

Observations sur la contamination *in situ* de quelques espèces marines par le Ruthenium-106 et le Zirconium-95

par

P. GUEGUENIAT, J. ANCELLIN et P. BOVARD

Section de Radioécologie, Département de la Protection Sanitaire,
Commissariat à l'Énergie atomique, Fontenay-aux-Roses (France)

I. Introduction

Le rejet en mer d'effluents très faiblement radioactifs par l'usine de traitement des combustibles irradiés de La Hague a été subordonné à un programme de recherches sur le devenir de ces effluents, confié à la Section de Radioécologie du Département de la Protection Sanitaire.

Parallèlement aux études expérimentales menées en laboratoire, le programme de recherches du Groupe de Radio-écologie Marine, implanté sur le Centre de La Hague, comporte des observations *in situ* dans le secteur marin soumis à l'influence des rejets radioactifs de l'usine : il s'agit essentiellement de mesures de radioactivité de l'eau de mer et d'un certain nombre d'espèces vivantes littorales.

A partir des résultats ainsi obtenus, il est possible de rechercher des corrélations avec ceux provenant de l'expérimentation, notamment en ce qui concerne les facteurs de concentration des radionucléides étudiés. D'autre part, il est important, sur le plan de la surveillance, d'obtenir des données concernant les espèces " indicatrices ", appelées, en raison de leur pouvoir d'accumulation, à donner un reflet plus sensible de la contamination de l'environnement.

Les observations limitées à une zone située à 3 - 4 km au nord-ouest du point de rejet (baie d'Ecalgrain) ont débuté en 1966. Les résultats présentés, ci-dessous, correspondent aux deux premières années de l'étude et concernent le comportement du ruthénium et du zirconium qui constituent d'ailleurs la part essentielle des rejets. Les mesures obtenues au cours d'un programme antérieur, réalisé avant le démarrage de l'usine, ont servi de référence.

II. Conditions et méthodes de mesures

La détermination du facteur de concentration : $\left(\frac{\text{activité espèce (pCi par kg frais)}}{\text{activité de l'eau de mer (pCi par litre)}} \right)$ nécessite la mesure de la radioactivité des espèces et de celle de l'eau de mer.

II.1. Mesure de la radioactivité des espèces

Les échantillons prélevés (espèces intertidales) sont desséchés à l'étude (100° C), broyés, puis comptés directement à l'aide d'un analyseur gamma SA 40 B.

II.2. Mesure de la radioactivité de l'eau de mer

Nous avons utilisé pour la détermination de la radioactivité de l'eau de mer due aux deux radionucléides considérés, une méthode d'adsorption au moyen de bioxyde de manganèse colloïdal [1]. Le bioxyde est précipité dans le milieu à analyser par action de l'eau oxygénée sur le permanganate de potassium et l'on traite le volume d'eau prélevée (par exemple : 500 à 2 000 litres) par fractions successives de 80 litres en utilisant — comme adsorbant — toujours le même précipité obtenu à partir de 30 grammes de permanganate de potassium. Les rendements d'adsorption atteignent 100 p. 100 pour le zirconium. Dans le cas du ruthénium, cependant, le rendement de 100 p. 100 ne s'observe que pour les formes physico-chimiques simples du radionucléide; le ruthénium des effluents se présente en général sous forme de com-

plexes nitriques du nitrosyl-ruthénium et ces complexes difficilement sorbables déterminent des rendements d'adsorption pouvant varier entre 50 et 100 p. 100.

La radioactivité de l'eau de mer est sujette à diverses fluctuations en rapport avec la composition de l'effluent rejeté, les conditions climatologiques, le mode de prélèvement, l'influence des retombées radioactives. En opérant sur des quantités d'eau de mer suffisamment importantes prélevées quotidiennement à raison de 40 à 80 litres, nous avons déterminé (voir tableau I)* la concentration moyenne mensuelle de l'eau de mer en ruthénium-106 et zirconium-95 (en tenant compte dans les calculs de la décroissance radioactive, du rendement d'absorption et de l'influence des retombées radioactives).

III. Détermination des facteurs de concentration

La contamination variable de l'eau de mer entraîne des fluctuations dans la radioactivité des espèces prélevées en fonction de l'évolution de l'équilibre : contamination de l'espèce $\leftarrow \rightleftharpoons \rightarrow$ contamination du milieu (lorsque la contamination du milieu varie). Nous avons essayé de tenir compte de cette dynamique [2] en faisant intervenir plusieurs hypothèses sur la vitesse des échanges entre les espèces et le milieu (échanges très rapides, moyennement rapides ou lents) et en prenant en considération l'activité maximale et minimale de l'eau de mer enregistrée pendant une période donnée. La méthode de calcul, incorporant les interférences éventuelles d'activité du milieu, s'est appliquée à l'ensemble des données recueillies et nous a conduits à adopter un mode d'expression du facteur de concentration faisant ressortir une valeur maximale et une valeur minimale. Les résultats obtenus figurent dans le tableau I*.

IV. Renseignements fournis par les observations *in situ* sur les organismes marins

Il convient de dégager de ce travail quelques données pouvant être utilisées dans le cadre de la protection radiologique (cas de La Hague). Les résultats concernent essentiellement le ruthénium-106 qui constitue plus de 50 p. 100 des rejets.

Le rôle des espèces indicatrices, en particulier, doit être pris en considération : il apparaît à cet égard que les algues *Corallina officinalis*, *Chondrus crispus*, l'éponge *Pachymatisma johnstoni*, l'ascidie *Dendrodoa grossularia*, peuvent donner un bon aperçu de la contamination, même faible, du milieu marin : ainsi la contamination par unité de poids de l'espèce (basée sur un échantillon suffisant) permet, en faisant intervenir le facteur de concentration moyen, d'estimer la radioactivité de l'eau de mer (et par là même celle des autres espèces) pour le radionucléide considéré.

V. Comparaisons et interprétations à la lumière d'expériences de laboratoire (Ruthénium-106)

Les comparaisons établies entre les facteurs de concentration résultant de contamination *in situ* et ceux obtenus expérimentalement font apparaître pour le ruthénium-106 des écarts importants. Il s'avérerait nécessaire, pour mieux comprendre les mécanismes, d'analyser les processus biologiques et physico-chimiques. Des éclaircissements ont pu être apportés par l'étude de la physico-chimie de cet élément.

La coexistence, dans le milieu marin, de formes solubles et particulières constitue le principal aspect de la question. Pour la mise en évidence de ce phénomène, nous avons essayé d'isoler sans les détruire les formes solubles et insolubles sous lesquelles se présente le ruthénium des effluents dans l'eau de mer afin de les utiliser séparément pour les contaminations en aquariums (dans lesquels on avait supprimé la filtration). Après plusieurs jours de contact dans l'eau de mer les formes solubles ont été isolées à l'aide d'une colonne de résine selon une méthode déjà décrite [3]. Les formes insolubles ont été obtenues à partir du précipité qui se forme lorsque l'on introduit l'effluent dans l'eau de mer. Ce précipité ayant entraîné toutes les formes insolubles a été isolé après décantation, puis lavé à l'eau de mer jusqu'à ce que son pH soit ramené à 8. Ce stade atteint, le ruthénium insoluble est stable : il ne redonne pas de ruthénium soluble; il a été utilisé tel quel pour les contaminations. Une comparaison entre les différents facteurs de concentration déterminés, d'une part expérimentalement (formes solubles ou insolubles), d'autre part d'après les mesures faites *in situ*, fait apparaître les résultats récapitulés ci-dessous en ce qui concerne l'Algue *Corallina officinalis*.

| Facteurs de concentration | Formes solubles | Formes insolubles | <i>In situ</i> |
|---------------------------|-----------------|-------------------|----------------|
| Ruthénium-106 | 100 - 200 | 750 - 3 000 | 1 000 - 1 300 |

* en annexe.

Ces données schématisant l'analyse d'un nombre important de résultats permettent de constater que les facteurs de concentration obtenus avec les formes solubles sont nettement moins élevés que ceux résultant de contamination par des formes insolubles; ces derniers se rapprochent des valeurs observées *in situ*.

VII. Conclusion

Les observations faites de 1966 à 1968 dans un secteur marin soumis à l'influence des rejets de l'usine de La Hague, ont permis d'obtenir un premier aperçu concernant des transferts *in situ* de radioactivité.

Dans le cas du ruthénium, élément majeur des rejets d'usine de traitement des combustibles irradiés, nous avons été amenés à considérer les formes particulières comme les principales responsables de la contamination des espèces étudiées.

Références bibliographiques

- [1] GUEGUENIAT (P.), 1967. — Détermination de la radioactivité de l'eau de mer en ruthénium, cérium, zirconium, par entraînement et absorption au moyen de bioxyde de manganèse *Rapport CEA*, n° 3284.
- [2] GUEGUENIAT (P.), BOVARD (P.) & ANCELLIN (J.), 1969. — Influence de la forme physico-chimique du ruthénium sur la contamination des organismes marins. *C.R. Acad., Sci., Paris, (D)* **268**, pp. 976-979.
- [3] GUEGUENIAT (P.) & LUCAS (Y.), 1969. — Observations sur la contamination *in situ* de quelques espèces marines *Note CEA*, n° 1185.

| | Activité de l'eau de mer correspondant au mois de prélèvement pCi/litre | | | Facteur de concentration en ^{106}Ru | | | | | | | |
|--------------------------------|---|--|---------|---|---------|--|---------|---|---------|--|---------|
| | ^{95}Zr | ^{106}Ru Limites des valeurs | | <i>Corallina officinalis</i> Limites des valeurs | | <i>Chondrus crispus</i> Limites des valeurs | | <i>Dendrodoa grossularia</i> Limites des valeurs | | <i>Pachymatisma johnstoni</i> Limites des valeurs | |
| | | Minimum | Maximum | Minimum | Maximum | Minimum | Maximum | Minimum | Maximum | Minimum | Maximum |
| Avant rejet | ND* | 0,07 | 0,33 | | | | | | | | |
| décembre 1966 | — | 0,18 | 0,82 | | | | | | | | |
| janvier 1967 | 0,06 | 0,20 | 0,86 | | | | | | | | |
| février | ND* | 0,70 | 1,8 | | | | | | | | |
| mars | — | 0,3 | 1 | 260 | 1 900 | | | | | | |
| avril | — | 0,16 | 0,76 | 120 | 2 200 | 125 | 1 555 | 205 | 2 070 | 700 | 8 100 |
| mai | — | 0,22 | 0,62 | | | 110 | 900 | 290 | 1 600 | | |
| juin | — | 0,16 | 0,54 | 100 | 1 400 | 80 | 995 | | | | |
| juillet | — | 0,26 | 0,74 | | | | | | | | |
| août | — | 0,32 | 0,82 | | | | | | | | |
| septembre | 0,18 | 0,46 | 1,22 | | | | | | | | |
| octobre | 0,12 | 0,23 | 0,77 | 620 | 2 060 | 380 | 1 210 | 1 365 | 3 425 | 4 750 | 10 440 |
| novembre | ND* | 0,15 | 0,60 | | | | | | | | |
| décembre | ND* | 0,26 | 0,74 | 300 | 2 700 | | | | | | |
| janvier 1968 | 0,18 | 0,16 | 0,54 | | | | | | | | |
| février | 0,16 | 0,15 | 0,53 | | | | | | | | |
| mars | 0,10 | 0,17 | 0,55 | 700 | 3 200 | 550 | 2 600 | | | | |
| avril | 0,10 | 0,30 | 0,80 | 980 | 2 180 | 310 | 1 180 | 1 430 | 3 440 | 3 080 | 7 020 |
| mai | — | — | — | | | | | | | | |
| juin | | 0,47 | 0,87 | | | | | | | | |
| juillet | | 0,22 | 0,50 | | | | | | | | |
| août | | 0,12 | 0,32 | 400 | 1 600 | 430 | 1 450 | | | | |
| septembre | | 0,44 | 0,84 | 1 000 | 1 300 | 460 | 990 | | | | |
| octobre | | 0,16 | 0,40 | 800 | 2 600 | 820 | 2 020 | 1 540 | 3 740 | 2 600 | 6 100 |
| Facteur de concentration moyen | | | | 1 000 | 1 300 | 820 | 900 | 1 540 | 1 600 | 4 750 | 6 100 |

* N D (non détectable)

