Bilan des études expérimentales de transferts de technétium à des sédiments et à des espèces marines benthiques et comparaison à des résultats *in situ*

G. APROSI*, M. MASSON**

(Manuscrit reçu le 16 mars 1983)

RÉSUMÉ

Le technétium (Tc), radioélément à vie longue ($T_p = 2,1 \times 10^5$ ans) n'existe pas à l'état naturel et provient principalement des opérations liées au cycle des combustibles nucléaires. Le manque de données en ce qui concerne les transferts du technétium à l'écosystème a été à l'origine de nombreuses études de laboratoire.

Le technétium se fixe sur les sédiments beaucoup plus en milieu anoxique et réducteur qu'en milieu oxydant ; les valeurs du coefficient de distribution varient de 0 en milieu oxydant à 1000 en milieu réducteur. Quelle que soit la voie de contamination, l'élimination se fait selon deux phases : une phase rapide de quelques jours et une phase lente. Le technétium est particulièrement retenu par des organes qui jouent un rôle régulateur (foie, glande digestive...) et épurateur (rein...) ; le muscle le fixe peu. Certains paramètres comme la lumière chez les algues, la forme physico-chimique chez les organismes ont une influence ; au contraire la taille, la salinité et la température n'en ont pas. Les analyses des teneurs en ^{99}Tc chez les espèces prélevées autour des usines de retraitement de La Hague et de Windscale confirment les résultats expérimentaux. Le milieu marin étant essentiellement oxydant, le technétium se fixera peu et présentera une grande capacité de diffusion.

ABSTRACT

To obtain basic information for the evaluation of the radiological impact of technetium (Tc) on the marine environment, investigations are performed by different laboratories. Technetium is not a natural element and the main source of production is the nuclear fuel cycle. Under anoxic conditions, in presence of reducing sediments, the distribution coefficients are very high ($K_d = 10^3$).

* Electricité de France, Direction des études et recherches, Service "applications, électricité, environnement", 6, quai Watier, 78400 Chatou.

** Commissariat à l'énergie atomique, Institut de protection et de sûreté nucléaire, Département d'études et de recherches en sécurité, Laboratoire de radioécologie marine, BP 270, 50107 Cherbourg.

Concentration factors from water to species are mostly very low (FC 1 to 10) ; however, concentration factors up to 1000 have been observed for a few species such as macrophytic brown algae, worms and lobster. Biochemical analysis shows that Tc is bound with protein. The transfer factors between sediment and species are very low ($FT < 0,5$). The biological half-life (T_b) was determined in some marine organisms which had accumulated the radionuclide from water-contaminated food or from sediments. The loss is biphasic in storage organs (liver and kidney) ; uptake in the edible parts is low. Among the parameters studied (light for algae, physico-chemical form of Tc, salinity and temperature). Only light and the physico-chemical forms have an effect on the accumulation of technetium.

Analyses of ^{99}Tc concentrations in species collected near the La Hague and Windscale (Sellafield) reprocessing plants confirm the experimental studies. Since sea water is likely to be an oxydant environment, technetium appears as a conservative element.

1. INTRODUCTION

Le technétium (Tc) est un des radioéléments à vie longue susceptible d'être présent dans le milieu marin principalement à cause des rejets des usines de retraitement, le stockage des déchets pouvant ultérieurement poser un problème. Ce radioélément n'existe pas à l'état naturel et son comportement dans la biosphère était inconnu jusqu'à la dernière décade, période pendant laquelle des études ont été engagées par plusieurs laboratoires ⁽¹⁾. En France, le Laboratoire de radioécologie marine (LRM) de La Hague (Commissariat à l'énergie atomique) avec une contribution de la Direction des études et recherches d'Electricité de France (EF) s'est intéressé au transfert de technétium en milieu marin à partir de l'eau, des sédiments et de la nourriture pour diverses espèces [3-7, 37]. Les radioisotopes du technétium sont nombreux (nombre de masse du noyau de 92 à 105), mais ce sont les ^{99}Tc (émetteur β , période physique $T_p = 2,1 \times 10^5$ ans) et ^{99m}Tc (émetteur γ , $T_p = 6$ h) que l'on étudiera particulièrement car, seuls, ils sont rejetés dans l'environnement. Le ^{99}Tc doit être utilisé à une concentration massique dans l'eau de l'ordre de 10^{-3} ppm pour être facilement mesuré ; cette concentration est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle du ^{99}Tc *in situ* trouvé, par exemple, au large de La Hague ($\approx 3 \times 10^{-10}$ ppm). C'est la raison pour laquelle les études expérimentales ont été réalisées le plus souvent avec le traceur ^{99m}Tc qui permet d'avoir des concentrations massiques proches de celles *in situ* et qui, en tant qu'émetteur γ , permet de pratiquer des essais non destructifs et de suivre une cinétique.

Une synthèse sera faite ici des principaux résultats obtenus par les divers laboratoires qui ont travaillé sur ce sujet. Un rapport technique plus détaillé est en cours de rédaction.

(1) Laboratoire international de radioécologie marine (ILMR), IAEA, Monaco ; Laboratoire pour l'étude du milieu marin (ENEA), Santa Teresa, La Spezia (Italie) ; Laboratoire d'océanographie de l'Université d'Etat de l'Orégon (USA) ; Laboratoire de radiobiologie du ministère de l'agriculture (MAFF), Lowestoft (UK).

2. GÉNÉRALITÉS

2.1. Sources de technétium

Il y a trois sources possibles : les retombées des explosions nucléaires (^{99}Tc), les utilisations médicales ($^{99\text{m}}\text{Tc}$) et le cycle du combustible nucléaire ($^{99}\text{Tc} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$) [13, 36, 45, 53].

En ce qui concerne les retombées des explosions nucléaires, la quantité totale de ^{99}Tc est de l'ordre de 1000 Ci (37×10^{12} Bq) ; quelques prélèvements d'eau de pluie effectués aux USA présentent des teneurs en ^{99}Tc de $0,14 \times 10^{-2}$ à $1,7 \times 10^{-2}$ pCi/l (63×10^{-5} Bq/l) [19].

Les utilisations médicales du $^{99\text{m}}\text{Tc}$ à partir du générateur ^{99}Mo se généralisent. SAAS [45] estime à 1000 Ci l'utilisation annuelle de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en France, mais les quantités de ^{99}Tc qui en découlent par filiation sont très faibles, de l'ordre de 3×10^{-6} Ci/an (11×10^3 Bq/an).

Au cours du cycle du combustible nucléaire le ^{99}Tc est présent dans les effluents liquides des centrales nucléaires, des usines d'enrichissement et de retraitement et lors du stockage des déchets. Dans les effluents liquides des centrales nucléaires, c'est $^{99\text{m}}\text{Tc}$ qui est comptabilisé. L'activité en ^{99}Tc effectivement rejetée est considérée comme négligeable car le rapport d'activité de ces isotopes est l'inverse du rapport de leur période (3×10^8). Dans les effluents liquides des usines d'enrichissement en France, on ne possède pas de chiffre sur la quantité de technétium rejetée mais, à titre d'exemple, l'usine d'enrichissement d'uranium de Capenhurst (UK) a rejeté en 1978, 1979 et 1980 des teneurs respectives en technétium de 0,062 Ci (0,0023 TBq), 0,32 Ci (0,0118 TBq), 0,312 Ci (0,0115 TBq) [28 - 30]. Les effluents des usines de traitements sont, actuellement, la source principale de ^{99}Tc . Ainsi, à La Hague (France) ou à Windscale (UK), dans l'hypothèse d'une quantité nominale de 1600 t de combustibles traités par an, ce sont 1280 kg de ^{99}Tc qui transiteront sur chacun de ces sites. Les données concernant les rejets actuels sont fragmentaires. A Windscale, par exemple, pour les années 1978 et 1979, on a respectivement 4839 Ci et 1175 Ci (1792×10^{11} et 435×10^{11} Bq) de ^{99}Tc [36]. A La Hague, l'étude récente de Patti sur les effluents liquides donne des teneurs de 4,7 à 23 mCi/m³ ($1,7 \times 10^8$ à $8,5 \times 10^8$ Bq/m³) de ^{99}Tc dans les effluents avant rejet [41]. Le stockage des déchets de haute activité sous forme de dépôt ou d'enfouissement dans les grands fonds océaniques est aussi une source potentielle de ^{99}Tc .

Le tableau I présente une estimation de la production de ^{99}Tc à l'échelon mondial et à l'échelon de la production nationale américaine.

TABLEAU I
Estimation de la production cumulée de ^{99}Tc

Production	Poids (en tonnes)	Activité		Année	Référence
		Ci	Bq*		
Mondiale	10	$1,7 \times 10^5$	63×10^{14}	1980	[33]
Mondiale	≈ 325	$5,6 \times 10^6$	2×10^{17}	2000	[25]
USA	≈ 170	$2,9 \times 10^6$	1×10^{17}	2000	[16]

* 1 Bq = 27 pCi

2.2. La chimie du technétium

La chimie du technétium a fait l'objet de nombreux travaux [2, 32-34, 50]. Comme c'est le cas pour la plupart des éléments à valences multiples, les espèces chimiques du technétium (7 états de valence possibles) présentes dans les milieux aqueux seront fonction des relations complexes s'établissant entre trois types d'équilibres chimiques comme l'oxydo-réduction, l'hydrolyse, la complexation ainsi que des processus comme la formation de colloïdes et la polymérisation [40]. La forme stable et soluble du technétium dans un milieu de force ionique élevée comme le milieu marin bien oxygéné est le pertechnétate TcO_4^- (valence +) sous forme de sels de sodium, de potassium ou d'ammonium [7, 9, 24, 35, 40].

3. ÉTUDE DU TRANSFERT EAU-SÉDIMENTS

Fixation et désorption

Fixation

Les sédiments ou les suspensions constituent souvent un piège pour les radioéléments dans le milieu marin ; il convenait de vérifier s'il en est ainsi pour le technétium. Le tableau II résume les résultats des diverses études faites en exprimant les fixations en termes de coefficient de distribution (K_D).

TABLEAU II

Valeurs expérimentales des K_D^* du technétium en milieu marin

Etat de valence	Caractéristiques des sédiments	Durée essai (en jours)	K_D^*	Réf.
+ 7	oxydant, carbonaté, MO : 0,3 % carbonate total : 42 %	36	< 3,5	[22]
+ 4	«	36	< 3,5	[22]
+ 7	oxydant, argiles ferrugineuses CO_3 Ca : 17 %		0	[27]
+ 7	oxydant, argiles rouges		60	[27]
+ 7	oxydant, carbonaté, CO_3 Ca : 83,7 %		50	[27]
Formes réduites	oxydant, CO_3 Ca : 1 à 3 %	10	7,3 à 13,6	[9]
+ 7	oxydant, MO : 1 %, carbonates totaux : 46,4 %	≈ 50	0	[38]
+ 7	réducteur, MO : 7 %, carbonates totaux : 6,2 %, très fortes teneurs en CONE	≈ 50	≈ 100	[38]
+ 7	réducteur, MO : 7 %, très fortes teneurs en CONE. Carbonates totaux : 28 % (essentiellement CO_3 Mg_2)	≈ 50	10^3	[38]
$K_D^* =$ coefficient de distribution ou de partage [1, 18]. $K_D = \frac{M_s}{M_l} \times \frac{v}{m}$ avec $M_s =$ quantité de l'élément dans le sédiment $M_l =$ quantité de l'élément dans la solution $v =$ volume de la solution $m =$ masse du sédiment MO = matière organique, CONE = carbone organique non extractible.				

D'une manière générale, l'ion pertechnétate (TcO_4^-) se fixe peu ou pas sur les sédiments. Pour les sédiments oxydants, le technétium ne se fixe pratiquement pas quelle que soit la forme physico-chimique [10, 22], en revanche, pour les sédiments riches en matières organiques et réducteurs, divers travaux ont montré que les K_D peuvent atteindre 10^3 [38].

Désorption

Les études de désorption de sédiments contaminés par du technétium donnent deux types de résultats :

- Si le sédiment est de nature réductrice, le technétium est fortement retenu sous forme de sulfure ou de composés difficilement solubles (TcO_2).
- Si le sédiment est oxydant, les liaisons sont très faibles et le technétium s'élimine très rapidement dans l'eau circulante. L'équipe de l'ILRM, Monaco, a calculé une période d'élimination de 4,5 jours pour un tel sédiment [22].

4. ÉTUDE DU TRANSFERT DU Tc A DES ESPÈCES MARINES BENTHIQUES

(Fixation et élimination)

Le mode expérimental permet d'étudier les trois voies de transfert d'un radioélément à des espèces marines : par l'eau, par la nourriture, par le sédiment. Les résultats s'expriment en termes de facteurs de transfert (FT) ou de facteurs de concentration (FC) et de période biologique (Tb). Les FC ou FT constituent la formulation la plus utilisée pour exprimer le pouvoir d'accumulation d'un organisme vis-à-vis d'un support contaminé et n'ont de sens précis que dans un schéma expérimental donné. La période biologique permet de connaître le taux d'épuration d'un contaminant par l'organisme.

4.1. Transferts par l'eau

Fixation

Le tableau III donne pour différentes espèces marines, les valeurs des facteurs expérimentaux avec les références bibliographiques correspondantes.

Les végétaux et animaux ont été choisis en fonction de leur abondance locale et de leur rôle dans les chaînes trophiques (consommation par l'homme par exemple).

TABLEAU III

**Facteurs de concentration (FC) expérimentaux
pour quelques espèces marines benthiques**

Espèces	FC	Références
Phytoplancton	< 10	[20-23-26-47]
Algues brunes	≥ 1500	[6-7-10-13-38-46-52]
Algues rouges	< 8	[6-10]
Algues vertes	< 5	[6-47]
Annélides (vers de sable)	≥ 30	[6]
Annélides (vers de vase)	≥ 300	[6-10-21-47]
Echinodermes (oursins)	< 10	[10]
Poissons	< 8	[6-7-10-44]
Mollusques		
Gastéropodes		
Ormeau	30 à 200	[7-12-51]
Patelle	< 16	[6]
Pieuvre	6	[47]
Lamellibranches		
Moule	< 2	[6-11-21]
Huître	< 1	[6-11]
Coquille St Jacques	2	[6]
Coque	2	[6]
Palourde	< 3	[6-22]
Crustacés	< 10	[6-21-47-48]
Crevette	< 10	[6-21-47-48]
Tourteau	< 12	[6-10]
Crabe vert	3	[6]
Araignée de mer	≥ 10	[6]
Gammaré	≥ 20	[10-38]
Langouste	≥ 10	[47]
Cigale de mer	≥ 10	[47]
Homard	100 à 1000	[6-38-44]

Les résultats sont très différents suivant les espèces : pour les crustacés, par exemple, les facteurs de concentration sont en général inférieurs à 10, sauf pour le homard où il est de l'ordre de 1000. Ce phénomène est pour l'instant inexpliqué, aussi des études sur la localisation des sites de fixation sont entreprises actuellement, les premiers résultats montrent l'affinité protéinique du technétium [21, 37, 38, 47, 48]. Pour les facteurs de concentration élevés on constate une divergence dans les résultats selon l'isotope. Pour le homard, les valeurs proches de 100 correspondent à l'utilisation du ^{99}Tc , celles proches de 1000 correspondent au $^{95\text{m}}\text{Tc}$; ceci est imputable à l'action massique du ^{99}Tc qui pour être facilement mesuré nécessite des concentrations dans l'eau de $2,9 \times 10^{-3}$ ppm alors que *in situ* elles sont de l'ordre de 10^{-10} ppm et correspondent à celles du $^{95\text{m}}\text{Tc}$ lors des essais. Ce sont les organes régulateurs (foie des poissons, glande digestive des mollusques) et épurateurs (rein) qui accumulent le plus le technétium [21, 47, 48]. Par exemple, l'hépatopancréas du homard présente un facteur de concentration de 16 000 alors que l'animal entier a un facteur de concentration de 1 000 [38].

Un certain nombre de paramètres vont jouer un rôle dans la fixation, la forme physico-chimique, par exemple. Si l'on introduit dans le milieu des formes réduites ou oxydées, le résultat varie en fonction des espèces [7, 10, 21].

D'autres paramètres — la taille, la température et la salinité — ne jouent pas un rôle dans la fixation pour les quelques espèces étudiées [6, 7, 10, 21].

Elimination

Si l'on place les espèces contaminées en milieu non contaminé, la radioactivité va s'éliminer suivant des cinétiques dont les courbes ont l'allure d'une somme d'exponentielles décroissantes. Cela correspond à la combinaison de plusieurs mécanismes ayant des cinétiques différentes. Comme pour la plupart des radioéléments, l'élimination du technétium se fait principalement selon deux phases : une phase rapide de quelques jours et une phase lente [48]. Nous présentons dans le tableau IV les périodes biologiques (Tb) de la phase lente d'élimination avec, lorsqu'on le connaît, le pourcentage d'élimination correspondant.

TABLEAU IV

Période biologique du technétium pour quelques espèces marines benthiques et fraction éliminée (%) correspondante (la voie de contamination est l'eau)

Espèce	Fraction éliminée (%)	Tb (jours)	Références
<u>Algues brunes</u>			
<i>Fucus Serratus</i>	58	150	[6]
<u>Mollusques</u>			
Ormeau	30 à 100	60 à 150	[7-12-51]
Palourde		60	[10]
Moule	40 à 60	80 à 140	[6-10-11-21]
Huître	≈ 50	80 à 100	[11]
<u>Echinodermes</u>			
Oursin	≈ 60	35 à 60	[10]
Poissons		25 à 45	[7-10-44]
<u>Annélides</u>			
Vers de vase	40 à 80	10 à 245	[6-21]
Vers de sable	30	105	[6]
<u>Crustacés</u>			
Crevette	30 à 80	6 à 15	[6-10]
Tourteau		100	[44]
Homard		200 à 340	[7-44]

4.2. Transferts par la nourriture (tableau V)

Les études de transfert du Tc par la nourriture consistent à fournir à une espèce un ou plusieurs repas contaminés par du ^{99m}Tc et à suivre son épuration en eau de mer renouvelée régulièrement avec un apport de nourriture identique mais non contaminée. Pour la plupart des espèces marines les régimes alimentaires ne sont pas connus, aussi est-il difficile d'établir un protocole expérimental proche des conditions naturelles.

TABLEAU V

Période biologique (T_b) du technétium pour quelques espèces marines benthiques et fraction éliminée % correspondante (la voie de contamination est la nourriture)

Espèce	Proie	Nombre de repas	Fraction éliminée (%)	T_b (jours)	Réf.
Mollusques	Algue brune				
Ormeau	(<i>Nereocystis pyrifera</i>)	1	45	60	[12]
Ormeau	Algue brune (<i>Laminaria</i>)	15	79	169	[7]
Crustacés					
Crevette	<i>Artemia</i>	15	80	5	[48]
Homard	Crevette	1	80	66	[43]
Homard	Ver de vase	30	95	43	[7]
Echinodermes					
Etoile de mer	Palourde	1	100	90	[10]
Poissons					
Bar	Annélides (<i>Marphysa bellii</i>)	18	52,4	15,2	[48]
Plie	Ver de vase	1	10	36	[43]

Les expériences de contamination par la nourriture ont montré que le taux d'assimilation du technétium par les organismes (poisson - la blennie - et crevette - *Palaemon elegans*) est, en général, de 20 % de l'activité totale des repas [43, 48].

4.3. Transferts par le sédiment

Ce transfert concerne les espèces benthiques susceptibles de se contaminer à partir du sédiment auxquelles elles sont inféodées.

TABLEAU VI

Facteur de transfert du technétium dans des organismes benthiques contaminés expérimentalement à partir du sédiment

Organisme	Nombre d'individus	Durée essai (jours)	Etat de valence	FT	Référence
Palourde	5	36	+ 7	0,07 à 0,19	[10]
«	«	«	+ 4	0 à 0,22	[10]
Ver de sable	5	35	+ 7	0,5	[38]
Ver de vase	15	35	+ 7	0,5	[38]

FT = $\frac{\text{activité/g organismes}}{\text{activités/g sédiment}}$

Seules, deux expériences ont été effectuées dans ce domaine. Le tableau VI en donne les résultats principaux ; les facteurs de transfert sédiment-espèces sont faibles.

L'épuration des espèces est en général très lente. Lorsque des palourdes contaminées sont placées en milieu inactif après 2 mois et demi de contamination par du sédiment marqué au ^{95m}Tc , seuls 40 % du radioélément fixé sont perdus. Cette observation est valable que le technétium soit sous forme réduite ou sous forme de pertechnétate [10].

5. RÉSULTATS DES ANALYSES DU ^{99}Tc DANS DES ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS *IN SITU*

L'analyse radiochimique du ^{99}Tc a été effectuée dans des échantillons marins prélevés autour des usines de retraitement de La Hague et de Windscale. Les tableaux VII et VIII donnent les résultats de la concentration du ^{99}Tc dans des algues et des organismes de la faune benthique prélevés au cap de La Hague (Fig. 1) et en mer d'Irlande.

TABLEAU VII
Concentration de ^{99}Tc dans des algues et des organismes prélevés
au cap de La Hague [31] (concentration moyenne de l'eau au large de La Hague :
0,5 pCi/l, 0,018 Bq/l)

Organismes	Date de prélèvement	Activité	
		pCi/g frais	mBq/g frais
<u>Algues brunes</u>			
<i>Fucus serratus</i>	11/74 à 06/80	0,6 à 2,13	22,2 à 78,8
<i>Pelvetia canaliculata</i>	05/77	1,66	61,4
<i>Ascophyllum nodosum</i>	05/77	3,4	125,8
<i>Laminaria digitata</i>	05/77	0,445	16,4
<u>Algues rouges</u>			
<i>Corallina officinalis</i>	05/77	0,02	0,74
<i>Chondrus crispus</i>	05/77	0,08	2,96
<u>Algues vertes</u>			
<i>Enteromorpha sp</i>	05/77	0,05	0,74
<i>Ulva lactuca</i>	05/77	0,02	1,85
<u>Annélides</u>			
<i>Arenicola marina</i> (ver de sable)	05/77	0,02	0,74
«	06/80	0,03	1,1
<i>Perinereis cultrifera</i> (ver de vase)	06/80	0,275	10,1
<u>Tuniciers</u>			
<i>Dendrodoa grossularia</i>	05/77	0,015	0,55
<u>Mollusques</u> (chair)			
<i>Gibbula umbilicalis</i>	05/77	0,064	2,36
<i>Patella vulgata</i> (patelle)	05/77	1	37
«	01/80	1,2	44,4
<i>Mytilus edulis</i> (moule)	05/77	0,074	2,7
<i>Pecten maximus</i>	04/80	0,2	7,4
(coquille St-Jacques)			
<u>Echinodermes</u>			
<i>Asterias rubens</i>	04/80	0,06	2,22
<u>Crustacés</u>			
<i>Palaemonetes varians</i> (crevette)	05/80	0,01	0,37
<i>Cancer pagurus</i> (tourteau)	05/80	0,07	2,59
<i>Homarus vulgaris</i> (homard)	04/80	0,24	8,88
«	05/80	0,3	11,1
« (chair)	05/80	0,63	23,3
«	05/80	4,2	155,4
(hépatopancréas)			
«	05/80	0,62	22,9
(branchies)			
«	05/80	0,6	22,2
(carapace)			
«			
<u>Poissons</u>			
<i>Labrus bergylla</i>	05/77	0,04	1,48
<i>Blennius pholis</i> (blennie)	07/80	0,025	0,92

Fig. 1. — Répartition spatiale de ^{99}Tc de part et d'autre de l'émissaire de La Hague [39]
 ● *Fucus* sp. (algue brune) ; ▲ *Patella* sp. (patelle γ).

A près de 100 km de part et d'autre des émissaires, on retrouve du Tc en quantités mesurables. Le technétium se caractérise donc par une capacité de diffusion très grande dans le milieu [46, 48].

TABLEAU VIII
 Concentration de ^{99}Tc dans des organismes prélevés dans l'environnement
 de l'usine de retraitement de Windscale (Sellafield) [28, 29, 30, 43]

Organismes	Date de prélèvement	Distance à Windscale	Activité	
			pCi/g frais	mBq/g frais
<u>Algues brunes</u>				
<i>Fucus vesiculosus</i>	11/78	5 km S	411	17 207
«		40 km S	575	21 275
«		60 km S	267	9 879
«		120 km S	123	4 551
«		10 km N	164	6 068
<i>Fucus spiralis</i>	1978	≈ 100 km S	11	410
<i>Fucus spiralis</i>	1979	≈ 100 km S	13,8	510
		≈ 100 km S	15,9	590
<i>Fucus spiralis</i>	1980	≈ 100 km S	4,6	170
		≈ 100 km S	5,7	210
<u>Mollusques</u>				
<i>Crangon crangon</i> (crevette)	1978	≈ 100 km S	0,54	20
<i>Cerastoderma edule</i> (coque)	1978	≈ 100 km S	0,22	8,1
Crevette	1979	≈ 100 km S	1	37
Coque	1979	≈ 100 km S	0,46	17
Crevette	1980	≈ 100 km S	0,14	5,3
Coque	1980	≈ 100 km S	0,054	2,0
<i>Mytilus edulis</i> (moule)	1978	Windscale (côte)	2,7	100
<u>Crustacés</u>				
<i>Cancer pagurus</i> (tourteau)	1978	Windscale (côte)	2	74
«	1978	Windscale (au large)	4,5	170
<i>Homarus gammarus</i> (homard)	1978	Windscale (côte)	71	2 600
«	1978	Windscale (au large)	40	1 500

Les observations *in situ* confirment les résultats des mesures en laboratoire présentés précédemment : les organismes qui fixent le plus le technétium sont les *Fucus* et les *Ascophyllum*, les homards, les annélides *Perinereis* *Cultrifera* (ver de vase) et les mollusques (patelles). La comparaison des résultats entre La Hague et Windscale montre des différences de l'ordre de 10^2 et quelquefois beaucoup plus, c'est le cas du homard où il a été observé des valeurs de 1500 mBq/g (frais) à Windscale pour 9 mBq/g (frais) à La Hague. Il faut noter que dans l'eau de mer les quantités de technétium varient énormément en fonction des rejets et des conditions du milieu. Les rejets à Windscale varient entre 20 et 1000 mBq/l ; à La Hague, l'activité moyenne est de 18 mBq/l d'après Patti et Masson (non publié).

Notons, enfin, que dans le sable de la mer d'Irlande, à 100 km au sud de l'émissaire, les concentrations en ^{99}Tc sont de : 3,7 mBq/g (1978), 4 mBq/g (1979), 1,2 mBq/g (1980). Ces activités paraissent importantes ; s'agit-il de sables très réducteurs ?

CONCLUSION

Ce document a recensé l'ensemble des résultats publiés à ce jour et ayant pour objet le transfert du technétium à des sédiments et à des espèces marines benthiques. Il y a seulement quelques années, la pauvreté des informations bibliographiques sur ce sujet [3, 27, 51] avait incité un certain nombre de laboratoires à développer des programmes de recherche, ce qui nous permet aujourd'hui de tirer des informations des résultats obtenus.

Résultats expérimentaux et *in situ*

Les résultats des études *in situ* sont en concordance avec les études de laboratoire. Les espèces qui présentent *in situ* une grande affinité pour le technétium sont les mêmes qu'en milieu expérimental.

La forme stable et soluble du technétium dans un milieu de force ionique élevée comme le milieu marin bien oxygéné est le pertechnétate (TCO_4^- , valence + 7).

De manière générale, les sédiments oxydants fixent peu ou pas le technétium ; les coefficients de distribution varient de 0 à 50. Par contre, un sédiment frais réducteur en milieu fermé (anoxie) le fixe fortement. Les coefficients de distribution peuvent atteindre 1000, et plus le rapport poids du sédiment/volume d'eau est grand, plus la fixation est importante. Alors qu'un sédiment oxydant désorbe rapidement le technétium avec une période de quelques jours, un sédiment réducteur le désorbera très lentement.

Les facteurs de concentration correspondant au transfert du technétium aux organismes à partir des sédiments et de l'eau sont le plus souvent faibles, inférieurs à 0,5 dans le cas des sédiments (très peu d'expériences portent sur ce thème) et inférieurs à 10 dans le cas de l'eau. Seuls parmi les espèces étudiées, les algues brunes, les vers de vase et le homard présentent des facteurs de concentration de 1000 et plus, la voie de contamination étant l'eau. Lorsque la voie de contamination est la nourriture, les organismes étudiés présentent un taux d'assimilation de 20 %

de l'activité totale ingérée. Il faut signaler que pour la plupart des espèces marines, les régimes alimentaires ne sont pas connus et les résultats sont biaisés par le fait que l'on impose à l'animal une nourriture qui ne correspond pas à celle qu'il peut trouver dans la nature.

Un certain nombre d'organes jouent un rôle dans la rétention du technétium ; ce sont des organes régulateurs (foie, glande digestive...) ou épurateur (rein...) ; en revanche, la chair (muscle, parties comestibles) le retient peu.

L'élimination s'opère le plus souvent selon deux phases, quelle que soit la vitesse de contamination : une phase rapide avec une période biologique de quelques jours et une phase lente ; elles correspondent à l'épuration de compartiments différents.

Les études biochimiques montrent que le technétium présente une affinité pour les protéines. Les images autoradiographiques permettent de le localiser dans les cellules qui ont un rôle digestif ou épurateur comme les cellules de la glande digestive et les cellules de type rénal de la glande verte des crustacés.

Certains paramètres influencent la fixation du technétium par les espèces étudiées, la lumière chez les algues, la forme physico-chimique chez beaucoup d'organismes, mais il n'y a pas d'influence de la taille, de la salinité et de la température. Il faut signaler, à ce propos, que les informations sont très fragmentaires et ne peuvent pas être généralisées.

Applications

Le technétium se caractérise par une très grande dispersion en mer liée au fait que le milieu marin est oxydant ; on le retrouve jusqu'à plus de 100 km des émissaires de rejets ; le transport se fait par l'eau. La forte capacité de fixation du technétium en milieu réducteur et turbide constitue une information utile pour le stockage des déchets et le transfert dans les estuaires. La voie préférentielle de transfert aux différents maillons d'une chaîne trophique est l'eau. Les espèces pouvant être retenues comme bioindicateurs de pollution par le technétium sont les algues brunes (*Fucus*) et le homard qui ont des facteurs de concentration élevés et des périodes biologiques très faibles. Les parties comestibles des organismes étudiés retiennent peu le technétium ; seuls le foie et le rein ont des capacités de fixation très fortes pour ce radionucléide.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] ANCELLIN J., GUEGUENIAT P., GERMAIN P. Radioécologie marine. Etude du devenir des radionucléides rejetés en milieu marin et applications à la radioprotection. Paris : Eyrolles, 1979.
- [2] ANDERS E. Radiochemistry of technetium. USAEC Report NAS-NS-3021. Springfield, Va : NTIS, 1960.
- [3] APROSI G. Le technétium, informations générales et synthèse bibliographiques. Rapport EDF-DER-HE31-79.26, 1979.
- [4] APROSI G., MASSON M. Méthodologie d'étude du transfert du technétium dans quelques organismes marins. Rapport EDF-DER-HE31-81.15, 1981.

- [5] APROSI G., MASSON M. Technétium : toxicité et action massique de l'isotope 99, transferts eau-sédiments et sédiments-annélides. Rapport EDF-DER-HE31-81.16, 1981.
- [6] APROSI G., MASSON M. Approche expérimentale de l'étude du transfert du technétium à quelques espèces marines benthiques. Rapport EDF-DER-HE31-81.17, 1981.
- [7] APROSI G., MASSON M. Les cinétiques d'élimination du technétium chez quelques espèces marines benthiques après accumulation à partir de l'eau et de la nourriture : influence de différents paramètres sur la fixation et l'élimination. Rapport EDF-DER-HE31-83.06, 1983.
- [8] ATTREP M., ENOCHS J.A., BROZ L.D. Atmospheric technetium-99. Environ. Sci. Technol. 1971, 5, 344-345.
- [9] BEASLEY T.M., GONOR J.J. Biogeochemical studies of technetium in marine and estuarine ecosystems. Progress Report, July 1979 - June 1980, Oregon State University, USA, Report DOE/EV/10251, 1980.
- [10] BEASLEY T.M. Biogeochemical studies of technetium in marine and estuarine ecosystems. Progress Report, July 1980 - July 1981. Oregon State University, USA, Report DOE/EV/10251-3, 1981.
- [11] BEASLEY T.M., GONOR J.J., LORZ H.V. Technetium : Uptake, organ distribution and loss in the mussel, *Mytilus californianus* (Conrad) and the oyster *Crassostrea gigas* (Thunberg), Mar. Env. Res., 1982, 7, 103-116.
- [12] BEASLEY T.M., LORZ H.V., GONOR J.J. Biokinetic behaviour of technetium in the red abalone *Haliotis rufescens* : a re-assessment, Hlth. Phys., 1982, 43, 501-507.
- [13] BIRKS J.L. Medical radionuclides in marine environments. Nature, 1975, 255, 621-622.
- [14] BITTEL R. Le technétium et l'environnement. Radioprotection, 1980, 15, 141-146.
- [15] BONDIETTI E.A., FRANCIS C.W. Geologic migration potential of technetium-99 and neptunium 237. Science, 1979, 203, 1337-1340.
- [16] BURKHOLDER H.C., CLONINGER M.O., BAKER D.A., JANSEN G. Incentives for partitioning high-level waste. US Report BNWL-1927, Springfield, VA : NTIS USA, 1975.
- [17] CASTELLVI J.W., AMENGUAL P. Etude du cycle du soufre dans l'eau et les sédiments du plateau continental. Rapp. Comm. Int. Mer. Medit., 1981, 27(3) 25-26.
- [18] DUURSMA E.K., BOSCH C.J. Theoretical, experimental and field studies concerning diffusion of radioisotopes in sediments and suspended particles of sea. Part B. Methods and experiments. Neth. J. Sea. Res., 1970, 4, 395-469.
- [19] EHRHARDT K.C., ATTREP M. Technetium in the atmosphere. Environ. Sci. Technol., 1978, 12, 55-57.
- [20] FISCHER N.S. Bioaccumulation of technetium by marine phytoplankton. Environ. Sci. Technol., 1982, 16, 579-581.
- [21] FOWLER S.W., BENAYOUN G., PARISI P., ESSA M.W.A. Experimental studies on the bioavailability of technetium in selected marine organisms (IAEA - SM - 248/113) In : Impacts of radionuclide releases into the marine environment, Vienne, 6-10 Oct. 1980. Vienne : AIEA, 1981, 319-339.
- [22] FOWLER S.W., ASTON S.R., BENAYOUN G., PARISI P. Bioavailability of technetium from artificially labelled North East Atlantic deep-sea sediments. Mar. Environ. Res. 1983, 8, 87-100.
- [23] GEARING P., VAN BAALAN C. et PARKER P.L. Biochemical effects of Tc-99 per-technetate on microorganisms. Plant. Physiol., 1975, 55, 240-246.
- [24] GRASSI J. Etude électrochimique des équilibres redox du technétium dans différents milieux aqueux (en vue de l'exploitation en médecine nucléaire). Thèse Chimie Analytique, Université Paris VI, 23 nov. 1977.

- [25] GRIMWOOD P.D., WEBB G.A.M. Assessment of the radiological protection aspects of disposal of high level waste on the ocean floor. Report NRPB - R48, Harwell (UK).
- [26] GROMOV V.V. Uptake of plutonium and other nuclear wastes by plankton. Mar. Sci. Comm., 1976, 2, 227-247.
- [27] GROMOV V.V., SPITSYN V.I. Sorption of ^{239}Pu , ^{106}Ru and ^{99}Tc by bottom sediments of the Pacific ocean. Radiokhimiya, 1974, 16, 157-162.
- [28] HUNT G.J. Radioactivity in surface and coastal water of the British Isles, 1978. Aquat. Environ. Monit. Rep. n° 4 1981, MAFF, Lowestoft.
- [29] HUNT G.J. Radioactivity in surface and coastal water of the British Isles, 1979. Aquat. Environ. Monit. Rep. n° 6, 1981, MAFF, Lowestoft.
- [30] HUNT G.J. Radioactivity in surface and coastal water of the British Isles, 1980. Aquat. Environ. Monit. Rep. n° 8, 1982. MAFF, Lowestoft.
- [31] JEANMAIRE L., MASSON M., PATTI F., GERMAIN P., CAPELLINI L., Technetium 99 content in some marine organisms collected near La Hague, France. Mar. Poll. Bull., 1981, 12, 29-32.
- [32] KENNA B.T. The search for technetium in nature. J. Chem. Ed. 1962, 39, 436-442.
- [33] KOTEGOV K.V., PAVLOV O.N. et SHVEDOR V.P. Technetium. In : Advances in inorganic chemistry and radiochemistry. New-York : Academic Press, 1968.
- [34] LAVRUKHINA A.K., POZDNYAKOV A.A. Technetium. In : Analytical chemistry of Tc, Pm, At and Fr (A.P. Vinegraden, Ed.) Ann Arbor : Humphrey science, 1970.
- [35] LEFORT M. Oxydo-réduction du couple $\text{TcO}_2 - \text{TcO}_4$ en solutions diluées sous l'effet du rayonnement gamma. Bull. Soc. Chim. Fr., 1969, 882.
- [36] LUYKX F. Technetium discharges into environment. Document n° 5457/80 (VIE/2). Luxembourg : Commission of the European Communities, 1980.
- [37] MASSON M. Les sites de fixation du technétium dans quelques organismes marins Rapport EDF-DER-HE31-83.05, 1983.
- [38] MASSON M., APROSI G., LANIECE A., GUEGUENIAT P., BELOT Y. Approches expérimentales de l'étude des transferts du technétium à des sédiments et à des espèces marines benthiques. (IAEA-SM-248/124). In : Impacts of radionuclide releases into the marine environment, Vienne, 6-10 Oct. Vienne : AIEA 1981, 341-359.
- [39] MASSON M., PATTI F., CAPELLINI L., GERMAIN P., JEANMAIRE L. Etude de la dispersion du technétium -99 sur les côtes françaises de la Manche à l'aide de deux indicateurs biologiques : *Fucus* sp. et *Patella* sp. J. Radioanal. Chem., 1983, 77, 247-255.
- [40] PAQUETTE J., REID J.A.K. et ROSINGER E.L.J. Le comportement du technétium en relation avec le stockage définitif des déchets nucléaires. Atomic Energy of Canada, Ontario. Dossier technique TE.25, 1980.
- [41] PATTI F. Détermination du technétium -99 dans les eaux résiduelles radioactives. Rapport DPR-82/4-SPS, 1982.
- [42] PATTI F., CAPELLINI L., JEANMAIRE L., MASSON M. Détermination du technétium 99 dans les échantillons biologiques marins (IAEA-SM-252/49). In : Methods of low-level counting and spectrometry, Berlin, 6-10 Avr. 1981, Vienne : AIEA, 1982.
- [43] PENTREATH R.J., JEFFERIES D.F., LOVETT M.B., NELSON D.M. The behaviour of transuranic and other long-lived radionuclides in the Irish sea and its relevance to the deep sea disposal of radioactive wastes. In : Marine Radioecology, Tokyo. 1-5 Oct. 1979. Paris : OCDE, 1980, 203-220.
- [44] PENTREATH R.J. The biological availability to marine organisms of transuranium and other long-lived nuclides (IAEA-SM-248/102). In : Impacts of radionuclide releases into the marine environment, Vienne, 6-10 Oct. 1980. Vienne : AIEA, 1981, 241-272.

- [45] SAAS A., DENARDI J.L., COLLE C., QUINAULT J.M. Cycle du molybdène et du technétium dans l'environnement : évolution physico-chimique et mobilité dans les sols et les végétaux. In : 2. Symposium international de radioécologie, Cadarache, 19-22 juin 1979. Cadarache : CEA, 1980, 443-490.
- [46] SCHULTE E.H., SCOPPA P., SECONDINI A. Comportamento del tecnezio nell'ambiente marino : mobilità dell'anione pertechnetato. 4. Convegno nazionale radiochimica e chimica nucleare, Padova, 1982, 185-194.
- [47] SCHULTE E.H., SECONDINI A., SCOPPA P. Trasferimento del tecnezio attraverso le catene alimentari marine. 22. Congresso nazionale dell'Associazione italiana di protezione contro le radiazioni, Brescia, 23-26, giugno 1981, vol. 1, 563-570.
- [48] SCOPPA P., SCHULTE E.H., SECONDINI A. Application of technetium -95 m in experimental radioecology : chemical form and behaviour in the marine environment. In : Technetium in chemistry and nuclear medicine (DEUTSCH E., Ed.). Verona : Cortina, 1983, 219-226.
- [49] SCOPPA P., SECONDINI A., SCHULTE E.H. Indagini sulla stabilità dell'anione pertechnetato nell'ambiente marino. 22. congresso nazionale dell'Associazione italiana di protezione contro le radiazioni, Brescia, 23-26 giugno 1981, vol. 1, 503-511.
- [50] SHREINER F. FRIED S., FRIEDMAN A. Extended time observation of the diffusion of neptunyl and pertechnetate ions in deep sea and reducing sediments ; short term diffusion of salinity ion. Subseabed disposal program annual report for 1982. Sandia National Laboratory, report SAND - 0664/II, 1982, 815-824.
- [51] SPIES R.B. Uptake of technetium from seawater by red abalone *Haliotis rufescens*. Hlth. Phys., 1975, 29, 695-699.
- [52] TOPCUOGLU S., FOWLERS W. Biokinetics of technetium (^{95m}Tc) in marine macroalgae. ICSEM 28. Congress and plenary assembly, Cannes, 2-11 Dec. 1982. Rapp. Comm. int. Mer Médit., 1982, 28, (7) 257-259.
- [53] WILDUNG R.E., Mc FADDEN K.M., GARLAND T.R. Technetium sources and behaviour in the environment. J. Environ. Qual., 1979, 8, 156-161.