

M. S. Pravikof, F<sup>1</sup>, G. Devès, K. Guerman<sup>2</sup>, C. Henning<sup>3</sup>, R. Ortega<sup>1</sup>, T. Reich<sup>3</sup>, C. Sergeant, M. Simonof, M-H. Vesvres<sup>1</sup>

1. UMR5084 (CNRS) - CHIMIE NUCLEAIRE ANALYTIQUE ET BIOENVIRONNEMENTALE, LE HAUT-VIGNEAU, B.P. 120, F-33175 GRADIGNAN CEDEX
2. INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMISTRY AND INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY, MOSCOU (RUSSIE)
3. FZR, INSTITUTE FOR RADIOCHEMISTRY, DRESDE (ALLEMAGNE)

### Les radioisotopes dans l'environnement

Bien que les produits radioactifs créés par l'Homme n'entrent que pour moins de 0,7% dans la dose globale à laquelle chaque être humain est exposé en moyenne dans sa vie, il importe de réduire cette contribution. Cela est d'autant plus important que celle-ci est souvent localisée ponctuellement et concentrée à un endroit ou dans une partie seulement de notre environnement.

Les déperditions de produits de fission de longue durée de vie dans les lieux de stockage sont un des risques de contamination. Ce n'est pas le seul risque : <sup>137</sup>I, notamment, que l'on trouve dans l'environnement provient de son utilisation médicale sous sa composante métastable <sup>137m</sup>I.

Les combustibles nucléaires retraités sont stockés et isolés selon divers processus, en les incorporant, par exemple, dans des solides tels que les verres, les céramiques et les phosphates. L'enjeu est de les garder dans des conteneurs en ciment ou autre matériau et d'éviter toute contamination sur le lieu de stockage par transfert dans le sol ou les fluides. Pour cela, il est nécessaire de connaître avec précision les mécanismes de transports des différents radionucléides d'intérêt, donc d'étudier les facteurs de spéciation chimique et de concevoir les méthodes d'isolation et de conservation des isotopes concernés.

Dans un certain nombre de cas, les matériaux à entreposer peuvent être étudiés en implantant des concentrations connues d'isotopes radioactifs (produits de fission) et en analysant l'évolution de ces noyaux en fonction de la dose de radiation, de la température, du temps et d'autres facteurs.

Les noyaux qui nous intéressent sont de longue période et quelques uns ne sont pas ou très peu émetteurs gamma : <sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>I et <sup>238</sup>U. Dans ces cas, les changements dans les matériaux de stockage peuvent être bien suivis par les processus duffet Mössbauer ou démission par canalisation et par les techniques d'absorption telles que EXAFS et XANES.

Les mesures par EXAFS, qui concernent les fluctuations fines dans le spectre d'absorption X, conduisent, selon la nature de l'échantillon, sa concentration et les hypothèses de départ sur la connaissance de sa structure et des états d'oxydation, à l'obtention qualitative et quantitative de l'environnement de l'atome étudié (Te) : il est possible de connaître les voisins proches, jusqu'à quelques angströms (6-8 Å), les nombres de coordination, la nature des ligands et, parfois, la géométrie du complexe.

### Spéciation du technétium en retraitement pyrométallurgique des restes de combustible nucléaire et dans les échantillons riches en soufre de l'environnement

L'étude des produits de fission à très longue période fait naturellement partie de la recherche sur le traitement sans risque des déchets radioactifs, le technétium étant soit dans les sels fondus, soit dans le sédiment de la phase enrichie en plutonium ou de la phase U obtenue par électrodéposition. Les premiers résultats ont montré que, sous certaines conditions, Te peut également former divers oxydes, oxychlorures et chlorures de volatilités différentes mais toujours élevées ; cela pose l'épineux problème de pollution par émission gazeuse. A l'heure actuelle, les données en spectroscopie EXAFS du technétium étant très parcellaires et ne couvrant pas la gamme des différentes espèces rencontrées en pyrométallurgie, il est impératif de produire un ensemble représentatif de qualité des composés du

technétium en conteneurs étanches répondant aux critères de sécurité exigés sur la ligne ROBL de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Les normes de qualité et de sécurité incluent le taux de radioactivité, les exigences sur l'épaisseur des échantillons et leur homogénéité.

La préparation chimique des composés se fait au laboratoire de Chimie Nucléaire Analytique & Bioenvironnementale de Gradignan. Elle comprend l'assemblage de réacteurs pyrométallurgiques pour le traitement des échantillons radioactifs en sels fondus de technétium afin de séparer tant les produits réellement dissous que les sédiments et les éléments sublimés.

Le programme prévu comportait dans un premier temps l'étude du comportement pyrochimique de Te dans des conditions réductrices : elle porte sur un ensemble de composés de référence du technétium (un chlorure, un bromure et un pertechnétate) et quelques échantillons simulant du combustible nucléaire retraité par pyrométallurgie, en incluant des hexachlorures de technétium en sels fondus, des fractions de précipités de Te provenant de sédiments de lacs d'eau douce riche en soufre. Dans ces échantillons, le technétium est le seul radionucléide présent.

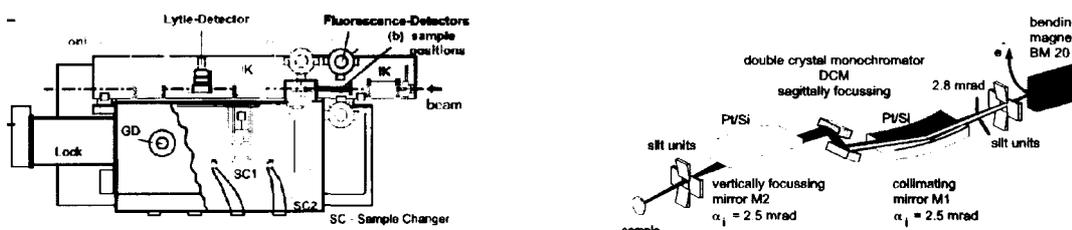
Les préparations ont été analysées par spectroscopie EXAFS sur la ligne de radiochimie de ROBL avec un faisceau de  $3 \times 20 \text{ mm}^2$  avec un flux, intégré au niveau de la cible, de  $6 \cdot 10^{14}$  photons/s ( $I = 200 \text{ mA}$ ,  $E = 20 \text{ keV}$ , mode de remplissage 2/3) dans la gamme spectrale allant de 5 à 35 keV. L'acquisition des données est assurée par le VME contrôlé par des stations de travail Sun. Le positionnement des échantillons radioactifs est accompli à l'aide de cellules SPEC.

Les premières campagnes de mesure ont porté sur 3 échantillons de référence :  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{TcBr}_6$ ,  $\text{K}_3[\text{Tc}_2\text{Cl}_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ . Les spectres obtenus en transmission ont été analysés par le logiciel Exafspak, les valeurs obtenues étant en accord avec les données cristallographiques dans le cas des échantillons de bromure et de pertechnétate, tandis que des désaccords subsistent dans le composé de chlorure.

Nos résultats préliminaires montrent que Te peut former plusieurs oxydes, oxychlorures et chlorure, dont certains de haute volatilité, entraînant un risque important de pollution par les gaz sortants. Les données sur les spectres EXAFS de Te étant très fragmentaires et ne présentant pas la totalité des espèces disponibles dans les conditions de pyrométallurgie, il est de la plus haute importance d'effectuer un travail de synthèse pour obtenir le maximum de spectres EXAFS sur un grand nombre de composés de Te. La partie chimique du travail est effectuée soit à l'IPC RAS à Moscou, soit à l'UMR5084 (Chimie Nucléaire Analytique et Bioenvironnementale) à Bordeaux-Gradignan. La réalisation totale du projet nécessite la construction de réacteurs pyrométallurgiques pour le traitement des échantillons radioactifs de technétium en sels fondus permettant de séparer ceux qui sont dissous ainsi que les sédiments et les parties sublimées.

## Dispositif expérimental

NB : les figures ci-dessous proviennent du site web du *Projektgruppe ESRF-BeamKne* (<http://www.farossendorf.de/FWE/>).



Le mode de base de fonctionnement d'une mesure est celui du mode *en transmission*. Le rayonnement synchrotron produit par l'anneau de l'ESRF est extrait au niveau des aimants de déviation (BM20 sur la figure de droite). La sélection en énergie est effectuée par la combinaison de fentes placées en amont de l'aimant et d'un jeu double de cristaux de silicium agissant comme monochromateur. Le premier miroir ne réfléchit à un angle donné que les photons dont la longueur d'onde satisfait à l'équation de Bragg, les

autres étant absorbés. Le second miroir sert à replacer le faisceau sélectionné sur la trajectoire initiale. Les fentes et d'autres miroirs servent à collimater et focaliser le faisceau au point objet où se trouve l'échantillon à analyser. La dispersion en énergie obtenue autour de la valeur nominale est de l'ordre de leV.

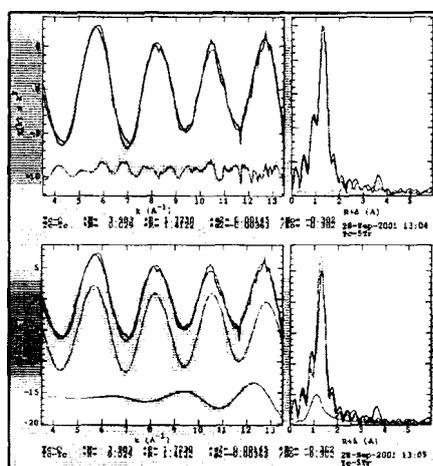
Pour les mesures, l'énergie du faisceau incident est balayée sur tout le domaine d'intérêt de l'isotope étudié. L'absorption du faisceau dans la cible est enregistrée en fonction de cette énergie incidente. Pour cela (figure de gauche), des chambres à ionisation sont placées en amont et en aval de l'échantillon, ce qui, compte tenu de leur efficacité de détection quasi-égale à 100 %, donne, en portant le rapport des flux mesurés, la valeur du coefficient d'absorption. Cette valeur décroît lorsque l'énergie augmente, sauf lorsque l'on arrive aux seuils d'absorption des atomes composant l'échantillon où l'on observe une forte variation caractéristique des éléments transition d'un état 1s vers un état en général p). Une fois le seuil passé, la décroissance est de nouveau continue et comporte des fluctuations correspondant à des transitions de l'état 1s vers les états du continuum. On se situe alors dans le domaine *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS).

Selon les concentrations des échantillons et leur géométrie, il arrive que les mesures en transmission soient utilement complétées par des mesures en fluorescence X. Pour cela, un *cluster* de quatre détecteurs germanium est installé à 90° par rapport au faisceau incident à hauteur de la cible. Ces détecteurs sont utilisés en tant que compteurs et peuvent acquérir des flux très intenses. Les données qu'ils fournissent sont très précises, mais nécessitent un travail difficile de correction de l'absorption du rayonnement dans l'échantillon. Pour cela, l'information est, à priori, davantage qualitative que quantitative. Un programme de correction de l'auto-absorption dans la cible est en cours d'élaboration.

C'est l'interprétation de ces régions du spectre qui permet une analyse fine de la structure du composé étudié (atomes environnants : nature, liaisons, distances, etc.), mais souvent aux limites, qu'elles soient dues aux contraintes expérimentales de détection (intensité du faisceau, concentration de l'élément recherché) ou de complexité des molécules et de leur environnement dans l'échantillon, y compris sur la non-connaissance a priori de leur structure.

## Expériences: EXAFS à ESRF sur ROBL

En 2000 et 2001, des mesures de spectroscopie EXAFS ont été effectuées sur la ligne ROBL de l'ESRF sur un ensemble de 39 échantillons avec 25 composés de référence de Te (5 chlorures, 2 fluorures, 2 bromures, 3 oxydes, 3 pertechnétates, 4 échantillons de Te métallique de dispersion différente et 2 sulfures) ainsi que sur 18 échantillons simulant le combustible nucléaire retraité par voie pyrotechnique ainsi que des échantillons de Te précipités à partir d'un environnement d'eau de lac et de sédiment riche en soufre.



### Exemple d'une structure simple

La figure ci-contre présente le spectre expérimental de la mesure par transmission de <sup>125</sup>Te dans un échantillon de pertechnétate de sodium (NaTcO<sub>4</sub>) dans du BN (courbe en noir), ainsi que l'analyse qui en est faite.

Les oscillations sont ajustées par les différents paramètres décrivant la nature des liaisons (Tc-Tc et Tc-O), les distances interatomiques et les nombres de coordination. On voit que l'on obtient un bon accord dans le cas de cette molécule dont la structure -un tétraèdre déformé- est bien définie par cristallographie : N = (3,983) liaisons Tc-O à une distance de 1,72 Å selon l'analyse, alors que l'on attend 4 liaisons à (1,70 ± 0,3) Å.

Les analyses ont été effectuées avec le programme **EXAFSpak** qui est un ensemble de programmes d'analyse de données de type XAS écrits par Dr. G. N. George du SSRL. Ces programmes incluent des algorithmes d'ajustement des courbes

expérimentales par calcul analytique et sont couplés au code de diffusion multiple FEFF, dont nous disposons (version 8.10d).

Ces analyses seront également faites avec d'autres outils disponibles notamment à partir du site de l'ESRF, tels que **LASE**, dont l'interface utilisateur présente de nombreux avantages, notamment par une approche plus *physique* des variations des paramètres d'analyse. LASE inclut toutes les fonctions usuelles de l'analyse EXAFS et prend en compte la propagation des erreurs systématiques jusque dans les transformées de Fourier.

## **Le technétium dans les plantes**

Certaines plantes sont bien connues pour leur capacité à absorber et concentrer le technétium : dans les algues brunes d'eau de mer, on arrive à obtenir dans des expériences en laboratoire des concentrations d'un facteur 250 à 2500. Le *Fucus vesiculosus*, une plante d'eau de mer, arrive même à une valeur de  $10^5$ , ce qui permet d'envisager son utilisation comme moniteur du technétium.

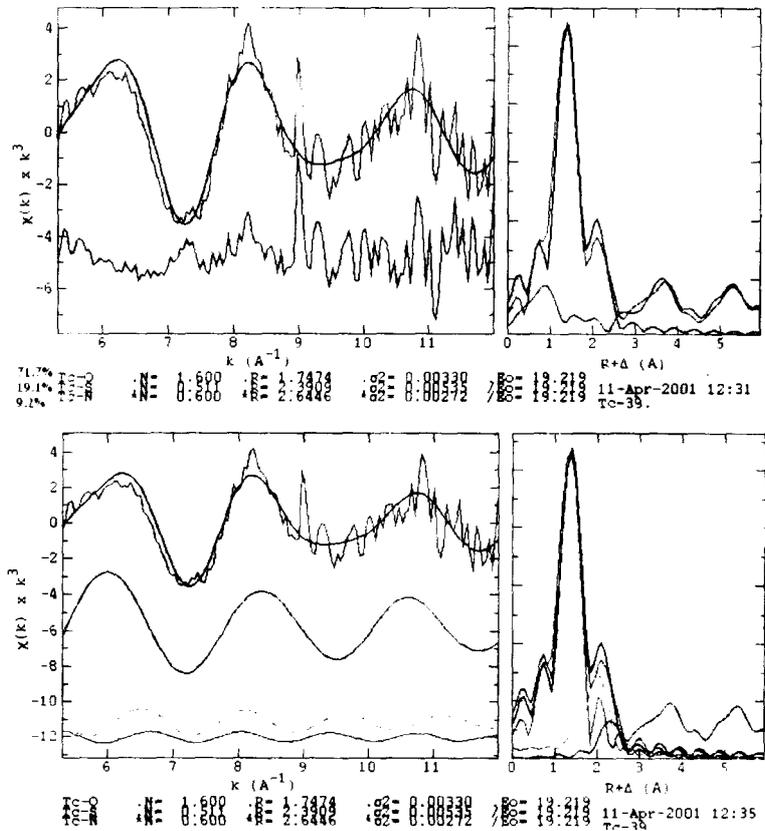
Les mesures par spectroscopie d'absorption X (XAS) qui inclue la spectroscopie d'absorption près du seuil (XANES) et la spectroscopie de la structure fine d'absorption des raies X (EXAFS) fournissent des informations tant chimiques que physiques sur la structure des composés.

Les échantillons peuvent se présenter sous forme solide, liquide ou gazeuse. Les limitations sur la concentration minimale du noyau étudié et de ses voisins vient en grande partie des limites de résolution des lignes de faisceau utilisées. Les deux types de mesure sont d'une part l'enregistrement de l'intensité de transmission du faisceau en fonction de l'énergie de ce dernier et d'autre part la mesure par fluorescence, également en fonction de l'énergie incidente. La première solution concerne les échantillons de concentration élevée, tandis que la deuxième méthode permet une sensibilité de mesure que l'on ne peut atteindre par transmission dans le cas des faibles concentrations. À noter que dans ce second cas, la mesure est faite à l'aide de diodes germanium de grand volume acceptant un taux de comptage très élevé, allant jusqu'à  $10^6$ , mais pour laquelle une analyse des données brutes enregistrées est plus complexe car il faut tenir compte de l'efficacité de détection et corriger des phénomènes d'auto-absorption du rayonnement par les différents composants. À l'inverse, comme cela a été mentionné plus haut, les mesures par transmission à l'aide de chambre à ionisation ont par leur conception et leur mode de fonctionnement une efficacité de 100% : on compte le nombre de photons incidents et le nombre de photons transmis directement.

Le montage expérimental sur la ligne ROBL à l'ESRF comporte, outre les détecteurs de fluorescence et les chambres à ionisation en amont et en aval de l'échantillon un échantillon standard de molybdène suivi d'une troisième chambre à ionisation, ce afin de pouvoir normaliser les données sur l'absorption bien connue de Mo.

Tous les échantillons ont été préparés à l'avance et ne requièrent pas de traitement sur les lieux de mesure. Les précautions adéquates ont été prises pour ceux d'entre eux préparés sous atmosphère contrôlée.

La technique EXAFS permettant d'étudier très spécifiquement un élément et sa structure locale quel que soit le reste de son environnement, ce qui est très précieux dans le cas d'échantillons biologiques ou en provenance de l'écosystème. Il est également possible de suivre l'évolution de ces échantillons au cours du temps, que ce soit par oxydation ou réduction, par modification du pH de son environnement ou tout autre facteur pouvant entraîner des changements structuraux, de liaison ou de labilité.



La figure ci-dessus montre un exemple de spectre obtenu pour des feuilles de blé contenant du technétium (100 000 kBq/kg), avec les paramètres de structure suivants :

Tc-O	N= 1,60	R= 1,747 Å
Tc-S	N=0,51	R= 2,391 Å
Tc-N	N=0,6	R= 2,645 Å