



HAL
open science

Caractère conservatif de l'antimoine 125 dans les eaux marines soumises à l'influence des rejets de l'usine de retraitement des combustibles irradiés de La Hague

R. Gandon, Pascal Bailly Du Bois, Y. Baron

► **To cite this version:**

R. Gandon, Pascal Bailly Du Bois, Y. Baron. Caractère conservatif de l'antimoine 125 dans les eaux marines soumises à l'influence des rejets de l'usine de retraitement des combustibles irradiés de La Hague. Radioprotection, 1998, 33 (4), pp.457-482. 10.1051/radiopro:1998116 . hal-02433393

HAL Id: hal-02433393

<https://normandie-univ.hal.science/hal-02433393v1>

Submitted on 9 Jan 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Caractère conservatif de l'antimoine ^{125}Sb dans les eaux marines soumises à l'influence des rejets de l'usine de retraitement des combustibles irradiés de La Hague

R. GANDON*, P. BAILLY DU BOIS*, Y. BARON**

(Manuscrit reçu le 9 février 1998, révisé le 4 juillet 1998, accepté le 25 août 1998)

RÉSUMÉ ^{125}Sb est représentatif de la fraction soluble des rejets liquides de l'usine COGEMA La Hague spécialisée dans le retraitement des combustibles irradiés. Son élimination des effluents a été entreprise à partir de 1976, d'abord par voie chimique d'extraction au moyen de l'hydroxyde de titane, et, depuis 1990, par évaporation et vitrification des concentrats. Par rapport à l'année 1975, l'efficacité du procédé a été multipliée par 1 500. Le comportement de ^{125}Sb dans le milieu marin s'interprète en fonction de l'hydrolyse de Sb à l'état d'oxydation V. Ses capacités de transfert à partir de l'eau de mer vers les constituants du milieu sont faibles; les valeurs des facteurs de transfert évalués *in situ* (en L kg^{-1} référencées par rapport à la matière fraîche) ne dépassent pas 50 pour les espèces végétales et animales, elles varient de 60 à 900 pour les sédiments (en fonction de leur teneur en argiles fines). Ainsi, ^{125}Sb constitue un excellent marqueur des masses d'eau qui a permis l'adaptation des modèles océanographiques de la Manche et de la mer du Nord aux conditions réelles du milieu naturel. Depuis la mise en service de l'usine en 1966 le maximum des rejets de ^{125}Sb se situe entre 1983 et 1987 au niveau de 150 à 180 TBq an^{-1} . Ensuite, une nette diminution des rejets est constatée. Ils ne dépassent pas 0,5 TBq en 1995 et 1996.

ABSTRACT Conservative behaviour of ^{125}Sb antimony in marine waters under the influence of discharges from La Hague reprocessing plant

^{125}Sb is one of the soluble radionuclides in the radioactive wastes dumped into the sea by the COGEMA nuclear reprocessing plant of La Hague. Its removal from the liquid waste was started in 1976, first by chemical extraction with titane hydroxyde, and since 1990, by evaporation and vitrification of the residues. Compared to 1975, this results in an improvement in the reprocessing process by a factor of 1,500. The behaviour of ^{125}Sb in sea water is depending on hydrolysis of Sb oxydation state V. Its transfer capacity from sea water to other compartments of the environment is low; transfer factor values are below 50 L kg^{-1} (wet weight) for seaweeds and animals and between 60 and 900 L kg^{-1} for sediments (depending on clays fraction). Thus, ^{125}Sb is a reliable tracer of water mass flows which was used to fit hydrodynamic models in the Channel and the North Sea with the real conditions in the environment. Since the setting up of the reprocessing plant in 1966, the highest rate of ^{125}Sb discharge was 150 to 180 TBq y^{-1} between 1983 and 1987. Then, it has markedly dropped and it is below 0.5 TBq y^{-1} in 1995 and 1996.

* Institut de Protection et de Sécurité Nucléaire, Département de Protection de l'Environnement, Service d'Études et de Recherches sur les transferts dans l'Environnement, Laboratoire d'Études Radioécologiques de la Façade Atlantique (IPSN/DPRE/SERE/LERFA) rue Max Pol Fouchet, BP. 10, 50130 Octeville, France.

** Marine Nationale, Groupe d'Études Atomiques, BP 34, 50115 Cherbourg-Naval, France.

1. Introduction

L'antimoine 125 est un radionucléide de 2,7 ans de période radioactive issu de la fission de l'uranium et du plutonium. Dans les réacteurs nucléaires à neutrons thermiques, le rendement de fission est de 0,021 % par rapport à ^{235}U et de 0,1 % pour ^{239}Pu .

^{125}Sb est peu présent dans les retombées atmosphériques consécutives aux expérimentations d'armes atomiques ou aux accidents nucléaires. Le marquage des eaux de la Manche et de la mer du Nord par ce radionucléide provient donc essentiellement des rejets liquides de l'usine française de retraitement de combustibles irradiés de COGEMA La Hague. L'influence des rejets de l'usine anglaise BNFL de Sellafield, effectués en mer d'Irlande, n'est pas perceptible dans le secteur maritime de la Manche concerné par ce travail (Fig. 1). ^{125}Sb , en tant que marqueur des rejets de l'usine de La Hague, a permis d'élucider de nombreux phénomènes complexes liés à la migration à long terme des masses d'eau en Manche et en mer du Nord (Bailly du Bois *et al.*, 1993 ; 1995 ; Boust *et al.*, 1995 ; Fraizier *et al.*, 1992 ; Guéguéniat *et al.*, 1993a ; 1993b ; 1994 ; 1995 ; Guéguéniat et Le Hir, 1981 ; Herrmann *et al.*, 1995 ; Salomon *et al.*, 1991). Le travail expérimental préliminaire réalisé en 1973 (Aniard, 1973 ; 1976), sur le comportement de ^{125}Sb en milieu marin a montré que le radionucléide présentait une « faible affinité » pour les organismes vivants. Cette tendance a été confirmée dans le cas de l'algue *Fucus serratus* par les observations réalisées sur les côtes littorales de la Manche et de la mer du Nord (Masson *et al.*, 1995). Le présent travail (relatif aux conditions du milieu marin naturel) vise à préciser et étendre à un nombre plus important de bioindicateurs, le comportement réel de l'antimoine dans le cadre effectif des rejets tels qu'ils sont réalisés.

Dès 1971, ^{137}Cs a été utilisé comme marqueur des masses d'eau (Kautsky, 1973). Il a permis d'améliorer la connaissance des courants marins en Manche et mer du Nord mais sa qualité de traceur amène quelques remarques. D'une part, ^{137}Cs n'est pas spécifique des rejets de l'usine COGEMA, puisqu'il marque également les retombées atmosphériques. Par ailleurs, sa solubilité est limitée par ses capacités réactionnelles vis-à-vis de la flore, de la faune et des sédiments (Ancellin *et al.*, 1979) ; lesquelles ne peuvent être négligées.

L'antimoine possède deux isotopes naturels de masse 121 et 123. C'est un constituant mineur de l'écorce terrestre (5×10^{-5} %) que l'on mesure dans le milieu marin à une teneur proche de 10^{-9} M L⁻¹. Son association aux sédiments (Brannon et Patrick, 1985) et aux algues (Kantin, 1983) a été mentionnée mais aucun rôle physiologique ne lui est attribué (Takayanagi *et al.*, 1996). Sb accompagne le cycle du soufre (Bertine et Lee, 1983), son comportement chimique le rapproche de l'arsenic et du sélénium (Andrea et Froelich, 1984 ; Apte et Howard, 1986).

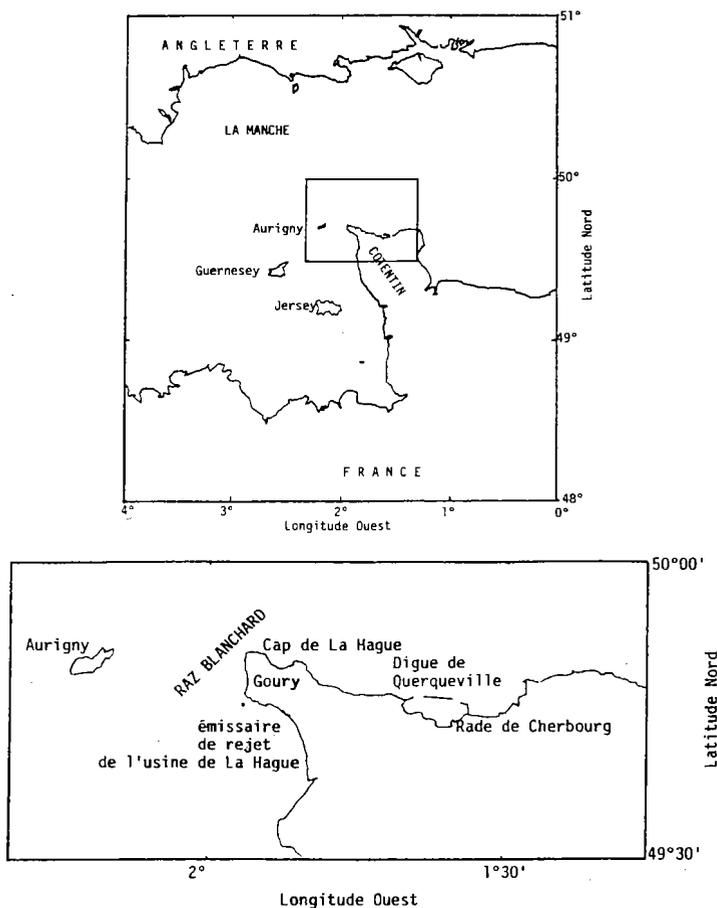


Fig. 1. – Site géographique de l'étude.
 Geographical area involved in the study.

L'état d'oxydation de l'antimoine dissous dans les milieux aqueux dépend des conditions d'oxydoréduction et de pH. Dans les limites habituelles rencontrées dans les eaux naturelles, l'équilibre entre les états d'oxydation III et V est de la forme $E_h = 0,353 - 0,0591 \text{ pH}$ (Pourbaix, 1966). L'expérience montre néanmoins que l'état Sb (V) représente l'essentiel de l'antimoine soluble des milieux marins (Andreae et Froelich, 1984; Bertine et Lee, 1983; Cutter, 1992; Middelburg *et al.*, 1988).

Même dans des conditions anoxiques impliquant l'existence de Sb (III), la présence de l'état réduit est fortement contrariée par une vitesse de réaction favorable à la forme oxydée (Cutter, 1992). La cinétique d'oxydation de Sb (III) est $7,3 \times 10^4$ fois plus rapide que la réaction de réduction de Sb (V). Le comportement chimique de Sb est alors régi par la forte interaction des cinq charges électriques de l'ion avec les dipôles de l'eau. Ainsi, le complexe chloré de Sb (V) subit déjà un début d'hydrolyse en solution HCl 11M (Brjukhanov *et al.*, 1969). Dans les eaux naturelles, ce sont ces mécanismes d'hydrolyse de Sb (V) qui déterminent le comportement général de l'antimoine (Baes et Mesmer, 1976). Sb (V) ne forme pas de polymères « vrais » aux concentrations inférieures à 10^{-5} M (Baes et Mesmer, 1976). Ce point de vue n'exclue cependant pas la possibilité d'association de ^{125}Sb à des structures colloïdales ou particulières, sous formes « pseudo-condensées ».

La première partie de ce travail est relative aux effluents de l'usine COGEMA :

- leurs conditions de rejet dans le milieu marin récepteur ;
- le comportement physicochimique de ^{125}Sb avant rejet ;
- l'évolution des procédés d'épuration appliqués aux effluents.

La deuxième partie concerne le comportement de ^{125}Sb dans le milieu marin :

- la nature physico-chimique du radionucléide dans l'eau de mer ;
- la quantification de ses interactions avec les composants du milieu naturel (eau, sédiments, faune et flore).

2. Matériel et méthodes

L'émissaire de l'usine COGEMA implantée à l'ouest de la presqu'île du Cotentin (Fig. 1) est immergé dans le fort courant du raz Blanchard où les conditions hydrodynamiques permettent une bonne dilution des effluents en mer (10^{-5} à 0,5 km du point de rejet (Ausset et Farges, 1968)).

Les études relatives au comportement physicochimique de ^{125}Sb ont été réalisées dans les laboratoires de l'Institut de Protection et de Sécurité Nucléaire (IPSN), à partir d'effluents prélevés avant rejet.

Dans le milieu marin, deux dispositifs de suivi de la radioactivité de l'eau de mer ont été mis en place par l'IPSN et le Groupe d'Études Atomiques (GEA) de la Marine Nationale de Cherbourg. Celui de Goury date de 1982. Celui de la rade de Cherbourg (à l'extrémité est de la digue de Querqueville) date de 1974.

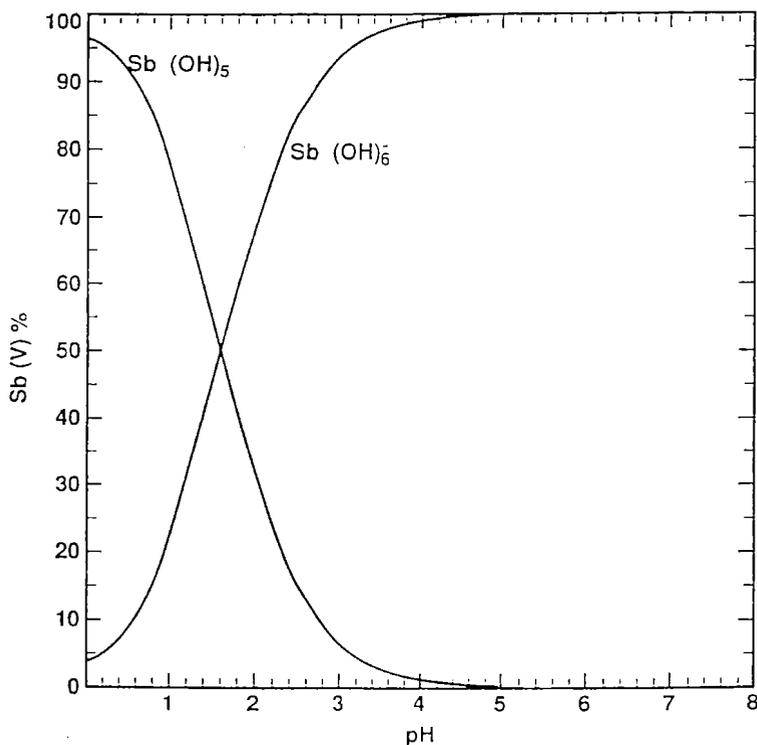


Fig. 2. - Distribution des formes hydrolysées de Sb (V) en solution 10^{-5} M d'après Baes et Mesmer (1976).

Partition of hydrolysed forms of Sb (V) in a 10^{-5} M solution [from Baes and Mesmer (1976)].

Les deux sites de prélèvements sont situés respectivement à 5 et 35 km du point de rejet.

Les analyses d'eau ont été réalisées à partir de prélèvements journaliers de fractions de 30 litres. ^{125}Sb est mesuré par spectrométrie gamma après concentration sur un adsorbant constitué de bioxyde de manganèse (Gandon et Guéguéniat, 1992). Dans le cas des espèces biologiques et des sédiments, le travail a été réalisé par le GEA. La fréquence des prélèvements de l'algue *Fucus serratus*, du mollusque *Patella vulgata* et des sédiments est mensuelle. Pour les autres espèces (*Carcinus maenas*, *Chondrus crispus*, *Laminaria digitata*, *Mytilus edulis*, *Pecten maximus*), les prises sont bimestrielles. Quelques prélèvements non systématiques de l'algue *Pelvetia canaliculata* ont également été analysés.

Les échantillons (bioxyde de manganèse, sédiments et espèces biologiques) sont séchés à 90 °C, réduits en poudre puis comptés sur sonde germanium-lithium ou germanium pur, en utilisant la raie gamma caractéristique de ^{125}Sb à 427 keV. Dans le cas des prélèvements biologiques il est procédé avant séchage, à leur nettoyage à l'eau pour éliminer les particules n'appartenant pas à l'espèce choisie. Pour les mollusques une séparation chair-coquille est effectuée. Dans le cas de *Carcinus maenas* la séparation chair-carapace n'est pas entreprise.

2.1. ^{125}Sb dans les effluents de l'usine COGEMA

2.1.1. Comportement physicochimique de ^{125}Sb avant rejet

Au moment de la dissolution des combustibles irradiés en milieu nitrique concentré oxydant, l'antimoine est à l'état d'oxydation V (Pourbaix, 1966). Au cours du cycle d'extraction uranium-plutonium par le mélange tributylphosphate-solvant non polaire (procédé PUREX), Sb passe en partie dans la phase TBP-dodécane (Brjukhanov *et al.*, 1969; Lakaev et Smelov, 1988). Le coefficient de partage augmente avec la concentration en ion pertechnétate par formation du complexe SbO_2TcO_4 , nTBP (Lakaev et Smelov, 1988). Cette particularité de ^{125}Sb implique sa présence significative dans les effluents issus des ateliers où s'élaborent le plutonium et l'uranium. ^{125}Sb se démarque ainsi de la plupart des autres produits de fission, associés à la seule phase aqueuse du procédé (Holder, 1978) et que l'on trouve majoritairement dans les effluents provenant des unités de production localisées dans la partie de l'usine située en amont du cycle d'extraction.

Dans l'ensemble des effluents ^{125}Sb est à l'état d'oxydation V qui est la forme stable et hydrolysée de l'élément en milieux aqueux (Baes et Mesmer, 1976; Brjukhanov *et al.*, 1969). Aux concentrations en acide inférieures à 1 M, la proportion des deux seules espèces chimiques possibles ($\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ et $\text{Sb}(\text{OH})_5$, H_2O) dépend directement du pH (Fig. 2). La valeur de la constante d'équilibre de réaction est évaluée à -2,567 (d'après Baes et Mesmer, 1976). Ainsi, aux pH supérieurs à 5, Sb est entièrement à l'état $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. Dans les effluents rejetés en mer à pH basique (supérieur à 7), cette forme $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ soluble est donc représentative de ^{125}Sb .

2.1.2. Les conditions de rejet en mer des effluents radioactifs

Les effluents issus des différentes installations implantées sur le site industriel COGEMA sont classés en deux catégories. La première concerne les effluents dits « actifs » (A) et la seconde les eaux résiduaires techniques (T + V) dont la radioactivité ne dépasse pas $3,7 \times 10^3 \text{ Bq L}^{-1}$ en émission alpha et $1,85 \times 10^6 \text{ Bq L}^{-1}$ en émetteurs bêta. Au-delà de ces valeurs, les effluents T + V passent dans la

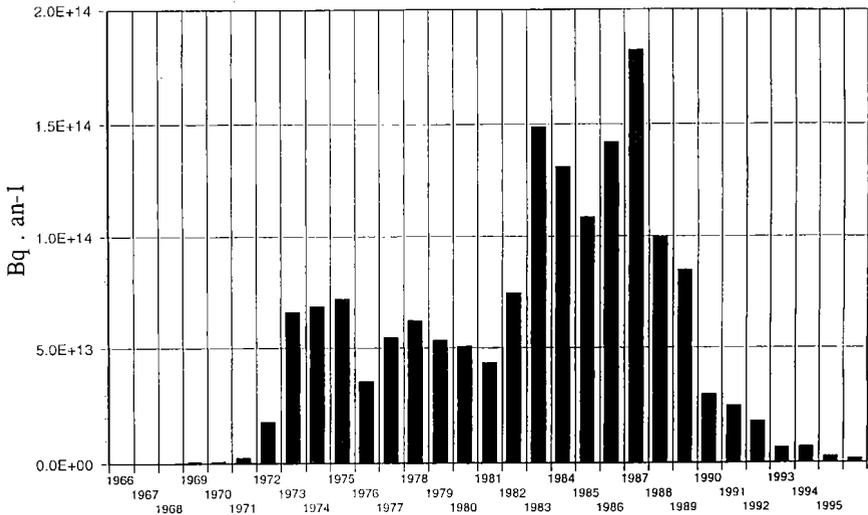


Fig. 3. – Rejets en mer de ^{125}Sb réalisés entre 1966 et 1996 par l'usine COGEMA.

Amounts of ^{125}Sb in the liquid wastes released by the COGEMA between 1966 and 1996.

catégorie A. Les autorisations annuelles de rejet en mer sont de $1,67 \times 10^{15}$ Bq pour les effluents A et de 74×10^{12} Bq pour les effluents (T + V). Les volumes journaliers sont limités à deux rejets de 300 m^3 pour les A évacués dans les trois heures du cycle de marée compatibles avec un effet maximal de dilution et une dispersion rapide en direction de Manche-est. Les effluents (T + V) faiblement radioactifs peuvent dépasser $600 \text{ m}^3 \text{ jour}^{-1}$. Ils sont rejetés majoritairement en dehors des créneaux horaires réservés aux rejets A, les courants sont alors orientés dans le sens nord-sud, vers la baie du Mont St Michel.

La figure 3 exprime le bilan global annuel des rejets (A + T + V) de ^{125}Sb (exprimés en TBq an^{-1}), de 1966 et 1995. La figure 4 compare l'évolution des rejets annuels d'antimoine par rapport aux rejets annuels des autres radionucléides émetteurs bêta-gamma (hors tritium). La figure 5 évalue le pourcentage de ^{125}Sb contenu dans les rejets de type (T + V) par rapport au total (A + T + V), depuis 1982 où ce type de bilan a pu être réalisé.

On constate (Fig. 3) que les quantités annuelles rejetées en ^{125}Sb ont augmenté à partir de 1970 pour atteindre 182 TBq en 1987. Ensuite, les activités rejetées ont

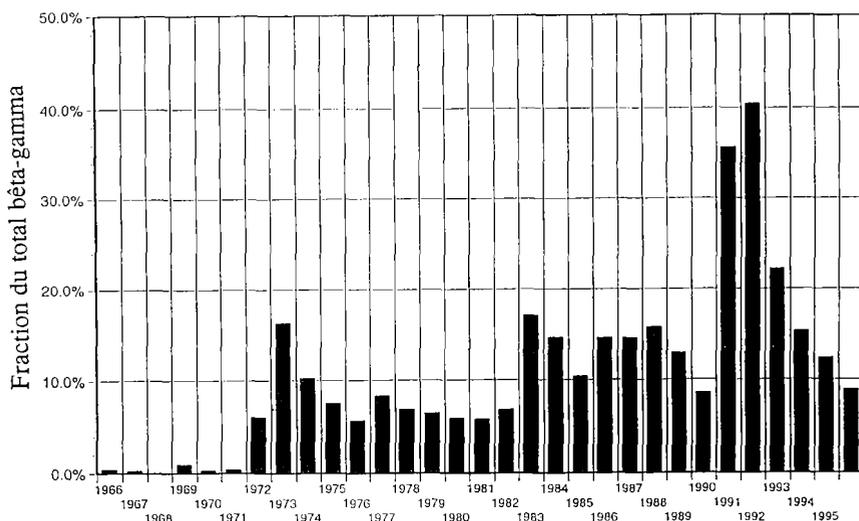


Fig. 4. – % de ^{125}Sb par rapport aux autres émetteurs bêta-gamma (hors tritium) rejetés entre 1966 et 1996.

Comparison of ^{125}Sb (%) with other beta and gamma emitters (except for tritium) in the liquid wastes between 1966 and 1996.

été en constante diminution ; en 1995, le niveau se situe à 0,47 TBq. La contribution de ^{125}Sb par rapport aux autres radionucléides rejetés est également variable (Fig. 4). Jusqu'en 1990, elle reste voisine de 7 % (minimum de 0,1 et maximum de 17). Depuis 1991 la contribution de ^{125}Sb augmente, la valeur moyenne se situe à 27 %, elle dépasse 40 % en 1992. La même discontinuité apparaît figure 5. Jusqu'en 1989-1990, ^{125}Sb peut être considéré comme associé aux seuls rejets « actifs » de type A, ensuite l'importance relative des rejets T + V augmente, elle avoisine et dépasse parfois 50 %. La faible activité de ce type de rejets n'a cependant pas justifié d'épuration particulière pour ^{125}Sb . C'est seulement la réduction du niveau des rejets A qui accentue l'importance relative des rejets (T + V).

2.1.3. Les procédés appliqués à l'épuration du ^{125}Sb des effluents

Lorsque l'activité des effluents en provenance des ateliers de l'usine de retraitement est supérieure aux limites admises pour les rejets en mer, ils sont épurés.

La simple observation des rejets annuels de ^{125}Sb (Fig. 3) ne permet pas d'avoir un sens critique sur l'efficacité des différents procédés d'épuration qui ont été

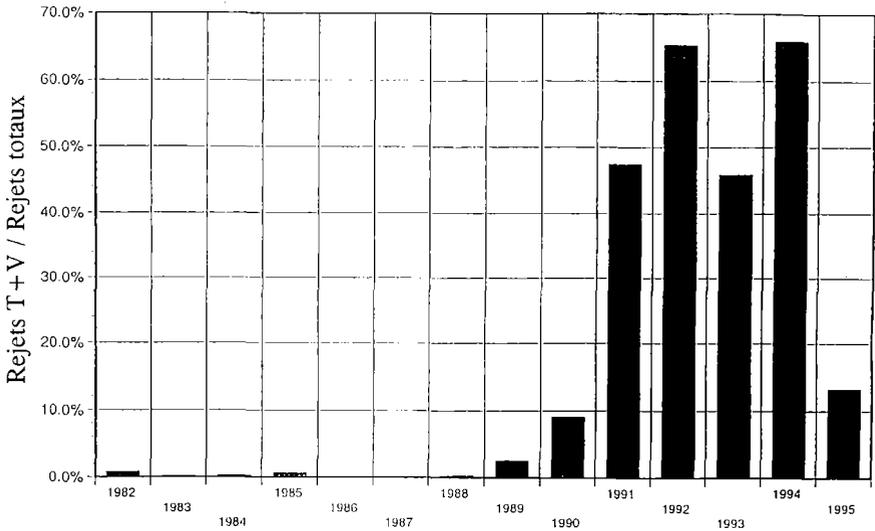


Fig. 5. – % de ¹²⁵Sb dans les rejets (T + V) par rapport à l'ensemble (A + T + V) entre 1982 et 1995.

Comparison (%) of ¹²⁵Sb in T + V effluents with ¹²⁵Sb in T + V + A effluents between 1982 and 1995.

appliqués aux effluents depuis la mise en service de l'usine en 1966. Pour atteindre cet objectif, le diagramme de la figure 6 tient compte de la nature du combustible (filrière graphite-gaz, eau ordinaire ou neutrons rapides) et du tonnage annuel retraité dans chaque filière (Gandon *et al.*, 1994). Il exprime l'activité annuelle rejetée normalisée à 1 kg de Sb élémentaire entrant dans le cycle de retraitement. Nous avons adapté à l'antimoine le principe de normalisation des rejets appliqué au ¹⁰⁶Ru (Gandon *et al.*, 1994).

Jusqu'en 1975 (période de retraitement des combustibles de la filière graphite-gaz), le faible niveau radioactif des eaux résiduelles n'a pas nécessité d'épuration. L'utilisation d'hydroxyde ferrique en milieu basique, pour réduire les rejets de ruthénium (Berton *et al.*, 1972), a cependant contribué à assurer une élimination, au moins partielle, de l'antimoine (Gandon, 1983). Le remplacement, à partir de 1972, de l'hydroxyde de fer par le sulfure de cobalt, mieux adapté au cas de Ru (Gandon *et al.*, 1994) mais inefficace vis-à-vis de ¹²⁵Sb s'est traduit par une augmentation de la valeur des rejets normalisés de ¹²⁵Sb. Cette situation constitue une preuve expérimentale supplémentaire de l'état d'oxydation V pour ¹²⁵Sb dans les effluents puisque l'hypothèse de l'état III pour Sb impliquerait sa précipitation par le sulfure de cobalt (les sulfures de Sb (III) ne sont pas ou peu solubles). C'est à partir

de janvier 1976 que l'antimoine a été l'objet d'un traitement spécifique à base d'hydroxyde de titane à pH 1,5 (Berton et Chauvet, 1977). Les rejets normalisés ont alors été divisés par 6 dès 1976 (Fig. 6). Cette technique par « voie humide » (Gandon *et al.*, 1994) a été maintenue jusqu'en septembre 1989 où les premiers effluents en provenance de l'atelier de dissolution des combustibles et du début du cycle d'extraction U-Pu ont été séparés du procédé « voie humide » pour être évaporés. La généralisation progressive de cette technique par « voie sèche », à partir de 1990, a permis de réduire à nouveau d'un facteur 3 les rejets de ^{125}Sb qui ne dépassent pas 0,7 TBq en 1994. Le gain d'efficacité du procédé, par rapport à l'année 1975 a été de l'ordre de 1 500.

2.2. Transfert de ^{125}Sb vers les constituants du milieu marin

2.2.1. Comportement physicochimique de ^{125}Sb rejeté en mer

Au cours du second semestre de l'année 1984, l'analyse chromatographique sur résine cationique forte (DOWEX 50 W x 8, 100-200 meshes) d'une dilution à 1 % de 7 effluents A dans de l'eau de mer a été réalisée. Le protocole expérimental est celui précédemment décrit (Gandon, 1983). Le développement des chromatogrammes par l'eau de mer (Tab. I) montre que ^{125}Sb est essentiellement sous forme soluble anionique ou neutre. Par ailleurs, la fixation du radionucléide sur l'hydroxyde ferrique (Gandon, 1983) ou le bioxyde de manganèse (Gandon et Guéguéniat, 1992) est favorisée dans le domaine de pH inférieur au point de charge nulle de l'adsorbant (pH 2,8 pour MnO_2 (Morgan et Stumm, 1964) et pH 6,7 pour $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Ottevill et Holloway, 1975 ; Parks, 1965)), lorsque celui-ci présente une charge de surface positive. L'ensemble des résultats confirme que ^{125}Sb est à l'état Sb (V),

TABLEAU I

Comportement physicochimique de ^{125}Sb dans les effluents de l'usine COGEMA : résultats d'analyses chromatographiques sur colonne de résine cationique.

Physicochemical behaviour of ^{125}Sb in the effluents from the COGEMA fuel reprocessing plant of La Hague: ion-exchange chromatography analysis.

Numéro de l'effluent	1	2	3	4	5	6	7
% formes solubles anioniques ou neutres	95	98	96	97	97	98	98
% formes solubles cationiques	3	1	0	1	1	1	2
% formes particulaires	2	1	4	2	2	1	0

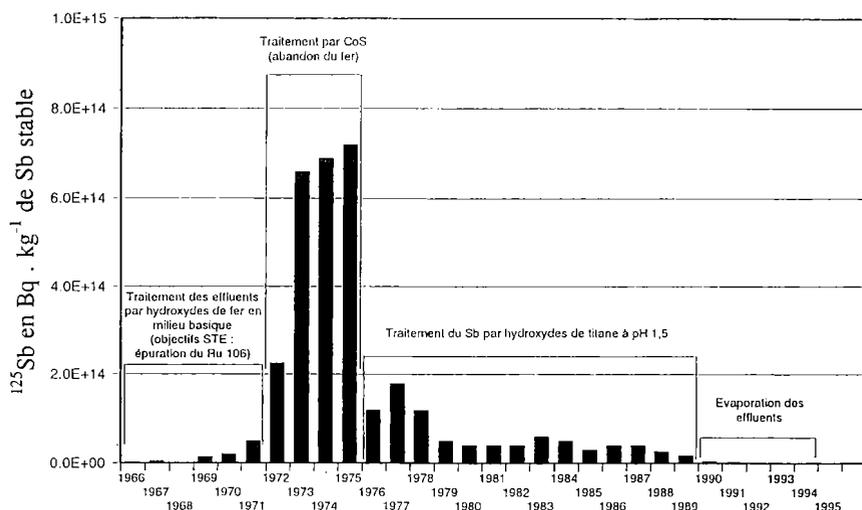


Fig. 6. – Normalisation de ^{125}Sb rejeté annuellement entre 1966 et 1995, pour 1 kg d'antimoine élémentaire entrant dans le cycle de retraitement des combustibles.

Normalization between 1966 and 1995 of annual amounts of ^{125}Sb released to 1 kg of elemental Sb entering the fuel reprocessing cycle.

sous la forme chimique $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$. Moins de 4 % de ^{125}Sb se trouve à l'état de particules fines ($< 0,02 \mu\text{m}$), retenues au sommet de la colonne chromatographique (Edgington, 1980). Les formes cationiques ne dépassent pas 1 %. Ces formes mineures pourraient correspondre à des structures pseudocolloïdales où le caractère soluble anionique de Sb (V) a été modifié à la suite de mécanismes d'échanges avec les autres éléments de l'effluent, présents à l'état de colloïdes. Dans les rejets T + V le comportement de ^{125}Sb est identique à celui des rejets A (résultats non publiés).

Les techniques d'échange cationique et d'adsorption sur hydroxydes de fer et de manganèse ont également été appliquées à des sources de ^{125}Sb commercialisées en France. Elles ont donné des résultats identiques à ceux obtenus avec les effluents.

En milieu marin et quel que soit son origine, ^{125}Sb a donc globalement le même comportement physicochimique soluble et anionique que l'antimoine naturel.

TABLEAU II

Moyennes annuelles des mesures de ^{125}Sb obtenues dans l'eau de la station de Goury de 1982 à 1993 (n = nombre d'échantillons mesurés, Q = concentration en mBq L $^{-1}$ pour 1 GBq an $^{-1}$ rejeté).

Annual means values of ^{125}Sb sea water concentration measured in Goury (n : number of observations, Q : concentrations in mBq L $^{-1}$ normalized to a release of 1 GBq y $^{-1}$).

Année	^{125}Sb en mBq L $^{-1}$	Q
1982	54 ± 4 (n = 40)	0,7 × 10 $^{-3}$
1983	82 ± 4 (n = 46)	0,6 × 10 $^{-3}$
1984	97 ± 4 (n = 42)	0,7 × 10 $^{-3}$
1985	81 ± 4 (n = 42)	0,8 × 10 $^{-3}$
1986	79 ± 4 (n = 40)	0,6 × 10 $^{-3}$
1987	103 ± 4 (n = 43)	0,6 × 10 $^{-3}$
1988	64 ± 4 (n = 43)	0,6 × 10 $^{-3}$
1989	59 ± 4 (n = 43)	0,7 × 10 $^{-3}$
1990	27 ± 2 (n = 45)	0,9 × 10 $^{-3}$
1991	25 ± 2 (n = 32)	1,0 × 10 $^{-3}$
1992	20 ± 2 (n = 25)	1,1 × 10 $^{-3}$
1993	11 ± 1 (n = 15)	1,6 × 10 $^{-3}$

2.2.2. Quantification des transferts de ^{125}Sb

Les unités utilisées sont le millibéquerel (mBq), le litre (L) et le kilogramme (kg). Les résultats sont exprimées sous forme de moyennes annuelles (pour n mesures réalisées). Cette présentation permet la prise en compte des variations temporelles naturelles, indépendantes du terme source, imputables aux facteurs physiologiques saisonniers. Dans le cas des espèces biologiques, la masse est considérée à l'état frais. Pour les sédiments la référence est le poids sec.

Les tableaux II et III rassemblent les valeurs obtenues dans l'eau, respectivement à Goury et Cherbourg; les autres tableaux concernent les algues (Tab. IV à VII), les animaux marins (Tab. VIII à X) et les sédiments (Tab. XI et XII). Dans chaque tableau la première colonne de résultats exprime l'activité mesurée. La seconde colonne donne les résultats du calcul de l'impact moyen (Q) des rejets pour chaque année d'activité de l'usine de retraitement (à partir des résultats de la Fig. 3). Q correspond à la concentration normalisée (en mBq) d'un kilo-

TABLEAU III

Moyennes annuelles des mesures de ^{125}Sb obtenues dans l'eau à l'entrée ouest de la rade de Cherbourg, de 1974 à 1992. (n = nombre d'échantillons mesurés, Q = concentration normalisée en mBq L^{-1} pour 1 GBq an^{-1} rejeté).

Annual means values of ^{125}Sb sea water concentration measured at the western entry of Cherbourg roadstead between 1974 and 1992 (n : number of observations, Q : concentrations in mBq L^{-1} normalized to a release of 1 GBq y^{-1}).

Année	^{125}Sb en mBq L^{-1}	Q
1974	78 ± 4 ($n = 24$)	$1,1 \times 10^{-3}$
1975	41 ± 2 ($n = 24$)	$0,6 \times 10^{-3}$
1976	24 ± 2 ($n = 24$)	$0,7 \times 10^{-3}$
1977	26 ± 2 ($n = 24$)	$0,5 \times 10^{-3}$
1978	30 ± 2 ($n = 24$)	$0,5 \times 10^{-3}$
1979	36 ± 2 ($n = 24$)	$0,7 \times 10^{-3}$
1980	23 ± 2 ($n = 24$)	$0,5 \times 10^{-3}$
1981	24 ± 2 ($n = 24$)	$0,5 \times 10^{-3}$
1982	31 ± 2 ($n = 24$)	$0,4 \times 10^{-3}$
1983	69 ± 4 ($n = 24$)	$0,5 \times 10^{-3}$
1984	63 ± 4 ($n = 24$)	$0,5 \times 10^{-3}$
1985	63 ± 4 ($n = 24$)	$0,5 \times 10^{-3}$
1986	73 ± 4 ($n = 24$)	$0,5 \times 10^{-3}$
1987	77 ± 4 ($n = 24$)	$0,5 \times 10^{-3}$
1988	53 ± 4 ($n = 24$)	$0,5 \times 10^{-3}$
1989	43 ± 4 ($n = 24$)	$0,5 \times 10^{-3}$
1990	20 ± 2 ($n = 24$)	$0,7 \times 10^{-3}$
1991	16 ± 1 ($n = 24$)	$0,6 \times 10^{-3}$
1992	11 ± 1 ($n = 24$)	$0,6 \times 10^{-3}$

gramme d'eau, d'algue d'espèce biologique ou de sédiment pour un rejet annuel moyen de 1 GBq . La troisième colonne donne les facteurs de transfert du radio-nucléide exprimés en L kg^{-1} . Nous utilisons les termes de facteur de concentration (FC), dans le cas des espèces biologiques et de coefficient de distribution (Kd), dans le cas des sédiments. Par convention, ils expriment les quotients d'activités déterminées par unité de masse par rapport à l'activité du volume d'eau correspondant.

Dans cette présentation, nous avons limités les résultats aux deux sites de Goury et de Cherbourg (Fig. 1). Les activités mesurées de ^{125}Sb sont généralement suffisantes pour que l'incertitude sur les valeurs soit acceptable (inférieure à 10 % dans le cas de l'eau de mer). Sur des sites plus éloignés, les mesures sont souvent non significatives. Cependant, quand le calcul peut être effectué, les valeurs de transfert se situent dans l'ordre de grandeur des valeurs déterminées à proximité de l'émissaire.

Les valeurs des coquilles de mollusques ne sont pas présentées, elles sont systématiquement inférieures aux limites de détection des appareils de mesure.

3. Discussion

Le facteur de concentration moyen de ^{125}Sb (en L kg^{-1}) pour l'algue *Fucus serratus* est de 13 ± 5 ($n = 108$) à Goury (Tab. IV), de 18 ± 13 ($n = 334$) à l'entrée de

TABLEAU IV

Moyennes annuelles des mesures de ^{125}Sb obtenues dans l'algue *Fucus serratus* (poids frais) à la station de Goury de 1982 à 1992 (n = nombre d'échantillons mesurés, Q = concentration normalisée en mBq kg^{-1} pour 1 GBq an^{-1} rejeté, FC = facteur de concentration, en L kg^{-1}).

Annual means values of ^{125}Sb concentration in *Fucus serratus* (wet weight) measured in Goury between 1982 and 1992 (n : number of samples, Q : concentrations in mBq kg^{-1} normalized to a release of 1 GBq y^{-1} , FC : concentration factor in L kg^{-1}).

Année	^{125}Sb en mBq kg^{-1} frais	Q	FC
1982	0,86 ($n = 12$)	1×10^{-2}	16
1983	0,86 ($n = 12$)	$0,6 \times 10^{-2}$	10
1984	1,35 ($n = 12$)	1×10^{-2}	14
1985	0,56 ($n = 12$)	$0,5 \times 10^{-2}$	7
1986	0,71 ($n = 12$)	$0,5 \times 10^{-2}$	9
1987	1,11 ($n = 12$)	$0,56 \times 10^{-2}$	11
1988	1,15 ($n = 12$)	1×10^{-2}	18
1989	0,95 ($n = 12$)	1×10^{-2}	16
1990	0,38 ($n = 12$)	1×10^{-2}	14
1991	< 0,2 ($n = 12$)		
1992	< 0,2 ($n = 12$)		

TABLEAU V

Moyennes annuelles des mesures de ^{125}Sb obtenues dans l'algue *Fucus serratus* (poids frais) à l'entrée ouest de la rade de Cherbourg de 1974 à 1992 (n = nombre d'échantillons mesurés, Q = concentration normalisée en Bq mkg^{-1} pour 1 GBq an^{-1} rejeté, FC = facteur de concentration, en L kg^{-1}).

Annual means values of ^{125}Sb concentration in *Fucus serratus* (wet weight) measured at the western entry of Cherbourg roadstead between 1974 and 1992 (n : number of samples, Q : concentrations in mBq kg^{-1} normalized to a release of 1 GBq y^{-1} , FC : concentration factor in L kg^{-1}).

Année	^{125}Sb en mBq kg^{-1} frais	Q	FC
1974	1,55 ($n = 6$)	2×10^{-2}	20
1975	0,88 ($n = 5$)	1×10^{-2}	21
1976	0,74 ($n = 12$)	2×10^{-2}	31
1977	0,66 ($n = 12$)	1×10^{-2}	25
1978	0,79 ($n = 12$)	1×10^{-2}	26
1979	0,81 ($n = 12$)	2×10^{-2}	23
1980	0,33 ($n = 12$)	1×10^{-2}	14
1981	0,32 ($n = 12$)	1×10^{-2}	13
1982	0,47 ($n = 12$)	1×10^{-2}	15
1983	0,65 ($n = 12$)	$0,4 \times 10^{-2}$	9
1984	1,02 ($n = 12$)	1×10^{-2}	16
1985	0,87 ($n = 12$)	1×10^{-2}	14
1986	0,89 ($n = 12$)	1×10^{-2}	12
1987	1,40 ($n = 12$)	1×10^{-2}	18
1988	1,01 ($n = 12$)	1×10^{-2}	19
1989	0,73 ($n = 12$)	1×10^{-2}	17
1990	0,30 ($n = 12$)	1×10^{-2}	15
1991	< 0,30 ($n = 12$)		
1992	0,22 ($n = 12$)	1×10^{-2}	20

la rade de Cherbourg (Tab. V). L'incertitude sur FC indique les écarts mesurés par rapport à la moyenne des valeurs enregistrées. Pour les autres algues, on enregistre des FC moyens de 9 ± 14 ($n = 54$) pour *Laminaria digitata* à Goury (Tab. VI) et de 23 ± 9 ($n = 48$) pour *Chondrus crispus* à Goury (Tab. VII). Les valeurs relatives à *Pelvetia canaliculata* ($FC = 19 \pm 20$) proviennent de 12 échantillons obtenus à

TABLEAU VI

Moyennes annuelles des mesures de ^{125}Sb obtenues dans l'algue *Laminaria digitata* (poids frais) à la station de Goury de 1982 à 1992 (n = nombre d'échantillons mesurés, Q = concentration normalisée en mBq kg^{-1} pour 1 GBq an^{-1} rejeté, FC = facteur de concentration, en L kg^{-1}).

Annual means values of ^{125}Sb concentration in *Laminaria digitata* (wet weight) measured in Goury between 1982 and 1992 (n : number of samples, Q : concentrations in mBq kg^{-1} normalized to a release of 1 GBq y^{-1} , FC : concentration factor in L kg^{-1}).

Année	^{125}Sb en mBq kg^{-1} frais	Q	FC
1982	0,41 ($n = 6$)	1×10^{-2}	8
1983	0,14 ($n = 6$)	1×10^{-2}	14
1984	0,57 ($n = 6$)	$0,4 \times 10^{-2}$	6
1985	0,26 ($n = 6$)	$0,2 \times 10^{-2}$	3
1986	0,52 ($n = 6$)	$0,4 \times 10^{-2}$	7
1987	0,56 ($n = 6$)	$0,3 \times 10^{-2}$	5
1988	0,52 ($n = 6$)	$0,5 \times 10^{-2}$	8
1989	0,43 ($n = 6$)	$0,5 \times 10^{-2}$	7
1990	0,63 ($n = 6$)	2×10^{-2}	23
1991	< 0,2 ($n = 6$)		
1992	< 0,2 ($n = 6$)		

Goury en 1986 et 1987. Elles ne confirment pas l'affinité de cette algue vis-à-vis de ^{125}Sb comme cela a été quelquefois envisagé (Germain *et al.*, 1979; Guéguéniat *et al.*, 1977). Le facteur de concentration moyen des espèces biologiques peut donc être estimé à 18 ± 14 .

Dans le cas des animaux marins, le facteur de concentration moyen est de 21 ± 21 ($n = 312$), pour *Patella vulgata* (Tab. VIII et IX). Il est de 25 ± 7 pour *Carcinus maenas* ($n = 24$) et de 17 ± 6 ($n = 18$) pour *Pecten maximus* (Tab. X). Dans le cas de *Mytilus edulis*, les résultats de comptages (lorsqu'ils sont significatifs) donnent une valeur de FC inférieure à 10.

L'ensemble de ces valeurs confirme les résultats obtenus par Amiard (1973; 1976) et Masson *et al.* (1995). Les moyennes des concentrations normalisées relatives à Goury dans l'eau de mer ($Q = 0,8 \times 10^{-3} \text{ mBq L}^{-1}$ pour 1 GBq an^{-1} de ^{125}Sb

TABLEAU VII

Moyennes annuelles des mesures de ^{125}Sb obtenues dans l'algue *Chondrus crispus* (poids frais) à la station de Goury de 1982 à 1992 (n = nombre d'échantillons mesurés, Q = concentration normalisée en mBq kg^{-1} pour 1 GBq an^{-1} rejeté, FC = facteur de concentration, en L kg^{-1}).

Annual means values of ^{125}Sb concentration in *Chondrus crispus* (wet weight) measured in Goury between 1982 and 1992 (n : number of samples, Q : concentrations in mBq kg^{-1} normalized to a release of 1 GBq y^{-1} , FC : concentration factor in L kg^{-1}).

Année	^{125}Sb en mBq kg^{-1} frais	Q	FC
1982	0,98 ($n = 6$)	1×10^{-2}	32
1983	1,10 ($n = 6$)	1×10^{-2}	16
1984	0,99 ($n = 6$)	1×10^{-2}	16
1985	0,86 ($n = 6$)	1×10^{-2}	14
1986	1,48 ($n = 6$)	1×10^{-2}	20
1987	2,28 ($n = 6$)	1×10^{-2}	30
1988	1,53 ($n = 6$)	2×10^{-2}	29
1989	1,17 ($n = 6$)	1×10^{-2}	27
1990	< 0,2 ($n = 6$)		
1991	< 0,2 ($n = 6$)		
1992	< 0,2 ($n = 6$)		

rejeté, Tab. II) et l'algue *Fucus serratus* ($Q = 8 \cdot 10^{-1} \text{ mBq kg}^{-1}$ pour 1 GBq an^{-1} de ^{125}Sb rejeté), sont en excellent accord avec les valeurs données par (Masson *et al.*, 1995) : 0, 83 $10^{-3} \text{ mBq L}^{-1}$ et 5,4 $10^{-1} \text{ mBq kg}^{-1}$, compte tenu des expressions différentes utilisées dans chaque publication pour quantifier les résultats. Dans l'article (Masson *et al.*, 1995), les auteurs ont procédé par une analyse basée sur l'approche des séries temporelles des rejets de ^{125}Sb et des résultats obtenus à Goury dans l'eau et l'algue *Fucus serratus*.

Pour la chair de *Patella vulgata*, le facteur de concentration issu de l'étude expérimentale en milieu confiné (Amiard, 1973; 1976) indiquait un résultat significativement inférieur à la valeur que nous avons déterminée *in situ* (3,5 pour 21). Il convient de remarquer que les conditions de l'étude *in vitro* prenaient en compte la seule voie de transfert par l'eau. L'écart, par rapport à nos propres observations, tend ainsi à montrer que, pour cet animal « brouteur », la voie digestive de transfert (algues consommées) pourrait être prépondérante.

TABLEAU VIII

Moyennes annuelles des mesures de ^{125}Sb obtenues dans le mollusque gastéropode *Patella vulgata* (chair, poids frais) à la station de Goury de 1982 à 1992 (n = nombre d'échantillons mesurés, Q = concentration normalisée en mBq kg^{-1} pour 1 GBq an^{-1} rejeté, FC = facteur de concentration, en L kg^{-1}).

Annual means values of ^{125}Sb concentration in the mollusc gastropodous *Patella vulgata* (flesh, wet weight) measured in Goury between 1982 and 1992 (n : number of samples, Q : concentrations in mBq kg^{-1} normalized to a release of 1 GBq y^{-1} , FC : concentration factor in L kg^{-1}).

Année	^{125}Sb en mBq kg^{-1} frais	Q	FC
1982	0,92 ($n = 12$)	1×10^{-2}	17
1983	2,53 ($n = 12$)	2×10^{-2}	31
1984	1,42 ($n = 12$)	1×10^{-2}	15
1985	0,96 ($n = 12$)	1×10^{-2}	12
1986	1,06 ($n = 12$)	1×10^{-2}	14
1987	1,10 ($n = 12$)	1×10^{-2}	11
1988	0,96 ($n = 12$)	1×10^{-2}	15
1989	0,88 ($n = 12$)	1×10^{-2}	33
1990	0,62 ($n = 12$)	2×10^{-2}	23
1991	< 0,2 ($n = 12$)		
1992	< 0,2 ($n = 12$)		

Les facteurs de transfert eau-sédiments (K_d , Tab. XI et XII) sont plus élevés que pour les espèces biologiques. La valeur moyenne qui est de 60 ± 70 à Goury atteint 900 ± 330 à l'entrée de la rade de Cherbourg. L'étude complémentaire que nous avons menée sur le site de la rade de Cherbourg montre que la teneur en ^{125}Sb est directement fonction de la teneur en potassium (^{40}K , Fig. 7). Pour une activité nulle en ^{125}Sb , l'activité minimale du ^{40}K (80 Bq kg^{-1}) est attribuable au potassium du sédiment et à l'eau de mer qui lui est associée (la teneur de l'eau de mer en ^{40}K varie, en fonction de la salinité, de 8 à 12 Bq L^{-1}). Au-delà de cette limite inférieure de 80 Bq kg^{-1} , la corrélation positive entre le potassium et l'antimoine illustre que la fixation de ^{125}Sb dépend de la teneur en argiles (sédiments pauvres en feldspath potassique). ^{125}Sb se fixe donc préférentiellement sur les particules fines (argileuses). Cette fraction fine est peu représentative des sédiments de Goury; le fort hydrodynamisme de ce secteur maritime limite, en effet, la sédimentation

TABLEAU IX

Moyennes annuelles des mesures de ^{125}Sb obtenues dans le mollusque gastéropode *Patella vulgata* (chair, poids frais) à l'entrée ouest de la rade de Cherbourg de 1974 à 1992 (n = nombre d'échantillons mesurés, Q = concentration normalisée en mBq kg^{-1} pour 1 GBq an^{-1} rejeté, FC = facteur de concentration, en L kg^{-1}).

Annual means values of ^{125}Sb concentration in in the mollusc gastropodous *Patella vulgata* (flesh, wet weight) measured at the western entry of Cherbourg roadstead between 1974 and 1992 (n : number of samples, Q : concentrations in mBq kg^{-1} normalized to a release of 1 GBq y^{-1} , FC : concentration factor in L kg^{-1}).

Année	^{125}Sb en mBq kg^{-1} frais	Q	FC
1974	1,6 ($n = 12$)	2×10^{-2}	21
1975	1,7 ($n = 12$)	2×10^{-2}	42
1976	0,9 ($n = 12$)	3×10^{-2}	38
1977	1,0 ($n = 12$)	2×10^{-2}	38
1978	0,5 ($n = 12$)	1×10^{-2}	17
1979	1,1 ($n = 12$)	2×10^{-2}	31
1980	0,4 ($n = 12$)	1×10^{-2}	17
1981	0,4 ($n = 12$)	1×10^{-2}	17
1982	0,7 ($n = 12$)	1×10^{-2}	23
1983	1,1 ($n = 12$)	1×10^{-2}	16
1984	0,8 ($n = 12$)	1×10^{-2}	13
1985	1,0 ($n = 12$)	1×10^{-2}	16
1986	1,1 ($n = 12$)	1×10^{-2}	15
1987	1,0 ($n = 12$)	1×10^{-2}	13
1988	1,6 ($n = 12$)	2×10^{-2}	30
1989	1,3 ($n = 12$)	2×10^{-2}	30
1990	1,8 ($n = 12$)	6×10^{-2}	9
1991	< 0,2 ($n = 12$)		
1992	< 0,2 ($n = 12$)		

des particules fines en suspension dans l'eau. Le marquage par ^{125}Sb des particules fines a également été mentionné en mer du Nord dans l'estuaire de la Scheld (Martin *et al.*, 1994). Il apparaît cependant que des teneurs en matières en sus-

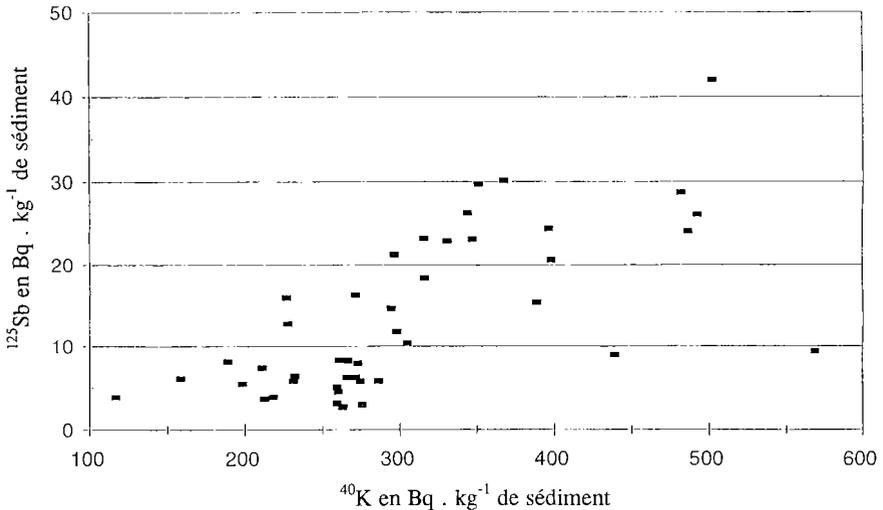


Fig. 7. – Relation entre ^{125}Sb mesuré dans les sédiments de la rade de Cherbourg et leur teneur en ^{40}K .

Relationship between ^{125}Sb and ^{40}K concentrations measured in the sediments of Cherbourg roadstead.

pension inférieures à 100 mg L^{-1} ne sont pas susceptibles d'altérer le caractère soluble de ^{125}Sb de l'eau de mer (Gandon et Guéguéniat, 1992).

La concentration moyenne normalisée dans l'eau à l'entrée ouest de la rade de Cherbourg est $Q = 0,6 \times 10^{-3} \text{ mBq L}^{-1}$ (Tab. III), pour 1 GBq an^{-1} de ^{125}Sb rejeté, avec des valeurs extrêmes de 0,4 et 1,1. La valeur moyenne obtenue pour Q à Goury ($0,8 \times 10^{-3} \text{ mBq L}^{-1}$, avec des valeurs extrêmes de 0,6 et 1,6) (Tab. III) permet de chiffrer à 25 % le facteur de dilution entre les deux stations. Dans les espèces biologiques, la concentration moyenne normalisée Q est également stable ($1,1 \times 10^{-2} \text{ mBq kg}^{-1}$), à la station de Cherbourg. À Goury, une tendance à une augmentation de cette concentration semble apparaître dans l'eau à partir de 1990. L'hypothèse ne peut cependant pas être confirmée par les mesures effectuées sur les espèces biologiques puisque ^{125}Sb y devient non décelable à partir de 1991 (Tab. IV, VI, et VIII). Au niveau des sédiments, la concentration normalisée (pour 1 GBq an^{-1} de ^{125}Sb rejeté), à Goury se situe à $5 \times 10^{-2} \text{ mBq kg}^{-1}$ (Tab. XI). Dans la rade de Cherbourg, elle est plus élevée (d'un ordre de grandeur) qu'à Goury (Tab. XII). Cette situation est due à la capacité d'adsorption plus importante des sédiments fins argileux déposés en rade de Cherbourg.

TABLEAU X

Moyennes annuelles des mesures de ^{125}Sb obtenues dans le mollusque bivalve *Pecten maximus* (chair, poids frais) à l'entrée ouest de la rade de Cherbourg de 1982 à 1990 (n = nombre d'échantillons mesurés, Q = concentration normalisée en mBq kg^{-1} pour 1 GBq an^{-1} rejeté, FC = facteur de concentration, en L kg^{-1}).

Annual means values of ^{125}Sb concentration in the mollusc bivalve *Pecten maximus* (flesh, wet weight) measured at the western entry of Cherbourg roadstead between 1974 and 1990 (n : number of samples, Q : concentrations in mBq kg^{-1} normalized to a release of 1 GBq y^{-1} , FC : concentration factor in L kg^{-1}).

Année	^{125}Sb en mBq kg^{-1} frais	Q	FC
1982	< 0,2 ($n = 6$)		
1983	0,9 ($n = 6$)	1×10^{-2}	11
1984	< 0,2 ($n = 6$)		
1985	1,2 ($n = 6$)	1×10^{-2}	19
1986	< 0,2 ($n = 6$)		
1987	< 0,2 ($n = 6$)		
1988	1,1 ($n = 6$)	1×10^{-2}	21
1989	< 0,2 ($n = 6$)		
1990	< 0,2 ($n = 6$)		

4. Conclusions

L'ensemble des résultats analytiques concernant l'antimoine montre une bonne concordance entre le comportement de l'isotope naturel de l'antimoine du milieu marin et l'isotope radioactif contenu dans les rejets liquides de l'émissaire de l'usine COGEMA. Sb est caractérisé par son complexe hydrolysé portant une charge négative $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ qui est la forme stable de Sb (V) dans la plupart des milieux aqueux naturels.

Compte tenu de la faible affinité de ^{125}Sb pour les constituants du milieu marin, le radionucléide ne peut pas être utilisé comme traceur pour étudier l'impact des rejets sur les sédiments, la faune ou la flore marine. En dehors de conditions biogéochimiques particulières telles que celles rencontrées en mer Baltique (Andrea et Froelich, 1984), ^{125}Sb est l'exemple type d'un élément « conservatif » en milieu aqueux. Il permet d'identifier et de suivre le déplacement des masses d'eau, en Manche et en mer du Nord où sa concentration dans l'eau de mer varie uniquement en fonction de la dilution du terme source et de la décroissance radioactive de l'élément. Son utilisation comme « outil océanographique » a permis de réaliser des progrès déterminants dans la connaissance de la dispersion des effluents

TABLEAU XI

Moyennes annuelles des mesures de ^{125}Sb obtenues dans les sédiments (poids sec) à la station de Goury de 1982 à 1992 (n = nombre d'échantillons mesurés, Q = concentration normalisée en mBq kg^{-1} pour 1 GBq an^{-1} rejeté, Kd = coefficient de distribution, en L kg^{-1}).

Annual means values of ^{125}Sb concentration in sediments (dry weight) measured in Goury between 1982 and 1992 (n : number of samples, Q : concentrations in mBq kg^{-1} normalized to a release of 1 GBq y^{-1} , Kd : distribution coefficient in L kg^{-1}).

Année	^{125}Sb en mBq kg^{-1}	Q	Kd
1982	7,0 ($n = 12$)	9×10^{-2}	130
1983	4,2 ($n = 12$)	3×10^{-2}	51
1984	3,3 ($n = 12$)	3×10^{-2}	34
1985	3,0 ($n = 12$)	3×10^{-2}	37
1986	2,2 ($n = 12$)	2×10^{-2}	28
1987	3,4 ($n = 12$)	2×10^{-2}	33
1988	2,4 ($n = 12$)	2×10^{-2}	38
1989	4,7 ($n = 12$)	6×10^{-2}	80
1990	3,0 ($n = 12$)	10×10^{-2}	111
1991	1,0 ($n = 12$)	4×10^{-2}	40
1992	1,3 ($n = 12$)	7×10^{-2}	65

de l'usine COGEMA, jusqu'aux limites septentrionales de la mer du Nord où ^{125}Sb a pu être décelé.

Les rejets de ^{125}Sb ne dépassant pas 0,5 TBq en 1995-1996, le marquage du milieu naturel n'est exploitable que dans l'environnement proche de l'émissaire. Il est apparu que l'utilisation de ^{125}Sb ne permet plus actuellement une bonne évaluation de l'impact des rejets, en particulier depuis 1990. Cette situation montre qu'il convient de réactualiser les travaux (Boust *et al.*, 1995; Germain *et al.*, 1979; Masson *et al.*, 1995; Salomon *et al.*, 1991) par rapport aux rejets peu radioactifs de type (T + V). Les travaux cités en référence sont, en effet, relatifs aux années antérieures à 1990 où ^{125}Sb pouvait être considéré comme représentatif des effluents A, déversés dans le milieu marin pendant la période de flux de marée le plus élevé, favorable à une dispersion rapide en direction de Manche-est. Il convient égale-

TABLEAU XII

Moyennes annuelles des mesures de ^{125}Sb obtenues dans les sédiments (poids sec) à l'entrée ouest de la rade de Cherbourg de 1982 à 1992 (n = nombre d'échantillons mesurés, Q = concentration normalisée en mBq kg^{-1} pour 1 GBq an^{-1} rejeté, Kd = coefficient de distribution, en L kg^{-1}).

Annual means values of ^{125}Sb concentration in sediments (dry weight) measured in Goury between 1982 and 1992 (n : number of samples, Q : concentrations in mBq kg^{-1} normalized to a release of 1 GBq y^{-1} , Kd : distribution coefficient in L kg^{-1}).

Année	^{125}Sb en $\text{mBq kg}^{-1} \text{ s}$	Q	Kd
1981	29 ($n = 12$)	70×10^{-2}	1280
1982	36,4 ($n = 11$)	50×10^{-2}	1174
1983	61,5 ($n = 12$)	40×10^{-2}	891
1984	54,9 ($n = 7$)	40×10^{-2}	871
1985	37,7 ($n = 12$)	30×10^{-2}	598
1986	39,3 ($n = 12$)	30×10^{-2}	538
1987	36,2 ($n = 12$)	20×10^{-2}	470
1988	34,6 ($n = 12$)	30×10^{-2}	652
1989	30 ($n = 11$)	40×10^{-2}	698
1990	23,2 ($n = 12$)	80×10^{-2}	1160
1991	19,7 ($n = 12$)	90×10^{-2}	1231
1992	12,7 ($n = 12$)	70×10^{-2}	1154

ment de déterminer le rôle des dépôts sédimentaires de la baie du Mont St Michel (Larsonneur, 1971) capables d'extraire une part de ^{125}Sb de l'eau de mer et d'alimenter ultérieurement les masses d'eau non marquées avec lesquelles ces sédiments seront mis en contact.

La poursuite du programme d'étude sur la dispersion des masses d'eau marquées par les rejets de l'usine COGEMA implique nécessairement la recherche de traceurs de substitution à ^{125}Sb qui soient également spécifiques du retraitement des combustibles nucléaires. Parmi les autres produits de fission, hormis ^{99}Tc dont le niveau des rejets a diminué parallèlement à celui de ^{125}Sb , le tritium pourrait répondre au critère souhaité. L'utilisation de l'isotope 129 de l'iode est également envisageable dans la mesure où l'affinité de l'élément pour les constituants du milieu marin n'affecte pas de façon trop sensible sa présence au sein des masses d'eau.

RÉFÉRENCES

- Amiard J.C. (1973) Étude expérimentale de l'accumulation de l'antimoine 125 par divers groupes d'organismes marins. Rapport CEA-R-4530.
- Amiard J.C. (1976) Étude expérimentale de l'accumulation de l'antimoine 125 dans quelques biocoenoses marines. *Rapport Comm. int. Mer Médit.*, **23**, 127-129.
- Ancellin J., Guéguéniat P., Germain P. (1979) In *Radioécologie marine. Étude du devenir des radionucléides rejetés en milieu marin et application à la radioprotection*. (Eyrolles Paris).
- Andreae M.O., Froelich P.N. (1984) Arsenic, antimony and germanium biochemistry in the Baltic Sea. *Tellus*, **36B**, 101-117.
- Apte S.C., Howard A.G. (1986) Arsenic, antimony and selenium speciation during a spring phytoplankton bloom in a closed experimental ecosystem. *Mar. Chem.*, **20**, 119-130.
- Ausset R., Farges L. (1968) Utilisation de la rhodamine B dans l'étude des caractéristiques d'un site marin de rejet d'effluents radioactifs. *Rev. Int. Oceanogr. Med.*, **IX**, 167-189.
- Baes C.F., Mesmer R.E. (1976) in *The hydrolysis of cations*. pp. 370-374 (J. Wiley and Sons, London).
- Bailly du Bois P., Guéguéniat P., Gandon R., Baron Y. (1993) Percentage contribution of inputs from the Atlantic, Irish Sea, English Channel and Baltic into the North Sea during 1988: a tracer-based evaluation using artificial radionuclides. *Netherl. J. Res.*, **31** (1), 1-17.
- Bailly du Bois P., Salomon J.C., Gandon R., Guéguéniat P. (1995) A quantitative estimate Channel water fluxes into the North Sea from 1987 to 1992 based on radiotracer distribution. *J. of Mar. Syst.*, **6**, 457-481.
- Bertine K.K., Lee D.S. (1983) In : *Trace element in seawater*. pp. 21-38. Antimony, content and speciation in seawater column and interstitial waters of Saanlich Inlet. (Plenum, New-York).
- Berton Y., Chauvet P., Clapit S., Fernandez N. (1972) Décontamination en ruthénium de solutions provenant du traitement de combustibles irradiés : Brevet d'invention 2.124.126, 8 Février 1971, Institut National de la Propriété Industrielle. Paris Cedex 15.
- Berton Y. et Chauvet P. (1977) Procédé de décontamination d'effluents radioactifs, notamment en antimoine et en ruthénium : Brevet d'invention 2 346 817, 31 mars 1976, Institut National de la Propriété Industrielle. Paris Cedex 15.
- Boust D., Hairie A., Fraizier A., Baron Y. (1995) Analyse et prédiction de la dispersion des radioéléments dans l'environnement marin par la méthode de la réponse impulsionnelle. *Oceanologica Acta*, **18**, 6, 617-629.
- Brannon J.M., Patrick W.H. (1985) Fixation and mobilisation of antimony in sediments. *Environ. Pol.*, **9B**, 107-126.
- Brjukhanov V.A., Iofa B.Z., Semenov S.I. (1969) Étude de l'hydrolyse de l'antimoine V dans les solutions d'acide chlorhydrique à l'aide de l'effet Mössbauer. Trad. fr. de Radiokhimiya, pp. 340-341 (Ed. CNRS, XI).
- Cutter G.A. (1992) Kinetic control on metalloid speciation in seawater. *Mar. Chem.*, **40**, 65-80.
- Edgington L.D. (1980) Communication personnelle.
- Fraizier A., Guéguéniat P., Salomon J.C. (1992) Aspects temporels de l'impact de rejets radioactifs, effectués en mer, sur les eaux d'une station littorale de la Manche. *Oceanologica Acta*, **15**, 75-85.

- Gandon R. (1983) Les mécanismes d'adsorption des espèces minérales cationiques et anioniques sur les hydroxydes polymères du fer ferrique et les produits d'oxydation du fer ferreux en milieu aqueux. Rapport CEA-R-5238.
- Gandon R., Guéguéniat P. (1992) Preconcentration of ^{125}Sb onto MnO_2 from seawater samples for gamma-ray spectrometric analysis. *Radiochim. Acta*, **57**, 159-164.
- Gandon R., Baron Y., Fraizier A., Boust D., Germain P., Guéguéniat P. (1994) Incidence des procédés d'épuration appliqués aux effluents industriels sur le comportement chimique du ruthénium 106 dans l'environnement marin. Cas des rejets de l'usine de retraitement des combustibles irradiés de la Hague. *Radioprotection*, **29**, 3, 339-361.
- Germain P., Masson M., Baron Y. (1979) Étude de la répartition de radionucléides émetteurs gamma chez des indicateurs biologiques littoraux des côtes de la Manche et de la mer du Nord de février 1976 à février 1978. Rapport CEA-R-5017.
- Guéguéniat P., Bailly du Bois P., Gandon R., Salomon J.C., Baron Y., Leon R. (1994) Spatial and temporal distribution (1987-1991) of ^{125}Sb used to trace pathways and transit times of waters entering the North Sea from the English Channel. *Est. Coast. and Shelf Sci.*, **39**, 59-74.
- Guéguéniat P., Bailly du Bois P., Salomon J.C., Masson M., Cabioch L. (1995) FLUXMANCHE radio-tracers measurements : a contribution to the dynamics of the English Channel and North Sea. *J. Mar. Syst.*, **6**, 483-494.
- Guéguéniat P., Gandon R., Bailly du Bois P. (1993a) Les traceurs radioactifs artificiels : un outil pour l'océanographie. *La tech. mod.*, 5-7.
- Guéguéniat P., Grauby A., Gandon R., Baron Y. (1977) Étude de quelques aspects du comportement de l'antimoine 125 et de son isotope stable dans le milieu marin. *Rapport Comm. Int. Mer Médit.*, **24**, 3, 55-59.
- Guéguéniat P., Le Hir P. (1981) Données nouvelles sur la dispersion des radionucléides dans la Manche. AIEA, Vienna, 481-499.
- Guéguéniat P., Salomon J.C., Wartel M., Cabioch L., Fraizier A. (1993b) Transfer pathways and transit time of dissolved matter in the Eastern English Channel indicated by space-time radiotracers measurement and hydrodynamic modelling. *Est. Coast. and Shelf Sci.*, **36**, 497-494.
- Herrmann J., Kershaw P.J., Bailly du Bois P., Guéguéniat P. (1995) The distribution of artificial radionuclides in the English Channel, southern North Sea, Skagerrak and Kattegat, 1990-1993. *J. Mar. Syst.*, **6**, 427-456.
- Holder J.V. (1978) A review of the solvent extraction process chemistry of fission products. *Radiochim. Acta*, **25**, 171-180.
- Kantin R. (1983) Chemical speciation of antimony in marine algae. *Limnol. Oceanogr.*, **28**, 165-168.
- Kautsky H. (1973) The distribution of the radionuclide ^{137}Cs as an indicator for the North Sea water-mass transport. *Deutsche Hydrogr. Zeits.*, **26**, 241-246.
- Larsonneur C. (1971) Manche centrale et baie de Seine : géologie du substratum et des dépôts meubles. Thèse de doctorat d'État.
- Lakaev V.S., Smelov V.S. (1988) Solvent extraction of antimony from nitric acid solutions using tributyl phosphate. III. Effect of iodide and perchlorate ions. Transl. from *Radiokhimiya*. (Plenum Publishing Corporation) **30**, 481-484.

- Martin J.M., Wollast R., Loijens M., Thomas A., Mouchel J.M., Nieuwenhuize J. (1994) Origine and fate of artificial radionuclides in the Scheldt estuary. *Mar. Chem.*, **46**, 189-202.
- Masson M., van Weers A.W., Groothuis R.E.J., Dahlgaard H., Ibbett R.D., Leonard K.S. (1995) Time series for seawater and seaweed of ^{99}Tc and ^{125}Sb originating from releases at La Hague. *J. Mar. Syst.*, **6**, 397-413.
- Middelburg J.J., Hoede D., Van der Sloot H.A., Van der Weijden C.H., Wijkstra J. (1988) Arsenic, antimony and vanadium in North Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2871-2878.
- Morgan J.J., Stumm W. (1964) Colloid-chemical properties of manganese dioxide. *J. Colloid Sci.*, **19**, 347-359.
- Ottewill R.H., Holloway L.R. (1975) In Electrokinetic properties of particules. *The nature of seawater*. March 10-15, 1975, Berlin. Physical and Chemical Sciences Research Report 1 (Goldberg E.D. Ed.) pp.599-621. Produced by Abakon Verlagsgesellschaft, Berlin.
- Parks G.A. (1965) The isoelectric point of solid oxides, solid hydroxides and hydroxocomplex systems. *Chem. Rev.*, **65**, 177-198 (Pergamon Press) 524-532.
- Pourbaix M. (1966) In *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. pp. 524-532. (Pergamon Press).
- Salomon J.C., Guéguéniat P., Breton M. (1991) Mathematical model of ^{125}Sb transport and dispersion in the Channel. In : *Radionuclides in the study of marine processes*. pp. 74-83 (Elsevier Appl. Sci.).
- Takayanagi K., Cossa D., Martin J.M. (1996) Antimony cycling in the western Mediterranean. *Mar. Chem.*, **54**, 303-312.