

91.002390

**Visite à COMURHEX**  
**Pierrelatte**  
**24 juin 1994**

**CEA-CONF--11972**

**LE PLUTONIUM DANS LA NATURE**

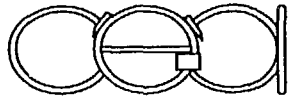
par

**Charles MADIC**  
**CEA/DCC/DRDD/SEMP**

Direction du Cycle du Combustible

CEA Fontenay-aux-Roses

us  
ar



---

## INTRODUCTION

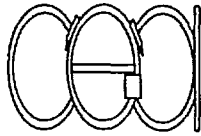
- Avenir : les quantités de Pu ↗ , → ou ↘ ?
- Le citoyen : de plus en plus concerné par les problèmes de société liés au Pu
  - rejets dans l'environnement
  - la prolifération
- Il paraît donc intéressant de dresser un bilan du plutonium dans la nature.



---

## Plan

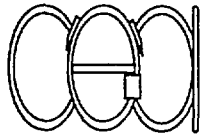
- INTRODUCTION
- BREF HISTORIQUE
- PROPRIÉTÉS NUCLÉAIRES SUCCINCTES
- LE PLUTONIUM DANS LA NATURE
  - Plutonium d'origine naturelle
  - Plutonium anthropogénique
    - Quantités produites
    - Quantités dispersées
- COMPORTEMENT DU PLUTONIUM DANS LE MILIEU NATUREL : ÉLÉMENTS DE CHIMIE
- CONCLUSIONS



## PROPRIETES NUCLEAIRES DES PRINCIPAUX NUCLEIDES DE Pu

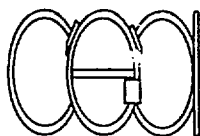
- Instabilité naturelle, modes de décroissance, périodes

Nbre de masse	Période	Mode de décroissance	Principales radiations (MeV)	Méthode de production
238	87,7 ans	$\alpha$	{ 5,50 5,46	Fils de $^{238}_{93}\text{Np}$ et $^{242}_{96}\text{Cm}$
	4,8 $10^{10}$ ans	F.S.		
239	2,41 $10^4$ ans	$\alpha$	{ 5,15 5,14	Fils de $^{239}_{93}\text{Np}$ (Capture n sur $^{238}_{92}\text{U}$ )
	5,5 $10^{15}$ ans	F.S.		
240	6,56 $10^3$ ans	$\alpha$	{ 5,17 5,12	Capture n par $^{239}_{94}\text{Pu}$
	1,34 $10^{11}$ ans	F.S.		
241	14,4 ans	$\beta^-$	0,021	Capture n par $^{240}_{94}\text{Pu}$
242	3,76 $10^5$ ans	$\alpha$	{ 4,90 4,86	Capture n par $^{241}_{94}\text{Pu}$
	7 $10^{10}$ ans	F.S.		
243	4,96 heures	$\beta^-$	0,58	Capture n par $^{242}_{94}\text{Pu}$
244	8,26 $10^7$ ans	$\alpha$	{ 4,59 4,55	Capture n multiple
	2,5 $10^{10}$ ans	F.S.		



## INSTABILITE INDUITE PAR LES NEUTRONS : FISSION, CAPTURE

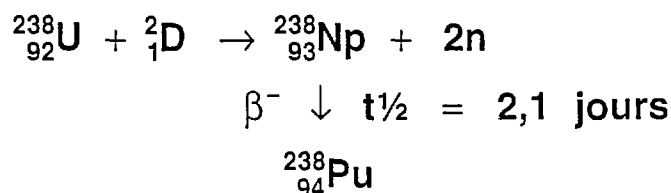
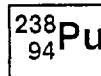
Nucléide	Section efficace (en barns) pour les neutrons thermiques (2200 m/s)		
	Fission $\sigma_f$	Capture $\sigma_c$	$\sigma_f$ ---- $\sigma_c$
$^{238}\text{Pu}$	16,5	547	0,030
$^{239}\text{Pu}$	742,5	269	2,76
$^{240}\text{Pu}$	0,03	289,5	0,0001
$^{241}\text{Pu}$	1009	368	2,74
$^{242}\text{Pu}$	< 0,2	18,3	< 0,01
$^{243}\text{Pu}$	196	60	3,26



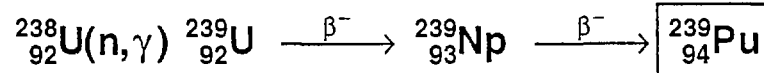
## BREF HISTORIQUE

### - Les origines -

**1940** Découverte du Plutonium (Pu, Z = 94) =  
(Déc.) SEABORG ; Mc MILLAN ; KENNEDY  
et WAHL



**1941** Découverte du  ${}^{239}_{94}\text{Pu}$  et de son caractère  
fissile  
SEABORG ; SEGRE et WAHL



**1942** Isolement de environ 1 $\mu\text{g}$  de Pu sous forme  
(20 août) solide ( $\text{PuO}_2$ )  
CUNNINGHAM et WERNER

**1945** Destruction de NAGASAKI  
(9 août) ( ${}^{239}_{94}\text{Pu}$  produit à HANFORD, USA)

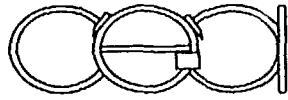


---

## LE PLUTONIUM DANS LA NATURE

Direction du Cycle du Combustible

CEN Fontenay-aux-Roses



## Plutonium d'origine naturelle

- P)
- $^{239}\text{Pu}$  (1942, publié en 1948)
  - $^{244}\text{Pu}$  (1971)
  - $^{238}\text{Pu}$  (1991)

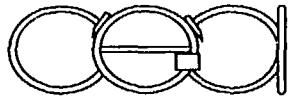




**PRÉSENCE DE  $^{239}\text{Pu}$  D'ORIGINE NATURELLE**

Direction du Cycle du Combustible

CEN Fontenay-aux-Roses



## URANIUM

Noyau	Abondance dans l'uranium naturel (atome %)	Instabilité	
		alpha	t $\frac{1}{2}$ (ans)
$^{234}\text{U}$	0,005	$2,45 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{16}$
$^{235}\text{U}$	0,720	$7,037 \cdot 10^8$	$3,5 \cdot 10^{17}$
$^{238}\text{U}$	99,275	$4,468 \cdot 10^9$	$8,19 \cdot 10^{15}$

● Abondance de l'uranium : - 2 ppm dans la croûte terrestre (20 km d'épaisseur) →

$5 \cdot 10^{13}$  tonnes d'uranium

- océans →

$10^9$  à  $10^{10}$  tonnes d'uranium

\* The Chemistry of the Actinide Elements - 2<sup>nd</sup> Edition Vol.1 Ed. J.J. KATZ ; G.T. SEABORG and L.R. MORSS. Chapman & al. 1986.

Direction du Cycle du Combustible

CEN Fontenay-aux-Roses



## Teneurs en $^{239}\text{Pu}$ de minerais d'uranium et de thorium

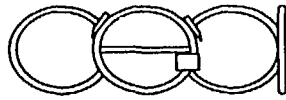
(C.A. LEVINE and G.T. SEABORG - J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 3278)

Minerai	Composition	Teneur en U (%)	$^{239}\text{Pu} / \text{U}$ ( $\times 10^{12}$ )
<u>Pechblende</u>	$\text{UO}_2 - \text{UO}_{2,67}$		
Canada		13,5	7,1
Congo Belge		38	12
}		45,3	15
Colorado		50	7,7
<u>Monazite</u>	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}(\text{Th})) \text{Po}_4$		
Brésil		0,24	8,3
Caroline du Nord		1,64	3,6
<u>Fergusonite</u>	$(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_4$	0,25	< 4
<u>Carnotite</u>		$(\text{K})_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10

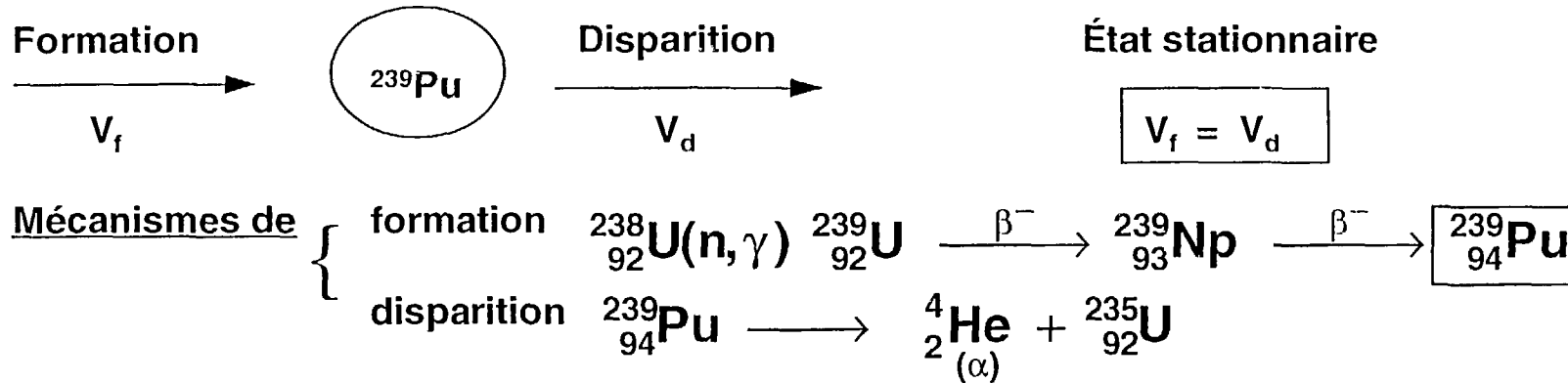


**ESTIMATION DE LA QUANTITÉ DE  $^{239}\text{Pu}$  NATUREL  
DE LA CROUTE TERRESTRE**

Quantité totale d'uranium (t)	$^{239}\text{Pu} / \text{U}$ (g/g)	Quantité totale de $^{239}\text{Pu}$ d'origine naturelle (t)
$5 \cdot 10^{13}$	$0,4 \cdot 10^{-12}$	20
	$15 \cdot 10^{-12}$	750



## EXPLICATION DE LA PRÉSENCE DE $^{239}\text{Pu}$



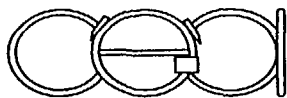
### Origine des neutrons

- fission spontanée  $^{238}\text{U}$   
( $24,2 \pm 0,5$ ) fissions /g/h  
( $\rightarrow ^{239}\text{Pu} / \text{U} \sim 7,7 \cdot 10^{-12}$ )
- fission induite  $^{235}\text{U}$
- réactions  $(\alpha, n)$   
(Li, B, Be, F, O, Si, Mg)
- neutrophages K, V, Ta

### Réactions de consommation de neutrons (parasites)

Direction du Cycle du Combustible

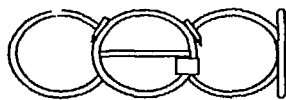
CEN Fontenay-aux-Roses



**PRÉSENCE DE  $^{244}\text{Pu}$  D'ORIGINE NATURELLE**

Direction du Cycle du Combustible

CEN Fontenay-aux-Roses



## "DETECTION OF PLUTONIUM-244 IN NATURE"

(D.C. HOFFMAN ; F.O. LAWRENCE ; J.L. MEWHERTER and F.M. ROURKE - Nature 234 (5325) -132 (1971))

- Minerai contenant  $^{244}\text{Pu}$  : basnatite (Mountain Pass, Californie)  
minerai de terres rares cériques
- Nature de l'échantillon : solvant HDEHP employé dans le processus  
industriel de traitement de la basnatite par  
extraction liquide-liquide
- Mesures réalisées : spectrométrie de masse
- Résultats : présence de ~  $2 \cdot 10^7$  atomes de  $^{244}\text{Pu}$   
pour 8,5 kg de basnatite  
( $1 \cdot 10^{-18}$  g  $^{244}\text{Pu}$ /g basnatite)
- Origine du  $^{244}\text{Pu}$  : *primordial*

Direction du Cycle du Combustible

CEN Fontenay-aux-Roses

Dir



## ESTIMATION DE LA QUANTITÉ DE $^{244}\text{Pu}$ NATUREL DE LA CROÛTE TERRESTRE

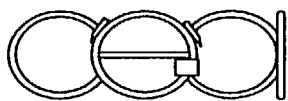
Masse de la croûte terrestre (g)	Teneur en $^{244}\text{Pu}$ (g/g)	Quantité totale de $^{244}\text{Pu}$ d'origine naturelle (mg)
$1 \times 10^{24}$	$7 \times 10^{-27}$	8
	$2,8 \times 10^{-25}$	300

Direction du Cycle du Combustible

CEN Fontenay-aux-Roses







---

**PRÉSENCE DE  $^{238}\text{Pu}$  D'ORIGINE NATURELLE**

Direction du Cycle du Combustible

CEN Fontenay-aux-Roses

Di

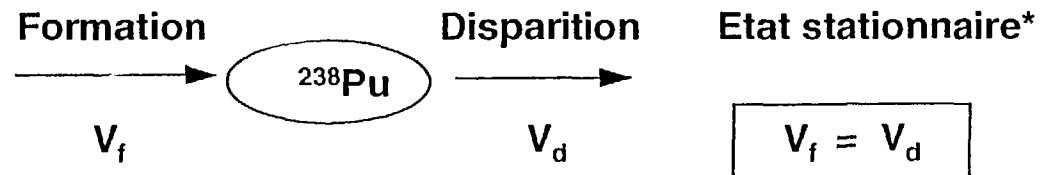


## "DOUBLE BETA DECAY OF $^{238}\text{U}$ "

(A.TURKEVICH ; G.A.COWAN ; T.ECONOMOU - Phys.Rev.Lett., 5 1-791 (1991))

- Mise en évidence de  $^{238}\text{Pu}$  : . échantillon uranium naturel (8,5 kg) purifié 35 ans avant l'expérience (1956)
  - . séparation  $^{238}\text{Pu}$  par extraction liquide-liquide
  - . mesure par spectrométrie alpha
  - . résultats : quelques évènements à 5,5 MeV ( $^{238}\text{Pu}$ ) détectés en ~ 149 j. de comptage

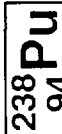
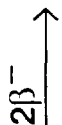
- Explication de la présence de  $^{238}\text{Pu}$  :



\* Etat stationnaire non atteint pour l'échantillon analysé.

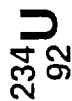
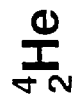
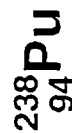


"DOUBLE BETA DECAY OF  $^{238}\text{U}$ " (suite)



(décroissance  
double bêta)

$t_{1/2} = (2,0 \pm 0,6)10^{21}\text{ans}$



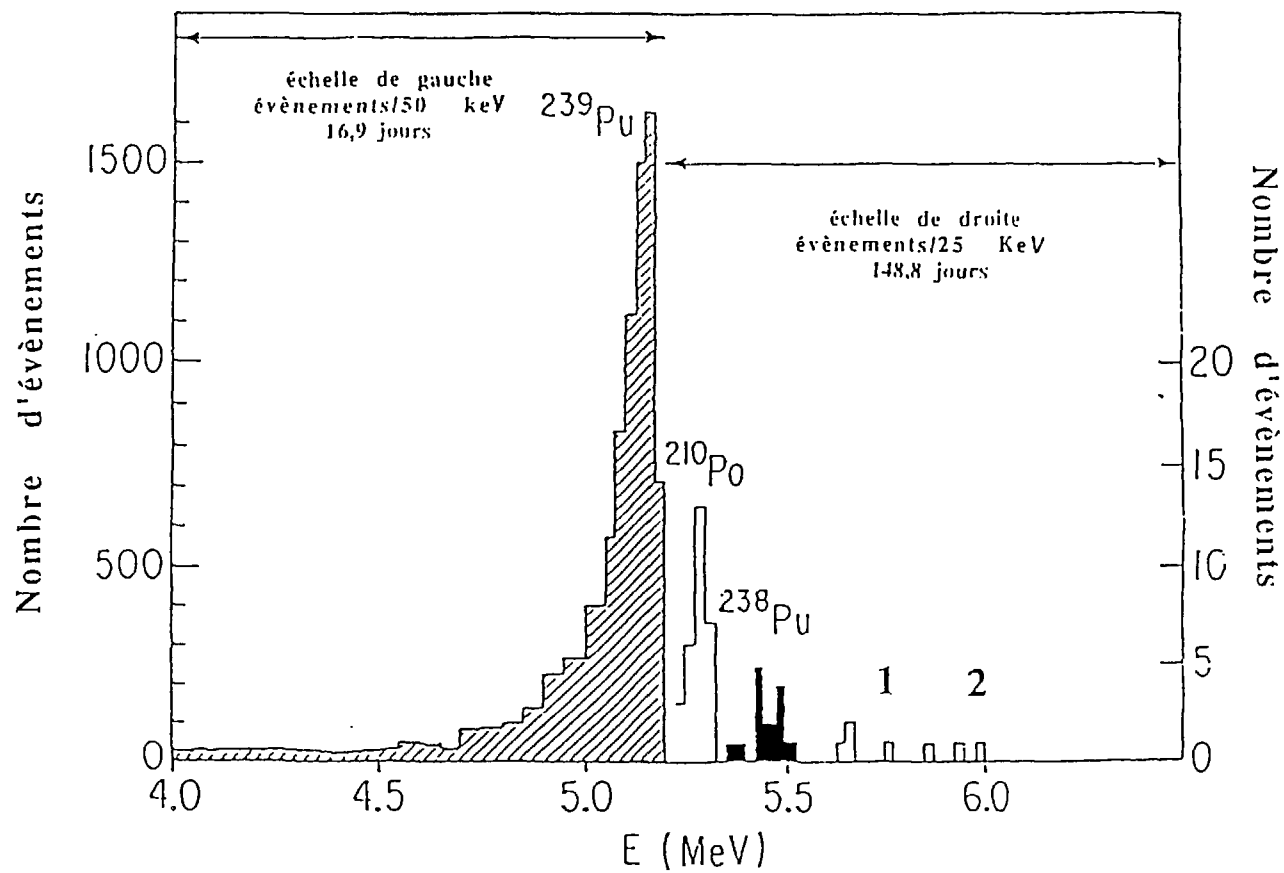
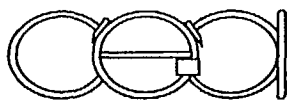


Figure 4 : Spectre alpha de la source finale de l'expérience américaine  
 (A.TURKEVICH) relative à l'étude de la double décroissance bêta moins de l'Uranium 238



## ESTIMATION DE LA QUANTITÉ DE $^{238}\text{Pu}$ NATUREL DE LA CROUTE TERRESTRE

Quantité totale d'uranium (t)	$^{238}\text{Pu} / \text{U}$ (g/g)	Quantité totale de $^{238}\text{Pu}$ d'origine naturelle (mg)
$5 \times 10^{13}$	$4 \times 10^{-21}$	200

## LE PHENOMENE D'OKLO (GABON)\*

- Découverte des réacteurs nucléaires naturels fossiles : 1972 (CEA)

- Les réacteurs (16) . âge :  $1,95 \cdot 10^9$  ans
  - . durée de fonctionnement  $\sim 8,5 \cdot 10^5$  ans
  - . conditions initiales  ${}^{235}\text{U} = 3,44 \%$   
 $\text{EAU/U} = 0,29$   
T, P élevées  $\sim$   
conditions RE (B,P)

- ${}^{235}\text{U}$  consommé : quelques centaines de kg (?)
- ${}^{239}\text{Pu}$  formé (et disparu) : quelques dizaines de kg (?)

\* R. NAUDET - OKLO : des réacteurs nucléaires fossiles. Etude physique.  
Collection CEA 1991, Ed. EYROLLES, Paris.

Direction du Cycle du Combustible \_\_\_\_\_ CEN Fontenay-aux-Roses

Dir

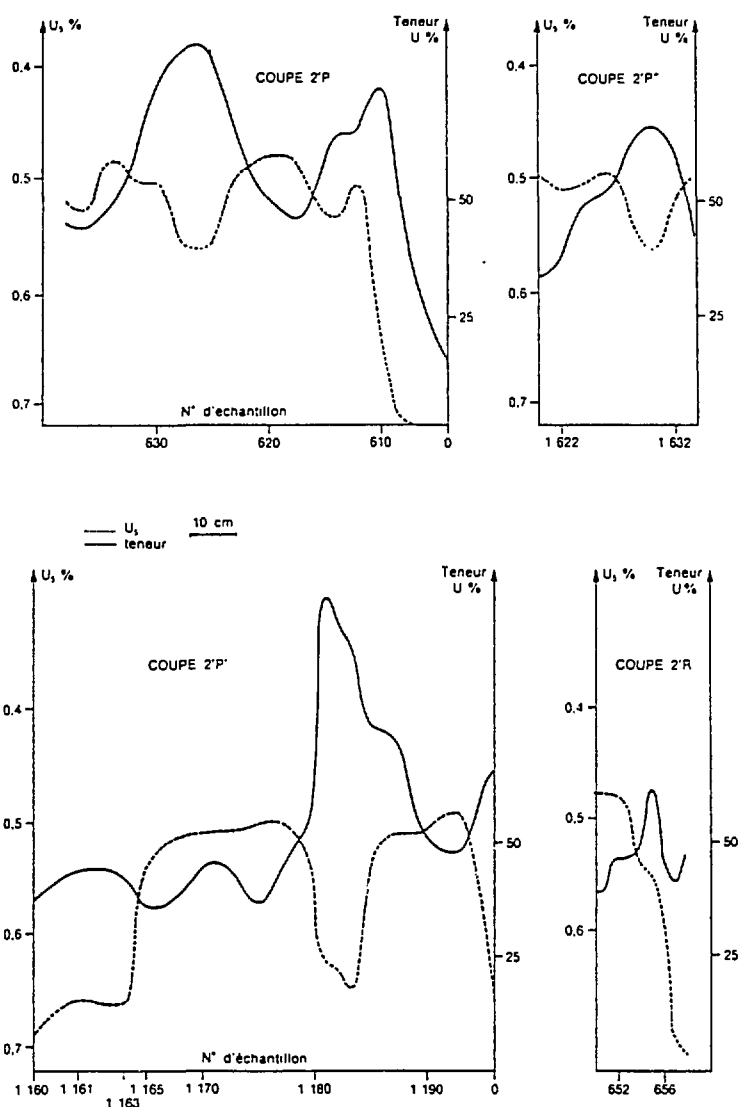
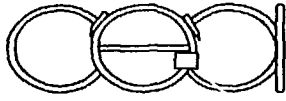


FIG. 1. — Courbes d'appauvrissement isotopique de l'uranium comparées aux courbes de teneur dans quatre coupes voisines de la zone 2.

d'après R-NAUDET " OKLO = des réacteurs nucléaires fossiles - Etude physique. "  
Collection CEA, 1991, Ed-ÉYROLLES, Paris



## Plutonium anthropogénique

- Quantités produites
- Quantités dispersées

Direction du Cycle du Combustible

CEN Fontenay-aux-Roses

N

23

23

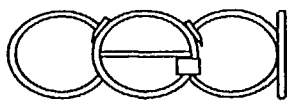
23

● A

\* The Ch

Dir





## QUANTITÉS DE Pu PRODUITES

### ① $^{239}\text{Pu}$ et $^{238-242}\text{Pu}$

Réacteurs électronucléaires :

- . 1 GWe (6 TWhe)  $\Rightarrow$  260 kg Pu/an
- . 340 GWe  $\Rightarrow$  **~ 90 t Pu/an**  
(puissance mondiale) (dont 45 t destinées à être séparées)

. Production de Pu cumulée  $\Rightarrow$  **~ 1000 t**

### Réacteurs "militaires" :

. Production de Pu cumulée  $\Rightarrow$   **$\leq 500$  t ?**

### ② $^{238}\text{Pu}$

Réacteurs expérimentaux et "militaires" :

. Production de  $^{238}\text{Pu}$  cumulée  $\Rightarrow$  **quelques 100 kg**

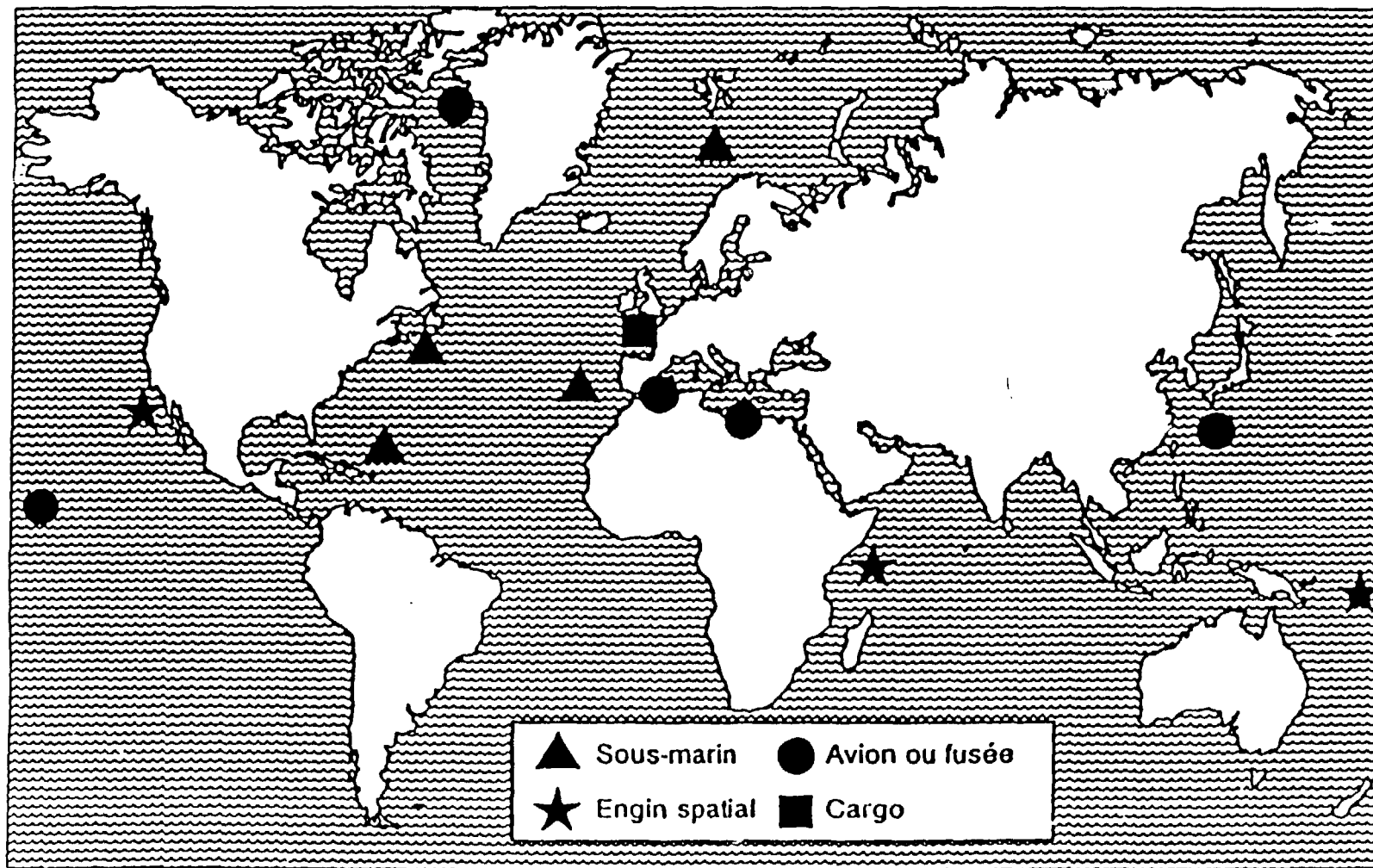


## QUANTITÉS DE Pu ANTHROPOGÉNIQUE REJETÉES

- Explosions nucléaires ⇒
  - aériennes : **4,2 t Pu** (90% retombées)
    - . 1,4 t Pu local
    - . 2,8 t Pu dispersées
  - souterraines : **1,5 t Pu**

- Accidents ⇒
  - . 4 satellites :  $x$  kg (dont  $^{238}\text{Pu}$ )
  - . Tchernobyl (1986) :  $x$  kg (3% du coeur dispersés)
  - . Kyshtym (1957) : ?
  - . Tomsk (1993) :  $x$  g
  - . naufrages de sous-marins : dizaines de kg ?
  - . avions : dizaines de kg ?

AIEA - Bulletin 34/3/1992 (D. Calmet, K L Sjöblom)



Form

V<sub>f</sub>

Méca

Ori in

Réacti  
de ne

Dir

1) 7A  
SSN:  
2) 590  
amé  
sud-o  
profé  
5) So  
Oah  
4) en d  
5) So  
baic



1) *Thresher* (10 avril 1963), sous-marin américain SSN-593 coulé à 100 milles à l'est du cap Cod par 2 590 m de profondeur.

2) *Scorpion* (entre le 21 et le 27 mai 1968), sous-marin américain SSN-589, perdu à 400 milles (740 km) au sud-ouest des Açores par plus de 3 000 m de profondeur.

3) Sous-marin soviétique (11 avril 1968) perdu avec 5 armes nucléaires, à 750 milles au nord-ouest de l'île Oahu (Hawaï).

4) Sous-marin soviétique (1968) perdu dans le nord-est de l'Atlantique, avec 4 armes nucléaires.

5) Sous-marin soviétique (10 janvier 1970) perdu en baie de Naples, avec des torpilles nucléaires.

6) Sous-marin soviétique (12 avril 1970) perdu dans le nord-est de l'Atlantique, avec 4 armes nucléaires.

7) Sous-marin soviétique (juin 1983) perdu au large du Kamichatka, avec 8 armes nucléaires.

8) Sous-marin soviétique (4 octobre 1986) équipé d'armes nucléaires, coulé à 1 000 km au nord-est des Bermudes par 5 000 m de fond.

9) *Komsomolets* (7 avril 1989), sous-marin soviétique avec des armes nucléaires, coulé, à la suite d'un feu à bord, près des côtes norvégiennes, à 180 km au sud-ouest de l'île de Medvezhy.

### LES SOUS-MARINS ATOMIQUES PERDUS EN MER

Carte des emplacements où sept sous-marins soviétiques et deux sous-marins américains atomiques ou porteurs d'armes nucléaires ont disparu en mer, entre 1963 et 1989.



## QUANTITÉS DE Pu ANTHROPOGÉNIQUE REJETÉES

### ● Retraitement des combustibles irradiés :

– La Hague  
1600 t CI / an  
retraités en 2000



Autorisation de rejet :

4,5 Ci / an

soit

90 g Pu / an



Rejet en 1993 :

5,4 g Pu



Cumul des rejets :  
(1976 - 1993)

~ 450 g Pu

– Sellafield  
(G.B)



> 20 g Pu / an

– Rokkashomura  
(projet, Japon)



~ 1 g Pu / an

● Min

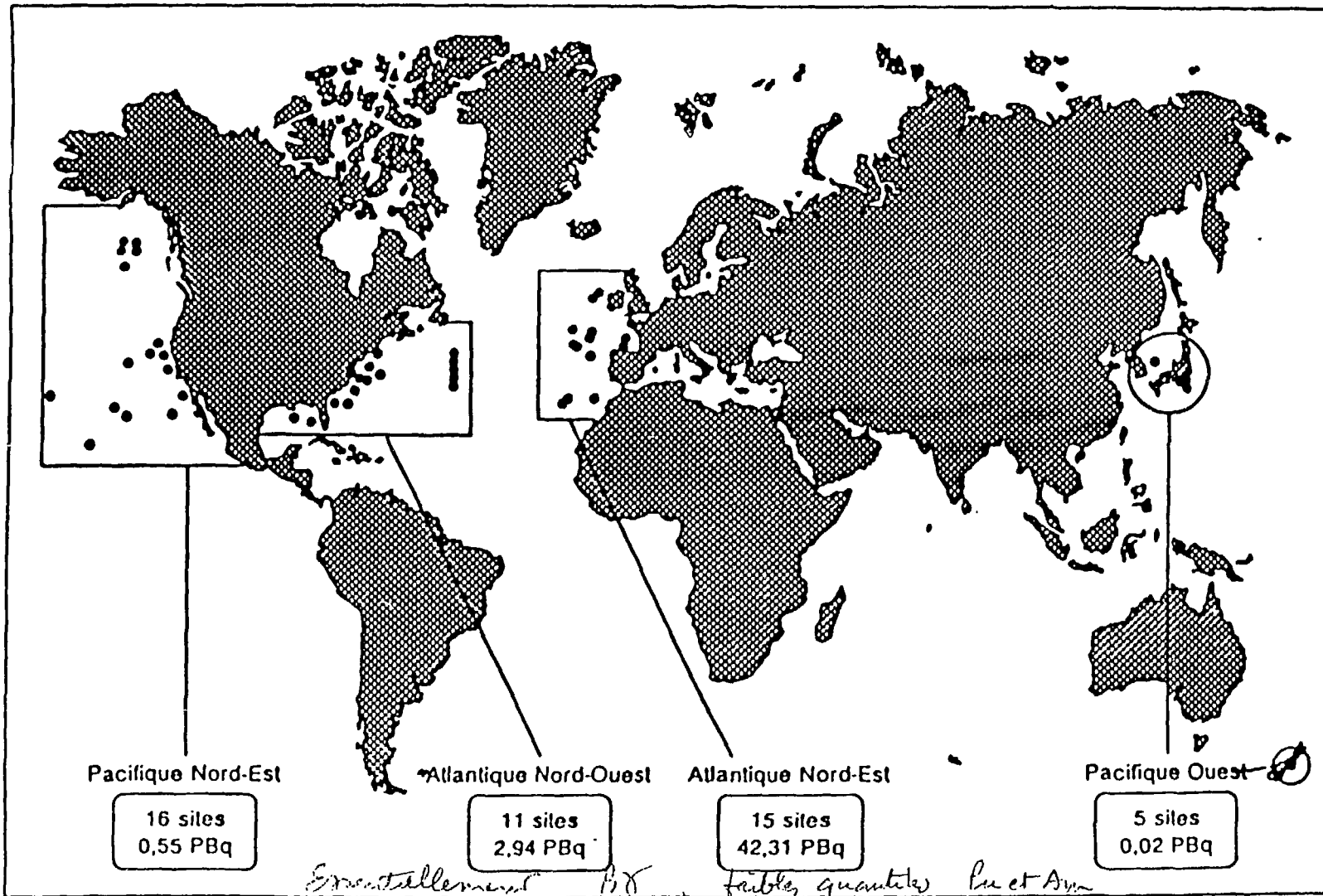
● Natu

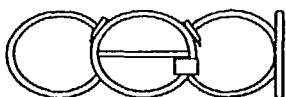
● Mes

● Rés

● Ori

AIEA. Bulletin 34(3)/1992 (D Calmet, KL Sjöblom)



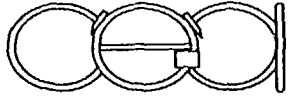


## RADIOACTIVITÉ DUE AU PLUTONIUM A LA SURFACE DE LA TERRE

(d'après R. Guillaumont and J.P. ADLOFF, Radiochimica Acta 58-59, 53-60, 1992)

### ● $^{239}\text{Pu}$ naturel

		<u>Activité alpha spécifique due au plutonium</u>	
- 2 ppm U	→	0,007	0,27 $\mu\text{Bq/g}$ de sol
- 200 ppm U	→	0,7	27 $\mu\text{Bq/g}$ de sol



## RADIOACTIVITÉ DUE AU PLUTONIUM A LA SURFACE DE LA TERRE (suite)

(d'après R. Guillaumont and J.P. ADLOFF, Radiochimica Acta 58-59, 53-60, 1992)

### ● Pu anthropogénique

		<u>Activité alpha spécifique due au plutonium</u>	
- 1 mole Pu dispersée	→	120 000 atomes Pu/cm <sup>2</sup>	
- composition isotopique	→	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu} = 0,18$ *	
- <u>lacs</u> , eau	→	3,7 à 18,5 µBq/l	
sédiments	→	3700 µBq/g	
- <u>océans</u> , eau	→	37 µBq/l	
sédiments	→	185 µBq/g	
- <u>sols</u>	→	185 µBq/g	
eau en équilibre	→	18,5 µBq/l (Kd = 10 <sup>4</sup> ml/g)	

\* On ne mentionne pas ici le <sup>238</sup>Pu dispersé.

Direction du Cycle du Combustible

CEN Fontenay-aux-Roses

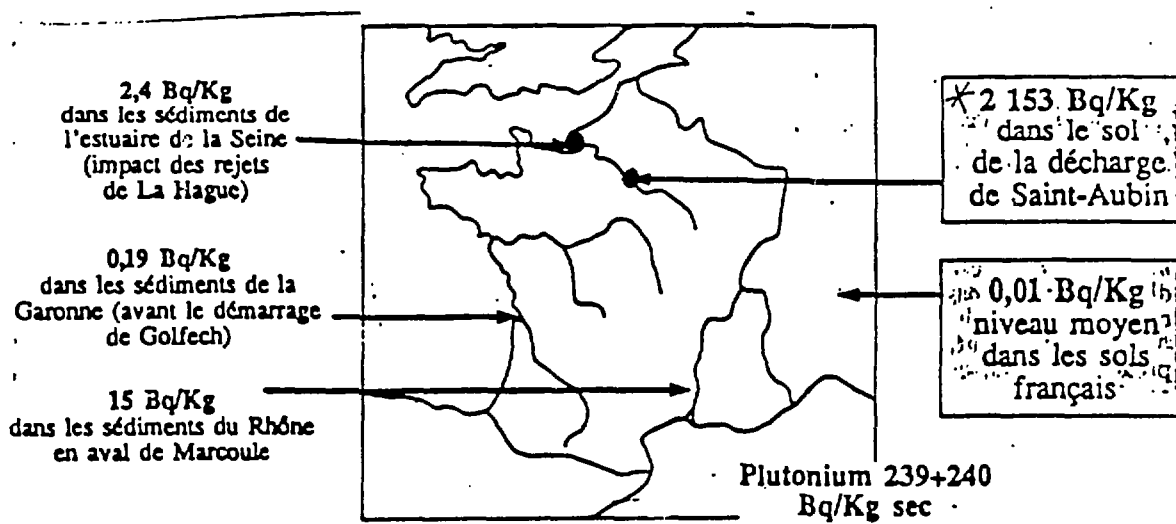
● Mise

● Ex li  
de<sup>2</sup>

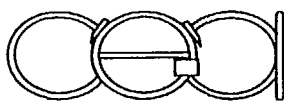
\* Etat sta

Dire



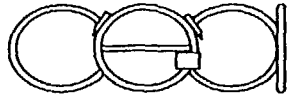


$$* \quad \underbrace{500 \text{ m}^2 \times 0.3 \text{ m}}_{\text{surface}} + \underbrace{1800 \text{ m}^3}_{\text{en fouis}}$$



## RADIOACTIVITÉ DUE AU PLUTONIUM A LA SURFACE DE LA TERRE

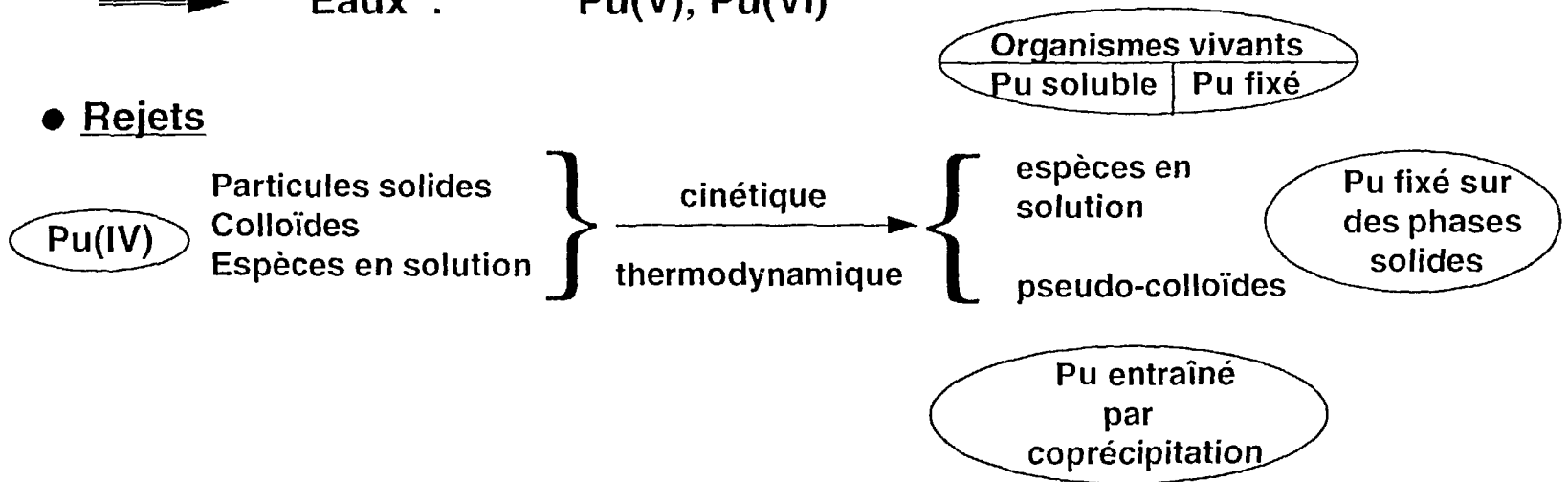
- L'activité  $\alpha$  due au *plutonium anthropogénique* domine celle due au *plutonium naturel* à la surface de la terre.
  - Néanmoins si teneur des sols 200 ppm U
    - $^{239}\text{Pu}$  naturel : 27  $\mu\text{Bq/g}$  de sol
    - Pu anthropogénique : 185  $\mu\text{Bq/g}$  de sol
- Sur les continents, le *plutonium anthropogénique* est principalement confiné à la *surface* des sols.
- Le *plutonium anthropogénique* est plus concentré dans les sols et les sédiments que dans les eaux.
- Les retombées de *plutonium anthropogénique* sont inégalement réparties à la surface de la terre :
  - *hémisphère nord* > *hémisphère sud*



# COMPORTEMENT DU PLUTONIUM DANS LE MILIEU NATUREL : ÉLÉMENTS DE CHIMIE

- Le plutonium peut exister dans le milieu naturel sous quatre états d'oxydation : Pu(III), Pu(IV), Pu(V) et Pu(VI).

⇒ Solides : Pu(III), Pu(IV)  
⇒ Eaux : Pu(V), Pu(VI)



● Déc

● Les r

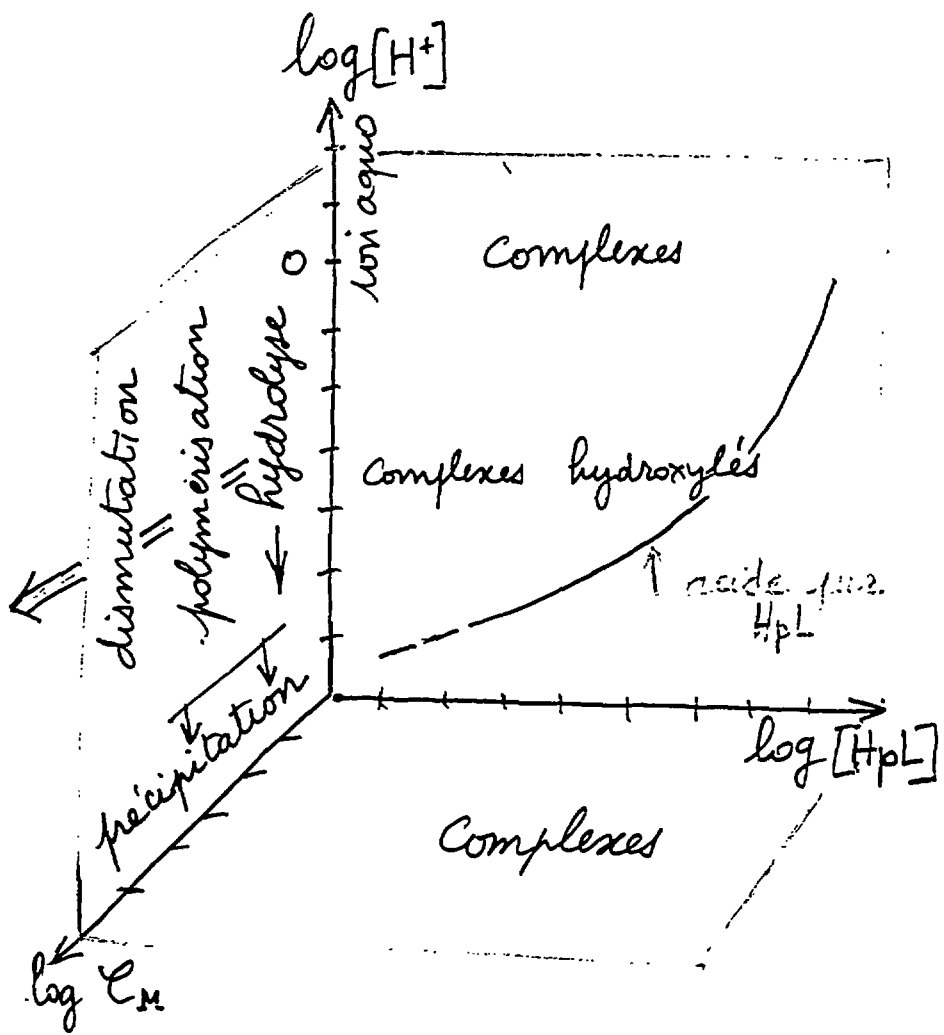
● <sup>235</sup>U

● <sup>239</sup>Pu

\* R. NA

Dir

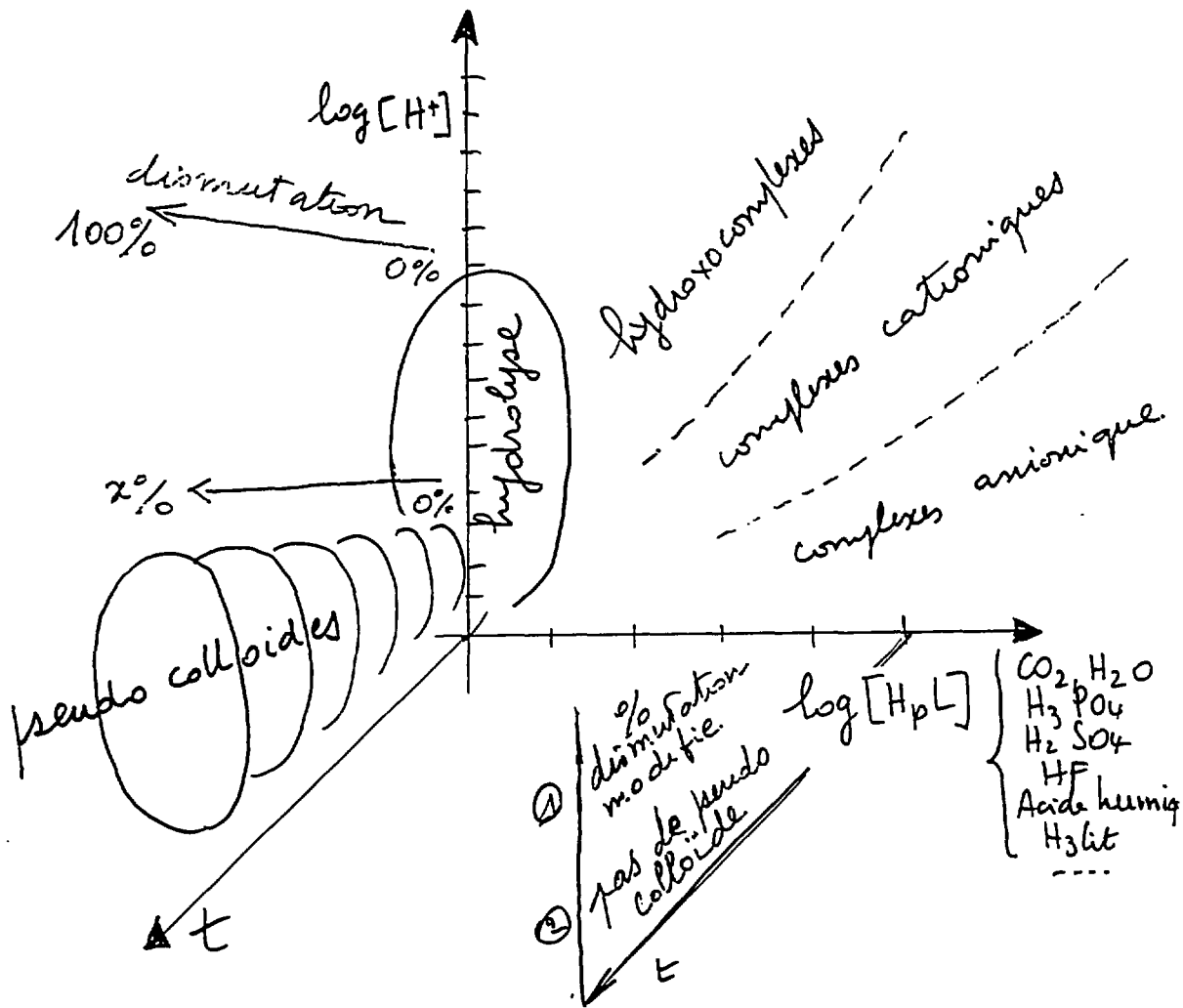
1 do donné



$\dots$   
 $>6 >3 >5$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{hydrolyse} \\ \text{complexation} \end{array} \right.$	}	indépendant de t
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{pseudo colloïdes} \\ \text{dismutation.} \end{array} \right.$	}

$$C_{Lu} \sim \leq 10^{-10} M$$



≠ do

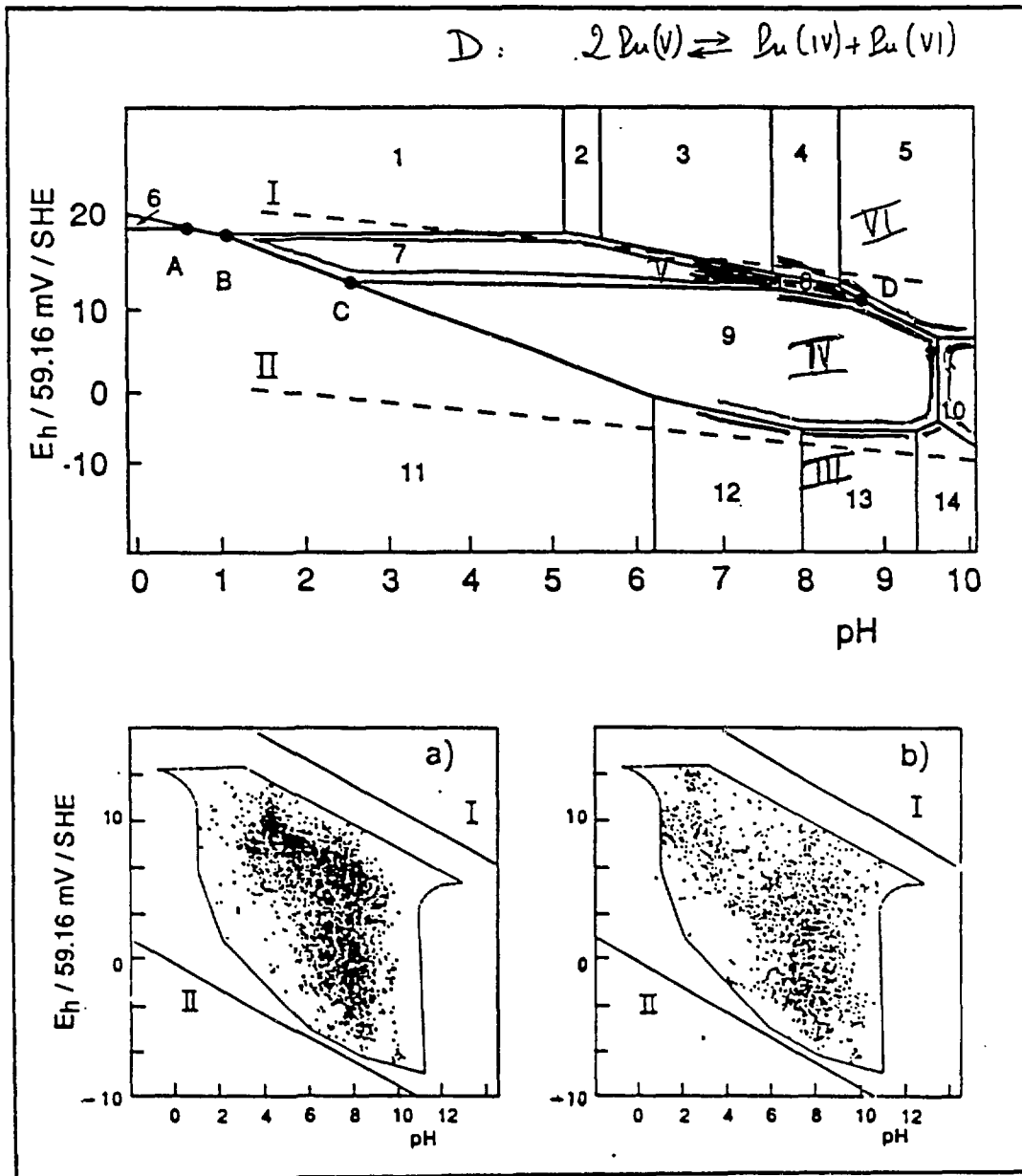
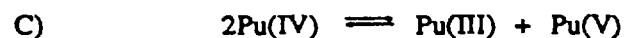
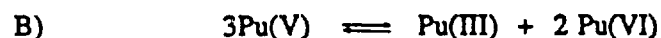
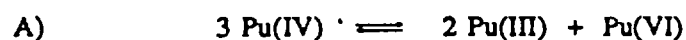
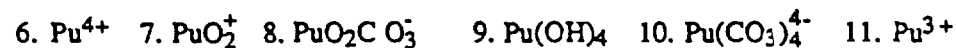
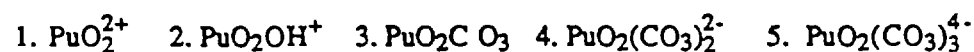


Figure 10.4. Eh-pH diagram for Pu species and  $\log P(\text{CO}_2) = -2$

Disproportionation reactions occur at points A, B, C and D with the following equilibria:



The four oxidation states coexist along the segment AB.. Numbers in the diagram indicate the Pu species:



Lines I and II represent the variation with pH of  $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  and  $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2)$ , respectively.

The inserts represent the Eh-pH boundaries for a) natural environmental waters, and b) for geological waters in presence of microorganisms.

[Adapted from Baas Becking, L. G. M., Kaplan I. R., and Moore, D., Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials, *J. Geol.*, 68, 243, 1960 and from Guillaumont, R., and Adloff, J.P., Behaviour of environmental plutonium at very low concentration, *Radiochim. Acta*, ~~in press~~ 58/59 (1992) 53-60



---

## CONCLUSIONS

- Le plutonium dans la nature provient de sources *naturelles* et *anthropogéniques*.
- Le plutonium de la *surface* de la terre est principalement *d'origine anthropogénique*.
- Grâce à la *grande sensibilité* et à *l'extrême facilité* d'emploi des appareils de mesure, le plutonium est *très facilement détectable* dans l'environnement (ceci n'est pas le cas pour la plupart des toxiques chimiques).
- Le comportement du plutonium dans l'environnement est complexe, il est dominé par la grande insolubilité des formes Pu(III) et Pu(IV) et la solubilité dans les eaux des formes Pu(V) et Pu(VI).
- Pour le futur il paraît impératif :
  - de réduire les rejets de plutonium anthropogénique dans l'environnement (essais nucléaires, usines de retraitement)
  - d'améliorer les modèles prédictifs de comportement du Pu dans la géosphère (spéciation, transferts)
  - de préciser l'impact biologique des rejets de Pu anthropogénique.

● Ex lo

● Accid





AIE

## REMERCIEMENTS

**Je tiens à remercier le Professeur R. GUILLAUMONT de l'Université Paris XI, Orsay pour m'avoir transmis certains documents présentés ici, et pour de fructueuses discussions.**

Direction du Cycle du Combustible \_\_\_\_\_

CEN Fontenay-aux-Roses