CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA MIGRATION DU RUTHÉNium-106 DANS LES SOLS IRRIGUÉS DU BAS-RHÔNE

J.P. AMY*, A. GRAUBY* et F. JACQUIN**

(Manuscrit reçu le 14 mai 1970)

RÉSUMÉ

Deux solutions de complexes du nitrosylruthénium, formes sous lesquelles le ruthénium-106 est présent dans les rejets de l'usine de traitement des combustibles de Marcoule, et une solution non complexée de chlorure de ruthénium ont été utilisées pour mettre en évidence la mobilité de ce radioélément lors de la percolation de colonnes de sol.

La migration du ruthénium dépend principalement de sa nature ionique : les formes anioniques sont mobiles dans le sol et une fraction importante peut être présente dans le percolat, alors que les formes cationiques sont sorbées plus rapidement.

Cependant la nature du sol intervient : le ruthénium migre en profondeur dans les sols à texture sableuse, il est par contre fortement sorbé par les fractions limoneuses des sols à texture limono-sableuse. En fait, la mobilité du ruthénium dans les sols étudiés dépend plus de la vitesse de percolation des solutions que de sa composition granulométrique, mais ces deux facteurs sont étroitement liés.

SUMMARY

Two solutions of nitrosylruthenium complexes, the states in which ruthenium is released by Marcoule processing plant, and an uncomplexed solution of ruthenium chloride were used to show out ruthenium-106 mobility during earth-column percolation.

Ruthenium migration was mainly dependent on its ionic state. Anionic forms were mobile in the soil and a large fraction could be found in the percolate whereas cationic states were sorbed more quickly.

The nature of the soil played too : ruthenium migrated deeply in sandy soils, whereas it was strongly sorbed by the muddy fractions of soils with a mud-sand texture. Ruthenium mobility in the soils studied was found to depend more on the solution percolation rates than on particle size distribution, both factor being however closely connected.

I - INTRODUCTION

Les deux radio-isotopes à longue-vie du ruthénium — ^{103}Ru et ^{106}Ru — représentent environ 90 % de la radioactivité totale des effluents de certaines

* Département de la Protection Sanitaire, Section de Radioécologie, CEA, Cadarache.

** Faculté des Sciences et Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Nancy.

installations nucléaires : Oak-Ridge [1] et Marcoule [2]. En effet cette production importante de rutherénium résulte de rendements de fission élevés et de procédés d'épuration partiels. Le rutherénium résultant de la dissolution du combustible dans l'acide nitrique est présent dans ces rejets essentiellement sous forme de complexes du nitrosylrutherénium [3] [4] qui peuvent être répartis en deux classes distinctes :

- les complexes nitrato qui évoluent assez rapidement par hydrolyse pour former de l'hydroxyde du nitrosylrutherénium;
- les complexes nitro qui sont plus stables et plus abondants (70 % du rutherénium des rejets).

Nos connaissances sur le comportement radioécologique du rutherénium sont limitées, car la chimie de cet élément est très compliquée. Il existe de nombreuses valences du rutherénium et les différents complexes formés sont en constant équilibre les uns avec les autres. Les premières études sur le terrain consécutives à des contaminations accidentelles du milieu ont montré que le rutherénium était très mobile. Certains chercheurs [5] [6] ont constaté, lors du stockage des rejets radioactifs dans le sol, une migration du rutherénium-106 dans le sous-sol bien plus rapide que celle du strontium-90 ou du caesium-137. Ce radioélément peut être ainsi véhiculé très loin de son site initial de rejet.

Le comportement chimique du rutherénium lié à sa grande mobilité dans les sols est peu connu. Les informations actuelles concernant ce comportement et les facteurs qui commandent sa sorption et son accumulation sont très disparates :

— JONES [7] montre que la fixation des complexes du nitrosylrutherénium par les particules de sables et de limons en eau marine résulte d'un phénomène d'adsorption, ces complexes du rutherénium formant un composé insoluble avec les oxydes de fer présents à la surface des particules.

— BHAGAT et GLOYNA [3] ont constaté que l'accumulation de ces complexes dans les sédiments et les sols est en relation avec leur nature cationique, les formes anioniques et neutres, étant peu retenues, sont par contre très mobiles.

— BELOT et ARCHAMBEAUD [8] distinguent le rutherénium colloïdal, qui est facilement sorbé par les particules solides en suspension dans l'eau de mer, du rutherénium soluble, très mobile.

II - BUT DE L'ÉTUDE

De nombreux sols de culture du Bas-Rhône sont irrigués à partir des eaux du Rhône contenant des complexes du nitrosylrutherénium issus de l'usine de traitement des combustibles de Marcoule. Nous avons rendu compte dans une précédente publication [10] de la variation de la teneur en rutherénium-106 de quelques profils types. Ce premier travail devait être complété par une étude essayant de mettre en évidence certains facteurs influençant la mobilité de cet élément dans les sols. Le premier objectif consiste à déterminer les différences de mobilité du rutherénium-106 dans les sols en fonction de sa nature chimique.

A cet effet nous percolons des colonnes de sol avec deux solutions de complexes du nitrodinitratonitrosylruthénium et du dinitronitrosylruthénium — formes sous lesquelles le ruthénium est présent dans les rejets — et une solution non complexée de chlorure de ruthénium. Le second objectif est de mettre en évidence l'importance de la vitesse de percolation et de la composition granulométrique du sol sur la sorption.

Lors de cette étude, le caesium-137 nous servira d'élément de référence car son comportement radioécologique est mieux connu.

III - MATÉRIAUX ET MÉTHODES

III.1. SOLS

Six sols irrigués représentatifs de la région du Bas-Rhône ont été étudiés. Ce sont des sols bruns calcaires, d'origine alluviale et à vocation agricole. Leurs caractéristiques analytiques sont résumées dans le tableau I. Ces sols diffèrent essentiellement par leur texture. Alors que les sols de Miemar et de Codelet ont une texture sableuse (leur teneur en sables étant respectivement 87,2 et 72,4 %),

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES ANALYTIQUES DES SOLS ÉTUDIÉS

Caractéristiques analytiques	Sols					
	Miemar	Codelet	Piboullette	Pichegu	Panier	Barthe-lasse
pH (eau)	7,9	7,7	8,3	8,4	8,1	7,2
Granulométrie*	%	%	%	%	%	%
Argiles < 2 µm	2,1	3,4	5,4	8,7	5,3	2,85
Limons $\left\{ \begin{array}{l} \text{fins 2-20 µm} \\ \text{grossiers 20-50 µm} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 10,7 \\ 4,4 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 4,3 \\ 24,2 \\ 19,9 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 12,4 \\ 42,6 \\ 30,2 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 24,2 \\ 59,6 \\ 35,4 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 42,5 \\ 80,7 \\ 38,2 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 28,4 \\ 54,4 \\ 26,1 \end{array} \right\}$
Sables > 50 µm	87,2	72,4	52,0	31,7	14,0	42,7
Matière organique %	3,8	2,5	4,2	2,9	5,3	12,5
Cations échangeables :						
Ca meq/100 g	15,41	12,21	31,42	28,42	21,42	26,49
Mg meq/100 g	0,92	0,77	1,51	1,77	1,84	2,21
K meq/100 g	0,44	0,52	0,75	0,92	0,81	1,03
Na meq/100 g	0,09	0,12	0,19	0,22	0,27	0,34
Calcaire total %	25,1	15,7	20,7	35,9	28,4	34,1
Calcaire actif %	6,2	2,8	5,1	9,7	7,7	3,1

* Granulométrie effectuée par tubes thermostatés à 15 °C à soutirage par le fond après dispersion du sol aux ultra-sons sans destruction de la matière organique et du calcaire.

LEGENDE

----- Complexes nitrodinitrato:
 $\text{RuNO}(\text{NO})_2(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2$

———— Complexes dinitro:
 $\text{RuNO}(\text{NO})_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$

FIG. 1. — Chromatographie sur papier en phase inversée des complexes du nitrosylruthénium.
 Eluant : HNO_3 0,1 N.

les sols de Piboulette, Pichegu et de Panier sont progressivement de plus en plus riches en particules limoneuses (42,5; 59,6 et 80,7 %). Le sol de Barthelasse a une texture limono-sableuse voisine de celle du sol de Piboulette mais présente une forte teneur en matière organique (12,5 %).

III.2. SOLUTIONS-MÈRES DE RUTHÉNIUM-106

Nous avons utilisé les trois solutions de ruthénium-106 suivantes :

— une solution de chlorure de ruthénium RuCl_3 en solution HCl 0,1 N fournie par le centre d'Amersham;

— les deux autres solutions de ruthénium sont des complexes du nitrosyl-ruthénium présents dans les rejets de Marcoule. Il s'agit des complexes nitrodinitrato : $\text{Ru NO NO}_2 (\text{NO}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})_2$ et des complexes dinitro : $\text{Ru NO}(\text{NO}_2)_2 \text{OH} (\text{H}_2\text{O})_2$ qui sont préparés synthétiquement à partir de RuCl_3 selon la méthode préconisée par BHAGAT et GLOYNA [3].

Ces complexes sont, en fait, un mélange de complexes en équilibre constant entre eux. Par chromatographie sur papier en phase inversée, selon le protocole établi par BAUDE *et alii* [11], nous vérifions leur nature chimique. Les chromatogrammes obtenus (fig. 1) expriment la répartition du ruthénium en fonction du Rf. Le chromatogramme de la solution de complexes nitrodinitrato présente trois maximums pour les valeurs de $\text{Rf} = 0,2-0,5$; $0,5-0,8$; et $0,8-1$ correspondant respectivement au dinitrato trans et cis et au mononitro. Celui de la solution de complexes dinitro présente deux maximums pour les valeurs de Rf 0-0,2 et 0,7-0,9 caractéristiques des complexes dinitro et mononitro; d'après BHAGAT et GLOYNA [3] ces complexes mononitro se formeraient à partir des complexes dinitro et seraient en constant équilibre avec eux.

III.3. NATURE IONIQUE DES SOLUTIONS

Nous déterminons la nature ionique des solutions de ruthénium-106 et de caesium-137 utilisées lors de la percolation des colonnes de sol, par résines échangeuses d'ions. Ces solutions sont obtenues par dilution des solutions-mères afin que leurs radioactivités soient voisines de $5 \mu\text{Ci/l}$. Cent millilitres de cette solution sont mis en contact et agités avec 20 g de résines soit anioniques (Dowex 1×10 , 50 — 100 mesh), soit cationiques (Dowex 50×8 , 50 — 100 mesh). La vitesse de sorption est étudiée en faisant des prélèvements de 5 ml de solution après 2 mn, 45 mn et 1 jour de contact [12]. Les résultats de cette sorption sur résines sont exprimés sur le tableau II.

Après 45 mn de contact nous pouvons supposer que les formes ioniques pré-existantes sont fixées en grande partie par les résines anioniques et cationiques. Nous constatons que les complexes nitrodinitrato sont à caractère nettement cationique (74,1 %), tandis que les complexes dinitro sont à caractère nettement anionique (71,6 %). Le chlorure de ruthénium présente une prédominance de formes anioniques. Ce fait a déjà été signalé par BHAGAT et GLOYNA [3] mais l'interprétation chimique de leur formation est difficile. Le caesium-137 est uniquement sous forme cationique, mais nous remarquons que la résine anionique fixe 10,6 % du caesium par adsorption physique lente mais progressive.

TABLEAU II
NATURE IONIQUE DES SOLUTIONS DE RUTHÉNIUM-106 ET DE CÆSIUM-137

Solutions	Sorption par les résines (%)					
	Cationiques			Anioniques		
	Temps de contact					
	2 mn	45 mn	1 jour	2 mn	45 mn	1 jour
Complexes nitrodinitrato : Ru NO NO ₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂	25,6	74,1	91,8	26,2	30,2	40,1
RuCl ₃	10,9	46,4	51,0	58,9	63,5	71,6
Complexes dinitro : Ru NO(NO ₂) ₂ OH(H ₂ O) ₂	8,4	23,6	45,5	65,2	71,6	74,2
CsNO ₃	57,1	98,8	99,7	7,6	10,6	15,2

Après un jour de contact, une nouvelle fraction de ruthénium est sorbée (de 3 à 22 %). Il s'agit du ruthénium néoformé lors du déplacement de l'équilibre dans la solution, résultat de la sorption préférentielle de certaines formes; la somme des formes anioniques et cationiques est alors supérieure à cent pour cent.

III.4. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Chaque colonne de sol est contenue dans un tube en verre (hauteur : 30 cm, diamètre : 4,5 cm) fermé à sa partie inférieure par un robinet (fig. 2); elle est

FIG. 2. — Schéma d'une colonne de percolation.

constituée, de bas en haut, par 30 g de sable de Fontainebleau (diamètre 50 μm), 250 g de terre séchée à l'air et tamisée à 2 mm et par 30 g de sable de Fontainebleau (diamètre 50 μm).

Le sol avant percolation est humecté par capillarité avec de l'eau distillée. Nous percolons la colonne avec 1 litre de solution d'activité voisine de 5 $\mu\text{Ci/l}$ en maintenant une charge en eau constante de 2 cm.

La durée de la percolation est très différente suivant le sol. Elle varie de 1,01 h pour le sol de Barthelasse à 71,2 h pour le sol de Panier (tableau III).

TABLEAU III
DURÉES APPROXIMATIVES DES PERCOLATIONS DE COLONNES DE SOL

Sols	Durée des 4 percolations successives (250 ml chacune) (h)				Durée totale de la percolation (h)
	1	2	3	4	
Miemar	0,26	0,24	0,30	0,28	1,08
Codelet	1,21	1,12	1,39	1,68	5,40
Piboulette	6,4	6,7	6,7	7,7	27,5
Pichegu	10,9	10,4	11,7	12,0	45,0
Panier	16,1	16,3	18,9	19,9	71,2
Barthelasse	0,50	0,54	0,45	0,42	1,91

Après percolation nous découpons la colonne de sol suivant la profondeur en 9 tranches. La radioactivité de chacune d'elles est calculée de manière à mettre en évidence la migration du radioélément en profondeur. La radioactivité du percolat permet d'apprécier le pourcentage de radioéléments qui a migré à travers la totalité de la colonne.

III.5. COMPTAGE

La radioactivité des échantillons est mesurée par comptage γ . Le comptage est effectué sur des tubes contenant 10 g ou 10 ml d'échantillons solides ou liquides, en utilisant un cristal-puits (scintillateur NaI-Tl 76 mm $\times$ 76 mm avec puits 20 mm $\times$ 50 mm suivi d'un sélecteur mono-canal).

IV - RÉSULTATS

IV.1. MOBILITÉ DU RUTHÉNIUM-106 DANS LES COLONNES DE SOL

Les figures 3 à 6 montrent la répartition, en fonction de la profondeur, du caesium-137 et des trois formes de ruthénium-106 après percolation d'un litre de solution radioactive. La radioactivité des diverses tranches de colonne de sol est très différente. Nous avons donc utilisé en abscisse une échelle logarithmique de manière à mettre en évidence les très faibles activités. En ordonnée nous avons mentionné la profondeur en échelle arithmétique. La hauteur de 250 g

de terre étant différente suivant le sol, nous avons considéré par simplification de la représentation graphique que chaque tranche de terre (36 g) et de sable de Fontainebleau (30 g) avait respectivement une hauteur de 3 et 1,5 cm. Le chiffre indiqué à droite de chaque représentation mentionne le pourcentage de radio-élément qui n'a pas été sorbé par le sol, et qui est présent, par conséquent, dans le percolat.

CsNO₃

Le caesium dans les six sols étudiés est sorbé presque en totalité (98 à 100 % de la radioactivité totale) dès les premiers centimètres de la colonne de sol (0 à 4,5 cm).

Cependant, dans les sols sableux de Miemar et de Codelet une faible fraction du caesium migre à travers la totalité de la colonne (respectivement 0,05 et 0,01 % de la radioactivité totale). Ceci paraît tout à fait normal en raison de leur texture très grossière (plus de 70 % de fractions ont un diamètre supérieur à 50 µm).

Il faut toutefois noter que la très grande perméabilité du sol de Barthelasse (écoulement identique avec le sol de Miemar) ne permet pas une migration en profondeur du caesium en raison du filtre très efficace matérialisé en une forte teneur en matière organique.

Tous les autres sols sorbent en totalité le caesium dans les dix premiers centimètres; le bas de la colonne et le percolat sont en effet exempts de caesium.

Ru NO NO₂ (NO₃)₂ (H₂O)₂

Les complexes nitrodinitrato sont beaucoup plus mobiles que le caesium. Toutefois les horizons de surface (0-4,5 cm) sorbent encore une fraction importante de la radioactivité (de 38 à 80 %). Les complexes sont présents dans l'ensemble de la colonne et la tranche de sol la plus profonde peut encore renfermer de 1 à 2 % du ruthénium. La fraction de ruthénium qui est recueillie dans le percolat varie suivant le sol de 2 à 33 % de la radioactivité totale.

Comme pour le caesium, les propriétés du sol interviennent sur la mobilité de ces complexes, cette mobilité est maximale dans le sol de Miemar mais elle diminue dans le sol de Barthelasse riche en matière organique bien que la vitesse de percolation dans ces deux sols soit voisine. Le sol de Codelet présente également une forte radioactivité dans son percolat, tandis que les sols de Piboulette, Pichegu et Panier, à texture plus fine, sorbent mieux les complexes.

RuCl₃

Le chlorure de ruthénium est plus mobile que les complexes de nitrodinitrato. Les horizons de surface (0 — 4,5 cm) ne sorbent plus que de 10 à 50 % de la radioactivité totale. La fraction qui migre à travers la colonne entière et que l'on retrouve dans le percolat fluctue de manière importante suivant le sol (de 3 à 68 % du ruthénium).

Ainsi, par rapport aux complexes nitrodinitrato, la mobilité du chlorure de ruthénium est voisine dans les sols de Piboulette, Pichegu et Panier. Elle devient très élevée dans les sols de Miemar, Codelet et de Barthelasse, ces trois sols présentant une perméabilité très élevée et une teneur en argiles inférieure à 3,5 %. Là encore nous notons le rôle de filtre joué par la matière organique.

Les complexes dinitro correspondent à la forme la plus mobile de ruthénium. Cette mobilité est particulièrement importante dans les sols de Miemar et de Codelet. Ces sols ne sorbent en effet que 11 et 36 % de la radioactivité totale. Le sol de Barthelasse malgré la durée de percolation très courte retient par contre 60 % de la radioactivité, la matière organique permet ainsi la sorption d'une importante fraction du ruthénium. Dans les autres sols, la mobilité des complexes n'est que légèrement supérieure aux deux autres formes du ruthénium.

En résumé, si nous classons les six sols en fonction de la mobilité du ruthénium, nous remarquons que l'ordre pour les trois formes de ruthénium étudiées est sensiblement le même et correspond par ordre décroissant de mobilité aux sols de Miemar, Codelet, Barthelasse, Piboulette, Pichegu et Panier.

IV.2. IMPORTANCE DE LA GRANULOMÉTRIE ET DE LA VITESSE DE PERCOLATION

Outre l'importance de la matière organique déjà mentionnée ci-dessus, le sol semble intervenir sur la sorption par deux facteurs positifs :

- une granulométrie de plus en plus fine;
- une vitesse de percolation de plus en plus lente.

Afin de mettre en évidence l'importance de la granulométrie sur la sorption, nous avons percolé tous les sols dans des conditions identiques à la percolation du sol présentant le minimum de perméabilité (sol de Panier : 71,2 h pour 1 litre de solution).

Les résultats mentionnés au tableau IV indiquent que pour les complexes nitrodinitrato, la granulométrie du sol n'intervient que très faiblement sur leur mobilité (de 0,92 à 2,32 % de la radioactivité totale dans le percolat). Dans ce cas la vitesse de percolation, c'est-à-dire le temps de contact entre le sol et la solution radioactive, jouerait un rôle essentiel.

TABLEAU IV
INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE DU SOL
SUR LA MOBILITÉ DES SOLUTIONS DE RUTHÉNIUM-106 ET DE CÆSIUM-137
(Durée de la percolation pour 1 l de solution : 71,2 h)

Sols	Radioactivité du percolat (%)			
	Solutions			
	CsNO ₂	Ru NO NO ₂ (NO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂	RuCl ₃	Ru NO (NO ₂) ₂ OH(H ₂ O) ₂
Miemar	traces	2,18	9,13	37,21
Codelet	traces	2,32	7,94	8,31
Piboulette	traces	1,43	5,71	7,42
Pichegu	traces	2,08	3,04	5,92
Panier	traces	1,99	3,15	6,63
Barthelasse	traces	0,92	2,33	1,31

FIG. 3. — Répartition du césium-137 en fonction de la profondeur après percolation des colonnes de sol.

Fig. 4. — Répartition des complexes nitrodinitrato : $\text{Ru NO NO}_2 (\text{NO}_3)_2 \text{H}_2\text{O}_2$ en fonction de la profondeur après percolation des colonnes de sol.

FIG. 5. — Répartition du Chlorure de ruthénium : RuCl_3 en fonction de la profondeur après percolation des colonnes de sol.

FIG. 6. — Répartition des complexes dinitro : $\text{Ru NO}(\text{NO}_2)_2 \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$ en fonction de la profondeur après percolation des colonnes de sol.

La texture du sol interviendrait d'une façon plus accusée pour le chlorure de ruthénium et surtout pour les complexes dinitro. La teneur du percolat pour ces deux formes de ruthénium varie respectivement de 2,33 à 9,13 % et de 1,31 à 37,21 %. Mais dans ce cas la mobilité du ruthénium dépend encore essentiellement de la vitesse de percolation puisque dans le percolat du sol de Miemar leur teneur diminue respectivement de 68,44 à 9,13 % et de 88,61 à 37,21 % lorsque les conditions de vitesse de percolation sont modifiées. A vitesse de percolation égale, il faut mentionner que la mobilité du ruthénium est plus faible dans le sol de Barthelasse riche en matière organique.

IV.3. SORPTION DU RUTHÉNIUM-106 EN FONCTION DU DIAMÈTRE DES PARTICULES

Nous effectuons une séparation granulométrique de la partie supérieure des colonnes de sol après percolation des solutions radioactives afin de déterminer la contamination des particules en fonction de leur diamètre. Nous avons utilisé le sol de Piboulette car il présente des caractéristiques analytiques intermédiaires.

La teneur en césium et en ruthénium diminue lorsque le diamètre des particules augmente (tableau V). Ainsi les argiles, peu abondantes (5,4 %) dans ce sol, sorbent une fraction importante de la radioactivité (de 30,46 % pour le césium à 84,35 % pour les complexes dinitro) (tableau VI). Les sables, fraction la plus importante (52,0 %), ne sorbent que des quantités très faibles de radioéléments (de 18,20 % pour le césium à 0,57 % pour les complexes dinitro).

TABLEAU V
TENEUR EN RUTHÉNIUM-106 ET EN CÆSIUM-137
DE CHAQUE CLASSE GRANULOMÉTRIQUE DU SOL DE PIBOULETTE

Classes granulométriques	Teneur* en ruthénium-106 et en cæsium-137			
	Solutions			
	CsNO ₃	Ru NO NO ₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂	RuCl ₃	Ru NO(NO ₂) ₂ OH(H ₂ O) ₂
Argiles	5,64	7,21	4,31	15,62
Limons :				
fins	2,72	2,52	3,95	1,24
grossiers	0,74	0,50	1,04	0,03
Sables	0,35	0,25	0,07	0,01

* Rapport de l'activité de 1 g de la fraction granulométrique à l'activité de 1 g de sol.

La nature chimique du ruthénium joue un rôle important lors de sa sorption par les différentes fractions granulométriques. Nous remarquons en particulier que les complexes dinitro n'ont aucune affinité pour les sables alors qu'ils sont sorbés presque totalement par les argiles. Pour les autres formes ces différences sont moins marquées.

TABLEAU VI
FRACTION DE RUTHÉNIUM-106 ET DE CÆSIUM-137 SORBÉE
PAR CHAQUE CLASSE GRANULOMÉTRIQUE DU SOL DE PIBOULETTE

Classes granulométriques	Poids (%)	Fraction de ruthénium-106 et de cæsium-137 sorbée (%)			
		Solutions			
		CsNO ₃	Ru NO NO ₂ (NO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂	RuCl ₃	Ru NO(NO ₂) ₂ OH (H ₂ O) ₂
Argiles	5,4	30,46	38,93	27,27	84,35
Limons :					
fins	12,4	33,73	31,24	48,98	15,38
grossiers	30,2	22,35	15,10	31,40	0,91
Sables	52,0	18,20	13,00	3,64	0,57

V - DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Le ruthénium-106 est un radioélément qui migre profondément dans les sols. Sa mobilité dépend d'une part de la nature ionique sous laquelle il est présent dans les solutions percolées et d'autre part des caractéristiques du sol.

La particularité de cet élément de former des complexes à caractères anioniques et cationiques entraîne une sorption différente des solutions étudiées. Le mécanisme de cette sorption est opposé à celui du cæsium-137 qui, de nature uniquement cationique, est sorbé très rapidement, avec accumulation presque totale dans les horizons de surface. Les complexes nitrodinitrato en majorité à caractères cationiques correspondent à la forme de ruthénium dont le comportement dans les sols se rapproche le plus du cæsium. Au fur et à mesure que la fraction anionique augmente, la mobilité du ruthénium devient de plus en plus grande. Pour cette raison les complexes dinitro en majorité anioniques sont moins sorbés par les sols.

Nous constatons dans les sols étudiés que la mobilité du ruthénium décroît lorsque la texture du sol devient plus fine et que sa vitesse de percolation diminue.

En ce qui concerne la relation entre la mobilité du ruthénium-106 et les propriétés des sols, les tableaux V et VI illustrent parfaitement le rôle prépondérant du complexe absorbant où les fractions argileuses jouent un rôle fondamental. Il faut toutefois noter une action non négligeable des particules plus grossières, notamment vis-à-vis des formes cationiques. Cependant, en fonction d'une séparation densimétrique sans destruction de la matière organique et des ponts calciques, on peut admettre que la fraction de limons fins est représentée en excès en raison du maintien de certains agrégats. Cette notion d'agrégats présente d'ailleurs un intérêt non négligeable car la vitesse de percolation des solutions varie considérablement pour des textures et des structures différentes, le ruthénium se trouve alors en contact avec le sol pendant un temps très variable. La faible vitesse de sorption, le déplacement d'équilibre entre les différentes formes de ruthénium font que la texture et la structure influent sur la mobilité du ruthénium.

Enfin, si l'analyse granulométrique ne met pas en évidence le rôle de la matière organique, il nous faut rappeler la différence de comportement du sol de Barthelette en raison de sa forte teneur en cet élément. Cette matière organique joue donc un rôle très net de filtre vis-à-vis des différentes formes chimiques du ruthénium-106.

En conclusion, les solutions de complexes nitro — formes les plus abondantes dans les rejets de Marcoule — sont très mobiles dans les sols irrigués du Bas-Rhône et ce sont les sols à texture sableuse, très répandus dans cette région, qui sorberont des quantités relativement faibles de ruthénium. Ce radioélément ne s'accumulera donc que partiellement dans les horizons de surface, et une fraction non négligeable de ces complexes migrera en profondeur.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] COWSER R.E., SNYDER W.S., COOK M.J. Preliminary safety analysis of radionuclide release to the Clinch River. *U.S. AEC Report TID-7664*, 1963.
- [2] FONTAINE A., BERGER D. L'application des propriétés chimiques du ruthénium à des procédés de décontamination. *Rapport CEA-2842*, 1965.
- [3] BHAGAT S.K., GLOYNA E.F. Radioactivity transport in water - Transport of nitrosylruthenium in an aquatic environment. *U.S. AEC Report TID-22.870*, 1965.
- [4] STORY A.H. Environment behavior of nitrosylruthenium. *Doct. of philosophy*. Univ. Texas, 1963.
- [5] COWSER R.E. Movement of Ruthenium in the ONRL waste pit system. *U.S. AEC Report TID-7628*, 1962.
- [6] LOMENICK T.F. Movement of Ruthenium in the white Oak Lake. *Heath Physics*, 9, 1963.
- [7] JONES R.F. The accumulation of nitrosylruthenium by the particules and marine organisms. *Limnol. Oceanogr.*, 1960, 5.
- [8] BELOT Y., ARCHAMBEAUD M. Comportement du nitrosylruthénium sans entraîneur dans l'eau de mer simulée. *Radioprotection*, 1967, 2.
- [9] SCARGILL D., LYON C.E. The estimation by paper chromatography of nitro and nitrate complexes of nitrosylruthenium in process solutions. *UKAEA Report A.E.R.E. R-4292*, 1963.
- [10] AMY J.P., GRAUBY A., JACQUIN F. Mobilité du ruthénium-106 dans l'environnement au cours des processus d'irrigation. *C.R. Acad. Sc. Paris* (sous presse).
- [11] BAUDE L., CUNQ M.J., IMBERT J.C. Quelques méthodes de séparation et de dosage de produits de fission. *Rapport S.P.U.*, N° F9/66, 1969.
- [12] GUEGUENIAT P., BOVARD P., ANCELLIN J. Influence de la forme physico-chimique du ruthénium sur la contamination des organismes marins. *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 268, 1969.