

Fontenay-aux-Roses, le 1^{er} juillet 2019

Monsieur le Président de l'Autorité de Sûreté Nucléaire

Avis IRSN n° 2019-00149**Objet :** Recherche de tritium organiquement lié (TOL) dans les effluents liquides et gazeux du Service de Chimie Bio organique et de Marquage (SCBM) au CEA de Saclay**Réf. :** [1]. Lettre ASN-CODEP-DEU2016-000981 du 17 mars 2016.
[2]. Saisine de l'ASN du 20/09/2018 réf. CODEP-DEU-2018-041872.

Dans le cadre de son plan d'actions publié dans le « Livre blanc du tritium », l'ASN a demandé aux principaux exploitants d'installations nucléaires disposant d'autorisations de rejets pour le tritium d'améliorer la caractérisation des effluents tritiés rejetés dans l'environnement par leurs installations. Cette demande visait en particulier la recherche de formes organiques du tritium dans les effluents des installations susceptibles de générer de telles molécules.

Dans ce contexte, l'ASN a demandé au CEA d'apporter des précisions sur les rejets tritiés du Service de Chimie Bio-organique et de Marquage (SCBM) du centre de Saclay [1]. Par suite de la saisine en référence [2], l'IRSN a analysé les éléments de réponse apportés par le CEA à cette demande. En voici les principales conclusions.

1. CONTENU DU DOSSIER

Le dossier présenté par le CEA comprend :

- un rappel de l'historique du dossier ;
- un paragraphe liminaire présentant les différentes formes du tritium (notamment celles susceptibles d'être produites par le SCBM) et les enjeux associés à chacun des types de molécules organiques tritiées susceptibles d'être produites et rejetées par le SCBM (tritium organique échangeable [TOL-E] ou non échangeable [TOL-NE]). Il rappelle que le SCBM est le principal contributeur aux rejets de tritium du centre de Saclay ;
- une présentation des analyses faites sur les effluents liquides et les conclusions qu'il en tire ;
- une analyse rétrospective détaillée des activités (du SCBM) susceptibles d'avoir conduit au rejet de TOL-NE par voie gazeuse, l'identification formelle d'une des molécules produites dans ce cadre et la vérification de la capacité des systèmes de contrôle des effluents à détecter le rejet dans l'environnement de la radioactivité associée.

Adresse courrier
BP 17
92262 Fontenay-aux-Roses
Cedex France

Siège social
31, av. de la Division Leclerc
92260 Fontenay-aux-Roses
Standard +33 (0)1 58 35 88 88
RCS Nanterre B 440 546 018

L'IRSN considère que le dossier présenté contient les éléments complémentaires appelés par la demande de l'ASN [1].

2. EXAMEN DES METHODES

2.1 Effluents liquides

Le CEA rappelle que la plupart¹ des effluents liquides du SCBM sont collectés dans des cuves. Les eaux collectées dans les zones ne comportant que peu de radioactivité sont acheminées vers des cuves dites « douteuses » (avant rejet) et celles collectées à partir d'éviers situés dans les zones expérimentales du SCBM sont acheminées vers des cuves dites « actives » avant envoi vers une filière de traitement.

Le CEA indique que la mesure du tritium dans les liquides collectés dans les cuves « douteuses » révèle des activités « faibles » (100 Bq/mL), insuffisantes pour la recherche spécifique de TOL. Cette conclusion n'appelle pas de commentaires de la part de l'IRSN car dans le cas peu vraisemblable et très pénalisant où toute l'activité serait contenue dans de la matière organique (du méthanol tritiée par exemple), de telles activités correspondraient à de très faibles quantités de matière organique, c'est-à-dire des traces, difficilement mesurables par des techniques analytiques standard. Toutefois, si un tel niveau d'activité (100 000 Bq/L) est « faible » au regard des activités manipulées dans les procédés, il doit être souligné qu'il peut difficilement être qualifié de la même manière au regard des références environnementales actuelles (quelques Bq/L dans les eaux continentales en France métropolitaine).

Pour réaliser l'analyse du contenu en tritium des cuves « actives », le CEA a procédé à l'évaporation d'un échantillon prélevé dans ces cuves, isolant ainsi deux fractions : l'une volatile comprenant un peu plus de 90% de la charge totale de tritium², l'autre non volatile comprenant un peu moins de 10% de cette charge. En revanche, le CEA n'a pas effectué l'analyse qualitative du contenu de ces deux fractions de sorte qu'il n'est pas possible de distinguer la part de l'activité qui pourrait être attribuée à de l'eau (tritiée) ou à des molécules organiques. En l'absence du résultat d'une telle analyse, l'IRSN fait l'hypothèse suivante : si la fraction non volatile n'est pas constituée d'eau tritiée mais plus vraisemblablement de matière organique (fraction non volatile dans les conditions de l'expérience), la conclusion la plus crédible serait que la part du tritium organique présente dans les cuves « actives » pourrait être de l'ordre de 6%³ de la totalité de la charge totale en tritium, c'est à dire, relativement différente de celle postulée par le CEA (<1%) sur la seule base de l'inventaire des produits manipulés et de l'examen des procédés mis en œuvre dans l'installation. C'est pourquoi, même si l'IRSN reconnaît la difficulté technique attachée à l'identification de molécules organiques tritiées dans les effluents liquides, l'expérience mise en avant par le CEA ne permet pas de valider l'hypothèse selon laquelle la part de TOL présente dans les effluents liquides du SCBM serait inférieure à 1%.

¹ A l'exception des eaux de douches ou WC des zones à déchets conventionnels.

² Nonobstant les pertes de charge observées lors de l'étape d'évaporation.

³ 0,7 kBq.mL⁻¹/10,7 kBq.mL⁻¹ (activité résiduelle de la fraction non volatile / activité totale mesurée dans l'aliquote).

2.2 Effluents gazeux

Pour évaluer la part des formes organiques et non organiques de tritium rejetées dans l'atmosphère par le SCBM, le CEA a procédé à deux études, l'une destinée à estimer les quantités de TOL susceptibles d'être produites dans les procédés de fabrication et l'autre à évaluer la capacité des systèmes de mesure aux émissaires (cheminées) à les détecter.

2.2.1 Evaluation des quantités produites

Afin d'évaluer les quantités de TOL produites en une année par le SCBM, le CEA passe en revue l'ensemble des expériences menées par ce service au cours de l'année 2016 et distingue :

- **les études de désorption du tritium sur des matériaux ou sur des métaux.** Il considère que ces expériences ne sont pas de nature à conduire à la production de TOL et déduit en conséquence que la totalité des rejets de tritium détectés à la cheminée de leur fait en 2016 (233 Ci⁴, soit 66% de la totalité du tritium rejeté par cette voie) est constituée de tritium non organiquement lié. Ceci n'appelle pas d'observation de la part de l'IRSN ;
- **les opérations de marquage de molécules destinées à des expériences biologiques,** en présence de solvants organiques. Grâce à la reproduction d'une expérience de marquage réalisée en 2016, mais en mesurant à dessein la radioactivité des solvants organiques à l'issue de la synthèse, il estime la fraction susceptible d'être rejetée à la cheminée sous forme de TOL dans le cadre de cette expérience (0,147-0,231 Ci⁵ potentiellement rejetés sous forme de TOL). Et il rapporte cette quantité de TOL potentiellement rejetée à partir d'un volume de solvant de réaction de 1 mL (dans le cadre de l'expérience témoin), à la quantité totale de solvant engagée dans l'ensemble des opérations de marquage réalisées en 2016⁶ (6 mL) pour en déduire la quantité totale de TOL (0,882-1,386 Ci⁷) susceptible d'avoir été rejetée durant cette année. Il en déduit également un pourcentage de TOL (0,4%) susceptible d'être rejeté en une année au regard de la quantité totale de tritium mesurée à la cheminée (356 Ci⁸). L'IRSN considère que cette manière de procéder permet en effet d'estimer un ordre de grandeur des quantités et des fractions de TOL rejetées dans l'environnement. Mais il souligne également qu'une telle démarche souffre d'un important déficit de représentativité. A la fois parce qu'elle étend les conclusions de l'analyse d'une seule expérience de marquage à celles de l'ensemble des expériences, dont les conditions expérimentales sont potentiellement très différentes (nature des solvants, charge en tritium, nature des catalyseurs...), mais aussi parce qu'elle borne à la seule année 2016 le champ de l'investigation. **L'IRSN considère que les informations fournies par le CEA ne permettent pas de conclure sur le caractère majorant de l'estimation produite.**

⁴ 8,62 TBq.

⁵ 5,44-8,55 GBq.

⁶ En ayant préalablement éliminé l'opération de marquage dans le méthanol dont il considère qu'elle ne peut conduire à du TOL-NE.

⁷ 32,6-51,3 GBq.

⁸ 13,2 TBq.

L'IRSN note par ailleurs que :

- les expériences de marquage mettent en jeu des opérations de reprise du tritium dans des fours, opérations non décrites dans le dossier. Il s'interroge en conséquence sur le potentiel de ces opérations à produire des composés organiques volatils susceptibles d'être rejetés dans l'atmosphère ;
- le CEA indique que dans les conditions de rejet, le méthanol tritié (MeOT) issu des boîtes à gants est intégralement transformé en eau tritiée (HTO) à la cheminée. Toutefois, il n'en apporte pas la démonstration (expérimentale, théorique ou bibliographique) ;
- le CEA exclut toute possibilité de produire du TOL-NE à partir du méthanol utilisé comme solvant dans les expériences catalysées (et non comme solvant de rinçage). Bien qu'ayant potentiellement peu de conséquences sur le calcul d'un ordre de grandeur, cette affirmation mériterait d'être étayée.

2.2.2 Examen de la capacité des systèmes de détection des rejets à détecter du TOL

Pour évaluer la capacité de ses systèmes de mesure à quantifier les rejets de tritium sous forme de TOL à la cheminée, le SCBM a tout d'abord réalisé la synthèse d'un solvant tritié, le DMF tritié ($C_4H_6T_2O$), molécule qu'il a identifiée formellement grâce à une mesure par résonance magnétique nucléaire (RMN). Il a également mesuré l'activité du produit ainsi synthétisé par scintillation liquide. Il montre ainsi que le tritium lié à des molécules organiques est bien détecté par les systèmes de mesure habituels. Il a enfin réalisé une expérience d'évaporation du produit de la réaction dans une boîte à gants et mesuré l'activité résultante à la cheminée (par mesure avec une chambre différentielle et prélèvement par un barboteur puis mesure par scintillation liquide) : il indique avoir mesuré efficacement les TOL-NE ($\pm 15\%$) grâce à ces moyens. L'IRSN considère que cette manière de procéder est effectivement satisfaisante sur un plan théorique. Mais le document fourni ne présente pas les données intermédiaires permettant de vérifier certaines conclusions (ex. évaluer le rapport entre la quantité introduite en boîte à gants et celles mesurées à la cheminée) et notamment de s'assurer de la représentativité de la mesure au regard du rejet.

3. CONCLUSION

Le rapport présenté par le CEA fournit les résultats de l'étude complémentaire qu'il a menée pour la recherche de TOL dans les effluents gazeux du SCBM et les mesures réalisées dans ses effluents liquides.

Les travaux réalisés sur les effluents gazeux du SCBM apportent des éléments de démonstration nouveaux qui complètent utilement l'analyse initiale faite par le CEA :

- ils montrent en particulier que du TOL (et notamment du TOL-NE) peut être rejeté dans l'atmosphère durant le fonctionnement normal de l'installation ;
- ils fournissent de bons indices laissant à penser que cette fraction TOL des rejets totaux de tritium est très minoritaire. L'IRSN considère cependant que la représentativité des données acquises est insuffisante pour permettre une quantification fiable des quantités de TOL émises annuellement ;

- ils démontrent que les systèmes de mesure en place permettent de détecter du TOL à la cheminée. Pour autant, le dossier ne présente pas les données permettant de juger de la représentativité de cette mesure au regard du terme source.

S'agissant des effluents liquides, l'IRSN considère que le résultat de mesure (après séparation des fractions volatile et non volatile) des liquides collectées dans les cuves actives ne permet pas de valider par l'expérience, l'assertion selon laquelle « la part de TOL présente dans les effluents liquides du SCBM serait très faible (<1%) ».

L'IRSN estime en conséquence que, s'agissant de l'objectif de caractérisation des effluents tritiés du SCBM, le dossier du CEA mériterait d'être complété.

Pour autant il reconnaît qu'au regard des quantités en jeu et de la difficulté technique d'une étude de spéciation du tritium, le besoin de poursuivre de telles études pourrait être ré-analysé au regard des conséquences potentielles d'une modification des ratios HTO/TOL dans les études d'impact. Il pourrait aussi être mis en perspective avec les connaissances acquises en matière de surveillance environnementale du site de Saclay (et notamment de la caractérisation en TOL des matrices environnementales).

Pour le Directeur général, par délégation

Michel Baudry

Adjoint au Directeur de l'Environnement