Le technétium et l'environnement

R. BITTEL (*)

(Manuscrit reçu le 8 mai 1980)

RÉSUMÉ

L'objet de ce document est de faire rapidement le point sur les conséquences possibles pour le milieu de rejets de technétium 99, avec les effluents radioactifs. L'expérience et les essais de modélisation conduisent à des valeurs très élevées pour les facteurs de transfert, mais ceux-ci donnent peut-être une image infidèle et pessimiste de la réalité. Des mesures expérimentales sur un site approprié pourraient permettre de mieux situer l'incidence, pour le milieu, de rejets faibles, mais continus ou répétés, de ce radionucléide.

ABSTRACT

The purpose of the paper is to review the environmental consequences of technetium 99 released together with radioactive effluents. Experiments and modelling lead to high values for the transfer factors, however these values might give a misleading and pessimistic image of the reality. Experimental measurements carried out on an adequate site should allow a better evaluation of the environmental impact of low-level, chronic or continuous releases of technetium 99.

1. INTRODUCTION

Le technétium 99 est l'un des radionucléides pour lesquels les rendements de fission de l'uranium et du plutonium sont élevés. Dans un réacteur PWR, environ 0,84 kg de ^{99}Tc — soit 14,3 Ci — est produit par tonne de combustible (^{137}Cs : 1,3 kg, soit $127 \cdot 10^3$ Ci; ^{90}Sr : 0,55 kg, soit $80 \cdot 10^3$ Ci). Lors du retraitement du combustible irradié, ^{99}Tc est en grande partie transformé en acide pertechnétique H.TcO_4 , puis en oxyde $^{99}\text{Tc}_2\text{O}_7$ volatil. C'est essentiellement au cours de ces traitements que peuvent se produire les émissions de ^{99}Tc vers le milieu [22] ⁽¹⁾. Dans les effluents liquides, il semble bien que ^{99}Tc se trouve à l'état d'acide pertechnétique ($^{99}\text{TcO}_4^-$), ce qui n'exclut pas

(*) Commissariat à l'énergie atomique, I.P.S.N., Département de protection, Service de protection sanitaire, B.P. n° 6, 92260 Fontenay-aux-Roses.

(1) De plus ^{99}Tc peut être produit par activation du molybdène stable (^{98}Mo). Lors des phénomènes de fluoration, ^{99}Tc donne un fluorure volatil $^{99}\text{Tc F}_6$.

totale la possibilité d'existence de formes nitrosées voisines du nitrosylruthénium [11]. Les valeurs très élevées citées dans la bibliographie concernant les facteurs de transfert conduisent *a priori* à considérer ^{99}Tc comme un radionucléide à prendre en considération.

2. ASPECTS BIOCHIMIQUES

Les arguments suivants conduisent à approfondir les connaissances relatives au technétium dans l'environnement de l'homme :

— le technétium occupe dans la classification périodique des éléments une place au voisinage d'oligoéléments (chrome, molybdène, manganèse, iode, fer) et de radioisotopes figurant dans divers effluents (^{106}Ru , ^{103}Ru , ^{99}Mo , ^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{51}Cr) [18] (tableau I);

TABLEAU I

PLACE DU TECHNÉTIUM DANS LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

	Groupe VI	Groupe VII	Groupe VIII
<i>Éléments A :</i>			
Période 4.....	Cr	Mn	Fe
Période 5.....	Mo	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">Tc</div>	Ru
Période 6.....	W	Re	Os
<i>Éléments B :</i>			
Période 5.....		I	
Période 6.....		Cl	

— les multiples informations concernant l'isotope à vie courte $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (6 heures) comme traceur en médecine montrent que, pour être fixé par les tissus, Tc doit se trouver sous forme réduite, des réducteurs de grand intérêt biochimique (acide ascorbique [5-10]) se trouvant impliqués. Cependant, on ignore l'incidence des réductions lors des transferts transmembranaires. Au niveau du tractus gastrointestinal de l'homme, 80 p. cent de l'activité ingérée sont absorbés. De cette activité, 8 p. cent vont vers le foie, 1 p. cent vers les reins, 2 p. cent vers la thyroïde et 89 p. cent se répartissent dans le reste de l'organisme [12]. Pour l'organisme humain dans son ensemble, 76 p. cent décroissent avec une période biologique de 1,6 jours, 20 p. cent avec une période biologique de 3,7 jours, 4 p. cent avec une période biologique de 22 jours;

— on ne possède pas de données sur la toxicité chimique du technétium

3. APERÇUS SUR LE COMPORTEMENT DU TECHNÉTIUM DANS LE MILIEU

^{99}Tc est présent dans l'atmosphère et dans les eaux de pluie. En 1974, dans les eaux de pluie au Texas, le rapport en termes d'activités $^{99}\text{Tc}/^{90}\text{Sr}$ était : $(4,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-2}$ [7].

Élément à valences multiples, le technétium a un comportement dans les eaux et dans les sols qui dépend des conditions d'oxydo-réduction. Il est clair que l'ensemble des points figurant les relations entre le potentiel d'oxydo-réduction E_{H_2} et le pH est compris entre les droites correspondant respectivement aux réactions $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 2 e^-$ et $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^-$. Mais, à chaque classe d'organismes des eaux et des sols correspond sur le diagramme (E_{H_2} -pH) une aire d'existence plus ou moins restreinte, indiquant les aptitudes de ces organismes à s'adapter à des milieux différents [2]. Ces études, déjà anciennes et devenues très classiques en raison de leur importance, peuvent contribuer à une meilleure connaissance de la physico-chimie du technétium dans le milieu, en rapport avec celle des éléments voisins : Mo, Cr, Mn. La présence, dans le milieu, de formes réduites de ces éléments et celle d'organismes anaérobies donne des indications sur l'état physico-chimique de ^{99}Tc et, par suite, sur son dépôt possible à partir de l'eau.

La présence effective de ^{99}Tc en milieu marin est actuellement démontrée. Chez *Fucus vesiculosus* récolté au voisinage de Windscale [3], on trouve une activité en ^{99}Tc supérieure à celle de ^{137}Cs ($^{99}\text{Tc}/^{137}\text{Cs}$ en activités massiques augmentant quand la distance par rapport au point de rejet augmente). Des mesures actuellement commencées au C.E.A. confirment qu'au voisinage des points de rejet on trouve des teneurs mesurables de ^{99}Tc . Le plancton marin fixe intensément ^{99}Tc . Des expériences avec ^{99}Tc introduit à l'état de pertechnétate montrent des facteurs de transfert F (2) de plusieurs milliers après 3 jours [21]. La présence de plancton dans l'eau modifie les formes physico-chimiques du radionucléide, les formes particulières augmentant au cours du temps de séjour à la lumière et diminuant à l'obscurité. Ceci est probablement dû aux microalgues photosynthétiques. Le facteur de transfert F observé expérimentalement chez l'Ormeau (*Haliotis rufescens*) après 1 mois en présence de pertechnétate (^{95m}Tc) est de l'ordre de 100 [19], mais les parties consommables par l'homme retiennent peu ^{99}Tc ($F \simeq 1$) (glandes digestives : $F \simeq 300$, branchies : $F \simeq 250$, reins : $F \simeq 150$, gonades : $F \simeq 5$).

Les tableaux II [8] et III [13-20] résument les valeurs des facteurs de transfert en milieu marin et en milieu dulçaquicole pour des éléments voisins du technétium (valeurs souvent majorées).

^{99}Tc se trouve normalement dans les sols agricoles à une teneur moyenne de 10^{-19} g par gramme. La sorption du pertechnétate passe par sa réduction : il s'agit donc d'une réaction lente. Elle se fait surtout sur les matières orga-

(2) Facteur de transfert : $F = \frac{\text{activité dans l'organisme ou dans le sédiment (poids frais)}}{\text{activité dans l'eau}}$

niques et les hydroxydes des sols [11]. Dans les roches ignées et les sols qui en dérivent sous climat semi-tropical (Oak Ridge), Tc est fixé après réduction par le fer ferreux [4]. Les sols alcalins fixent peu $^{99}\text{Tc O}_4^-$ [14, 15].

TABLEAU II

FACTEURS DE TRANSFERT EAU $\rightarrow$ ORGANISMES MARINS
POUR DES RADIONUCLÉIDES CHIMIQUEMENT VOISINS DU TECHNÉTIUM

Radionucléides	Poissons	Crustacés	Mollusques	Algues
^{99}Tc	10^1	10^2	10^2	10^3
^{51}Cr	10^2	10^3	10^3	10^3
^{99}Mo	10^1	10^2	10^2	10^2
^{54}Mn	$3 \cdot 10^3$	10^4	$5 \cdot 10^4$	10^4
^{183}Re	10^1	10^2	10^2	10^2
^{129}I (^{131}I).....	$20 \cdot 10^1$	10^2	10^2	10^4

TABLEAU III

FACTEURS DE TRANSFERT EAU $\rightarrow$ ORGANISMES DULÇAQUICOLES
POUR L'IODE ET D'AUTRES ÉLÉMENTS VOISINS DU TECHNÉTIUM

Sédiments.....	10^3 (I)	
Diatomées.....	10^4 (I)	
Algues filamenteuses.....	10^4 (I)	$\left. \begin{array}{l} 10^3 \text{ (Mo)}-10^4 \text{ (Mn)} \end{array} \right\}$
Cresson.....	10^2 (I)	
Poisson (chair invertébrée).....	10^2 (I)	$\left\{ \begin{array}{l} 10^1 \text{ (Mo)}-5 \cdot 10^1 \text{ (Cr)} \\ 10^1 \text{ (Mo)}-10^4 \text{ (Mn)} \end{array} \right.$

L'absorption racinaire du technétium introduit à l'état de TcO_4^- semble très intense et ^{99}Tc absorbé migre dans la plante en relation avec le transport des vecteurs organiques. Les facteurs de transfert F sol $\rightarrow$ végétaux entiers paraissent être supérieurs d'environ un facteur 1 000 à ceux du strontium 90 [9, 11, 16, 17, 23] qui est pourtant un radionucléide assez bien prélevé. Par exemple, pour des végétaux sur un sol aride et dans un climat continental sec (Hanford), *Salsola kali*, la Soude (Chénopodiaceae des terrains salés), et *Bromus tectorum*, la Brome (graminée très représentée en France et dans les pays de climat méditerranéen), les facteurs de transfert déterminés expérimentalement (^{99}Tc tracé par $^{95\text{m}}\text{Tc}$ à l'état de pertechnétate) dépassent la centaine : 23 à 82 p. cent du technétium introduit sont assimilés. A Cadarache en France (expérience sur sol brun calcaire), les facteurs de transfert entre le sol et des plants de salades irrigués sont de l'ordre de 30 [17]. A titre de comparaison, pour ^{90}Sr , F est de l'ordre de 10^{-2} [6].

Les paramètres du comportement de ^{99}Tc ont été étudiés expérimentalement [9] : la stérilisation du sol inhibe toute sorption en raison de la suppression de la vie microbiologique; en milieu réducteur non stérile, l'activité microbienne conduit à la précipitation de Tc_2S_7 ; la concentration du technétium dans certains végétaux cultivés sur solution peut être telle qu'elle entraîne des phénomènes de toxicité, le maïs (*Zea mays*) et le soja (*Glycine max.*) étant relativement résistants ($10 \mu\text{Ci}-3,7 \cdot 10^6 \text{ Bq}$ par litre de solution nutritive ($10^3 \mu\text{Ci/kg}$ frais dans les plantes) [9].

Divers modèles (conséquences d'une libération d'un curie ($3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$) ont permis de proposer la valeur globale de 0,5 pour les transferts prairies $\rightarrow$ viandes $^{(3)}$ et prairies $\rightarrow$ lait $^{(3)}$ pour ^{99}Tc , après une contamination durant 15 ans [22], mais les observations *in situ* font défaut.

4. DISCUSSION ET CONCLUSION

Les valeurs des facteurs de transfert dans le milieu relevés dans la littérature pour ^{99}Tc sont élevés, mais elles sont basées soit sur des expériences, soit sur des modèles généraux.

Les premières résultent de contamination d'espèces immédiatement ou presque immédiatement après introduction dans le milieu d'une forme chimiquement très mobile (pertechnétate) et les conditions sont très éloignées des conditions d'équilibre; les secondes sont le résultat d'application au cas du technétium de modèles établis pour l'iode 129, dont le comportement dans le milieu est, à lointaine échéance, probablement différent de celui du technétium. Il serait donc essentiel de recourir à l'observation *in situ*, d'abord pour apprécier la réalité et l'importance de ^{99}Tc dans l'environnement, ensuite pour obtenir des valeurs fiables des facteurs de transfert. Le recours à l'expérience en conditions contrôlées permet de quantifier l'incidence des divers paramètres. Il est susceptible de donner des indications précieuses sur les conséquences à brève échéance d'incidents et d'accidents, mais il est à craindre qu'on ait ainsi une image infidèle et trop pessimiste des conséquences, à long terme pour le milieu, de très faibles rejets continus ou périodiques de ^{99}Tc : des mesures effectuées à titre expérimental sur un site approprié doivent permettre une plus juste appréciation des facteurs de transfert.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ARMSTRONG R. A. Chemistry of technetium in low oxidation states. *Thèse*, University of Stanford, 1975.
- [2] BAAS-BECKING L. G. M. *et al.* Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *J. Geol.*, 1960, **68**, 243-284.
- [3] BIRKS K. L. Medical radionuclides in marine environment. *Nature*, 1975, **255**, 621-622.

$^{(3)} \frac{\text{activité } ^{99}\text{Tc par gramme de viande ou de lait (poids frais)}}{\text{activité } ^{99}\text{Tc par gramme d'herbe (poids frais)}} = 0,5.$

- [4] BONDIETTI E. A., FRANCIS C. W. Geological migration potentials of technetium 99 and neptunium 237. *Science*, 1979, **203**, 1337-1340.
- [5] La radioactivité au service de la médecine. *Bull. Inf. Sci. Techn.*, 1978, n° 228-229.
- [6] Commissariat à l'Énergie Atomique (C.E.A.) et National Radiological Protection Board (N.R.P.B.). *Méthodologie pour l'évaluation des conséquences radiologiques des rejets d'effluents radioactifs en fonctionnement normal*. Commission des Communautés Européennes, Bruxelles, 1979, Doc. T/3865/79-FR-EN.
- [7] EHRHARDT K. C., ATTREP M., Jr. Technetium 99 in the atmosphere. *Environm. Sci. Technol.*, 1978, **12**, 55-57.
- [8] FREKE A. M. A model for the approximate calculation of safe rate of discharge of radioactive wastes into marine environment. *Health Phys.*, 1967, **13**, 743-758.
- [9] GAST R. G. *The behavior of technetium 99 in soils and plants*. USAEC Report COO-2447-4 and 5, 1977.
- [10] GRASSI J. Étude électrochimique des équilibres redox du technétium dans différents milieux aqueux. *Thèse 3^e cycle*, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris-VI, Spécialité chimie analytique, 1977.
- [11] LANDA E. R. The behavior of technetium 99 in soils and plants. *Thesis*, Minnesota University, Minneapolis, 1975.
- [12] National Radiological Protection Board (N.R.P.B.). *Annual limits of intake of radionuclides for workers*. Rapport NRPB-R-82, 1978.
- [13] RICKARD W. H., KLEPPER E. L., HINDS W. T. *et al.* *Radionuclides in the environment*. Rapport USAEC BNWL-1950, Pt. 2, 1974, 192-202.
- [14] ROUTSON R. C., JANSEN G., ROBINSON A. V. ^{241}Am , ^{237}Np and ^{99}Tc sorption on two United States subsoils from different weathering intensity areas. *Health Phys.*, 1977, **33**, 311-317.
- [15] ROUTSON R. C., CATALDO D. A. Accumulation of ^{99}Tc by Lumbleweed and Cheatgrass grown on arid soils. *Health Phys.*, 1978, **34**, 685-690.
- [16] SAAS A., GRAUBY A., DENARDI J. L., QUINAULT J. M. Comportement du technétium 99 et du molybdène stable dans un sol brun calcaire. *Radioprotection*, 1979, **14**, 241-264.
- [17] SAAS A. *Cycle du technétium dans l'environnement*. Communication personnelle, 1979.
- [18] SCHRIVER L. *et al.* Technétium, rhénium. In : PACAULT A., PANNETIER G., éd., *Compléments au Nouveau traité de chimie minérale* (P. Pascal). Masson, Paris, 1978, vol. 10, 15-82.
- [19] SPIES R. B. Uptake of technetium from seawater by red abalone (*Haliotis rufescens*). *Health Phys.*, 1975, **29**, 695-699.
- [20] THOMPSON S. E. *et al.* *Concentration factors of chemical elements in edible aquatic organisms*. Rapport UCRL-50564, Rev. 1, 1972.
- [21] TIKHOMIROV V., GROMOV V. V. Role of plankton in the behavior of ^{99}Tc and ^{54}Mn in ocean water. *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, series Biol., 1970, **194**, 444-449.
- [22] TILL J. E., HOFFMAN F. O., DUNNING D. E., Jr. A new look at ^{99}Tc releases to the atmosphere. *Health Phys.*, 1979, **36**, 21-30.
- [23] WILDUNG R. E., GARLAND T. R., CATALDO D. A. *Accumulation of technetium from soil by plants. A potential mechanism for uptake and toxicity*. Rapport USAEC BNWL-SA-5393, 1975.