE LOCALISATION DES PRELEVEMENTS EFFECTUES PAR CAROTTIER FLUSHA<br>DURANT LE MISSION DIAMAN ET SELECTIONNES POUR LES EXPERIMENTATIONS .....                                                                                                                                       | 171 |
| FIG. 4.8. CARTE DE LOCALISATION DES PRELEVEMENTS EFFECTUES PAR BENNE SHIPECK<br>DURANT LE MISSION DIAMAN ET SELECTIONNES POUR LES EXPERIMENTATIONS .....                                                                                                                                          | 171 |
| FIG. 4.9. PROFILS EN OXYGENE DISSOUS SUR LES SITES DE PRELEVEMENT DES CAROTTES<br>DIAM32 ET DIAM44 ; EN ORDONNEE LE 0 REPRESENTE L'INTERFACE EAU/SEDIMENT ;<br>D'APRES RABUILLE ET BOMBLED (DONNEES NON-PUBLIEES).....                                                                            | 173 |
| FIGURE 4.10. MODE OPERATOIRE DE MARQUAGE EN PLUTONIUM DES CAROTTES SEDIMENTAIRES .....                                                                                                                                                                                                            | 175 |
| FIGURE 4.11. MODE OPERATOIRE DE MARQUAGE EN PLUTONIUM DES SEDIMENTS DE SUB-<br>SURFACE .....                                                                                                                                                                                                      | 175 |
| FIGURE 4.12. PROCEDURE DE DECOUPE DU SEDIMENT ANOXIQUE EN BOITE A GANTS ET<br>PRELEVEMENT DES ALIQUOTES DESTINEES AUX DIVERSES ANALYSES. ....                                                                                                                                                     | 177 |
| FIGURE 4.13. PLAN D'ECHANTILLONNAGE DES SEDIMENTS ET DESTINATION DE CES ALIQUOTES .....                                                                                                                                                                                                           | 178 |
| FIGURE 4.14. FRACTION FINE (< 50 µM) DES SEDIMENTS ETUDIES (% EN MASSE) : A. SEDIMENTS<br>DE SUB-SURFACE ; B. FRACTION FINE (< 62,5 µM) DES CAROTTES DIAM32, DIAM44 ET<br>DIAM53 .....                                                                                                            | 181 |
| FIGURE 4.15. TENEUR EN CARBONATE DES SEDIMENTS ETUDIES (% EN MASSE) : A. CaCO <sub>3</sub> DES<br>SEDIMENTS DE SUB-SURFACE ; B. CaCO <sub>3</sub> DES CAROTTES DIAM32, DIAM44 ET DIAM53 .....                                                                                                     | 182 |
| FIGURE 4.16. TENEUR EN SULFURES PARTICULAIRE AVS ET CRS DES SEDIMENTS (mg S PAR kg<br>DE SEDIMENT SEC) : A. SEDIMENTS DE SUB-SURFACE ; B. CAROTTES DIAM32 ; C. DIAM44<br>ET D. DIAM53.....                                                                                                        | 183 |
| FIGURE 4.17. SUIVI DES ACTIVITES DANS LES EAUX DE MER SURNAGEANTES EN FONCTION DU<br>TEMPS D'INCUBATION.....                                                                                                                                                                                      | 184 |
| FIGURE 4.18. ACTIVITE EN PLUTONIUM DE LA TOTALITE DES EAUX INTERSTITIELLES DES<br>SEDIMENTS : A. DE SUB-SURFACE ; B. DE LA CAROTTE DIAM32 ; LES FIGURES ROUGES<br>REPRESENTENT DES SEDIMENTS DONT LES EAUX INTERSTITIELLES PRESENTENT DES<br>ACTIVITES INFERIEURES A LA LIMITE DE DETECTION ..... | 185 |
| FIGURE 4.19. CONCENTRATION EN PLUTONIUM DES SEDIMENTS : A. DE SUB-SURFACE ;<br>B. DES CAROTTE DIAM32, DIAM44 ET DIAM53 .....                                                                                                                                                                      | 186 |
| FIGURE 4.20. ACTIVITE EN PLUTONIUM DES EAUX DE LAVAGE DES SEDIMENTS : A. ECHANTILLONS<br>DE SUB-SURFACE ; B. CAROTTE DIAM32 ; LES FIGURES ROUGES REPRESENTENT DES EAUX<br>DE LAVAGE PRESENTANT DES ACTIVITES INFERIEURES A LA LIMITE DE DETECTION .....                                           | 187 |
| FIGURE 4.21. QUANTITES (EN %) DE PLUTONIUM DESORBEES SUITE A LEUR ATTAQUE PAR LE<br>REACTIF R0 : A. ECHANTILLONS DE SUB-SURFACE ; B. CAROTTES DIAM32, DIAM44 ET<br>DIAM53 .....                                                                                                                   | 188 |
| FIGURE 4.22. CORRELATION ENTRE LE PLUTONIUM DESORBE PAR L'ATTAQUE DES SEDIMENTS DE<br>SUB-SURFACE PAR LE REACTIF R0 ET LEURS TENEURS EN CARBONATES .....                                                                                                                                          | 190 |
| FIGURE 4.23. CORRELATION ENTRE LE PLUTONIUM DESORBE ( $y = 0,01.x + 63,4$ ; $R = 0,80$ )<br>SUITE L'ATTAQUE DES SEDIMENTS DES CAROTTES DIAM32 ET DIAM44 PAR LE REACTIF R0<br>ET LEURS TENEURS EN AVS.....                                                                                         | 191 |
| FIGURE 4.24. CARTE DES TENEURS EN CARBONATE (% EN MASSE) DES SEDIMENTS DE LA<br>MANCHE CENTRALE (ETABLI D'APRES VASLET ET AL., 1978).....                                                                                                                                                         | 195 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURE 4.25. CARTE DES TENEURS EN $^{238}\text{Pu}$ (EN BQ PAR KG DE SEDIMENT SEC) DES SEDIMENTS DE LA MANCHE CENTRALE (D'APRES LES DONNEES DE BOUST, 1999) .....                                                                                                    | 195 |
| FIGURE 4.26. CARTE DES TENEURS EN $^{239,240}\text{Pu}$ (EN BQ PAR KG DE SEDIMENT SEC) DES SEDIMENTS DE LA MANCHE CENTRALE (D'APRES LES DONNEES DE BOUST, 1999).....                                                                                                 | 196 |
| FIGURE 4.27. CORRELATION ENTRE LES TENEURS EN AVS ET LES PROPORTIONS EN $^{239,240}\text{Pu}$ EXTRAITES PAR LE REACTIF R0 ; CAROTTE SUB120 PRELEVEE LORS DE LA CAMPAGNE DIAPLU .....                                                                                 | 197 |
| FIGURE 4.28. CARTE DE REMOBILISATION POTENTIELLE DEPUIS LES SEDIMENTS DU $^{238}\text{Pu}$ .....                                                                                                                                                                     | 198 |
| FIGURE 4.29. CARTE DE REMOBILISATION POTENTIELLE DU $^{239,240}\text{Pu}$ DEPUIS LES SEDIMENTS .....                                                                                                                                                                 | 199 |
| FIGURE 4.30. CARTE DU $^{238}\text{Pu}$ ASSOCIE DE FAÇON PERMANENTE AUX SEDIMENTS DE LA MANCHE CENTRALE .....                                                                                                                                                        | 200 |
| FIGURE 4.31. CARTE DU $^{239,240}\text{Pu}$ ASSOCIE DE FAÇON PERMANENTE AUX SEDIMENTS DE LA MANCHE CENTRALE .....                                                                                                                                                    | 200 |
| FIGURE 4.32. SCHEMA CONCEPTUEL DU COMPORTEMENT DU PLUTONIUM AU COURS DE LA DIAGENESE PRECOCE DES SEDIMENTS GROSSIERS ; LEGENDE : $\text{Pu}_d$ (PU DISSOUS), $\text{Pu}_{\text{CaCO}_3^*}$ (PU ASSOCIE A LA PHASE CARBONATEE EN TANT QUE COMPLEXES DE SURFACE) ..... | 204 |

## 10. GLOSSAIRE

**Activité.** Nombre de désintégrations nucléaires spontanées se produisant par unité de temps dans un élément de matière radioactive.

**Actinide.** Élément dont le numéro atomique est compris entre 89 et 103. Tous ces éléments ont des propriétés semblables et se rapprochent des lanthanides ou terres rares (de numéro atomique entre 57 et 71)

**Alcalinité.** Mesure de la capacité d'une solution à absorber des ions  $H^+$  ou à neutraliser un acide.

**Américium.** Actinide de numéro atomique 95 appartenant à la famille des transuraniens. L'isotope de masse atomique 241 peut être issu de la désintégration du  $^{241}Pu$  (période de 14,4 ans) par émission d'un rayonnement bêta.

**Atome.** Constituant de base de la matière. Il est composé d'un noyau (neutrons + protons) et d'un cortège d'électrons.

**Becquerel (Bq).** Unité de mesure équivalant à une désintégration par seconde avec émission d'un rayonnement.

**Bioturbation.** Action d'organismes (creusement de terriers, déplacement, mode d'alimentation, etc...) perturbant le dépôt sédimentaire.

**Boîte à gants.** Enceinte dans laquelle du matériel peut être manipulé tout en étant isolé de l'opérateur. La manipulation se fait au moyen de gants fixés de façon étanche à des ouvertures disposées dans la paroi de l'enceinte. L'enceinte est en général mise sous faible dépression pour confiner les substances radioactives.

**Coefficient de distribution (Kd).** caractérisation de l'équilibre d'un élément entre la phase dissoute et particulaire. Il se calcule de la façon suivante :  $Kd = \text{concentration élément de la phase solide} / \text{concentration élément dissous}$ .

**Combustible enrichi.** Combustible dans lequel la quantité de matière fissile est supérieure à celle du combustible à l'état naturel.

**Constante radioactive.** Probabilité pour qu'un noyau radioactif se désintègre spontanément dans l'unité de temps.

**Contamination.** Présence indésirable d'une substance radioactive au contact d'une surface ou à l'intérieur d'un milieu.

**Cycle du combustible.** Ensemble des étapes suivies par le combustible de l'extraction du minerai jusqu'au stockage des déchets.

**Descendant radioactif.** Nucléide provenant de la désintégration spontanée d'un nucléide radioactif.

**Désintégration radioactive.** Modification subie par un noyau, le transformant en un ou plusieurs noyaux ou particules, avec dégagement d'énergie.

**Electron.** Particule élémentaire portant la plus petite charge électrique.

**Energie nucléaire.** Energie libérée dans les réactions de fission et de fusion nucléaires.

**Enrichissement.** 1- Processus par lequel la teneur isotopique d'un élément relatif à un isotope déterminé est augmentée. 2- Teneur isotopique relative à un isotope déterminé présent dans un mélange d'isotopes d'un même élément, lorsque cette teneur est supérieure à la teneur isotopique naturelle.

**Filiation.** Fait pour un noyau de résulter de la désintégration d'un radioélément.

**Fission nucléaire.** Réaction nucléaire au cours de laquelle un noyau lourd se divise pour former deux noyaux plus légers.

**Irradiation.** Propagation d'un rayonnement sur un organisme vivant ou sur une substance matérielle.

**Isotopes.** Noyaux ayant le même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons.

**Matière radioactive.** Toute matière ayant une activité spécifique supérieure à 70 000 Bq/kg.

**Neutron.** Composant du noyau de charge nulle.

**Nombre de charge.** Nombre de protons contenus dans le noyau. On le désigne par Z. Il est égal au numéro atomique.

**Nombre de masse.** Nombre total de neutrons et de protons dans le noyau. Il est égal à la masse atomique.

**Noyau.** Partie centrale de l'atome, chargée positivement et constituée de protons et de neutrons.

**Noyau fissile.** Noyau pouvant subir une fission provoquée par l'absorption d'un neutron lent.

**Nucléon.** L'un ou l'autre des constituants du noyau, proton ou neutron.

**Numéro atomique.** Numéro attribué à chaque élément dans la classification de Mendeleïev. Il est égal au nombre de charge.

**Particules chaudes.** Particules peu réactives émises directement dans l'environnement marin par les installations industrielles qui contiennent souvent des activités importantes.

**Particule élémentaire.** Particule actuellement considérée comme une entité simple non dissociable.

**Période radioactive.** Temps nécessaire pour que la quantité d'une substance radioactive soit réduite de moitié.

**Plutonium.** Actinide de numéro atomique 94 appartenant à la famille des transuraniens. Il se forme par capture neutronique, les neutrons au cours de la fission spontanée de l'uranium.

**Potentiel redox.** Grandeur qui détermine le pouvoir oxydant ou réducteur d'un milieu.

**Proton.** Composant du noyau de charge électrique égale et opposée à celle de l'électron et de masse voisine de celle du neutron.

**Radioactivité.** Propriété des noyaux instables d'émettre spontanément des particules ( $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ ).

**Radioisotopes.** Formes instables d'un élément qui ne diffèrent que par leur nombre de neutrons, mais sont chimiquement identiques.

**Rayonnement ionisant.** Rayonnement capable de produire des ions lors de son passage à travers la matière.

**Réacteur nucléaire.** Dispositif dans lequel une réaction de fission nucléaire en chaîne peut être contrôlée.

**Risque** (au sens de la sûreté probabiliste). Probabilité d'occurrence d'un événement multipliée par les conséquences de cet événement.

**Surface spécifique.** Surface développée par un solide, exprimée généralement en mètre carré par gramme de solide.

**Transuranien.** Nom donné aux éléments chimiques de numéro atomique supérieur à celui de l'uranium (92).