



INSTITUT
DE RADIOPROTECTION
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

Faire avancer la sûreté nucléaire

Actualisation des connaissances acquises sur le tritium dans l'environnement



L'IRSN FAIRE AVANCER LA SÛRETÉ NUCLÉAIRE

L'IRSN, établissement public à caractère industriel et commercial (EPIC) – dont les missions sont désormais définies par la Loi n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte (TECV) – est l'expert public national des risques nucléaires et radiologiques. L'IRSN concourt aux politiques publiques en matière de sûreté nucléaire et de protection de la santé et de l'environnement au regard des rayonnements ionisants. Organisme de recherche et d'expertise, il agit en concertation avec tous les acteurs concernés par ces politiques, tout en veillant à son indépendance de jugement.

L'IRSN est placé sous la tutelle conjointe du ministère de la Transition écologique et solidaire, du ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, du ministère des Solidarités et de la Santé, du ministère des Armées.

L'INSTITUT
COMPTE
ENVIRON

1 700
COLLABORATEURS

parmi lesquels
de nombreux
ingénieurs,
médecins,
agronomes,
vétérinaires,
techniciens,
experts et
chercheurs.

Pour mener à bien
ses missions,
l'IRSN dispose d'un

BUDGET D'ENVIRON
300 M€

En 2010, l'ASN a produit un livre blanc sur le tritium synthétisant les connaissances scientifiques sur le comportement du tritium dans l'environnement et son impact sanitaire, en considérant le développement de nouvelles installations (EPR, ITER) et les modes de production du tritium (ASN, 2010). Cet ouvrage présentait en outre des recommandations sur les axes de recherches à développer afin d'améliorer plus encore les connaissances sur un certain nombre de points particuliers.

Ce rapport présente une synthèse des connaissances acquises depuis ces recommandations, qu'il rappelle succinctement, en particulier les avancées de la recherche et les réflexions actuelles, en s'appuyant sur les publications récentes à l'échelle internationale ainsi que sur les travaux réalisés récemment ou en cours au sein de l'IRSN. Ce document s'intéresse plus particulièrement à la métrologie du tritium, depuis l'échantillonnage et la préparation des échantillons jusqu'aux performances et limites des méthodes d'analyse, au comportement et au devenir du tritium dans l'environnement, ainsi qu'aux niveaux mesurés dans les différents compartiments/écosystèmes et à leur interprétation en fonction des origines/sources.

Ce travail de synthèse présente en particulier une revue des connaissances sur les formes physico-chimiques (spéciation) du tritium, sur sa rémanence dans l'environnement et enfin sur son transfert vers la chaîne alimentaire.

EN BREF...

Pour une lecture rapide, le lecteur pourra consulter les conclusions partielles de chaque chapitre (encadrés verts). Les éléments majeurs de ce rapport sont également exposés dans ce qui suit.

CE QUE L'ON A APPRIS DEPUIS 2010, CE EN QUOI ON A PROGRESSÉ

Métrologie du tritium

En sept ans, des efforts considérables ont été portés sur la qualification des phases d'échantillonnage et de traitement des échantillons destinés à l'analyse du tritium et ont conduit à éditer un certain nombre de Normes Françaises. En particulier, une norme française est en cours d'édition (XP NF M60-824 « Méthode d'essai pour l'analyse du tritium de l'eau libre et du tritium organiquement lié dans les matrices environnementales »). Les laboratoires peuvent désormais s'appuyer sur cette norme.

Des réflexions sur les « bonnes pratiques » ont été échangées au niveau international. Ces travaux et recommandations consensuels limitent désormais les incertitudes associées aux phases de prélèvements et de traitement des échantillons destinés aux analyses de tritium et devraient permettre de s'affranchir d'un certain nombre de biais, en particulier ceux liés à la contamination potentielle des échantillons collectés par l'air ambiant, depuis le terrain jusqu'au sein des laboratoires d'analyses. Sur ce point, un exercice sur l'influence du lieu de stockage organisé par le GT31/³H de la CETAMA en 2013-2014 sur une herbe prélevée, conditionnée fraîche sous vide et congelée avant envoi aux laboratoires participants, indique que la contamination potentielle des échantillons par réhydratation au sein des laboratoires de traitement et de métrologie est négligeable. Les méthodes et techniques utilisées pour la mesure du TOL induisent davantage de biais sur le résultat que le lieu de traitement et d'analyse des échantillons, en particulier dans le cas des laboratoires n'utilisant pas la lyophilisation comme méthode de déshydratation des échantillons et utilisant l'oxydiser.

Les outils mis en place en partie par l'IRSN, que ce soit en matière de prélèvement et de conditionnement des échantillons ou bien dans le domaine de la métrologie, permettent de couvrir aujourd'hui une large gamme de concentrations et de mesurer les niveaux environnementaux. L'IRSN dispose aujourd'hui d'un parc analytique étoffé qui permet de mesurer les concentrations en tritium au sein des différentes matrices environnementales pour des gammes de valeurs très basses (bruit de fond).

Concernant les échantillons liquides, la concentration minimale en tritium libre (HTO) mesuré par la méthode de recroissance de l'hélium-3 est de $0,060 \pm 0,005$ Bq/L, soit un résultat significatif plus de 10 fois inférieur au seuil de décision (SD) de la scintillation liquide classique (0,65 Bq/L) et près de 3 fois inférieur à celui de la scintillation liquide « grand volume » ALOKA^[1] (0,15 Bq/L). La méthode par enrichissement électrolytique de l'eau, largement utilisée au niveau international, est une alternative à la méthode de mesure de l'hélium-3 tritiogénique par spectrométrie de masse. Elle a pour avantage d'atteindre des limites de détection de 0,01 Bq/L (9 jours d'électrolyse et 15 jours de comptage), de permettre une grande capacité d'analyses, et de restreindre considérablement les délais d'analyses par rapport à la méthode par hélium-3 (3 semaines au lieu de 5 mois). Cette technique n'a pas été développée à l'IRSN en raison du risque d'explosion pouvant survenir si les flux de H₂ et de O₂ générés lors de la catalyse de l'eau sont mal maîtrisés.

[1] Dans ce rapport, le terme « ALOKA » fait référence aux compteurs par bas niveau par scintillation liquide Hitashi-Aloka LSC-LB7.

Pour les échantillons solides, l'analyse du tritium organiquement lié (TOL) réalisée par la technique de recroissance de l'hélium-3 a permis de mesurer des concentrations jusqu'à 15 fois inférieures au seuil de décision de la scintillation liquide classique, après combustion par four tubulaire, soit de l'ordre de 0,05 Bq/L avec une incertitude associée inférieure à 10 %. Les exercices d'intercomparaison sur des matrices environnementales permettent d'ores et déjà de s'assurer de la qualité des résultats d'analyses produits par les différents laboratoires, en particulier pour des teneurs en TOL de l'ordre de 150 Bq/kg sec (soit de 170 à 330 Bq/L environ, pour des teneurs en hydrogène dans l'échantillon de 10 % et 5 %, respectivement), et démontrent la validité de la norme française.

En France, seul l'IRSN dispose aujourd'hui de la chaîne d'analyse du tritium par recroissance de l'hélium-3.

Niveaux de tritium dans l'environnement français et origines

Depuis plusieurs dizaines d'années, des centaines d'analyses de tritium sont réalisées sur des échantillons prélevés dans l'environnement dans le cadre de la surveillance radiologique du territoire conduite par l'IRSN, que ce soit à partir des réseaux de surveillance régulière de l'institut, dans le cadre d'études telles que les constats régionaux, ou encore des prestations de suivis radioécologiques réalisés pour le compte des exploitants. Le nombre et la diversité des types d'analyse ont augmenté significativement depuis 2010. Ainsi, pour la surveillance de « routine » par exemple, le nombre d'analyses de TOL réalisées sur les algues ou les végétaux aquatiques, les végétaux terrestres, les animaux d'élevage ou le gibier, les céréales, le lait, et autres produits alimentaires a globalement triplé entre 2010 et 2016.

L'ensemble des données acquises permet de connaître relativement bien aujourd'hui les niveaux ambiants de tritium en France au sein des différents compartiments et composantes de l'environnement (IRSN, 2016a), que ce soit dans le champ proche des installations nucléaires ou bien en dehors des zones d'influence de leurs rejets liquides ou gazeux.

Les valeurs de référence (bruit de fond), indispensables pour évaluer le niveau de marquage de l'environnement (niveau d'anthropisation), sont désormais acquises pour le compartiment atmosphérique et le compartiment aquatique continental. Dans ce contexte, il est important de rappeler que les concentrations en TOL sont impérativement à exprimer en Bq/L d'eau de combustion. L'unité « Bq/kg

(frais ou sec) » ne permet en aucun cas de rendre compte du niveau de marquage de l'environnement, car la concentration en TOL ainsi exprimée dépend alors directement de la teneur en matière organique (teneur en hydrogène, plus précisément) de l'échantillon.

Dans le cas du TOL, la grande majorité des teneurs observées dans l'environnement sont expliquées par les teneurs en HTO du milieu ambiant. Les compartiments de stockage de la matière organique (végétaux aquatiques, plantes pérennes ou à métabolisme lent, sols et sédiments) montrent toutefois des niveaux parfois sensiblement supérieurs aux niveaux environnants en HTO en lien avec des apports de tritium émis par les retombées atmosphériques des tirs anciens ou par des rejets industriels antérieurs (rémanence).

Les données acquises par l'IRSN ont enfin permis de démontrer la présence de particules tritiées d'origine technogénique dans le fleuve Rhône, sur l'ensemble de son linéaire. De même, dans le compartiment atmosphérique, les observations révèlent des formes particulières (aérosols) dont la nature et l'origine restent à préciser.

Rémanence du tritium dans l'environnement et transfert aux organismes vivants

La rémanence du tritium dans l'environnement sous sa forme liée à la matière organique naturelle ou de synthèse (cas du tritium technogénique dans le Rhône) est observée aujourd'hui sans équivoque dans l'ensemble des compartiments de la biosphère. Cette rémanence conduit dans de nombreux cas à des déséquilibres des rapports TOL/HTO en fonction des cinétiques associées au cycle des composés organiques ayant intégré le tritium. Si la rémanence du tritium sous sa forme organiquement liée au sein des végétaux terrestres (herbe de prairie) ou du domaine marin (macro-algues) est de quelques semaines à quelques mois, elle peut être beaucoup plus longue dans le cas de plantes ligneuses ainsi que dans les sédiments contenant la matière organique détritique issue des sols (plusieurs années à plusieurs décennies). Les périodes de rémanence au sein de ces composantes ne sont pas précisément établies. Si la décroissance radioactive du tritium conduit à une activité résiduelle de moins de 1 % de l'activité introduite au bout de 85 ans environ, la dégradation de la matière organique, dont les taux sont variables en fonction de la qualité des composés organiques, conduit à diminuer le temps de résidence du TOL au sein des composantes biologiques ou des compartiments contenant de la matière organique (sols et sédiments).

Les concentrations en TOL dans les organismes vivants du milieu marin, composantes cruciales de la controverse initiale sur la « bioaccumulation^[2] » du tritium, s'expliquent par les différentes formes physico-chimiques présentes dans le milieu (molécules organiques dissoutes marquées (molécules de synthèse tritiées), particules organiques naturelles détritiques ou fraîches, particules fines d'origine technogénique (nanoparticules tritiées d'origine artificielle)), chacune de ces formes donnant lieu à des voies et des taux de transfert et d'assimilation pouvant être distincts.

Il est important de souligner ici que les formes organiques tritiées dissoutes et les nanoparticules tritiées échappent probablement partiellement à la mesure par scintillation liquide en raison des étapes de distillation des échantillons d'eau nécessaires à la quantification du tritium sous sa forme HTO.

De plus, l'origine des molécules et particules semble être un paramètre important à prendre en considération afin d'expliquer certaines observations. En milieu marin par exemple, une production phytoplanctonique importante dans une zone marquée par les rejets des installations (zone côtière généralement riche en éléments nutritifs) peut conduire, suite au déplacement des populations phytoplanctoniques au gré des courants, au marquage apparent d'organismes vivants qui séjournent dans des zones éloignées des points de rejets directs. Les concentrations en TOL dans les organismes du milieu marin semblent enfin dépendre du lieu de vie et du régime alimentaire.

Ainsi, les formes physico-chimiques, la rémanence, l'origine et la nature des particules ou des molécules ingérées par les organismes expliquent l'essentiel des déséquilibres apparents TOL/HTO observés dans l'environnement.

CE QU'IL RESTE À FAIRE

Métrologie du tritium

Un complément d'intercomparaison des différents systèmes de prélèvement permettrait de s'assurer de la cohérence des jeux de données d'un système à l'autre, et de l'absence de biais potentiels liés à la technique d'échantillonnage employée.

Le retour d'expérience sur plus d'une centaine d'analyses de sédiments mesurés par recroissance de l'hélium-3 montre que si pour des concentrations en TOL supérieures à 2 Bq/kg sec, les incertitudes sont < 30 % ou 10 %, pour

les concentrations en TOL plus faibles (< 2 Bq/kg sec), les incertitudes sont très élevées (atteignant 100 %) pour près de 50 % des sédiments analysés. Ces incertitudes élevées sont liées à la présence d'hélium-4 géogénique perturbant la mesure. Des verrous analytiques résident ainsi pour l'analyse des sédiments comportant de faibles teneurs en tritium. De plus, la difficulté de quantifier avec précision la teneur en hydrogène (% H) au sein de ces matrices peu riches en matière organique, afin de convertir les Bq/kg sec en Bq/L d'eau de combustion, constitue une dégradation supplémentaire de la qualité des résultats finaux. Des voies d'amélioration de cette mesure sont à l'étude. Les enjeux de ces recherches et développement restent à apprécier. En effet, les compartiments abiotiques (sols et sédiments) sont des compartiments de stockage transitoire du tritium sous sa forme liée à la matière organique (rémanence) mais non des compartiments d'accumulation de ce radionucléide. Les valeurs de référence (bruit de fond) en TOL au sein de ces milieux seraient toutefois nécessaires afin d'apprécier plus précisément le marquage de ces compartiments par les rejets des installations nucléaires.

Un matériau de référence (MR) pour la mesure du TOL fait actuellement défaut au niveau international. En métrologie, les MR sont des outils indispensables qui permettent aux analystes de s'assurer que leurs mesures sont fiables. Par ailleurs, ils assurent la comparabilité des données entre les laboratoires. Dans le cas du tritium, le principal défi est de s'assurer de la pérennité de la conservation du MR sur plus d'une décennie.

Enfin, il serait important de connaître le devenir des formes organiques tritiées dissoutes et les nanoparticules tritiées, potentiellement présentes dans les échantillons d'eau, lors des étapes de distillation recommandées pour la quantification du tritium sous sa forme HTO.

Niveaux de tritium dans l'environnement français et origines

Les valeurs de référence (bruit de fond) sont indispensables pour évaluer le niveau de marquage de l'environnement par les rejets des industries. Or, dans le cas du tritium, le compartiment terrestre ne dispose pas actuellement de valeurs de référence précises, exprimées en Bq/L, par matrices ou composantes spécifiques (sols, plantes pérennes, viandes). Dans le domaine aquatique continental, si les valeurs de référence en HTO sont désormais établies, et leur variabilité expliquée, en revanche, les valeurs de référence en TOL dans les sédiments et les

[2] Le terme de bioaccumulation est souvent utilisé dans le même sens général que celui de bioconcentration. Dans le vocabulaire de l'environnement de la Commission générale de terminologie et de néologie, la bioaccumulation est un « processus selon lequel une substance polluante présente dans un biotope pénètre et s'accumule dans tout ou partie d'un être vivant et peut devenir nocive ; par extension, le résultat de ce processus » (ASN, 2010).

organismes vivants de ces milieux font encore défaut, et les gammes de variation sont à expliquer. Rappelons que les teneurs de référence en TOL au sein des composantes environnementales dépendent en partie de la rémanence des retombées atmosphériques des essais nucléaires, plus ou moins marquée en fonction des taux de recyclage de la matière organique végétale. Les teneurs en TOL dans les sédiments du domaine continental sont en outre entachées d'incertitudes analytiques élevées ne permettant pas de rendre compte précisément du marquage de ce compartiment par les rejets des installations nucléaires.

Dans le domaine marin, les valeurs de référence en HTO sont connues, en revanche, les valeurs de référence en TOL dans les sédiments et les organismes vivants de ces milieux font encore défaut, en particulier en Manche et dans l'océan Atlantique, et les gammes de variation ne sont pas connues. En Méditerranée, où ces valeurs de référence sont partiellement acquises, les teneurs en HTO dans les eaux de surface du domaine marin côtier, hors influence des apports du Rhône, sont significativement plus élevées que les teneurs en HTO dans les eaux de surface collectées plus au large (jusqu'à un facteur 5), en particulier au débouché des fleuves côtiers ainsi qu'à proximité des villes implantées sur le littoral. En Méditerranée, les valeurs de référence en TOL acquises pour les poissons, crustacés et moules sont supérieures aux teneurs en HTO mesurées au large mais s'approchent de la gamme des valeurs de référence observée en milieu côtier. Le lien entre les teneurs en TOL de ces organismes et les apports terrigènes de TOL délivrés par les multiples fleuves côtiers du pourtour méditerranéen, sources d'éléments nutritifs, n'est toutefois pas établi aujourd'hui.

En milieu aquatique, les formes de tritium associé aux molécules organiques dissoutes, qu'elles soient d'origine naturelle ou artificielle, ne sont pas étudiées ou très peu, à notre connaissance. Les molécules organiques dissoutes « marquées » (de synthèse), semblent pourtant jouer un rôle important dans le transfert du tritium aux organismes vivants, lorsqu'elles sont présentes, tel qu'est le cas dans la baie de Cardiff^[3]. De même, les molécules organiques dissoutes ou colloïdales d'origine naturelle, potentiellement tritiées, ne sont pas considérées et étudiées aujourd'hui.

De même, des formes particulières d'origine technogénique (nanoparticules organiques ou inorganiques tritiées) sont également potentiellement présentes dans l'environnement (cas du bassin versant du Rhône). En outre, différents termes sources potentiels existent (résidus d'horlogerie, peintures et plaques luminescentes). Des nanoparticules tritiées (poussières bérylliées) sont enfin potentiellement attendues à l'aval de certaines installations (ITER). Ces termes sources ne sont pas aujourd'hui recensés.

Le comportement et le devenir de ces dernières formes dans l'environnement (molécules organiques et colloïdes organiques naturelles ou de synthèse, nanoparticules) ne sont aujourd'hui pas connus.

Rémanence du tritium dans l'environnement et transfert aux organismes vivants

Dans ce domaine, peu de lacunes de connaissances demeurent. Les formes physico-chimiques, la rémanence, l'origine et la nature des particules ou des molécules ingérées par les organismes expliquent l'essentiel des déséquilibres apparents TOL/HTO observés dans l'environnement. Ces déséquilibres ont été associés, à tort, à des mécanismes de « bioaccumulation » du tritium. Cette connaissance, aujourd'hui largement partagée au sein de la communauté scientifique, doit tendre vers un consensus.

En domaine marin, les espèces inféodées aux substrats d'accumulation sédimentaire semblent présenter des teneurs en TOL plus importantes que les autres. Les liens de cause à effet avec le compartiment sédimentaire ne sont toutefois pas établis que ce soit en milieu marin ou en eau douce.

De même, le comportement et le devenir des molécules organiques et colloïdes organiques naturelles ou de synthèse ainsi que les nanoparticules tritiées ne sont aujourd'hui pas connus, ni leur conséquence sur le transfert du tritium le long de la chaîne alimentaire, en particulier dans les milieux aquatiques continentaux et marins côtiers.

[3] La baie de Cardiff (canal de Bristol) est une zone dans laquelle des molécules organiques marquées au tritium ont été rejetées par l'industrie pharmaceutique (Amersham).

SOMMAIRE

1	INTRODUCTION	6
1.1	RAPPELS ET GÉNÉRALITÉS SUR LE TRITIUM	6
1.2	RECOMMANDATIONS ISSUES DU LIVRE BLANC DE L'ASN	7
1.3	OBJECTIFS	9
2	ÉCHANTILLONNAGE, PRÉPARATION ET MÉTROLOGIE DU TRITIUM	10
2.1	COLLECTE ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	10
	Normes et recommandations	10
	Préleveurs et tests d'efficacité	11
	Conclusions sur la collecte et la préparation des échantillons	13
2.2	MÉTROLOGIE ANALYSE DU TRITIUM	14
	Revue des équipements disponibles et des développements menés à l'IRSN	14
	Exercices d'intercomparaison et normes	16
	REX sur les analyses du tritium à bas niveau par la méthode de scintillation liquide « ALOKA »	18
	REX sur les analyses du tritium à bas niveau par la méthode hélium-3	19
	Difficultés identifiées	19
	Conclusions sur la métrologie du tritium	21
3	COMPORTEMENT ET DEVENIR DU TRITIUM DANS L'ENVIRONNEMENT	22
3.1	AVANCÉE DES CONNAISSANCES SUR LE COMPORTEMENT ET LES FORMES PHYSICO-CHIMIQUES DU TRITIUM DANS L'ENVIRONNEMENT	23
	Revue des connaissances	23
	Conclusions sur le comportement et les formes physico-chimiques du tritium	27
3.2	NIVEAUX DE TRITIUM DANS L'ENVIRONNEMENT FRANÇAIS MÉTROPOLITAIN	28
	Compartiment atmosphérique	30
	Compartiment terrestre	32
	Compartiment aquatique continental	36
	Domaine Marin	42
	Conclusions sur les niveaux de tritium dans l'environnement français métropolitain	46
3.3	AVANCÉE DES CONNAISSANCES SUR LA RÉMANENCE DU TRITIUM DANS L'ENVIRONNEMENT ET SON TRANSFERT AUX ORGANISMES VIVANTS	48
	Revue des connaissances	48
	Les observations de l'IRSN	50
	Conclusions sur la rémanence du tritium dans l'environnement	57
4	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	58
5	RÉFÉRENCES	62

1 INTRODUCTION

1 1 RAPPELS ET GÉNÉRALITÉS SUR LE TRITIUM

Le tritium (^3H , ou T) est un émetteur bêta de faible énergie (énergie moyenne de 5,7 keV) de période de décroissance radioactive relativement courte (12,31 ans). C'est un radionucléide de faible radiotoxicité, sa forme majoritaire dans la biosphère est l'eau tritiée et la voie prépondérante d'exposition pour les membres du public est l'ingestion. En France, les calculs d'impact dosimétriques montrent que les rejets de tritium émis par les CNPE ne contribuent que de manière marginale à l'exposition au public. En effet, au voisinage de ces installations, la contribution du tritium à la dose varie entre une dizaine de nano-sievert et quelques centaines de nano-sievert par an (Le Guen, 2008, Le Guen et al., 2009), suivant les sites et les années, mais reste toujours inférieure à 1 μSv par an (1 000 nano-sieverts). Cette exposition est ainsi très inférieure à la limite réglementaire de 1 000 μSv par an pour le public et à l'exposition moyenne attribuable à la radioactivité naturelle en France de 2,9 mSv/an (IRSN, 2016a).

Le tritium est naturellement produit dans les hautes couches de l'atmosphère (radionucléide cosmogénique) et alimente continuellement la troposphère puis l'hydrosphère car il interagit très rapidement avec l'oxygène de l'air pour former de l'hydroxyde tritié (HTO), c'est-à-dire des molécules d'eau tritiées. La quantité à l'équilibre de tritium d'origine naturelle est, à l'échelle du globe, de l'ordre de 1 EBq^[4].

Les essais nucléaires ont introduit environ 200 EBq de tritium dans l'atmosphère et ont conduit à augmenter de près d'un facteur 1 000 les concentrations en tritium dans les eaux de pluie de l'ensemble de l'hémisphère nord, au maximum des retombées en 1963 (Miskel, 1973 ; Schell et al., 1974 ; Mitchel, 1976 ; IAEA/WMO, 2001), conduisant à un marquage de l'ensemble des compartiments de la biosphère^[5]. Les traces de ces retombées sont enregistrées dans la cellulose des cernes des arbres, à l'instar du ^{137}Cs , témoignant du marquage global de la biomasse terrestre (Brown, 1979 ; Kozak, 1993 ; Fuma et Inoue, 1995). De récents travaux montrent que ces stocks accumulés au sein de la matière organique ont été progressivement transférés vers les cours d'eau au gré de la dégradation de la matière organique et de l'érosion des sols conduisant à un marquage des sédiments des rivières en tritium organiquement lié pendant plusieurs décennies (Eyrolle-Boyer et al., 2015a).

Dans le domaine océanique, les traces de tritium émis par les retombées atmosphériques des anciens tirs nucléaires aériens sont aujourd'hui enregistrées par l'analyse des teneurs en excès de ^3He tritiogénique au sein de la mer Méditerranée, servant en particulier à mieux comprendre la circulation des masses d'eau (Roether et al., 2013).

Le tritium est à l'heure actuelle, en France, le radionucléide prépondérant dans les rejets des industries nucléaires^[6], principalement en raison de la diminution importante au cours des dernières décennies des quantités rejetées pour les autres radionucléides produits par ces installations. Aujourd'hui, on estime que 0,1 EBq est rejeté chaque année par les installations nucléaires implantées dans le monde (UNSCEAR, 2000 ; 2016). L'évolution du parc électronucléaire, des modes de gestion du combustible, ainsi que de nouvelles installations amenées à produire du tritium (projet ITER) indiquent des perspectives de rejets de tritium dans l'environnement à la hausse.

[4] 1 EBq = 10^{18} Bq.

[5] La biosphère représente la couche géochimique de la Terre où la vie a pu se développer, se maintenir et se diversifier. Elle inclut l'atmosphère, l'hydrosphère et la lithosphère.

[6] En termes d'activité exprimée en Bq.

1 2

RECOMMANDATIONS ISSUES DU LIVRE BLANC DE L'ASN

Outre ces rejets de l'industrie nucléaire, d'autres sources de tritium d'origine artificielle, mal identifiées car diffuses, sont également observables dans l'environnement, de l'échelle locale à régionale, de manière sporadique. Elles sont à mettre en relation avec des effluents ou des résidus contenant des molécules marquées produites par des procédés de technologie industrielle (origine dite « technogénique »). Le tritium a été utilisé au milieu du siècle dernier pour ses propriétés de luminescence, en particulier au sein des ateliers d'horlogerie (Krejci et Zeller ; 1979) en remplacement du radium 226 utilisé dès 1920. Le tritium est aussi utilisé dans les hôpitaux à des fins diagnostiques ou thérapeutiques, dans les laboratoires de recherche, comme traceur dans l'exploration pétrolière et gazière et en hydrogéologie et en hydrologie (Thompson et al., 2011 ; Galeriu et al., 2005 ; WHO, 1983).

En 2010, l'ASN a publié un livre blanc sur le tritium^[7] en s'appuyant sur le travail réalisé par deux groupes de réflexion pluralistes formés à son initiative afin de synthétiser les connaissances scientifiques sur le comportement du tritium dans l'environnement et son impact sanitaire sur l'homme pour l'un des groupes, et sur l'impact de nouvelles installations (EPR, ITER) et les modalités de production de tritium, pour l'autre groupe. Cette démarche a été la conséquence de publications des agences environnementales et sanitaires britanniques (rapport RIFE 11, 2005 ; rapport britannique AGIR de l'Agence de protection de la santé (HPA), 2007) montrant des concentrations élevées de formes organiques de tritium chez certaines espèces marines (poissons plats, crustacés, mollusques) de la baie de Cardiff, zone dans laquelle des molécules organiques marquées au tritium ont été rejetées par l'industrie pharmaceutique (Amersham).

Des observations similaires, bien que moins accentuées, ont été également relevées au large du complexe nucléaire britannique de Sellafield, zone affectée par des rejets d'eau tritiée de ce site depuis des décennies. En effet, dans le cas de la baie de Cardiff, les rapports entre les teneurs en tritium dans la faune marine sous les formes tritium libre (HTO) et tritium organiquement lié (TOL) et les teneurs dans l'eau de mer sous la forme HTO montraient des facteurs compris entre 1 000 et 10 000. Dans le cas de Sellafield, les teneurs en tritium au sein de la faune marine (poissons, crustacés et mollusques) tant sous la forme tritium libre (HTO) que sous la forme tritium organiquement lié (TOL), rapportées à celle de l'eau de mer sous la forme HTO, variaient d'un facteur 10, avec un effet retard de 1 à 2 ans entre les valeurs maximales de rejets et les valeurs maximales de tritium dans les mollusques et les poissons plats.

[7] <http://www.asn.fr/sites/tritium/>

Ainsi, ces publications indiquaient une éventuelle accumulation dans les organismes de tritium organiquement lié à partir de tritium libéré dans l'environnement, suscitant des interrogations sur les modalités d'évaluation des effets de l'exposition au tritium. En particulier, des difficultés et incertitudes demeurent concernant les conséquences d'une distribution non homogène du tritium sur l'évaluation des effets, notamment lorsque ce radionucléide est incorporé dans l'ADN ou les histones.

Les données sur les effets d'expositions chroniques souffrent d'une importante dispersion des résultats en particulier lorsqu'il s'agit d'analyser les liens entre les molécules organiques tritiées étudiées et l'effet biologique observé. Des incertitudes élevées restent associées à l'efficacité biologique relative (EBR) des rayonnements émis par le tritium et donc à la valeur du facteur de pondération (WR) afférent à prendre en compte dans les calculs des doses efficaces. Cette efficacité apparaît très variable en fonction des conditions expérimentales (essentiellement études *in vitro*) et une augmentation du facteur de pondération de 1 à 2 voire 5 a été suggérée par certains auteurs.

L'ensemble de ces constats a fortement motivé la nécessité de réaliser une mise à jour des connaissances sur le tritium et de lister des recommandations quant aux études et recherches à mener sur ce radionucléide.

Le livre blanc sur le tritium présente la synthèse des travaux menés entre mai 2008 et avril 2010 par les groupes de travail composés d'experts (CEA, CNRS, GSIEN, Institut Curie, IRSN, Universités, experts auprès de la Commission européenne), de représentants des exploitants (ANDRA, AREVA, EDF, CEA, ITER), des associations (ANCCLI, ACRO, CLI) et des autorités de sûreté (ASN, DSND).

Ces travaux ont permis de rappeler que l'impact des rejets de tritium en France était faible (dose efficace inférieure à 1 $\mu\text{Sv/an}$) mais ont souligné la nécessité de mener des études et recherches complémentaires afin de consolider les connaissances sur le comportement du tritium dans l'environnement, et ses effets biologiques sur le vivant. Ainsi, un certain nombre de recommandations ont été formulées par les groupes de travail.

Les recommandations portaient tout d'abord sur « la question de la bioaccumulation du tritium par les organismes vivants ». À ce sujet, le groupe dédié a considéré que « seules des campagnes de mesures environnementales appropriées, définies selon une approche scientifique, permettront de lever les doutes et d'apprécier les différents facteurs en jeu, notamment la répartition du tritium entre les différents compartiments (y compris la matière organique des sédiments) et, pour les espèces vivantes, de mieux définir les composantes libres et organiquement liées du tritium.

Pour ce qui est du milieu marin, ces campagnes devront porter sur un nombre suffisant d'échantillons de produits consommables appartenant à différents niveaux trophiques (poissons plats, crustacés, mollusques...). » Le groupe soulignait également « le caractère encore fragmentaire des connaissances actuelles sur la rémanence et le comportement du tritium dans les sédiments et la nécessité de vérifier expérimentalement, par le biais d'études ciblées multidisciplinaires, sur la base de protocoles rigoureux, les hypothèses suggérées par les anciens travaux, et notamment l'influence possible de l'activité des micro-organismes au niveau des sédiments aquatiques sur la remobilisation du tritium organique vers les organismes animaux aquatiques. Dans ce contexte, les données scientifiques relatives à la transformation du tritium sous forme d'eau tritiée en tritium organique au long de la chaîne alimentaire sont à renforcer s'appuyant sur des estimations quantitatives fiables ».

Les recommandations concernaient également « la métrologie du tritium » et « la nécessité de poursuivre le travail de validation et de normalisation des méthodes et des protocoles de mesure et d'échantillonnage (« être sûr de ce que l'on mesure »), et de le conduire dans un cadre international ». « Vu la grande diversité des molécules organiques tritiées, le groupe s'accorde sur la nécessité d'être prudent dans les conclusions et les extrapolations et de procéder à une spéciation chimique des rejets des sites potentiellement concernés. »

1 3 OBJECTIFS

Enfin, les recommandations portaient sur « la question des effets du tritium sur la santé. » « Le groupe s'accorde sur la nécessité de compléter les connaissances sur les effets du tritium, en s'appuyant sur des méthodes récentes qui permettent de caractériser de manière rigoureuse les formes physico-chimiques utilisées (en couvrant une échelle de concentration incluant celle des rejets industriels) et les mécanismes biologiques en jeu, en ne se limitant pas à l'aspect cancérogénèse et en mettant l'accent sur l'âge au moment de l'exposition et sur les différences entre expositions accidentelles et chroniques. Concernant les études épidémiologiques, le groupe convient de l'importance d'analyser la faisabilité d'études épidémiologiques chez les travailleurs en France en considérant l'opportunité d'acquérir les données relatives à l'exposition au tritium et de l'intérêt de traiter ces données de manière harmonisée avec les autres études initiées au plan international. » « Dans ce contexte, les données relatives à l'induction possible d'effets héréditaires doivent être évaluées de façon critique et avec prudence. De nouvelles approches méritent d'être investiguées, en tenant compte des avancées actuelles de la biologie. » « Enfin, tous s'accordent sur le fait que des recherches complémentaires sont indispensables pour améliorer nos connaissances sur les effets de l'exposition de l'embryon et du fœtus au tritium. »

En s'appuyant sur ces préconisations, l'ASN a formulé un certain nombre de recommandations en matière d'études et de recherches sur le tritium, et a proposé un plan d'actions afin que des éléments de connaissances complémentaires et consolidés sur le tritium soient apportés. Les éléments ciblés concernaient principalement la métrologie du tritium, la maîtrise et la connaissance des rejets, la surveillance de l'environnement (formes physico-chimiques, rémanence et transfert à la chaîne alimentaire) et l'estimation de l'impact sanitaire.

Ce rapport présente une actualisation des connaissances acquises depuis la synthèse du livre blanc sur le tritium (ASN, 2010) en s'intéressant plus particulièrement à la métrologie du tritium, depuis l'échantillonnage et la préparation des échantillons jusqu'aux performances et limites des méthodes d'analyse, au comportement et devenir du tritium dans l'environnement en s'attachant en particulier aux formes physico-chimiques et à l'interprétation des observations faites au sein des différents compartiments environnementaux, afin d'apporter des connaissances sur sa rémanence dans l'environnement et son transfert aux organismes vivants. Cette synthèse s'appuie sur les travaux effectués et en cours au sein de l'IRSN ainsi que sur une revue de la littérature internationale récente.

2 ÉCHANTILLONNAGE, PRÉPARATION ET MÉTROLOGIE DU TRITIUM

La forte mobilité du tritium rend indispensable la prise en compte d'un certain nombre de précautions lors des phases de prélèvement, d'entreposage et de conditionnement des échantillons destinés à l'analyse du tritium. Cela s'applique pour les formes libre et liée. Il est également nécessaire, afin de s'affranchir de tout biais potentiel sur les résultats de mesures et sur l'interprétation des données produites, de mettre en place, au sein des laboratoires de traitement et d'analyses, des étapes de validation des outils (préleveurs) et de vérification des paramètres clés pouvant influencer sur les résultats d'analyses (tritium dans l'air ambiant des laboratoires, par exemple), afin « **d'être sûr de ce que l'on mesure** ». L'IRSN rappelait en 2010 dans le livre blanc sur le tritium que « **la maîtrise de la qualité métrologique des mesures de tritium en laboratoire n'est pas une condition suffisante à l'obtention de résultats pertinents et une vigilance particulière doit être assurée dès l'étape de prélèvement des échantillons dans l'environnement, afin de prévenir des échanges incontrôlés de tritium avec le milieu ambiant avant son analyse et d'éviter de se méprendre dans l'interprétation des résultats.** »

2 1 COLLECTE ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Sur la base des recommandations formulées dans le livre blanc sur le tritium, les études menées par l'IRSN ont conduit à établir des guides méthodologiques relatifs au prélèvement et à la préparation des échantillons en s'appuyant sur les connaissances acquises au niveau international. Cet effort, permettant une uniformisation des « bonnes » pratiques, a conduit à établir une norme française qui permettra à terme de diminuer les incertitudes liées à cette phase préliminaire à la mesure. Par ailleurs, des tests d'amélioration sur des systèmes de prélèvements ont parallèlement été réalisés afin de restreindre les biais potentiels liés aux techniques d'échantillonnage, en particulier l'efficacité des barboteurs d'air dans l'eau classiquement utilisés pour le contrôle de rejets et dans le cadre de la surveillance, et l'importance ou non de la réfrigération des hydro-collecteurs. De nouveaux systèmes de prélèvement ont également été développés, certains faisant l'objet de brevets récemment déposés (pièges passifs composés de tamis moléculaires), afin de compléter le champ d'application des préleveurs.

■ Normes et recommandations

Normes françaises sur le prélèvement en vue de la mesure du tritium

L'IRSN a participé depuis 2010 à différents groupes de travail du bureau de normalisation BNEN, commission M60, avec des avancées significatives sur plusieurs volets, chacun d'eux faisant référence aux techniques de prélèvement ou au conditionnement des échantillons en vue de la mesure du tritium :

- NF M60-822 - partie 1 : Détermination de l'activité du tritium et du carbone 14 dans les effluents et rejets gazeux. Partie 1 échantillonnage, éditée en 2012 ;
- NF M60-312 - partie 1 (révision de la norme éditée en 1999) : Détermination par scintillation liquide de l'activité volumique du tritium atmosphérique prélevé par la technique de barbotage de l'air dans l'eau (en cours de finalisation, prévision de sortie 2017) ;
- NF M60-312 (1999) : Détermination par scintillation liquide de l'activité volumique du tritium atmosphérique prélevé par la technique de captation de la vapeur d'eau dont la révision débutera en 2017 et intégrera les techniques de condenseur et de piégeage passif ;
- Normes NF M60-780-0 : Guide général pour l'échantillonnage, le conditionnement et le prétraitement de bio-indicateurs dans l'environnement ainsi que 3 documents spécifiques au milieu terrestre (NF M60-780-1), aquatique continental (NF M60-780-2) et marin (NF M60-780-3).

Ces documents permettent une harmonisation des pratiques au sein des différents laboratoires en charge de la collecte des échantillons de l'environnement.

Recommandations sur le conditionnement des échantillons

Afin de s'affranchir de toute contamination des échantillons au cours de leur transfert jusqu'au laboratoire de traitement et d'analyses ou bien par l'air ambiant des laboratoires, en particulier pour ceux impactés par des rejets sporadiques d'installations nucléaires, les recommandations suivantes sont appliquées dans les laboratoires de l'IRSN :

■ Pour les eaux

Les échantillons d'eau collectés sur le terrain sont immédiatement filtrés sur des filtres (CA) à 0,22 µm puis conditionnés en flacons de verre ambré remplis en totalité qui sont à entreposer à 4 °C. Ces flacons ont été préalablement étuvés (40 °C) afin d'éliminer les traces d'eau potentiellement tritiée (décontamination).

■ Pour les échantillons lyophilisés

Les échantillons sont immédiatement conditionnés en sortie de lyophilisation (réalisée sous flux d'azote) en sachet aluminisé sous vide.

Dans tous les cas, les concentrations en tritium dans la vapeur d'eau des laboratoires de traitement et d'analyse sont surveillées. Des témoins de contamination (blanc) sont également analysés régulièrement.

Les normes précédemment citées (NF M60-780-0, NF M60-780-1, NF M60-780-2 et NF M60-780-3), ainsi que la norme XP NF M60-824 « Méthode d'essai pour l'analyse du tritium de l'eau libre et du tritium organiquement lié dans les matrices environnementales » (cf. paragraphe « Norme française sur l'analyse du tritium ») sensibilisent à ces bonnes pratiques.

– Préleveurs et tests d'efficacité –

Étude de l'efficacité des barboteurs d'air pour la mesure du tritium atmosphérique

Les barboteurs d'air dans l'eau sont utilisés couramment pour le contrôle des rejets et dans le cadre de la surveillance (Modèle SDEC – Marc 7000 à 4 pots et four catalytique, NF M60-312).

Les barboteurs d'air permettent l'échange de la vapeur d'eau tritiée de l'atmosphère (HTO) au sein de deux réservoirs montés en série (pots n° 1 et n° 2) et remplis d'eau des Abatilles (eau naturelle issue d'un aquifère très ancien, ne contenant par conséquent pas de tritium). Ils permettent également le piégeage du tritium présent sous forme gazeuse dans l'atmosphère (HT, Torg) après déshydratation du flux d'air et oxydation des gaz en hydroxyde tritié (HTO), puis nouvel échange avec de l'eau des Abatilles contenue dans deux autres réservoirs montés à la suite des premiers (pots n° 3 et n° 4). Le couplage de deux réservoirs montés en série permet classiquement d'évaluer l'efficacité de l'échange (rendement).

Une série d'expérimentations a été réalisée à l'IRSN en 2013 visant à mieux caractériser l'efficacité de ces équipements. Une expérimentation a notamment permis de montrer que le barbotage d'air ambiant au sein d'une solution étalon marquée en tritium positionnée dans le pot n° 1 conduisait à une diminution significative de la concentration initiale de la solution au cours du temps (perte de 33 % au bout de 7 jours, soit la durée usuelle appliquée dans le cadre de la surveillance), et à l'augmentation de la concentration en tritium dans le pot n° 2. Toutefois, les incertitudes sur

les résultats d'analyses n'ont pas permis d'évaluer le recouvrement des bilans de masse (test d'intégrité). Par ailleurs, au cours de cette même expérimentation, une augmentation de la concentration en tritium au sein du pot n° 3 a été observée à partir du 23^e jour, soulignant la perte d'efficacité de la chaîne de déshydratation/oxydation du système au cours du temps et montrant qu'un prélèvement prolongé d'air avec ces équipements peut induire dans certaines conditions une surestimation des concentrations de tritium gazeux dans l'atmosphère. Il est attendu que cette surestimation soit d'autant plus importante que la teneur en tritium gazeux dans l'atmosphère est faible et la teneur en HTO de la vapeur d'eau est élevée.

De nouvelles expérimentations vont être effectuées en 2017 sur la plateforme PETRA^[8] de l'IRSN dans laquelle l'atmosphère contrôlée et programmable permettra de mieux caractériser la réponse du barboteur pour différentes configurations atmosphériques : activité constante, variation brutale d'hygrométrie, variation d'activité.

Ces tests permettront de préciser les performances de ces préleveurs, largement utilisés dans le cadre de la surveillance, pour l'acquisition de mesures fiables et représentatives des formes oxydées (HTO) et des formes gazeuses du tritium dans l'atmosphère.

Étude de l'effet de la réfrigération des hydro-collecteurs sur la mesure du tritium en milieu aquatique

Dans le cadre de sa mission de surveillance de l'environnement, l'IRSN dispose d'une vingtaine de stations de surveillance du milieu aquatique continental installées en aval des installations nucléaires françaises. Ces stations sont composées d'hydro-collecteurs, associés à des bacs de décantation, qui permettent le prélèvement en continu d'eau et de matières en suspension dans les cours d'eau dans lesquels les effluents des installations sont rejetés. Ils permettent également le stockage jusqu'à un mois des échantillons jusqu'à leur envoi au laboratoire en vue de la réalisation d'une série d'analyses de radionucléides, en particulier le tritium dans l'eau.

Contrairement aux exploitants nucléaires, l'IRSN a fait le choix d'utiliser un modèle d'hydro-collecteurs non réfrigérés sur la base de son expérience sur la conservation des échantillons, de coût et de fiabilité du matériel. Afin d'évaluer l'influence de la réfrigération ou non des hydro-collecteurs pendant et après le prélèvement sur le résultat d'analyse du tritium dans l'eau, des données acquises d'une part par l'exploitant et d'autre part par l'IRSN aux mêmes endroits ont été analysées et un test comparatif en

[8] PETRA, Plateforme de test du tritium atmosphérique, développée à l'IRSN permet, par pilotage automatique et maîtrise de l'hygrométrie, de produire des niveaux en ³H atmosphérique représentatifs de ceux de l'environnement.

laboratoire entre les deux modèles d'hydro-collecteurs a été réalisé. Le fruit de ces études (IRSN, 2015a) indique :

- qu'il est difficile de conclure sur l'influence de la non-réfrigération des échantillons d'eau par l'analyse comparative des résultats de la surveillance des exploitants et de l'IRSN. Les différences de performances, et notamment des limites de détection et des seuils de décision^[9] atteintes par l'exploitant et par l'IRSN rendent la comparaison des données complexe^[10] ;
- que les essais réalisés en laboratoire avec un hydro-collecteur réfrigéré et un hydro-collecteur à température ambiante ne montrent pas d'influence significative de la température de conservation sur l'activité en tritium des échantillons analysés.

L'IRSN a ainsi conclu que l'absence de réfrigération des hydro-collecteurs n'était pas une source d'incertitude sur les résultats d'analyses.

Développement d'un piègeur passif du tritium atmosphérique

Afin de compléter le panel des moyens de prélèvement du tritium dans le compartiment atmosphérique (barboteurs d'air, condenseurs de vapeur d'eau), un système dit « passif » permettant de piéger le tritium atmosphérique (HTO) a été développé à l'IRSN. Le modèle est composé d'un matériel adsorbant (tamis moléculaire) qui prélève préférentiellement l'HTO, conditionné dans une structure tronconique intérieure perforée et fermée par un couvercle muni d'orifices dont la surface est adaptable à la durée de prélèvement souhaitée (Figure 1). L'ensemble des composants permet de garantir un maintien du taux de prélèvement de la vapeur d'eau (H₂O et HTO) dans l'air environnant. Après une période de prélèvement, l'adsorbant est recueilli et subit une étape de désorption de l'eau piégée puis un comptage du tritium par scintillation liquide. Les mesures de l'hygrométrie de l'air et de sa température sont également réalisées lors du prélèvement, ce qui permet de déterminer l'humidité absolue de l'air et de définir ainsi la teneur en tritium (calcul de l'activité en Bq/m³ d'air, à partir du comptage par scintillation liquide en Bq/L d'eau).

Plusieurs séries de tests effectués en laboratoire (IRSN et Marine nationale) et dans l'environnement (IRSN et CEA de Saclay) montrent une excellente corrélation entre les moyens classiques de prélèvement actif par condenseur de vapeur d'eau et le dispositif de prélèvement passif (Figure 2). Ce préleveur passif permet de quantifier les concentrations en tritium dans la vapeur d'eau de l'atmosphère sur une gamme étendue de valeurs. Ainsi, il permet de quantifier les concentrations en tritium à bas niveau car, contrairement en particulier aux barboteurs d'air, il n'y a pas de dilution des concentrations lors du prélèvement. Il permet également la quantification d'activités très élevées (plus de 10 kBq/L) correspondant à celles rencontrées dans les cheminées de certaines installations ou en milieux contaminés, et ce pour des durées variables de prélèvement (1 jour à plusieurs dizaines de jours). Son installation sur le terrain est aisée en raison de son faible encombrement et de son autonomie du point de vue énergétique. Son coût initial et celui associé à son fonctionnement sont faibles (IRSN, 2013a, 2014a, 2014b ; Caldeira Ideias et al., 2017).

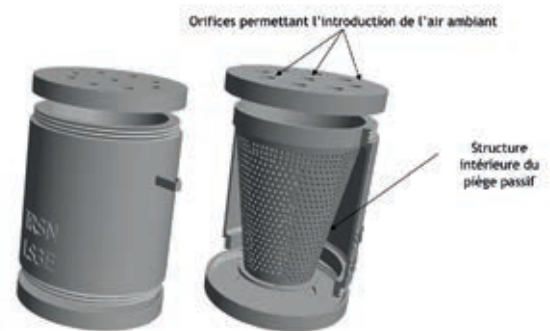


Figure 1 - Géométrie du préleveur passif tritium [Brevet IRSN n° WO2014037461].

[9] En pratique, la valeur de la Limite de Détection (LD) est égale à 2 fois la valeur du Seuil de Décision (SD) ; voir Vivier et al., 2010.

[10] Pour l'exploitant le SD est compris entre 5 et 7 Bq/L ; pour l'IRSN le SD est compris entre 2 et 4 Bq/L.

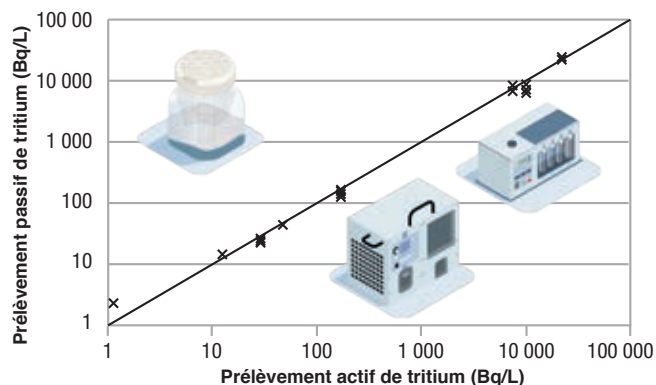


Figure 2 - Tests d'efficacité du préleveur passif de tritium présent dans l'air ambiant en référence aux préleveurs actifs.

Le champ d'application couvert par ces dispositifs passifs concerne la surveillance radiologique de l'environnement en situation de routine, comme en cas d'accident. Ce dispositif permet également d'envisager, à moindre coût, la réalisation de cartographies radiologiques sur le terrain, ainsi que des études de postes en radioprotection.

Dans le cadre de la poursuite de ce projet, de nouveaux développements seront menés pour d'autres formes du tritium.

CONCLUSIONS SUR LA COLLECTE ET LA PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

de Normes Françaises. L'intégrité des échantillons collectés a été testée sur certains préleveurs existants et de nouveaux systèmes de prélèvement ont été développés.

Ces outils permettent de couvrir une large gamme de concentrations et de mesurer les niveaux environnementaux lors d'études radioécologiques à finalité de recherche, d'inspection ou de surveillance.

Des réflexions sur les « bonnes pratiques » ont également été conduites au niveau international dans le cadre de différents groupes de travail. Ces travaux consensuels devraient permettre de s'affranchir d'un certain nombre de biais et de limiter les incertitudes associées aux phases de prélèvements et de traitement des échantillons destinés aux analyses de tritium.

L'organisation d'intercomparaisons des différents systèmes de prélèvement permettrait enfin de s'assurer de la cohérence des jeux de données d'un système à l'autre, et de l'absence de biais potentiels liés à la technique d'échantillonnage employée.

Depuis 2010, des efforts ont porté sur la qualification des phases d'échantillonnage et de traitement des échantillons destinés à l'analyse du tritium.

De nombreuses étapes bénéficient désormais

2 2 MÉTROLOGIE ANALYSE DU TRITIUM

Dans le cadre de l'évolution de sa stratégie de surveillance de la radioactivité dans l'environnement, l'IRSN préconisait en 2010, dans le livre blanc sur le tritium, « de recourir à des techniques plus fines en distinguant systématiquement le tritium libre (HTO) et le tritium organiquement lié (TOL) dans les échantillons biologiques, dans les sols ou dans les sédiments, afin de renforcer la complémentarité de sa surveillance du tritium par rapport à celle assurée par les exploitants nucléaires dans le cadre des prescriptions réglementaires qui s'imposent à eux. »

L'IRSN indiquait également dans le livre blanc que « de nombreuses mesures réalisées dans l'environnement, principalement au voisinage des installations nucléaires, apportent une bonne connaissance des gammes de valeurs d'activité du tritium dans les différents milieux et montrent des évolutions globalement à la baisse au cours des 20 dernières années. Aujourd'hui, pour poursuivre l'observation de ces évolutions, il est nécessaire de recourir à des techniques permettant d'atteindre une limite de détection de l'ordre de 1 Bq/L, voire inférieure. C'est pourquoi l'IRSN est en train de se doter d'un équipement de mesure du tritium par hélium-3, répondant à cet objectif. »

L'IRSN soulignait en outre que « pour les calculs de dose, il est nécessaire d'utiliser des résultats de mesure exprimés soit en Bq/kg_{frais} (ou en Bq/L pour les liquides) pour les denrées consommables par l'homme, soit en Bq/m³ pour l'air respiré. En revanche, pour suivre et étudier l'impact environnemental du tritium, il est préférable d'exprimer tous les résultats en Bq/L [Bq/L d'eau pour la fraction libre (HTO) et Bq/L d'eau de combustion pour la fraction liée (TOL)] quelle que soit la forme chimique initiale du tritium, afin de faire abstraction des différences d'hydratation et de teneur en matière organique des différentes matrices étudiées. » Ce point nécessite de connaître impérativement les pourcentages massiques d'hydrogène (% H) de l'échantillon avec précision afin d'établir les conversions d'unités nécessaires.

- Revue des équipements disponibles et des développements menés à l'IRSN _

L'IRSN dispose aujourd'hui d'un parc analytique étoffé qui permet de mesurer les concentrations en tritium libre et lié à la matière organique au sein des différentes matrices environnementales, y compris pour des gammes de valeurs relativement basses (limites de détection jusqu'à 0,01 Bq/L pour les eaux et 0,1 Bq/L pour la plupart des matrices solides). Ces équipements permettent ainsi de quantifier cet isotope au sein d'échantillons dits de « référence » (hors de l'influence des rejets de l'industrie nucléaire) dans de nombreux compartiments environnementaux.

Mesure du tritium dans l'eau (HTO)

Pour la mesure de tritium dans l'eau (sous forme HTO), les techniques disponibles à l'IRSN pour la mesure à bas niveau sont la Scintillation Liquide (SL) classique, la SL grand volume (ALOKA) et une technique fondée sur la mesure de ³He par spectrométrie de masse gazeuse après recroissance (Jean Baptiste et al., 2010).

Le mode opératoire de mesure du tritium par recroissance de ³He est le même pour la mesure du tritium dans l'eau et du TOL dans la matière déshydratée. Les échantillons liquides ou solides sont placés dans des contenants d'isolement présentant, une fois fermés, le plus faible taux de fuite possible. Les contenants sont placés sur un dispositif permettant le dégazage ($P < 10^{-5}$ Torr^[11]). Ce dégazage doit éliminer tous les gaz présents dans l'échantillon, en particulier l'hélium. Il constitue la « mise à zéro » avant fermeture. L'isolement des échantillons, stockés sous vide, permet la recroissance de ³He par désintégration du tritium. La durée d'isolement, généralement de l'ordre de quelques semaines à quelques mois, est déterminée en fonction de la masse de la prise d'essai, de l'activité attendue en tritium et de l'incertitude souhaitée. La mesure se fait par spectrométrie de masse. Le spectromètre de masse utilisé est spécialement conçu pour la mesure des gaz rares (fonctionnement en mode statique). La détection se fait grâce à un compteur d'ions pour la masse 3 (³He) et une cage de Faraday pour la masse 4 (⁴He). En amont du spectromètre de masse, la ligne d'introduction permet de purifier les échantillons et d'introduire les échantillons et le gaz de référence (air, rapport ³He/⁴He connu).

[11] 1 Torr équivaut à 1 mm de Hg ou à 133,322 Pascal ou à 1,33322 millibar, à 0 °C.

À l'issue de la période d'isolement, les contenants sont montés sur la ligne d'introduction du spectromètre de masse pour mesurer les deux isotopes ^3He et ^4He . Le gaz de référence est introduit après chaque échantillon, dans les mêmes conditions que l'échantillon pour étalonner la réponse des détecteurs du spectromètre de masse.

Le tableau 1 donne les seuils de décision pour les 3 techniques de mesure du tritium (HTO) dans les conditions d'utilisation à l'IRSN. Il donne aussi, pour information, les performances de la méthode fondée sur l'enrichissement électrolytique (électrolyse de l'eau), non disponible à l'IRSN.

La méthode par enrichissement électrolytique de l'eau est largement utilisée au niveau international (e.g., Kumar et al., 2016). Cette méthode est une alternative à la méthode de mesure de l'hélium-3 tritiogénique par spectrométrie de masse. Elle consiste à utiliser les propriétés du fractionnement isotopique entre l'hydrogène stable et l'hydrogène tritié lors de l'électrolyse de l'eau afin d'enrichir un échantillon en isotope « lourd ». Elle a pour avantage d'atteindre des limites de détection de 0,01 Bq/L (9 jours d'électrolyse et 15 jours de comptage), de bénéficier d'un retour d'expérience international, de permettre une grande capacité d'analyses, et de restreindre considérablement les délais d'analyses par rapport à la méthode par hélium-3 (3 semaines au lieu de 5 mois).

Aujourd'hui, cette technique n'a pas été développée à l'IRSN en raison du risque d'explosion pouvant survenir si les flux de H_2 et de O_2 générés lors de la catalyse de l'eau sont mal maîtrisés.

Il est important de souligner que la filtration des eaux (à 0,22 μm) ou la distillation des échantillons en amont de leur analyse est fondamentale. Ces opérations permettent en effet de s'affranchir de biais potentiels liés à la présence éventuelle de particules ou de molécules organiques susceptibles d'une part de perturber la mesure par scintillation liquide, et d'autre part de porter du tritium sous sa forme liée (TOL).

Tableau 1 - Seuils de décision (SD) associés aux différentes techniques d'analyses du tritium dans l'eau (HTO).

Technique d'analyse	SD (Bq/L)	Conditions opératoires
SL classique	0,65	10 mL, 17 heures (comptage)
SL ALOKA	0,15	70 mL, 24 heures (comptage)
Recroissance ^3He	0,005	500 mL, 5 mois (stockage en pot)
Enrichissement électrolytique	0,01	9 jours d'électrolyse, 15 jours (comptage)

Toutefois, au sein d'échantillons d'eau contenant des nanoparticules, macromolécules ou molécules organiques plus volatiles tritiés, il n'est pas exclu que les opérations de filtration ou de distillation puissent ne pas éliminer la totalité du tritium associé à ce type de composés. Aucune étude, à notre connaissance, ne démontre l'efficacité des opérations de filtration ou de distillation sur l'élimination de ces composés.

Mesure du tritium dans des matrices solides (TOL)

Pour la mesure de tritium dans des matrices solides (sous forme TOL), deux méthodes sont disponibles à l'IRSN :

- la combustion par four tubulaire suivie d'une mesure par SL. La quantité d'échantillon traitée par cette technique doit permettre l'obtention d'au moins 10 mL d'eau de combustion afin de réaliser la mesure par SL ;
- la recroissance de ^3He . La quantité d'échantillon traitée par cette technique peut être plus faible que celle requise par la méthode précédente. En revanche, les échantillons traités doivent être parfaitement déshydratés afin d'être conditionnés sous ultra vide en pots de stockage.

La méthode par combustion ne permet de mesurer que des échantillons riches en hydrogène (> 4 %), c'est-à-dire contenant suffisamment de matière organique. Cette méthode, si elle est parfaitement adaptée aux matrices biologiques, exclut l'analyse de la grande majorité des échantillons de sols et de sédiments, généralement pauvres en matière organique (proportion massique en hydrogène > 2 %).

Cette contrainte est levée par la méthode par recroissance de ^3He pour la plupart des échantillons solides.

Le tableau 2 donne les seuils de décision pour les 2 techniques de mesure du tritium (TOL) dans les conditions d'utilisation à l'IRSN.

Tableau 2 - Seuils de décision (SD) associés aux différentes techniques d'analyses du TOL dans les matrices solides disponibles à l'IRSN.

Technique d'analyse	SD (Bq/kg sec)	SD (Bq/L)	Conditions opératoires pour de l'herbe
Combustion + SL	0,33*	0,65	20 g d'échantillon déshydraté, 10 mL eau de combustion, 1 000 minutes de comptage
Recroissance de ^3He	0,025	0,050*	100 g d'échantillon déshydraté, 5 mois de stockage en pot sous ultravide

* Valeur déduite à l'aide du % H.

- Exercices d'intercomparaison et normes _

Les exercices d'intercomparaison, les matériaux de référence^[12] (MR) et les normes permettent de s'assurer de la fiabilité des mesures et de comparer les données acquises par différents laboratoires.

Exercices d'intercomparaison réalisés au sein du groupe GT31 de la CETAMA

Avant 2016, les normes (AFNOR, ISO) publiées ne concernaient que l'analyse du tritium dans des échantillons aqueux (HTO) (NF EN ISO 9698), et seule une méthode CETAMA^[13] abordait la mesure du tritium organiquement lié (TOL) dans des milieux biologiques (CETAMA, méthode 384). Cette méthode, composée de nombreuses étapes, a été testée depuis 2001 au sein de circuits d'intercomparaison à l'échelle nationale, sur des échantillons d'herbe prélevés dans l'environnement (Baglan et al., 2010).

Concernant l'analyse du tritium dans les eaux de l'environnement, les points forts sont la fiabilité de cette mesure réalisée par scintillation liquide, pour des niveaux de concentrations de l'ordre de quelques Bq/L avec des compteurs classiques. La limite de détection peut être abaissée en utilisant des compteurs grands volumes (ALOKA), en concentrant l'activité volumique par enrichissement électrolytique ou en utilisant la spectrométrie de masse après recroissance de l'hélium-3 (cf. tableau 1). Les points faibles des laboratoires peuvent être liés à des problèmes de bruit de fond, de conservation et de contamination des échantillons.

Concernant l'analyse du tritium organiquement lié, les résultats des différents exercices d'intercomparaison montrent que l'analyse est devenue très fiable pour des valeurs de l'ordre de 50 Bq/kg d'échantillon frais (soit de l'ordre de 150 Bq/kg sec, ou encore de l'ordre de 300 Bq/L d'eau de combustion). Le dernier exercice (2009-2010) a montré une amélioration de la dispersion et une diminution des incertitudes jusqu'à des niveaux de l'ordre de 10 Bq/kg frais, principalement pour les laboratoires utilisant un four tubulaire pour la combustion. Les points faibles demeurent des problèmes de contamination et de reproductibilité liés aux nombreuses étapes analytiques (lyophilisation, combustion...), de temps d'analyse (quelques jours) et surtout à l'absence de matériau de référence.

En 2016, l'IRSN a organisé un essai d'aptitude (analyse du TOL sur un végétal, essai EIL 140V300) dans le cadre de l'article R. 1333-11 du code de la santé publique^[14], en appui à l'ASN pour l'agrément des laboratoires de mesure. Tant du côté de la préparation et de la détermination de la valeur assignée (IRSN) que du côté de la participation des laboratoires et des résultats obtenus, cet exercice a été un succès. Bien que le niveau d'activité fût plus élevé que la plupart des niveaux mesurés dans l'environnement (230 Bq/kg sec), ces résultats renforcent la validité de la norme française, fondée sur la méthode CETAMA (voir paragraphe suivant).

[12] Matériau de référence (MR) : matériau ou substance dont certaines propriétés sont suffisamment homogènes et bien définies pour permettre de les utiliser pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesurage ou l'attribution de valeurs aux matériaux ; Matériau de référence certifié (MRC) : matériau de référence accompagné d'un certificat dont les propriétés sont certifiées par une procédure validée, avec une incertitude à un niveau de confiance connu.

[13] La CETAMA (Commission d'établissement des méthodes d'analyses) est au service des laboratoires d'analyse et des installations de contrôle afin de proposer les développements scientifiques et techniques en physico-chimie analytique permettant d'améliorer la qualité des résultats d'analyses, de rassembler les modes opératoires, et d'organiser les comparaisons de résultats.

[14] L'article R. 1333-11 du code de la santé publique, modifié par décret n° 2007-1582 du 7 novembre 2007, porte sur les mesures générales de protection de la population contre les rayonnements ionisants. Le réseau national de mesures de la radioactivité de l'environnement a pour mission de contribuer à l'estimation des doses dues aux rayonnements ionisants auxquels la population est exposée et à l'information du public. Les objectifs du réseau de mesures de la radioactivité de l'environnement sont fixés par l'Autorité de sûreté nucléaire. La gestion de ce réseau est assurée par l'Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire. Une décision de l'Autorité de sûreté nucléaire, homologuée par le ministre chargé de la santé, définit les modalités d'organisation du réseau national de mesures de la radioactivité de l'environnement, la nature des informations qui lui sont transmises et les modalités selon lesquelles ces informations sont mises à la disposition du public.

Exercices d'intercomparaison internationaux réalisés au sein du GT « OBT »

Devant les contraintes liées à l'organisation d'exercice d'intercomparaison national annuel voire bisannuel et afin d'augmenter le nombre de participants, un groupe de travail « OBT » (Organically Bound Tritium) a été créé à l'échelle internationale en 2012 par le CEA et le CNL^[15] (Canada). Le Royaume-Uni puis la Roumanie ont rejoint le groupe, permettant ainsi un roulement de l'organisation de l'exercice et du workshop associé tous les quatre ans par un pays. Trois exercices ont déjà été réalisés sur des échantillons de pommes de terre, de blé, puis d'herbe. Les échantillons lyophilisés au sein de l'un des laboratoires du pays organisateur de l'exercice sont homogénéisés, puis des aliquotes conditionnés sous vide en sachet étanche sont transmis aux laboratoires participants qui mettent en œuvre leur propre procédure de mesure. Les résultats obtenus à ce jour sont très encourageants pour valider l'analyse du TOL (Baglan et al., 2015). Les conclusions de ces exercices sont similaires à celles des exercices organisés via la CETAMA, c'est-à-dire que la dispersion des données est correcte et comparable, et qu'aucun effet lié à l'implantation géographique des laboratoires des pays participants n'a été mis en évidence. En particulier, aucune contamination des échantillons par l'air ambiant des laboratoires en raison d'une réhydratation potentielle des échantillons lyophilisés n'est à déplorer.

Le comité scientifique de ce groupe de travail comprend deux membres par pays organisateur. L'IRSN est membre avec le CEA pour la France.

Travaux sur la préparation d'un matériau de référence

Contrairement à beaucoup d'autres techniques, il n'existe pas de matériau de référence certifié^[12] (MRC) pour l'analyse du TOL. En métrologie, les MRC sont des outils indispensables qui permettent aux analystes de s'assurer que leurs mesures sont fiables. Par ailleurs, ils assurent la comparabilité des données entre les laboratoires.

Les 2 groupes de travail, GT ^3H CETAMA et GT « OBT », ont donc également comme objectif de travailler sur la fabrication d'un MRC. Le point clé à démontrer est la conservation d'un tel échantillon dans le temps. Pour démarrer ce travail, il a été décidé que chaque organisateur du GT « OBT », dans la mesure du possible, fabrique plus de matériau que nécessaire pour l'exercice d'intercomparaison, afin d'en conserver et de le remesurer dans le temps, par exemple, une fois par an par le laboratoire organisateur et tous les 5 ans par 2-3 laboratoires.

Certains laboratoires étant pénalisés par leur implantation géographique au regard des risques de contamination des échantillons par un air ambiant potentiellement marqué (Valduc, Marcoule, par exemple), un exercice sur l'influence du lieu de stockage a été organisé par le GT31^[16]/ ^3H CETAMA en 2013-2014. Une herbe a été prélevée, conditionnée fraîche sous vide et congelée sur site avant envoi aux laboratoires. Tous les laboratoires participant devaient suivre le même échéancier, à savoir 6 analyses du TED (Tritium de l'Eau de Déshydratation) et du TOL, à 1 jour après réception, 15 jours, 1 mois, 3 mois, 6 mois et 1 an. Les résultats de cet exercice montrent que les valeurs moyennes par laboratoire, par aliquote, et la moyenne globale sont quasiment toutes cohérentes, en Bq/L d'eau de déshydratation, en Bq/L d'eau de combustion, en Bq/kg d'herbe déshydratée et en Bq/kg d'herbe fraîche (Note Technique CETAMA, 2016 ; Baglan et al., 2017). Ces résultats confortent les observations réalisées dans le cadre du GT « OBT » (cf. paragraphe « Exercices d'intercomparaison internationaux réalisés au sein du GT "OBT" ») et indiquent que la contamination potentielle des échantillons par réhydratation au sein des laboratoires de traitement et de métrologie est négligeable.

[15] CNL : Canadian Nuclear Laboratories.

[16] Le GT31 est dédié à l'analyse des radionucléides dans l'environnement.

La dispersion la plus importante des résultats a été observée pour les laboratoires n'utilisant pas la lyophilisation comme méthode de déshydratation des échantillons et utilisant l'oxydiser^[17] (prise d'essai 1 g), soulignant que les méthodes et techniques utilisées pour la mesure du TOL induisent davantage de biais que le lieu de traitement et d'analyse des échantillons.

Cet exercice met en évidence les progrès des laboratoires sur les bonnes pratiques, non seulement sur la mesure mais aussi sur les étapes de préparation et montre que leurs conditions de conservation sont suffisantes pour garantir la pérennité de l'information. Cet exercice est une première étape positive dans l'objectif de fabrication d'un matériau de référence.

Exercice d'intercomparaison international via l'IARMA

L'IRSN a obtenu d'excellents résultats à un exercice d'intercomparaison international (IARMA^[18]) en 2016, concernant la mesure du tritium (HTO) dans les eaux par la méthode de recroissance de ³He.

Cet exercice a ainsi permis de valider les 2 parties du mode opératoire, à savoir, le dégazage des eaux sur le banc fabriqué et installé au SRTE/LRC et la mesure au SAME/LMRE.

Norme française sur l'analyse du tritium

En 2010, l'ASN a demandé à la Commission M60-3 du BNEN de rédiger une norme française sur l'analyse du TOL. Suite à cette demande et aux résultats des intercomparaisons organisées au sein du GT CETAMA, il a été décidé par les membres du groupe de réviser et de compléter la méthode CETAMA 384 « Analyse du tritium dans les matrices environnementales » (nouvelle édition début 2013). En parallèle, la rédaction d'une norme française, pilotée par l'IRSN, démarrée en 2012, est en cours d'édition (XP NF M60-824 « Méthode d'essai pour l'analyse du tritium de l'eau libre et du tritium organiquement lié dans les matrices environnementales »). Les laboratoires vont désormais pouvoir s'appuyer sur cette norme.

Cette norme recommande des modes opératoires, donne des définitions, unités et abréviations, afin que toute la communauté du tritium utilise les mêmes méthodes et le même vocabulaire. Les méthodes de calcul d'activité en tritium et des incertitudes associées sont également fournies. Dans le texte, des recommandations sont données, à chaque étape du protocole, pour sensibiliser les laboratoires au risque de contamination ou d'échange isotopique avec la vapeur d'eau du milieu ambiant.

- REX sur les analyses du tritium à bas niveau par la méthode de scintillation liquide « ALOKA » _

La mesure par méthode de scintillation liquide « ALOKA » (grand volume) a permis de réduire considérablement les limites de détection par rapport à la SL classique (0,65 Bq/L à 0,15 Bq/L, Tableau 1).

Depuis que cette technique est déployée à l'IRSN (2014), 384 analyses ont été effectuées pour lesquelles 273 résultats ont été significatifs (71 %) et 111 ont présenté des valeurs inférieures à SD (29 %). Il est important de noter que près de la moitié des résultats significatifs présentaient une activité bien inférieure au seuil de décision de la SL bas niveau classique de 0,65 Bq/L.

Pour ces résultats significatifs à bas niveau, 20 % environ présentaient une incertitude inférieure à 30 % et près de 65 % une incertitude inférieure à 50 %.

[17] L'oxydiser est un dispositif de combustion automatisé, composé d'un porte-échantillon, d'un élément chauffant, d'une chambre de combustion, d'une colonne de condensation et d'un système d'introduction de liquide scintillant dans le flacon de comptage.

[18] L'IARMA (International Atomic Reference Material Agency), fondée en 2012, fournit une gamme complète et professionnelle de services et de consultations en matière d'assurance de la qualité des laboratoires d'analyse, des matériaux de référence certifiés, des essais d'aptitude, de la gestion de la qualité et de l'assainissement.

– REX sur les analyses du tritium à bas niveau par la méthode hélium-3 –

Matrice liquide

Début 2016, les premiers échantillons liquides (eaux de mer prélevées en Golfe de Gascogne) ont été mesurés par la méthode de recroissance de ^3He . Le niveau minimal mesuré est de $0,060 \pm 0,005$ Bq/L soit un résultat significatif (avec une incertitude associée inférieure à 10 %), 10 fois inférieur à SD en scintillation liquide classique. Le SD de la mesure par recroissance de ^3He a été estimé à 0,005 Bq/L pour un échantillon de 500 mL stocké pendant 5 mois.

Matrices solides

Depuis 2013, l'analyse du tritium dans les matrices solides est réalisée à l'IRSN par la technique ^3He sur des échantillons déshydratés de différentes natures. Aujourd'hui, des concentrations supérieures à 0,025 Bq/kg sec sont mesurables, sur 100 g de matière et après 5 mois de stockage. Cette activité massique correspond, par exemple pour une herbe, à une concentration voisine de 0,05 Bq/L d'eau de combustion, soit un résultat significatif (avec une incertitude associée inférieure à 10 %), environ 15 fois inférieur au seuil de décision en scintillation liquide classique, après combustion par four tubulaire.

Cependant, les premières mesures réalisées sur des sols et des sédiments ont mis en évidence des niveaux élevés en ^4He ^[19]. L'origine de cette composante est de l'hélium-4 restitué par la phase minérale (^4He radiogénique et/ou géogénique). Ne pouvant pas discriminer cette composante de celle dite de pollution (air résiduel ou microfuites), la quantification de ^3He provenant uniquement de la décroissance du tritium devient plus compliquée. Le retour d'expérience sur 128 analyses de sédiments montre que, pour des activités en ^3H supérieures à 2 Bq/kg sec, les incertitudes restent acceptables (< 30 %) ou excellentes (< 10 %) dans la majorité des échantillons analysés.

Toutefois, pour des activités en ^3H < 2 Bq/kg sec, l'impact de la valeur élevée en ^4He devient prépondérant, se traduisant par des incertitudes sur l'activité en tritium très élevées (atteignant 100 %) et rendant impossible une interprétation fine des résultats. Aujourd'hui, ce problème s'est présenté dans 45 % des sédiments analysés.

La seconde difficulté pour les échantillons pauvres en matière organique est liée à la détermination du pourcentage d'hydrogène nécessaire pour convertir les unités exprimées en Bq/kg sec en Bq/L. Pour ces échantillons, la détermination de ce paramètre sur plusieurs aliquotes a conduit à une variabilité importante, jusqu'à un facteur 4 pour l'un d'eux. Ce phénomène peut être attribué d'une part à l'hétérogénéité des échantillons pour une prise d'essai de quelques mg, et d'autre part aux incertitudes importantes pour des valeurs proches des limites basses du domaine d'application de la technique (aux alentours de 0,2 % d'hydrogène). Ces hypothèses sont à l'étude.

– Difficultés identifiées –

Pour mémoire, les teneurs en tritium dans l'environnement hors influence d'installations ont diminué de 30 % au cours des 10 dernières années, en lien avec la diminution des stocks introduits par les retombées atmosphériques globales. L'accès aux mesures à très bas niveau est incontournable afin de rendre compte des niveaux de référence au sein des différentes composantes de l'environnement, et d'évaluer le marquage potentiel de ces composantes par des apports anthropiques de tritium.

La métrologie à très bas niveau des formes HTO du tritium est aujourd'hui opérationnelle, et les performances des différents équipements sont établies. En particulier, la chaîne de mesure par recroissance de l'hélium-3 mise en place à l'IRSN permet d'accéder à des mesures très bas niveau dans les eaux (SD = 0,005 Bq/L pour un échantillon de 500 mL et 5 mois de stockage en pot), même si les délais d'acquisition des résultats sont importants en raison de la nécessité de stocker les échantillons pendant plusieurs mois. Si besoin, ces délais peuvent être écourtés en faisant appel à la technique de mesure par enrichissement électrolytique (SD = 0,01 Bq/L, 500 mL, 9 jours d'électrolyse et 15 jours de comptage).

[19] L'hélium 4 (^4He) est, comme l' ^3He , un isotope stable de l'hélium. L' ^4He est l'isotope le plus commun de l'hélium. Il représente 99,99986 % de l'hélium présent sur Terre. Il est produit par la désintégration α d'éléments radioactifs plus lourds, les particules α ainsi émises étant des atomes d' ^4He totalement ionisés. En masse, l' ^4He compose un quart de la matière de l'univers. Les roches de la croûte terrestre ont des ratios d'isotopes $^4\text{He}/^3\text{He}$ variant d'un facteur 10, en fonction de leur origine; ce fait est d'ailleurs utilisé en géologie pour étudier l'origine des roches et la composition du manteau terrestre. Les différents procédés de formations des deux isotopes stables produisent des abondances isotopiques différentes.

Un point de vigilance est à porter sur les phases de filtration et de distillation des échantillons d'eau avant leur analyse par scintillation liquide. En effet, seule l'étape de distillation permet de mesurer exclusivement la forme HTO du tritium. L'absence de filtration et de distillation des eaux avant leur analyse peut conduire à des biais dans les résultats d'analyse en raison de la présence éventuelle, d'une part de composés organiques dissous (perturbation du signal de fluorescence), et d'autre part de molécules organiques tritiées ou de nanoparticules tritiées au sein des échantillons.

Il n'est toutefois pas établi à ce jour, à notre connaissance, que les étapes de distillation éliminent la totalité de ces dernières formes physico chimiques (molécules organiques volatiles, macromolécules et nanoparticules tritiées). Ainsi, si elles sont présentes dans un échantillon d'eau, elles peuvent tout autant échapper à la mesure ou conduire à une surestimation des teneurs en HTO de l'échantillon d'eau analysé.

Concernant la métrologie du TOL, aucun exercice d'intercomparaison n'a été réalisé à ce jour sur des échantillons solides présentant des teneurs < 30 Bq/L au niveau international. Or, les niveaux ambiants hors influence des rejets sont aujourd'hui < 1 Bq/L, soulignant des voies d'améliorations encore possibles afin de répondre plus précisément aux besoins d'expertise dans ce domaine.

Par ailleurs, de nouvelles méthodes se développent pour l'analyse du TOL au sein des matrices sédimentaires. Par exemple, dans le cas des matrices sédimentaires peu riches en matière organique, l'utilisation d'un « entraîneur^[20] » lors de la combustion (en bombe^[21]) semble permettre d'accéder à la quantification du TOL au sein de ces matrices (Vagner et al., 2016). Dans ce dernier cas, l'entraîneur est un combustible fossile (fuel), c'est-à-dire au sein duquel toute trace de TOL a disparu par décroissance radioactive en raison de l'ancienneté de ce type de composé organique. Cet entraîneur permet de favoriser la combustion de l'échantillon initialement peu riche en matière organique. Ces méthodes pourraient probablement permettre à terme d'accéder aux mesures à bas niveau au sein de certaines matrices sédimentaires et de sols (peu riches en matière organique) ne se prêtant pas au mesurage par recroissance de ³He en raison de la présence de ⁴He géogénique/radiogénique.

[20] En chimie, un « entraîneur » est un composé qui favorise l'extraction de la substance recherchée.

[21] La technique de combustion en bombe (ou combustion de Parr) permet de convertir un échantillon en cendres en oxydant tous les hydrocarbures en dioxyde de carbone et en eau ; elle est classiquement utilisée en amont d'analyses chimiques.

CONCLUSIONS SUR LA MÉTROLOGIE DU TRITIUM

Les techniques de mesure bas niveau par enrichissement électrolytique et recroissance de l'hélium-3 sont aujourd'hui disponibles. Ces méthodes permettent à la fois d'abaisser considérablement les limites

de détection et de réduire les incertitudes associées aux teneurs bas niveaux, nécessaires pour caractériser les niveaux ambiants hors influence de rejets des industries qui par ailleurs s'amenuisent.

Les exercices d'intercomparaison menés tant au niveau national qu'international sur des matrices environnementales variées (pommes de terre, blé, herbe...) permettent d'ores et déjà de s'assurer de la qualité des résultats d'analyses produits par les différents laboratoires, en particulier pour des teneurs de l'ordre de 150 Bq/kg sec (soit entre 170 et 330 Bq/L environ, pour des teneurs en hydrogène dans l'échantillon de 10 % et 5 %, respectivement), et démontrent la validité de la norme française.

Un matériau de référence pour la mesure du TOL fait actuellement défaut au niveau international.

Une norme française sur l'analyse du tritium libre et organiquement lié est en cours d'édition. Cette norme sensibilise en particulier sur le risque de contamination ou d'échange isotopique avec la vapeur d'eau du milieu ambiant.

Pour les matrices solides peu riches en matière organique (sols et sédiments) ne pouvant pas être traitées par combustion, la méthode par recroissance de l'hélium-3 est aujourd'hui opérationnelle. Toutefois, pour des teneurs en TOL inférieures à environ 2 Bq/kg sec au sein de ces matrices (environ 11 Bq/L, pour des teneurs en hydrogène de l'ordre de 2 %) des impasses analytiques demeurent sur des échantillons contenant de fortes proportions d'hélium-4 géogénique (bassins versants incluant des roches volcaniques, principalement). À cette impasse s'ajoute la difficulté de la détermination du pourcentage d'hydrogène pour les matrices peu riches en matière organique car les valeurs sont proches de la limite de quantification de la technique. Le résultat présente alors une incertitude importante et son utilisation pour la conversion du Bq/kg sec au Bq/L dégrade la qualité des résultats en tritium.

Bien entendu, le rapport enjeux/coûts de ces besoins de recherche et développement concernant la métrologie du tritium à bas niveau sur les sols et les sédiments reste à apprécier. En effet, les sols et les sédiments ne constituent pas directement des voies d'exposition significatives. Toutefois ces compartiments constituent des milieux de rémanence^[22] du tritium, comme c'est le cas pour de très nombreux autres radionucléides artificiels (¹³⁷Cs, par exemple) ou autres éléments potentiellement contaminants, comme les métaux traces ou les polluants organiques. Dans le cas du tritium, ni les processus d'accumulation et d'élimination déterminant les temps de résidence et les cycles de résilience^[23] au sein de ces milieux, ni les mécanismes de redistribution et de transfert vers les maillons de la chaîne alimentaire ne sont totalement élucidés (voir paragraphe « Niveaux de tritium dans l'environnement français métropolitain »). Par ailleurs, les valeurs de bruit de fond en tritium associées aux sols ou aux sédiments font aujourd'hui défaut, dans la plupart des cas, conduisant à des incertitudes sur l'évaluation des niveaux de marquage de ces compartiments par les rejets des installations nucléaires.

Enfin, il est important de souligner que les molécules organiques, macromolécules et nanoparticules tritiées qui pourraient être présentes dans un échantillon d'eau filtré peuvent conduire à une surestimation des teneurs en HTO. En effet, à notre connaissance, on ignore aujourd'hui l'efficacité des opérations de filtration/distillation sur l'élimination de ces composés. La distillation est une étape nécessaire pour la quantification du tritium sous sa forme HTO. L'absence de distillation des échantillons d'eau peut, en cas de présence de tels composés, perturber la quantification du tritium sous sa forme HTO.

À noter que si ces composés sont éliminés par les opérations de traitement des échantillons d'eau en vue de la détermination des teneurs en HTO, ils échappent alors à la mesure et demeurent insoupçonnés.

[22] La rémanence d'une substance dans une composante environnementale dépend des processus d'accumulation et d'élimination de cette substance dans le milieu considéré. La rémanence correspond au temps pendant lequel la composante reste significativement contaminée après l'arrêt de l'événement à l'origine de sa contamination. La notion de significativement peut se quantifier par un état de non-équilibre entre la contamination de la composante et l'état général du milieu.

[23] La résilience désigne la capacité pour un corps, un organisme, une organisation ou un système quelconque à retrouver ses propriétés initiales après une altération.

3 COMPORTEMENT ET DEVENIR DU TRITIUM DANS L'ENVIRONNEMENT

Pour mémoire, l'IRSN indiquait dans le Livre blanc sur le tritium, que « *les processus physico-chimiques et biologiques déterminant le devenir du tritium, en tant qu'isotope radioactif de l'hydrogène, sont bien connus dans leur ensemble, et qu'aucun phénomène susceptible de conduire à concentrer davantage le tritium dans la matière organique que l'hydrogène stable dont il suit le même comportement n'a été identifié. La bonne compréhension du devenir du tritium dans l'environnement nécessite de déterminer sa forme chimique (appelée aussi « spéciation »).* »

Ainsi, l'IRSN indiquait en 2010 que « *les valeurs élevées des facteurs de concentration observés chez des organismes marins prélevés dans la baie de Cardiff et l'estuaire de la Severn ne correspondent pas à une bioaccumulation de tritium de l'eau de mer dans ces organismes, mais à une rémanence du tritium présent à des teneurs élevées dans des molécules organiques ingérées par ces organismes. Ce tritium se retrouve alors organiquement lié, à des concentrations élevées, dans les tissus des animaux avant d'être recyclé par le métabolisme de l'organisme et de se diluer peu à peu dans l'hydrogène stable de l'eau de mer ou de l'eau interne des organismes.* » L'IRSN soulignait ainsi « *l'existence générale de lacunes de connaissances sur la présence de molécules marquées de haute activité spécifique, sur leur devenir et donc sur les conséquences en terme d'accumulation du tritium.* »

Il concluait que « *cet exemple singulier de comportement du tritium, à l'origine d'une controverse sur l'existence éventuelle d'une bioaccumulation du tritium, montre l'intérêt de mieux déterminer les formes physico-chimiques du tritium dans l'eau de mer, notamment le tritium lié à des molécules organiques, afin de permettre une interprétation correcte des facteurs de concentration calculés à partir des mesures dans les organismes marins. Ceci apparaît même indispensable lorsque des mesures mettent en évidence des concentrations élevées dans des organismes aquatiques; en tout état de cause, les facteurs de concentration déterminés pour le tritium lié à la matière organique ne doivent pas être assimilés à des facteurs de bioaccumulation, tels que conventionnellement définis.* » Le livre blanc rapporte également que « *si l'organisme vivant a été exposé dans son passé à des concentrations ambiantes plus importantes qu'actuellement, il peut exister une rémanence de cette contamination passée dans certains de ses tissus, induisant un déséquilibre apparent par rapport à la concentration actuelle du contaminant dans l'environnement, plus faible qu'autrefois. [...] La rémanence peut également être observée dans des milieux abiotiques (sols ou sédiments) lorsque des processus physico-chimiques conduisent à fixer durablement une substance dans le milieu.* »

L'amélioration des connaissances sur le comportement du tritium dans l'environnement requiert d'identifier les différentes formes physico-chimiques sous lesquelles il peut se rencontrer dans les divers compartiments environnementaux (air, eau, sols et sédiments, organismes vivants végétaux et animaux) ainsi que dans les rejets des effluents industriels. Dans ce contexte, l'ASN indiquait qu'il était nécessaire de « *compléter la surveillance du tritium dans l'environnement et le long de la chaîne alimentaire pour prendre en compte les formes physico-chimiques présentes et partager les plans d'échantillonnage (choix des espèces animales et végétales pour lever tout biais d'espèces)* ». L'ASN indiquait enfin la nécessité de « *conduire des campagnes appropriées pour lever le doute sur l'influence de différents facteurs en jeu (répartition du tritium et formes dans différents compartiments – matière organique et sédiments – espèces consommables des différents milieux trophiques).* »

Dans ce contexte, les actions entreprises par l'IRSN à partir de 2010 l'ont conduit à renforcer la stratégie de prélèvements et d'analyses au sein de ses réseaux de surveillance de l'environnement afin d'accroître les observations sur les différentes formes physico-chimiques du tritium au sein des composantes environnementales, en s'attachant en particulier à mesurer les concentrations des formes libres (HTO) et des formes liées (TOL). Ce déploiement de la surveillance « systématique » a été conforté par un certain nombre d'études *in situ* menées par l'IRSN depuis 2010. Ces travaux ont porté sur les compartiments atmosphérique, terrestre, aquatique continental, et sur le domaine marin. Ils ont permis d'enrichir les connaissances acquises sur les teneurs en tritium au sein de ces compartiments, en améliorant en particulier la distinction entre les différentes formes physico-chimiques, l'identification de l'origine des différentes formes, la compréhension des gammes de variabilité spatiale ou temporelle, les modalités de transferts entre les différents compartiments.

Ces données acquises dans l'environnement à l'échelle du territoire français métropolitain ont conduit à évaluer, au sein des différents compartiments de l'environnement, les valeurs ou les gammes de valeurs de référence (bruit de fond) en tritium, ainsi que les niveaux de tritium sous influence des rejets des installations nucléaires ou en lien avec d'autres apports d'origine anthropique.

Les travaux de recherches de l'IRSN se sont également attachés à évaluer la rémanence du tritium dans les compartiments de la biosphère, au sein du compartiment sédimentaire des cours d'eau et fleuves, à l'échelle d'un bassin versant, au sein des végétaux terrestres et des végétaux aquatiques du domaine marin, enfin au sein des organismes marins de la Manche et de la Méditerranée.

3 1

AVANCÉE DES CONNAISSANCES SUR LE COMPORTEMENT ET LES FORMES PHYSICO- CHIMIQUES DU TRITIUM DANS L'ENVIRONNEMENT

- Revue des connaissances -

Le tritium est un des isotopes de l'hydrogène. Il est le seul isotope radioactif de cet élément. En dépit de leur différence de masse, le tritium et les isotopes stables de l'hydrogène se présentent sous les mêmes formes physico-chimiques.

L'hydrogène est le plus léger des éléments chimiques connus, et compose, en nombre d'atomes, l'essentiel de notre univers. Les isotopes de cet élément sont ainsi particulièrement mobiles au sein de l'environnement, et extrêmement échangeables, que ce soit au sein même des différents milieux abiotiques et biologiques composant l'environnement, ou bien entre les différents compartiments de l'environnement.

Dans l'environnement, le tritium est présent au sein de l'ensemble des compartiments de la géosphère et de la biosphère, à l'instar de l'hydrogène, élément que l'on retrouve en grande majorité sous la forme de molécule d'eau (Figure 3). Il en est de même pour le tritium pour lequel la forme dominante est celle de l'eau tritiée (HTO). Cette forme, à caractère conservatif^[24] au sein des masses d'eau, s'observe au sein de l'ensemble des différentes composantes de l'hydrosphère [eaux de précipitations, eaux naturelles de surface, eaux souterraines, eaux de mer, eaux interstitielles des sols et des sédiments, eaux d'évapotranspiration (Connan et al., 2015)]. Elle est largement utilisée en hydrologie afin de déterminer les temps de transfert entre les eaux de surface et les eaux souterraines (Bowen 1979) ou bien comme traceur pour déterminer la dispersion des rejets en mer (Bailly du Bois et al., 2002; 2011). Les concentrations en eau tritiée au sein de l'hydrosphère varient en fonction de nombreux paramètres dont la latitude, la saison, l'âge des masses d'eau, l'hydrologie, la taille des bassins versants, le taux de précipitations, l'altitude... (Momoshima, 1991; Hadžišehović, 1982; Hadžišehović, 1978; Radwan et al., 2001; Palomo et al., 2007). Ainsi, l'eau de pluie présente des concentrations en HTO généralement sensiblement supérieures à celles

des cours d'eau en raison du temps de transit des molécules d'eau entre l'atmosphère et l'hydrosphère terrestre permettant la diminution des concentrations en tritium par décroissance radioactive (Ducros et al., 2017). De même, il est attendu que la vapeur d'eau en surface du sol présente des teneurs en tritium significativement différentes de celles des cours d'eau ou des précipitations en fonction des stocks constitués dans les sols et des flux hydriques. Par ailleurs, des travaux montrent que les teneurs en tritium dans la vapeur d'eau au-dessus des océans (dix premiers mètres) sont 10 fois plus importantes que celles mesurées dans les eaux de surface (Kakiuchi et al., 2006). Ce phénomène est expliqué par les flux descendants depuis la stratosphère, où est naturellement produit le tritium, vers la troposphère.

Les variations de concentrations en HTO au sein de l'hydrosphère sont généralement extrêmement dynamiques en lien avec les transferts rapides de l'hydrogène et des molécules d'eau au sein des différentes composantes de l'environnement.

Le tritium est présent dans l'atmosphère sous la forme de vapeur d'eau (HTO), également sous la forme d'hydrogène tritié (HT), de méthane tritié ou autres gaz organiques (CH³T, autres Torg), ainsi que sous la forme de particules d'aérosols tritiées.

Dans le cas des installations nucléaires en démantèlement ou bien des centres de retraitement du combustible irradié, la forme HT est souvent prédominante dans les rejets atmosphériques. Par exemple, les opérations de dégradation du sodium (démantèlement de l'installation de Creys-Malville) génèrent un rejet de tritium majoritairement sous forme HT. Ces formes sont soupçonnées de conduire à une augmentation des transferts du tritium par voie foliaire (Cline, 1953; Inoue Y. et al., 1988; Yamada Y. et al., 1989; Momoshima et al., 1999). Il est aujourd'hui largement admis que l'oxydation de ces formes apportées par l'atmosphère

[24] Un élément chimique est dit « conservatif » au sein des masses d'eau lorsqu'il ne s'échange pas ou peu avec les supports solides (matière en suspension par exemple).

par les micro-organismes des sols conduit à accroître les teneurs en tritium dans ces compartiments (McFarlane et al., 1979; Garland et Cox, 1982; Ichimasa et al., 1988; Yokoyama et al., 2004; Ota et al., 2007). Les formes oxydées du tritium (HTO) ainsi produites par oxydation microbienne du HT dans les sols rejoignent alors les eaux interstitielles des sols et sont pour partie réémises vers l'atmosphère sous la forme de vapeur d'eau tritiée. Une partie d'entre elles est également incorporée au sein des molécules organiques (production végétale, matière organique des sols) au cours des activités métaboliques. Ce tritium piégé dans les matrices biologiques (TOL) a un temps de résidence supérieur à celui de l'HTO (Thompson et al., 2015).

La présence de tritium sous la forme d'aérosols est peu documentée. Lorsque le tritium est mesuré associé à cette forme, elle pourrait correspondre à des resuspensions de particules de sols marquées, à des bioaérosols composés de bactéries ou émis à partir de la biomasse terrestre, ou bien encore à des aérosols produits par des opérations industrielles manipulant du tritium (cas de l'usine SRB

Pembroke Technologies au Canada). Dans le champ proche de l'usine AREVA NC La Hague, la forme aérosol du tritium a été recherchée en analysant en scintillation liquide des filtres atmosphériques (IRSN, 2014c). Cette forme n'a toutefois pas été décelée (limites de détection de l'ordre de 0,02 Bq/m³).

Si le tritium suit intimement le cycle de l'eau, il intègre également le cycle de la matière organique et de fait, le cycle du carbone, lors des processus de photosynthèse, de respiration et autres processus métaboliques (e.g., Murphy, 1993; Kim et al., 2013). Au sein des composés organiques, le tritium est présent soit sous la forme d'eau tissulaire (TFWT, Tissue Free Water Tritium), soit engagé dans des liaisons covalentes (fortes) ou bien dans des liaisons hydrogène ou « pont hydrogène » (faibles). Ce concept théorique a été largement utilisé afin de discriminer les formes échangeables et non échangeables du tritium organiquement lié (TOL) (e.g., Baglan et al., 2011, Jean-Baptiste et Fourré, 2013; Kim et Korolevych, 2013). Si des protocoles expérimentaux ont été développés afin

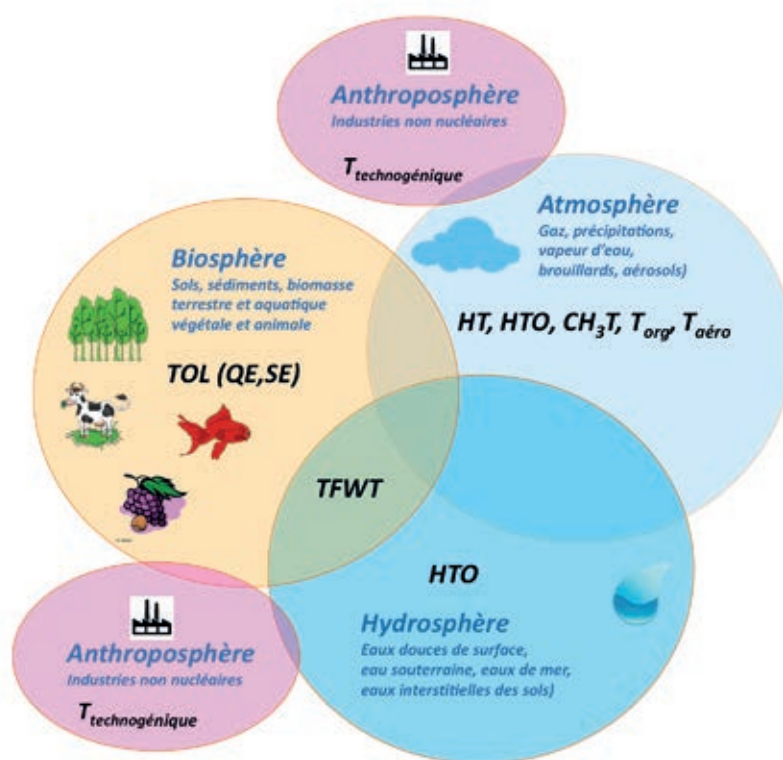


Figure 3 - Formes physico-chimiques du tritium dans l'environnement ; HT (hydrogène tritié), HTO (eau tritiée), CH₃T (méthane tritié), T_{org} (tritium organique gazeux), T_{aéro} (aérosols tritiés), TOL-QE (tritium organiquement lié rapidement échangeable), TFWT (Tritium Free Water Tissue, tritium de l'eau tissulaire), TOL-SE (tritium organiquement lié lentement échangeable), T_{technogénique} (tritium d'origine technogénique, i.e. issus de procédés industriels manipulant des molécules de synthèse et différents matériaux tritiés).

de séparer ces deux formes du TOL (Pointurier et al., 2004 ; Cossonnet et al., 2009), en particulier en extrayant la forme échangeable de tritium (TOL-E) d'un échantillon lyophilisé à partir de rinçages successifs avec de l'eau exempte de tritium, il s'avère que la distinction de ces deux formes peut être fortement dépendante de la nature des molécules organiques rencontrées au sein des différentes matrices de l'environnement (Bacchetta, 2014) et extrêmement sensible aux opérations de séparation chimique.

On considère qu'en moyenne environ 70 % du tritium lié à la matière organique des végétaux se trouvent sous forme non échangeable (TOL-NE), le reste (30 %) se mettant à l'équilibre avec l'eau tritiée à laquelle les molécules organiques sont exposées (Belot et al., 1996). La valeur de cette fraction organique échangeable varie néanmoins selon les estimations de différents auteurs : Pointurier et al. (2004) indiquent des valeurs allant de 11 % pour la cellulose à 22 % pour des échantillons de pommes de terre et de raisins. Dans le cas de l'herbe de prairie, des modèles mécanistiques permettent d'évaluer que les proportions de TOL-E seraient de l'ordre de 20 à 30 % (Le Dizès et al., 2016).

Il est généralement admis que le TOL-E s'équilibre très rapidement avec l'eau tissulaire, elle-même en équilibre avec les molécules d'eau du milieu ambiant (eau ou vapeur d'eau) (e.g., Brudenell et al., 1997).

Le TOL-NE conduit à une rémanence du tritium au sein de la matière organique dont le devenir dépend des cinétiques réactionnelles, en particulier des dynamiques de dégradation et de recyclage des composés organiques. Ainsi, des teneurs en TOL supérieures aux concentrations en HTO du milieu ambiant ont été fréquemment observées dans la végétation terrestre (Dailland et al., 2004 ; Jean-Baptiste et al., 2011 ; Kim et Korolevych, 2013) ou aquatique (Fiévet et al., 2013 ; Eyrolle-Boyer et al., 2015a). Ces observations ne font que conforter les nombreux travaux expérimentaux attachés à étudier la formation et la translocation du TOL au sein des plantes (Garland et Ameen, 1979 ; Guenot et Belot, 1984 ; Diabaté et Strack, 1997 ; Choi et al., 2002). Des déséquilibres TOL/HTO attestant de la rémanence du tritium au sein de la matière organique ont également été constatés dans les sols (Kim et al., 2012 ; Thompson et al., 2015) ou encore les sédiments de rivière collectés hors de l'influence des rejets des installations nucléaires (Eyrolle-Boyer et al., 2015a).

Concernant les formes organiquement liées du tritium, rappelons que la nouvelle norme française pour la métrologie du TOL (XP NF M60-824 « Méthode d'essai pour l'analyse du tritium de l'eau libre et du tritium organiquement lié dans les matrices environnementales » ; cf. paragraphe « Norme française sur l'analyse du tritium ») préconise de ne pas distinguer les deux formes (TOL-E/TOL-NE) mais de mesurer simplement d'une part le tritium de l'eau de déshydratation^[25] (TED), obtenue après un cycle de lyophilisation des échantillons, et d'autre part le tritium organiquement lié total, soit celui résiduel au sein de l'échantillon lyophilisé.

Le tritium est plus lourd que son homologue stable, l'hydrogène, conduisant ainsi à accroître le moment dipolaire de la molécule de 105° à 120° et à un fractionnement isotopique entre le tritium et l'hydrogène par modification des propriétés cinétiques et thermodynamiques de la molécule d'eau. Ces processus sont impliqués à chaque changement de phase (évaporation, condensation, solidification, fusion) (Baumgartner et Kim, 1990) et sont exploités en particulier lors de l'enrichissement électrolytique de l'eau, une méthode qui permet de concentrer le tritium contenu en très faible quantité dans un échantillon d'eau avant son analyse en scintillation liquide. Dans le cas du deutérium (²H), un isotope non radioactif de l'hydrogène, également plus lourd, ces processus conduisent par exemple à étudier la croissance végétale (Epstein et al., 1979 ; Baumgartner et Kim, 1997), à discriminer les plantes en C3^[26] (comme l'herbe de prairie ou le blé) des plantes en C4 (comme le maïs ou la canne à sucre) (e.g., White, 1989), trouvant une application dans l'étude du changement du climat (Schiegl, 1972).

Il est désormais largement admis que l'incorporation du tritium sous forme liée à la matière organique du végétal se fait avec un faible fractionnement isotopique (e.g., McFarlane, 1976 ; Kim et Baumgartner, 1991 ; Belot, 1996 ; Baumgartner et Kim, 1997 ; Boyer, 2009). Récemment, des auteurs rapportent les sources d'incertitudes associées aux valeurs empiriques de fractionnement isotopique (Le Goff, P., 2014). Ils soulignent en particulier que les rapports T/H, exprimant le fractionnement isotopique, sont trop souvent évalués, à tort, à partir des rapports TOL/HTO, conduisant à sous-estimer le fractionnement de 5 à 50 % car le TOL inclut potentiellement une partie du TOL-E.

[25] Le tritium de l'eau de déshydratation (TED) est une dénomination opératoire qui s'apparente au tritium présent dans l'eau tissulaire (TFWT).

[26] Les plantes en C4 sont des organismes qui ont su adapter leur activité photosynthétique dans des milieux de vie contraignants (climat chaud et sec, sol à faible potentiel hydrique, stress hydrique...). Ces plantes en C4 ont un mode et une efficacité de fixation du CO₂ présent dans l'atmosphère (carboxylation) qui leur permettent d'avoir un rendement photosynthétique très supérieur aux plantes en C3 (les plus répandues). Les premiers composés formés lors de la carboxylation possèdent 4 atomes de carbone contrairement à ceux des plantes en C3 qui n'en possèdent que 3. Les activités photorespiratoires dans les plantes en C4 sont également plus restreintes par rapport aux plantes en C3. Cette dernière propriété implique un enrichissement des isotopes les plus lourds au sein de ces organismes (¹⁴C/¹³C/12, ³H/²H/H).

Ces mêmes auteurs indiquent que le fractionnement demeure néanmoins modéré, et ne peut en aucun cas conduire à une accumulation significative du tritium au sein des organismes vivants.

En fait, dans le cas des molécules organiques d'origine naturelle, par définition biodégradables, il n'existe pas au sens strict de tritium organiquement lié non échangeable. Certains composés organiques, comme la lignine, la cellulose ou les acides humiques dans les sols constituent des résidus de dégradation de la matière organique, et perdurent ainsi plusieurs années dans l'environnement. D'autres, comme les glucides, sont rapidement recyclés et dégradés. De récents travaux montrent que, dans les sols, l'hydrogène non échangeable présente des formes à la fois organiques et inorganiques dont la proportion dépend de la nature des minéraux (Paul et al., 2016). Concernant l'hydrogène organiquement lié, ces mêmes travaux soulignent qu'au sein de la matière organique des sols étudiés, 70 % des liaisons C-H sont rompues au bout d'une année lors des processus de dégradation libérant ainsi l'hydrogène vers sa forme H_2O . Sur ce principe, il paraît utile de proposer aujourd'hui une discrimination, non plus entre le TOL-E et le TOL-NE, mais entre deux nouvelles formes tenant compte du caractère plus ou moins dégradable des composés organiques : le TOL rapidement échangeable (TOL-QE, quickly exchangeable) et le TOL plus lentement échangeable (TOL-SE, slowly exchangeable). Ces formes permettraient de rendre compte des différents temps de résidence du tritium au sein des molécules organiques et d'évaluer les temps de rémanence du tritium au sein de ces composés. Il ne s'agit pas, selon ce concept, de développer de nouvelles techniques ou de nouveaux protocoles de mesures de ces formes, mais de définir des paramètres connexes qu'il serait utile de mesurer afin de rendre compte de la biodégradabilité des composés organiques portant le tritium. Les premières réflexions portent sur des analyses élémentaires de carbone et d'azote, des analyses de ^{13}C et de ^{15}N afin de déterminer les signatures isotopiques des composés organiques ($\delta^{13}C$ et $\delta^{15}N$)^[27], des analyses de cellulose ou de lignine.

Outre la bio-intégration du tritium au sein des molécules organiques « naturelles », caractérisant conventionnellement le TOL, des procédés industriels manipulant des molécules de synthèse et différents matériaux peuvent conduire à produire du tritium

dit « technogénique ». Ces molécules ou particules généralement hautement tritiées sont produites soit par des industries pharmaceutiques, tel qu'observé dans le canal de Bristol et la baie de Cardiff (UK) (McCubbin et al., 2001 ; Croudace et al., 2012), soit par des résidus de peinture luminescente d'ateliers d'horlogerie comme constaté dans des archives sédimentaires du linéaire Rhône amont et des sédiments de surface des cours d'eau de la région du haut Rhône (Krejci et Zeller [1979] ; Jean-Baptiste et al., 2007 ; IRSN, 2012), ou bien encore sont issues des résidus des usines de fabrication de lampes de sécurité luminescente (SRB Factory Pembroke Technologies, Canada) (Workshop on Current Uncertainties in Tritium Research, 2016). Dans le cas de ces deux derniers exemples, il est attendu aujourd'hui que des particules tritiées submicrométriques (nanoparticules tritiées), peu biodégradables, c'est-à-dire réfractaires, aient été dispersées dans l'environnement. De nombreux objets luminescents contenant du tritium ont été fabriqués dès le milieu du siècle dernier, en particulier dans l'horlogerie. Dans la plupart des peintures utilisées, le tritium était associé, par exemple, à des sulfures de zinc ou du polyester.

Les sources de nanoparticules tritiées, probablement multiples et diffuses, ne sont pas identifiées, en particulier en France, de même que leur impact dans le temps et l'espace sur les composantes environnementales. À noter également ici que ces formes échappent potentiellement à l'analyse lorsqu'elles sont présentes dans l'eau en raison de la distillation des échantillons (seules les molécules d'eau et d'eau tritiée sont extraites) et sont difficilement discernables au sein des matrices solides en raison de leur forte dilution avec les particules plus grossières.

Il peut être enfin important de souligner que l'assimilation de telles particules par les organismes vivants, leur rémanence et leur accumulation le long de la chaîne trophique ne sont à ce jour absolument pas étudiées au sein de la communauté scientifique, dans le cas particulier du tritium. Le projet européen TRANSAT (TRANSversal Actions for Tritium, 2017-2021), auquel contribue l'IRSN, vise à des études plus précises en particulier à affiner et étendre le corpus des connaissances sur le tritium – notamment sous forme de particules tritiées – au travers d'études variées et complémentaires (radioécologiques, radiotoxicité, radiobiologie et dosimétrie).

[27] Les signatures isotopiques $\delta^{13}C$ et $\delta^{15}N$ peuvent permettre dans certains cas de discriminer l'origine de la matière organique.

CONCLUSIONS SUR LE COMPORTEMENT ET LES FORMES PHYSICO-CHIMIQUES DU TRITIUM

Le tritium dans l'environnement présente une multitude de formes physico-chimiques sous formes gazeuse (HT, CH₃T, autres T_{org} gazeux), solide (aérosols, nanoparticules), liquide (HTO), bio-intégrée (TOL). Elles sont distribuées au sein des

différents compartiments de la biosphère, s'échangent aux interfaces de ces compartiments et interagissent entre leurs différentes composantes, donnant lieu à des déséquilibres complexes entre les différentes formes en fonction des cinétiques d'échange et de transformation de ces formes au sein de l'environnement.

Si les différentes formes physico-chimiques sont aujourd'hui identifiées, leurs concentrations dans l'environnement et l'évolution très dynamique de leurs concentrations ne sont que partiellement renseignées. En particulier, on ne connaît pas bien encore aujourd'hui le devenir des formes HT émises dans l'environnement et leur transfert direct (atmosphère/plantes) ou indirect (atmosphère/sols/plantes) vers la biomasse végétale.

De même, peu de données sont disponibles sur le comportement et le devenir des molécules organiques dissoutes tritiées, qu'elles soient issues des industries (pharmaceutiques, en particulier) ou bien présentes naturellement, ainsi que des nanoparticules tritiées libérées dans l'environnement par certains procédés industriels. Pour ces dernières formes, on ne connaît pas précisément ni les lieux et les milieux dans lesquels elles peuvent se rencontrer et se concentrer, hormis quelques cas bien identifiés [baie de Cardiff, fleuve Rhône (cf. paragraphe « Rémanence dans les sédiments »)], ni les quantités ou proportions qui peuvent être transférées vers les maillons de la chaîne alimentaire.

Enfin, les cinétiques des mécanismes métaboliques régissant le monde du vivant semblent conditionner le caractère échangeable du TOL vers sa forme libre HTO. Ainsi, une caractérisation de la matière organique tritiée à partir de l'analyse de paramètres clés permettant d'appréhender sa biodégradabilité, par exemple, permettrait de mieux comprendre le devenir de cette forme dans l'environnement.

3 2 NIVEAUX DE TRITIUM DANS L'ENVIRONNEMENT FRANÇAIS MÉTROPOLITAIN

Depuis plusieurs dizaines d'années, des centaines d'analyses de tritium sont réalisées sur des échantillons prélevés dans l'environnement dans le cadre de la surveillance radiologique du territoire conduite par l'IRSN, que ce soit à partir des réseaux de surveillance régulière de l'institut, dans le cadre d'études telles que les constats régionaux, ou encore des prestations de suivis radioécologiques réalisés pour le compte des exploitants. Le nombre et la diversité des types d'analyse ont augmenté significativement. Ainsi, pour la surveillance de « routine », le nombre d'analyses de TOL réalisées sur les algues ou les végétaux aquatiques, les végétaux terrestres, les animaux d'élevage ou le gibier, les céréales, le lait et autres produits alimentaires a globalement triplé entre 2010 et 2016 (Figures 4 et 5). Ainsi, aujourd'hui, la surveillance radiologique régulière de l'environnement par l'IRSN prévoit l'analyse du tritium organiquement lié dans les matrices biologiques sur près de 150 échantillons par an en considérant différentes matrices comme indiqué dans le tableau 3. Les échantillons collectés concernent les zones proches des installations nucléaires (80 %) et les zones non soumises aux rejets de ces installations (20 %). Dans le cadre des constats régionaux une centaine d'analyses complémentaires de TOL est réalisée par région. Ainsi, par exemple, dans le cadre du constat Nord Normandie (IRSN, 2015b), près de 130 analyses de TOL ont été réalisées au sein des compartiments aquatique continental (végétaux et poissons), marin (algues, crustacés et poissons) et terrestre (grandes cultures, produits AOP/AOC, végétaux...), dont un tiers dans le champ proche des installations nucléaires et deux tiers dans les zones non influencées par les rejets.

Tableau 3 - Distribution par type de matrice des mesures de tritium (TOL) réalisées dans le cadre de la surveillance régulière de l'environnement sur le territoire français métropolitain.

Type de matrice analysée	Nombre d'échantillons analysés en TOL/an
Algues et végétaux aquatiques	40
Céréales, viandes, laits et autres aliments	12
Mollusques, crustacés, poissons	39
Feuilles d'arbres, fruits et légumes	56

L'ensemble des données acquises permet de connaître relativement bien les niveaux ambiants de tritium en France aujourd'hui au sein des différents compartiments et composantes de l'environnement (IRSN, 2016a), que ce soit dans le champ proche des installations nucléaires ou bien hors des zones d'influence de leurs rejets liquides ou gazeux. En complément de ces données, un certain nombre d'études spécifiques sont réalisées depuis 2010 afin d'étudier plus précisément le comportement du tritium sous ses différentes formes physico-chimiques dans différents milieux ou compartiments, et surtout afin de comprendre et d'expliquer les observations. Ainsi, pour le compartiment atmosphérique, les formes aérosols, gazeuses, les dépôts humides et secs sur l'herbe ont été étudiés dans le cadre du projet SPECTRA (SPECiation du TRitium dans l'Atmosphère). En milieu terrestre, le transfert du tritium au sein du système prairial est étudié dans le cadre du projet VATO (IRSN, 2016b). Dans le compartiment fluvial, les travaux de l'IRSN se sont focalisés sur les flux de HTO et TOL délivrés par le Rhône en Méditerranée afin de connaître le poids de ce terme source sur les observations réalisées dans cette zone marine (IRSN, 2013b, 2015c, 2016c) et sur le tritium technogénique dans la région du haut Rhône (IRSN, 2014a). Dans le milieu marin, différents projets ont été développés dans le Golfe du Lion, la Rade de Toulon, en Manche, dans les Golfes de Gascogne et Normand-Breton afin de mieux connaître les dynamiques de transfert du tritium au sein de ces milieux. Ces projets sont détaillés ci-après.

L'ensemble des observations réalisées par l'institut au cours de ces dernières années a notamment permis d'acquérir les valeurs ou les gammes de valeurs du bruit de fond (ou de référence) en HTO et TOL par milieu, même si des incertitudes résident encore pour certains compartiments, en particulier sur la compréhension de la variabilité de ces valeurs. Rappelons ici que les valeurs de bruit de fond sont indispensables afin d'évaluer les niveaux de marquage de l'environnement (ou degré d'anthropisation) par les rejets des industries nucléaires.

Les paragraphes qui suivent présentent, par compartiment, les niveaux observés aujourd'hui en France d'une part hors influence des rejets des installations nucléaire et d'autre part sous leur influence.

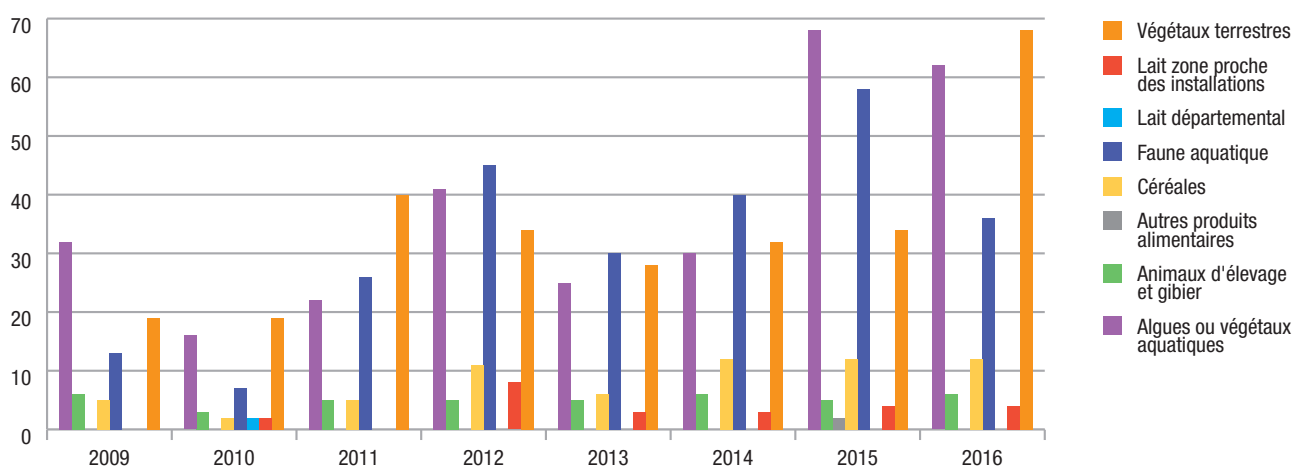


Figure 4 - Nombre d'analyses de tritium organiquement lié (TOL) réalisées dans le cadre de la surveillance régulière de l'IRSN.

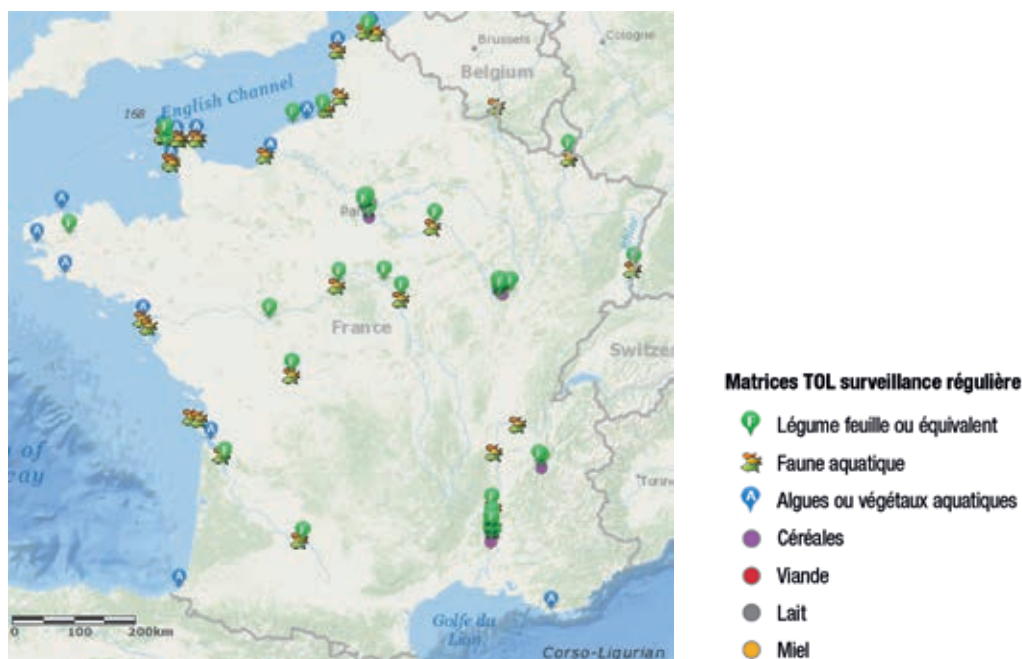


Figure 5 - Répartition à l'échelle du territoire métropolitain des matrices collectées en vue de l'analyse du TOL dans le cadre de la surveillance régulière conduite par l'IRSN.

Compartiment atmosphérique

Niveaux observés dans l'atmosphère hors influence des installations nucléaires

Le projet SPECTRA (SPEciation du TRitium dans l'Atmosphère) étudie les formes physico-chimiques du tritium dans l'atmosphère dans des zones hors influence et sous influence des rejets atmosphériques de l'usine AREVA NC La Hague. Les niveaux hors influence de tous sites nucléaires ont été établis à l'échelle régionale afin de disposer de mesures de référence (bruit de fond) dans l'atmosphère (Connan et al., 2017a; Connan et al., 2017b). Les mesures ont été faites à Damgan (56) un site côtier, et à Fougères (35), un site continental, par des vents de sud-ouest, c'est-à-dire venant de l'Atlantique depuis plusieurs jours. L'extrapolation de ces valeurs de référence, caractérisant les masses d'air entrant sur le continent, à l'échelle du territoire français, n'est toutefois pas établie à ce jour. En 2016, les résultats obtenus sur ces deux sites du nord-ouest de la France indiquent des valeurs de bruit de fond très faibles comprises, pour HTO entre $1,5 \pm 0,1$ mBq/m³ ($0,19 \pm 0,01$ Bq/L) pour le site continental et $4,6 \pm 0,1$ mBq/m³ ($0,45 \pm 0,01$ Bq/L) pour le site côtier, pour HT entre $6,0 \pm 0,8$ et $13 \pm 0,9$ mBq/m³, sans distinction

remarquable entre le site continental et le site côtier, et pour CH₃T inférieures à 3 mBq/m³ (Tableau 4). Ces valeurs sont en accord avec les rares données de la littérature pour les niveaux de fond hors influence nucléaire. Les niveaux de référence en HTO dans l'eau de pluie sont fournis par la base de données de l'AIEA depuis 1953 à l'échelle de l'Europe (Global Network of Isotopes in Precipitation, GNIP, Wiser Database). Les mesures réalisées en France sont faites sur les eaux de pluie collectées à Thonon-les-Bains. Sur la période de 2014 à 2016, les niveaux en HTO dans les eaux de pluie ont varié entre $0,71 \pm 0,05$ et $1,4 \pm 0,1$ Bq/L, avec des valeurs maximales en été et des valeurs minimales en hiver, tel qu'on l'observe pour la grande majorité des radionucléides cosmogéniques^[28] (Figure 6). Comme dans le cas des données acquises dans le cadre du projet SPECTRA, la variabilité des valeurs de référence en HTO dans les eaux de pluie à l'échelle du territoire français n'est pas établie. De nombreux paramètres physiques ou géographiques naturels tels que l'origine des masses d'air, la saison, les flux d'eau entre le sol et l'atmosphère, ou encore l'altitude sont susceptibles d'influer significativement les teneurs en HTO dans les eaux de pluie (Ducros et al., 2017). Par ailleurs, à notre connaissance, aucune donnée n'est disponible concernant les teneurs en HTO dans les brouillards.

Tableau 4 - Bruit de fond en tritium dans l'atmosphère en France et lacunes de connaissance identifiées.

Formes physico-chimiques	Valeur ou gamme de valeurs	Source documentaire
HTO (eaux de pluie)	1 à 2 Bq/L* (période non référencée)	IRSN, 2016a
	$1,6 \pm 0,4$ Bq/L* (moyenne 2007-2010, n=48)	Eyrolle-Boyer et al., 2015c
	$0,71 \pm 0,05$ à $1,4 \pm 0,1$ Bq/L* (2014-2016, n=35)	Ducros et al., 2017
HTO (air)	$1,5 \pm 0,1^*$ à $4,6 \pm 0,1^{**}$ mBq/m ³ (2016, n=6)	Projet SPECTRA
	$0,19^* \pm 0,01$ à $0,45^{**} \pm 0,01$ Bq/L (2016, n=6)	Projet SPECTRA
HTO (brouillards)	nd	nd
HT	$6,0 \pm 0,8$ à $13 \pm 0,9$ mBq/m ^{3***} (2016, n=6)	Projet SPECTRA
CH ₃ T	inférieur à 3 mBq/m ³ (2016, n=2)	Projet SPECTRA

nd : non documenté. * Site continental. ** Site côtier. *** Continental ou côtier. $\pm$: incertitude analytique ou écart type (2σ) pour les moyennes.

[28] Les radionucléides cosmogéniques sont ceux qui sont produits dans les hautes couches de l'atmosphère. Le tritium, les ¹⁴C, ⁷Be, ¹⁰Be, ²²Na, par exemple, sont des radionucléides cosmogéniques.

Niveaux observés dans l'atmosphère sous influence des installations nucléaires

Sur la période 2011-2014, une cinquantaine d'échantillons prélevés à proximité des sites électronucléaires d'EDF montrent que, très sporadiquement, les eaux de pluie présentent des concentrations en tritium allant de 4 à 11 Bq/L et jusqu'à 18 Bq/L autour du site de Tricastin (basse vallée du Rhône), soit des valeurs significativement supérieures au bruit de fond (0,7 à 1,4 Bq/L dans les pluies). Les concentrations plus élevées observées autour de ce dernier site dans l'eau de pluie ainsi que dans l'air sont probablement imputables aux rejets du complexe nucléaire de Marcoule situé à moins de 20 km au sud (IRSN, 2012).

Pour les sites nucléaires en démantèlement, l'influence des rejets de tritium est assez peu visible au travers des mesures effectuées dans l'environnement. Les courtes augmentations de concentration en tritium dans l'air influencent en effet de manière modérée et surtout très brève les autres composantes de l'environnement terrestre. Il en résulte que près de 90 % des échantillons collectés autour du site de Creys-Malville, par exemple, présentent des concentrations en tritium inférieures au seuil de décision. Cette influence très faible pourrait être liée au fait que le tritium rejeté se trouve sous la forme

d'hydrogène tritié (HT) qui semble être moins transférée au milieu vivant que la vapeur d'eau tritiée (HTO), bien que cette hypothèse ne soit pas aujourd'hui totalement validée.

Le site AREVA NC de La Hague rejette plus de 80 TBq/an de tritium dans le compartiment atmosphérique. L'influence des rejets gazeux tritiés du centre AREVA NC de La Hague est peu visible en milieu atmosphérique. Le tritium est toutefois régulièrement mesuré dans l'eau de pluie avec des concentrations pouvant dépasser ponctuellement 30 Bq/L (à Digulleville et Omonville-la-Petite, situées à environ 2 km au nord du site d'AREVA La Hague).

Dans le cadre du projet SPECTRA, les proportions et quantités des formes HTO, HT, T organique, CH₃T ont été mesurées à des distances allant de 0 à 5 km des émissaires principaux de l'usine AREVA NC La Hague, puis à plus longue distance (0-200 km) sous influence des rejets de l'usine.

Vingt prélèvements d'air sous influence des rejets gazeux en champ proche (0-3 km) de l'usine AREVA NC La Hague ont été effectués à différentes périodes afin de tenir compte des conditions contrastées de rejets, en ciblant des pics d'activités sur des pas d'intégration courts, de l'ordre de l'heure, afin de produire des données potentiellement majorantes. Dans cette zone proche des émissaires, les niveaux en HTO dans l'air varient de 200 à 1 700 mBq/m³

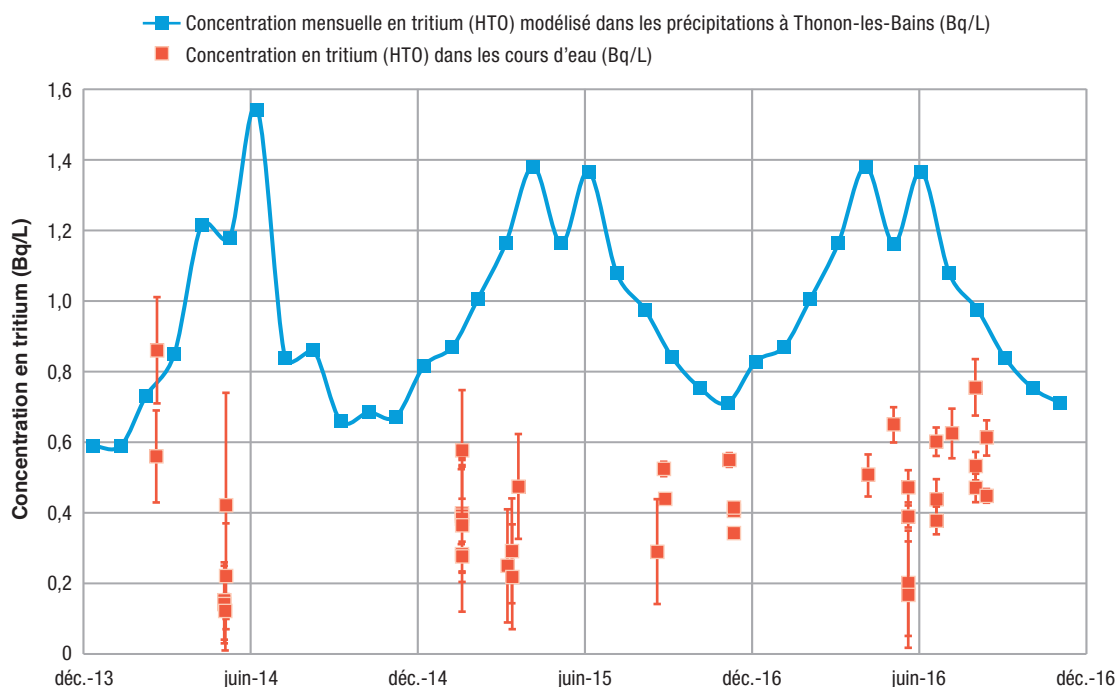


Figure 6 - Évolution temporelle des teneurs en HTO dans les eaux de pluie et dans les cours d'eau hors influence des installations nucléaires (Agly, Agout, Ardèche, Argens, Aude, Cèze Amont, Clamoux, Durance, Gapeau, Gardon, Garonne, Hérault, Orb, Ouvèze, Tarn, Thoré, Var); pour la période de 2015 à 2016, les teneurs dans les eaux de pluie, non mesurées, ont été extrapolées à partir des chroniques de mesures antérieures acquises à Thonon-les-Bains; (d'après Ducros et al., 2017).

et de 1 000 à 40 000 mBq/m³ pour HT, soit ponctuellement plus de 40 et 80 fois plus que les valeurs de bruit de fond en HTO et HT dans l'atmosphère, respectivement. Les formes organiques du tritium n'ont pas été mises en évidence (LD = 300 mBq/m³). À proximité des rejets du site d'AREVA NC La Hague, le HT est la forme prépondérante dans l'air et représente environ 85 % du tritium contre 15 % pour la forme HTO. À longue distance (de 60 à 200 km), les premiers résultats montrent que les valeurs mesurées sont extrêmement faibles et ne sont détectables qu'à l'aide de moyens métrologiques très bas niveaux et après traitement pour HT d'un volume d'air de l'ordre de 10 m³ prélevé de manière rapide (2 h) pour avoir une chance d'accéder à une valeur quantifiable au-dessus du bruit de fond. À ces distances, les premières valeurs obtenues sont toutes inférieures à 30 mBq/m³ en HT et inférieures à 40 mBq/m³ en HTO. Bien que très faibles et difficilement quantifiables, ces mesures montrent dans certains cas des teneurs en HT et en HTO légèrement supérieures au bruit de fond (de 6,0 à 13 mBq/m³ pour HT et de 1,5 à 4,6 mBq/m³ pour HTO).

Une hypothèse serait l'influence d'une émission de HTO par la Manche avoisinante influencée par les rejets liquides en tritium d'AREVA en milieu marin, qui augmenterait par évaporation ou diffusion le niveau en HTO de l'air dans la région considérée. Enfin, les premiers résultats obtenus à l'échelle 0-20 km ne montrent pas d'évolution significative de HT en HTO dans l'air, au regard des incertitudes de mesures. Des données complémentaires seront acquises en 2017 pour la partie mesures à longue distance ainsi que sur l'évolution potentielle du HT en HTO dans l'environnement par voie photochimique.

Concernant le centre CEA/DAM de Valduc, qui représente la part majoritaire des activités en tritium rejetées dans l'atmosphère en France [de l'ordre de 250 TBq/an pour un total de 450 TBq/an environ pour l'ensemble des installations françaises (IRSN, 2016a)], les concentrations mesurées dans tous les compartiments de l'environnement témoignent de l'influence des rejets de ce site. Par exemple, la concentration mesurée dans l'air à Échalot (NO du site) est de l'ordre de 1 Bq/m³ soit globalement 100 fois le bruit de fond hors influence. Les concentrations dans

les eaux de pluies atteignent ponctuellement plusieurs centaines de Bq/L. Bien qu'exclusivement opérés par voie atmosphérique, les rejets en tritium du centre de Valduc marquent également l'environnement aquatique proche du site (environ 150 Bq/L dans les eaux de surface prélevées à Léry et Salives, au SO et NE du site, respectivement).

- Compartiment terrestre

Niveaux observés en milieu terrestre hors influence des installations nucléaires

Des résultats de mesures de tritium libre et organiquement lié ont été acquis de 2007 à 2012, en France métropolitaine, pour des échantillons de végétaux et de denrées prélevés en milieu terrestre, hors de l'influence potentielle d'un rejet. Des échantillons de végétaux prélevés à maturité (feuilles d'arbres annuelles, légumes), de vin et de produits animaux (viande, lait) ont été prélevés, de 2007 à 2012, sur des zones éloignées de toute installation nucléaire et non directement soumises à un rejet atmosphérique de tritium (Roussel-Debet, 2014) (Figure 7). Le bruit de fond, déduit de ces données, n'évolue pas significativement sur la période étudiée (2007-2012); il est en moyenne de $1,4 \pm 1,2$ Bq/L pour le tritium libre et pour le tritium organiquement lié (Tableau 5). Ces données indiquent des teneurs en TOL dans la gamme des valeurs de référence caractérisant les eaux de pluie de cette même période (1 à 3 Bq/L). À noter toutefois, que cette étude ne s'est pas attachée à décrire les teneurs en TOL au sein de plantes pérennes (ligneuses) ou à métabolisme lent, telles que le thym, le romarin, les arbres (bois), la vigne (ceps) ou les lichens, ni à rechercher la variabilité des teneurs en TOL dans les fruits de vergers ou du raisin en fonction de l'âge des arbres et des cépages ou bien encore dans les sols et leurs différents horizons, ni à distinguer les laits en fonction du régime alimentaire (vache/chèvre). Ces travaux sont à entreprendre afin de disposer de valeurs de référence dans les composantes de la biomasse terrestre pérenne, au sein de laquelle le tritium peut persister de nombreuses années après avoir été bio intégré lors de la photosynthèse (cf. chapitre « Avancée

Tableau 5 - Bruit de fond en tritium en milieu terrestre en France et lacunes de connaissance identifiées.

Formes physico-chimiques	Valeur ou gamme de valeurs	Source documentaire
TOL végétaux et animaux	1 à 3 Bq/kg frais* (2013, n=nd)	Roussel-Debet, 2014
HTO et TOL (feuilles annuelles d'arbres, légumes, vins, viandes, laits)	$1,4 \pm 1,2$ Bq/L (moyenne 2007-2012, n=61)	Roussel-Debet, 2014
HTO et TOL (plantes pérennes, bois (branches, troncs), lait de chèvre/vache, fruits de vergers, raisins...)	nd	nd

nd : non documenté. * Unité de la source documentaire et incertitudes non répertoriées. $\pm$: incertitude analytique ou écart type (2 σ) pour les moyennes.

des connaissances sur la rémanence du tritium dans l'environnement et son transfert aux organismes vivants ». En effet, en fonction du type de plantes ou de la nature de la matière organique présente dans les sols, les valeurs de référence relatives aux teneurs en TOL au sein de ces composantes environnementales peuvent sensiblement varier (cf. paragraphe « Rémanence à l'échelle d'un bassin versant »). Ainsi, des efforts sur la caractérisation de ces

valeurs de référence et leur gamme de variation expliquée en fonction des paramètres sensibles sont à porter en milieu terrestre.

Enfin, les valeurs de référence acquises aujourd'hui pour les différentes matrices du compartiment terrestre ne sont pas systématiquement exprimées en Bq/L d'eau de combustion, rendant dans certains cas l'interprétation des niveaux de marquage de l'environnement délicate.

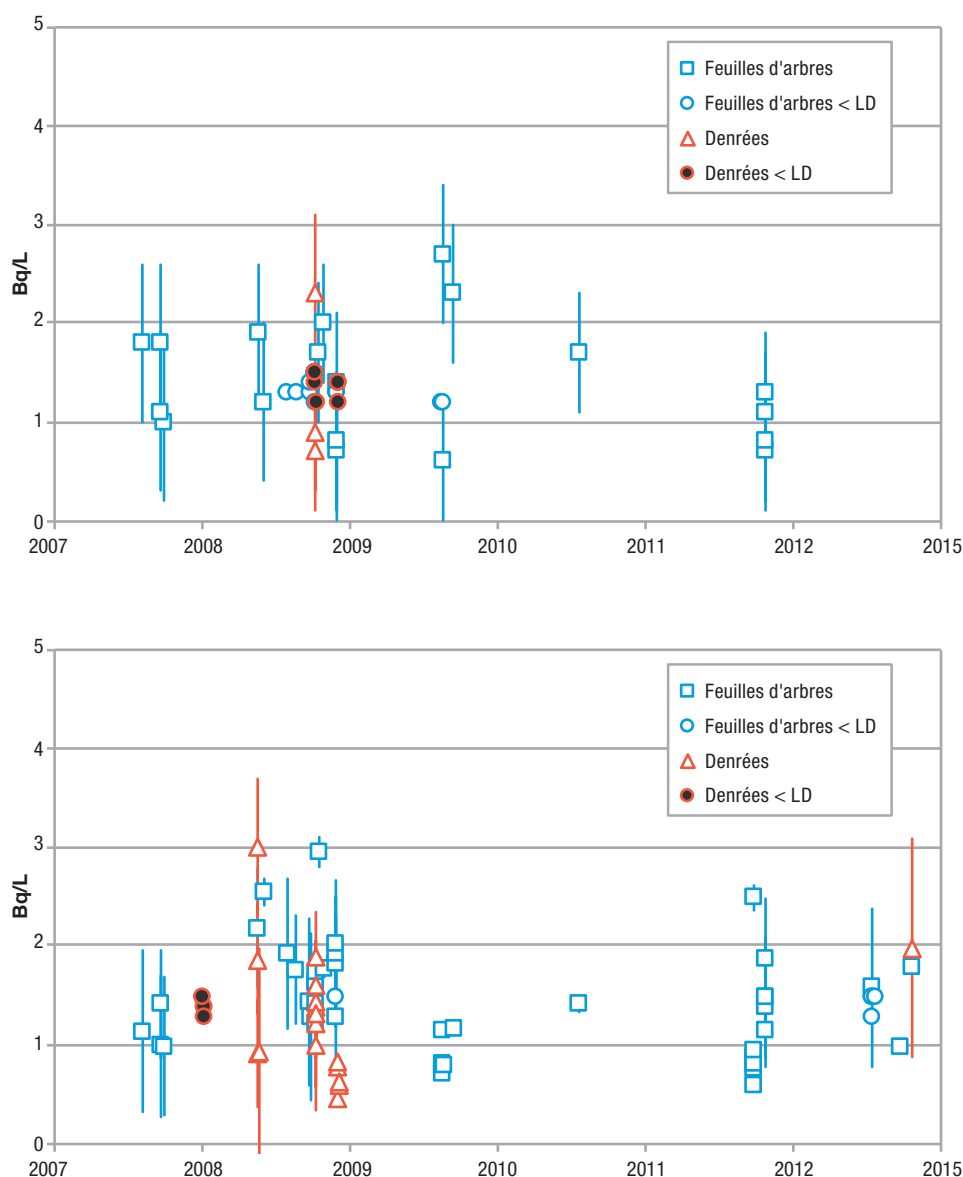


Figure 7 - Teneurs en HTO (en haut) et en TOL (en bas) dans les feuilles d'arbre et différentes denrées du milieu terrestre (légumes, vins, viandes, laits). Les incertitudes associées aux résultats d'analyse sont des incertitudes de mesure [d'après Roussel-Debet, 2014].

Niveaux observés en milieu terrestre sous influence des installations nucléaires

Les rejets atmosphériques tritiés sont susceptibles de marquer les composantes du compartiment terrestre.

La stratégie de prélèvement et d'analyse actuellement mise en œuvre dans le cadre des études radioécologiques ne met en évidence aucune influence significative des rejets atmosphériques de tritium émis par les CNPE sur le compartiment terrestre (1 ou 2 marquages faibles sur 1 ou 2 des 12 sites suivis par l'IRSN (IRSN, 2016b).

Aux alentours du centre CEA/DAM de Valduc, les niveaux en TOL dans les végétaux et denrées (herbes, lait, céréales) peuvent dépasser ponctuellement 300 Bq/kg frais, soit plus de 100 fois au-dessus du bruit de fond.

L'influence des rejets gazeux tritiés du complexe nucléaire de Marcoule sur le compartiment terrestre est décelée dans différentes composantes. À une distance de 2 km à l'ouest du site, sur le bassin versant en aval de la Cèze, un affluent du Rhône, des teneurs en TOL relativement élevées ont été enregistrées dans les sols (50 à 500 Bq/L d'eau de combustion) et les plantes pérennes (thym, romarin) ou encore les feuilles de chêne vert (10 à 100 Bq/L d'eau de combustion).

Ce marquage peut être lié à des rejets contemporains de tritium par voie atmosphérique par le complexe de Marcoule. Il peut également refléter en partie la rémanence de tritium dans la matière organique des sols et dans la biomasse locale en lien avec des rejets anciens de tritium par le complexe. Ces hypothèses sont actuellement testées dans le cadre d'une partie d'une thèse, en cours à l'IRSN. Ce travail de recherche s'appuie sur un monitoring, au cours de l'année 2016, des différentes composantes environnementales (eau de pluie, eau de cours d'eau, matières en suspension, sédiments, sols à différentes profondeurs, résidus d'érosion des sols, litières, plantes pérennes (romarin), feuilles d'arbres de différentes années (chêne vert), bois (branches et troncs), raisins) à l'échelle d'un sous-bassin versant élémentaire de la Cèze (à environ 15 km au sud-ouest du complexe nucléaire de Marcoule).

Aux alentours du centre d'AREVA NC de La Hague, l'influence des rejets gazeux tritiés est très modérée en milieu terrestre. Les concentrations en TOL mesurées dans l'herbe sont au maximum 2 fois celles du bruit de fond. Dans les légumes (carottes, oignons, persil, pommes de terre, poireaux, choux-fleurs) ainsi que dans le thym et les mûres de ronce, les concentrations en TOL ne se distinguent pas des valeurs de référence.

Afin de valider la modélisation du transfert du tritium au sein d'un écosystème prairial, l'IRSN a créé un atelier d'expérimentation *in situ*, ou ATelier NORd (ATNOR), situé à 2 km au nord de l'usine de traitement des combustibles usés AREVA NC de La Hague qui émet du tritium dans l'atmosphère. Cette plateforme technique instrumentée permet de suivre les flux de tritium entre les différentes matrices d'un écosystème prairial (air, eau de pluie, herbe, sol) en fonction de la météorologie et des pratiques d'exploitation de la prairie.

Le projet VATO sur l'atelier nord (2013-2016) avait pour objectif d'améliorer la compréhension, la quantification et la modélisation du transfert du tritium dans un écosystème prairial. Les études du projet VATO portaient sur : (1) la cinétique de formation du tritium lié à la matière organique dans l'herbe de prairie ; (2) la quantification des dépôts de tritium sur l'herbe de prairie sous forme HTO par temps sec ; (3) la quantification des dépôts de tritium sous forme HTO par temps de pluie ; (4) la cinétique de formation d'eau tritiée dans le sol à partir d'une source atmosphérique d'hydrogène tritié ; (5) le fractionnement isotopique du tritium dans l'herbe de prairie ; et (6) la cinétique de transfert du tritium atmosphérique de nuit dans l'herbe de prairie (Maro et al., 2017). Les résultats expérimentaux obtenus depuis 2013 ont permis de tester et d'améliorer le modèle TOCATTA-Khi de l'IRSN (Le Dizès et al., 2013) pour le calcul des concentrations de tritium dans l'environnement suite à des rejets chroniques ou accidentels. Par exemple, un suivi mensuel des teneurs en HTO et en TOL a été réalisé dans une herbe de prairie, ainsi que dans une herbe cultivée dans des lysimètres protégés de la pluie par un couvrant automatique et irriguée avec de l'eau non tritiée au cours d'un semestre, puis de l'eau tritiée (100 Bq L⁻¹) au cours du semestre suivant. La confrontation des résultats du modèle TOCATTA-Khi avec les mesures (Figure 8) a mis en évidence la nécessité de considérer deux compartiments de TOL dans l'herbe : l'un à taux de renouvellement rapide (quelques heures, assimilable au TOL-QE comme défini dans le chapitre « Revue des connaissances »), et l'autre à taux de renouvellement plus lent (quelques jours, assimilable au TOL-SE comme défini également dans le chapitre « Revue des connaissances »). Par ailleurs, des campagnes expérimentales ont été menées pour quantifier le fractionnement isotopique, l'oxydation bactérienne de HT dans le sol et la cinétique de formation hors photosynthèse de tritium lié à la matière organique la nuit. Ces trois processus ont été implémentés dans TOCATTA-Khi. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'un travail de thèse, en cours à l'IRSN (2015-2017). Les résultats sont attendus fin 2017.

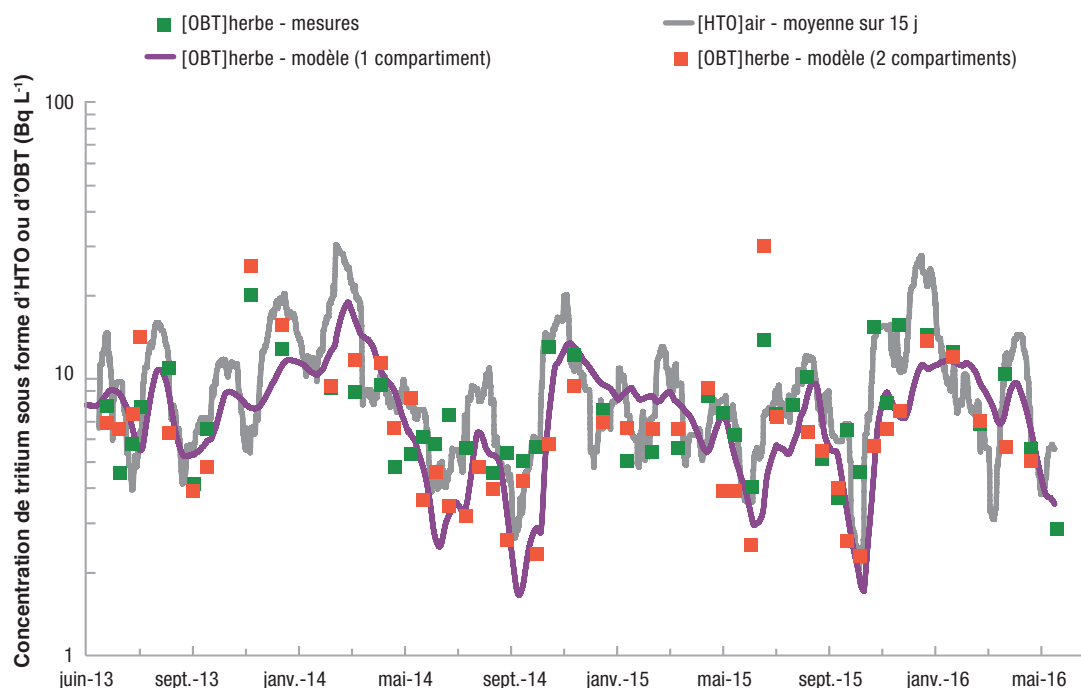


Figure 8 - Concentration en TOL dans la plante modélisée par TOCATTA-Khi en considérant 1 ou 2 compartiments de TOL ; concentration de TOL total mesurée dans l'herbe et concentration moyenne de HTO dans l'air au cours des 15 jours précédant le prélèvement d'herbe, au cours du temps ; dans le cas de la modélisation considérant 2 compartiments de TOL, le compartiment à renouvellement rapide représente 30 % du TOL total ; d'après IRSN, 2016d.

- Compartiment aquatique continental

Niveaux observés en milieu aquatique hors influence des installations nucléaires

Afin d'étudier et d'expliquer les déséquilibres des teneurs en tritium entre les formes libres et liées observées au sein de mêmes compartiments environnementaux (Eyrolle-Boyer et al., 2015a), mais aussi pour déterminer les gammes de valeurs de référence dans le but d'évaluer le marquage environnemental des installations nucléaires, un grand nombre de prélèvements a été réalisé sur différents cours d'eau et fleuves côtiers du sud de la France non soumis à l'influence des rejets liquides ou atmosphériques des installations nucléaires. Des prélèvements d'eau ont été réalisés pour la mesure de tritium libre (HTO) et des prélèvements de matrices biologiques (mousses aquatiques, phanérogames) et abiotiques (sédiments de fond, matières en suspension, laisses de crues) pour la mesure du tritium lié à la matière organique (TOL).

Bien que cette étude soit toujours en cours, des écarts sont observables entre les différents sites. La variabilité des teneurs en HTO dans les cours d'eau hors influence des installations nucléaires est expliquée par divers paramètres tels que les variations saisonnières des teneurs en tritium dans les précipitations, l'importance des apports d'eau souterraine fluctuant au cours du temps, la taille des bassins versants des zones étudiées, l'altitude du point de prélèvement... (Ducros et al., 2017). Globalement, les teneurs en HTO dans les cours d'eau non influencés par les rejets des installations nucléaires varient de $0,12 \pm 0,11$ à $0,86 \pm 0,15$ Bq/L ($n=41$) (Tableau 6). Les teneurs en TOL dans les sédiments présentent des valeurs sensiblement plus élevées que celles enregistrées pour le HTO, néanmoins entachées d'incertitudes importantes dans la grande majorité des cas ($> 80\%$) et nuisant à une interprétation plus approfondie de ces données (Figure 9). Les rapports TOL/HTO supérieurs à 1 observés toutefois dans ces matrices confortent les observations de Eyrolle-Boyer et al. (2015a) qui considère que ces déséquilibres trouvent leur origine dans la présence, au sein des sédiments de ces cours d'eau, de matière organique allogène (héritée des sols) marquée par les retombées des tirs atmosphériques anciens. Le marquage de cette matière organique s'amenuise au fil du temps en raison, d'une part, de la décroissance radioactive du tritium, et d'autre part, de la biodégradation de la matière organique, complexifiant aujourd'hui l'étude de ces processus.

Les incertitudes élevées sur les résultats d'analyses de TOL au sein des matrices sédimentaires ne permettent pas aujourd'hui de confirmer les liens pressentis entre les teneurs en TOL au sein des sédiments et les zones préférentielles de dépôt des retombées atmosphériques globales.

Niveaux observés en milieu aquatique sous influence des installations nucléaires

■ Les rejets liquides des CNPE

Dans les fleuves nucléarisés, où s'effectue l'essentiel des rejets de tritium des CNPE, l'influence est notable (plus de 90 % des rejets en tritium des CNPE se font par voie liquide en partie en raison de la forte capacité de dilution de ce milieu par rapport à l'atmosphère dans le cas de ce radionucléide^[29]). Les observations montrent ainsi qu'en moyenne plus de 75 % du tritium présent en aval des CNPE provient des rejets liquides des installations. Cette proportion atteint 90 % dans la partie aval du Rhône (Eyrolle-Boyer et al., 2015b) ; le centre de retraitement du combustible irradié de Marcoule, en démantèlement depuis 1997, rejetant aujourd'hui environ 1 000 fois moins de tritium dans les eaux du Rhône que l'ensemble des CNPE rhodaniens.

La rémanence des essais atmosphériques d'armes nucléaires et la production naturelle de tritium cosmogénique conduisent à un bruit de fond en HTO aujourd'hui inférieur à 1 Bq/L dans les eaux des cours d'eau (Tableau 6). En comparaison, les concentrations moyennes en HTO mesurées ces dernières années dans l'eau en aval des CNPE vont de 1 à 61 Bq/L dans le Rhône et le canal d'Alsace, de 5 à 35 Bq/L dans la Garonne, la Loire, la Vienne, la Meuse, la Moselle et la Seine.

Ces valeurs sont directement liées aux rejets de chaque site, au débit du cours d'eau et donc à sa capacité à diluer les rejets, ainsi que, pour les sites situés en aval d'autres sites, à un effet de cumul, le plus généralement. Dans le cas particulier de la Loire, la coordination des rejets des 4 CNPE, afin d'éviter les rejets de plusieurs CNPE au même moment en période d'étiage, conduit à un marquage quasiment uniforme de l'ensemble du fleuve (de l'ordre de 12 Bq/L de l'aval de Belleville-sur-Loire jusqu'à l'entrée dans l'estuaire).

Les teneurs en tritium dans l'eau des fleuves nucléarisés augmentent ainsi le plus généralement de l'amont vers l'aval au gré des rejets successifs des installations et de l'efficacité des affluents à diluer les concentrations volumiques en transit. Des observations similaires sont enregistrées dans l'eau de déshydratation^[30] des différentes matrices

[29] À méso-échelle, la capacité de dilution du tritium est plus importante dans l'eau des fleuves (état condensé des molécules d'eau) que dans l'eau de l'atmosphère (état dispersé des molécules d'eau).

[30] L'eau de déshydratation (ou eau de lyophilisation) correspond aux eaux interstitielle, liée et hygroscopique des sols ou des sédiments, et à l'eau tissulaire dans le cas des matrices biologiques (végétaux aquatiques, poissons).

Tableau 6 - Bruit de fond en tritium en milieu aquatique continental en France et lacunes de connaissance identifiées.

Formes physico-chimiques	Valeur ou gamme de valeurs	Source documentaire
HTO (eau des cours d'eau)	$1,4 \pm 0,4$ Bq/L (moyenne 2007-2010)	Eyrolle-Boyer et al., 2013 ; Eyrolle-Boyer et al., 2015c
	$0,12 \pm 0,11$ à $0,86 \pm 0,15$ Bq/L (2014-2016, n=41)	Ducros et al., 2017
TOL (sédiments)	$0,7 \pm 0,7$ à 29 ± 17 Bq/L (2014-2016, n=32)	Travaux IRSN en cours
TOL (végétaux aquatiques)	$< 1,4$ à $< 3,4$ Bq/L (2015-2016, n=16)	Travaux IRSN en cours

$\pm$: incertitude analytique ou écart type (2σ) pour les moyennes.

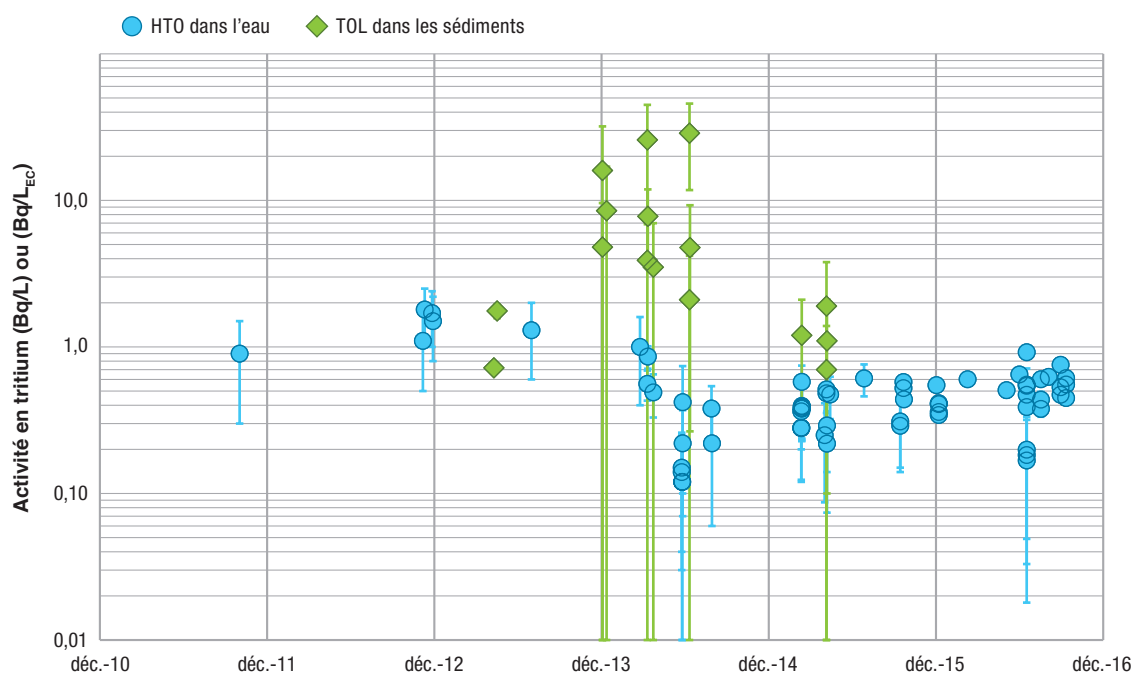


Figure 9 - Teneurs en tritium dans l'eau (HTO en Bq/L) et les sédiments (TOL en Bq/L_{EC}) des cours d'eau hors influence des installations nucléaires. Les incertitudes sur le résultat d'analyse dépendent des techniques d'analyse ; dans le cas de HTO mesuré par enrichissement électrolytique ou par scintillation liquide grand volume (ALOKA), elles sont généralement inférieures à 10 % et supérieures à 50 %, respectivement ; dans le cas du TOL mesuré par recroissance de ^3He , elles atteignent 100 %.

étudiées (sédiments de surface, mollusques, mousses, phanérogames, poissons). Les teneurs en TOL au sein de ces mêmes matrices suivent également ces tendances et, d'une manière générale, ne sont pas significativement différentes des concentrations enregistrées dans les eaux libres, à l'exception près toutefois du Rhône.

Dans le cas du Rhône, les matières en suspension et les sédiments montrent des teneurs en TOL de 10 à 10 000 fois supérieures aux teneurs en tritium libre ou lié enregistrées dans les autres matrices et diminuant de l'amont vers l'aval (Jean-Baptiste et al., 2007 ; IRSN, 2014e). Ces observations témoignent de la rémanence au sein du compartiment sédimentaire de l'ensemble du linéaire rhodanien de résidus de tritium technogénique issus des ateliers d'horlogerie implantés sur les bassins versants du haut Rhône (cf. paragraphe suivant).

Dans le Rhône aval, les teneurs en TOL dans les matières en suspension sont en moyenne encore près de 10 à 100 fois supérieures aux teneurs moyennes en HTO dans l'eau du fleuve (Figure 10). Dans ce cas, le tritium n'est pas seulement lié à la matière organique d'origine naturelle

mais principalement piégé au sein de particules fines de polystyrène (Jean-Baptiste et al., 2007). Ces particules tritiées, pour partie des nanoparticules (particules < 0,1 µm), pourraient expliquer les fortes teneurs en TOL enregistrées dans les mollusques, organismes filtreurs, collectés tout au long du linéaire rhodanien. Elles pourraient également expliquer les teneurs en TOL relativement élevées observées dans les muscles des poissons (Figure 10). En effet, si ces teneurs semblent augmenter de l'amont vers l'aval en fonction du cumul des rejets industriels proportionnellement aux concentrations moyennes de tritium dans l'eau, des rapports TOL/HTO élevés (jusqu'à un facteur 10) dans les muscles des poissons témoignent de sources annexes en lien avec la présence de tritium technogénique dans les sédiments du corridor rhodanien. L'augmentation des teneurs en TOL dans les organismes vivants depuis l'amont vers l'aval malgré la diminution concomitante des teneurs en TOL au sein des sédiments et des matières en suspension pourrait suggérer une augmentation de la biodisponibilité des particules tritiées au cours de leur cheminement dans le système fluvial. Ces hypothèses demeurent toutefois à valider.

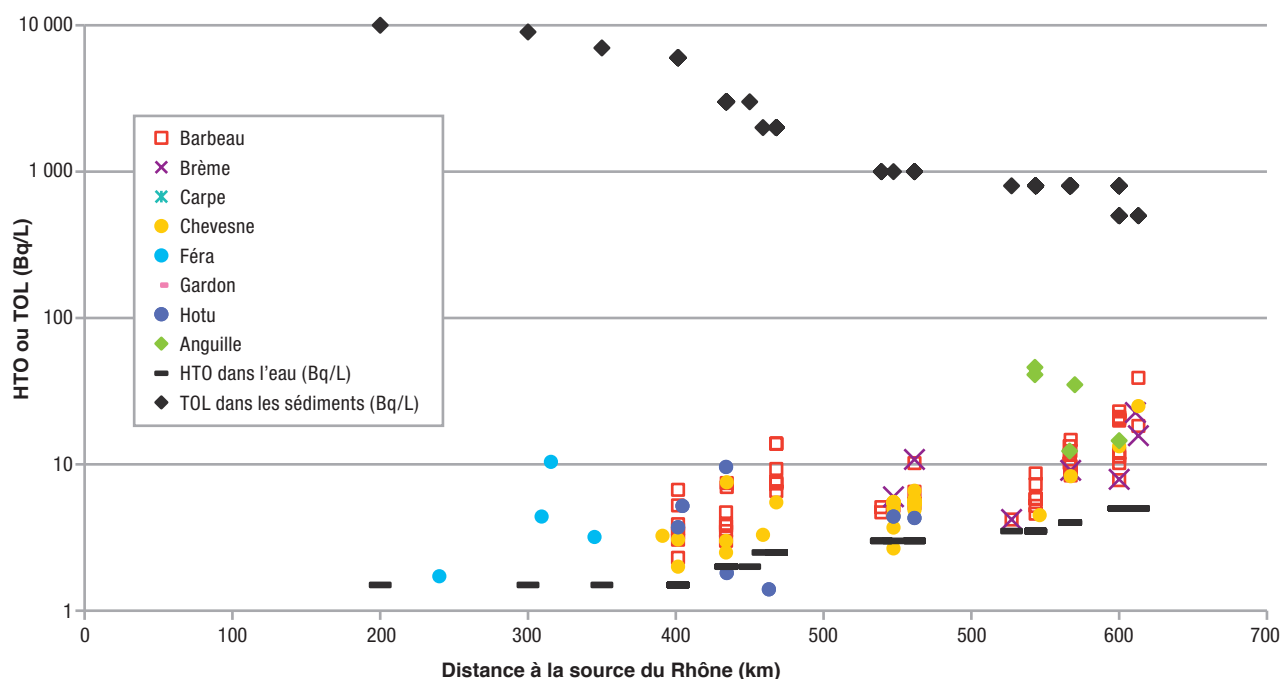


Figure 10 - Teneurs en tritium dans l'eau (HTO en Bq/L), les sédiments et les poissons (TOL en Bq/L) le long du linéaire rhodanien (2006-2016). Données extraites de Gontier et Siclet (2011), IRSN (2014d, 2016a) ; les incertitudes de mesures sont inférieures à 15 % dans tous les cas.

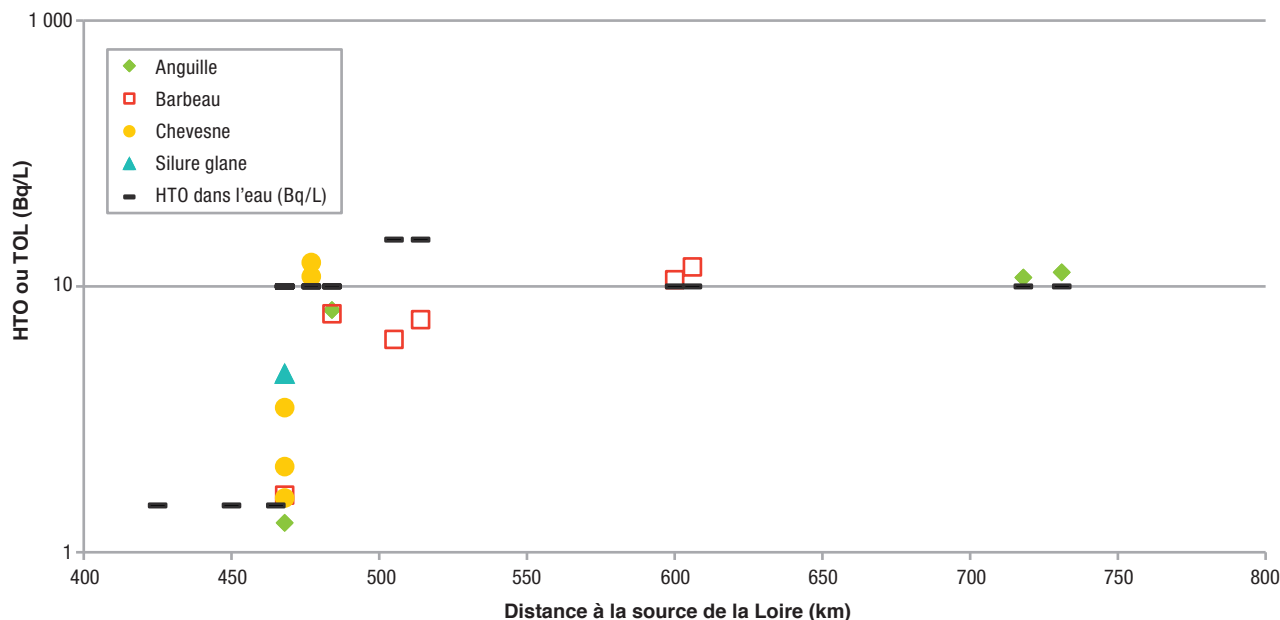


Figure 11 - Teneurs en tritium dans l'eau (HTO en Bq/L) et les poissons (TOL en Bq/L) le long du linéaire de la Loire (2000-2004). Données extraites de Gontier et Siclet (2011); les incertitudes de mesures sont inférieures à 15 % dans tous les cas.

Dans la Loire, bassin au sein duquel l'industrie horlogère ne s'est pas implantée, de tels écarts entre les teneurs en TOL dans les muscles des poissons et les teneurs en HTO dans l'eau du fleuve ne sont pas observés (Figure 11). Il est intéressant de souligner également ici que les muscles des poissons collectés dans la partie amont de la Loire présentent des teneurs en TOL inférieures à celles enregistrées dans des matrices similaires collectées plus en aval, et tendent vers les valeurs de référence en HTO des cours d'eau non influencés par les rejets des industries nucléaires (cf. paragraphe « Niveaux observés en milieu aquatique sous influence des installations nucléaires »). Le déplacement des poissons de zones marquées vers des zones non marquées plus en amont, et inversement, explique très probablement les observations enregistrées dans la partie amont de la Loire (linéaire ligérien entre 450 et 550 km de la source) (Figure 11). Ces résultats témoignent d'une rémanence apparente du tritium au sein de ces organismes, en lien avec leur temps de présence dans des zones plus ou moins marquées, et des métabolismes à cinétique beaucoup plus lente que celle de la dilution ou d'homogénéisation des masses d'eau.

Les sédiments marqués du haut Rhône (industrie horlogère)

Des années 1970 aux années 2000, le tritium a été utilisé dans les ateliers d'horlogerie pour rendre lumineuse la peinture appliquée sur les aiguilles et index des montres et réveils (Krejci et Zeller; 1979). Les ateliers d'horlogerie français et suisses ont utilisé près de 22 000 TBq de tritium, sur plus de 20 ans (IRSN, 2016a). L'industrie horlogère, française et suisse, est essentiellement implantée sur le bassin versant du Rhône et en particulier, sur sa partie la plus en amont, le Doubs. Trois agglomérations ont accueilli la majorité des ateliers d'horlogerie : Besançon et Morteau en France, La Chaux-de-Fond en Suisse. Actuellement, les activités de tritium dans les sédiments du Doubs en aval de ces trois agglomérations sont supérieures à 1 000 Bq/L d'eau de combustion suggérant la présence de particules fines tritiées (nanoparticules de polystyrène; Jean-Baptiste et al., 2007). La rémanence du tritium issu des ateliers d'horlogerie est encore très nette. Les activités dans les végétaux aquatiques annuels du Doubs en aval de La Chaux-de-Fond (6,9 à 77,0 Bq/L d'eau de combustion) dépassent les niveaux du bruit de fond radiologique (<1 à 3 Bq/L d'eau

de combustion : exemple aval de Pontarlier). Elle est moins évidente en aval des villes et villages où les ateliers étaient moins nombreux (6,6 à 15 Bq/L d'eau de combustion à Ornans, Pontarlier, Charquemont, etc.). Cette source de contamination en tritium technogénique marque l'ensemble des sédiments du corridor rhodanien (IRSN, 2014a), les sédiments du Rhône comportant des teneurs en TOL près de 10 000 fois supérieures pour la partie amont à 100 fois supérieures pour la partie aval aux teneurs en HTO dans l'eau du fleuve dans ces deux zones. Des travaux actuels sur des archives sédimentaires du Doubs pourraient permettre d'évaluer l'historique de cette contamination significative pour le fleuve. Des rejets atmosphériques de tritium sous forme HT semblent également avoir été émis par ces industries horlogères (incinération des déchets et émanation des peintures tritiées); des mesures de TOL réalisées dans des carottes ligneuses doivent permettre d'évaluer l'impact de ces rejets sur la biomasse terrestre dans cette région.

■ Les rejets des centres de Valduc et d'AREVA NC de La Hague

Bien qu'exclusivement opérés par voie atmosphérique, les rejets en tritium du centre de Valduc marquent également l'environnement aquatique proche du site (environ 150 Bq/L dans les eaux de surface prélevées à Léry et Salives, au SO et NE du site, respectivement) (IRSN, 2016a).

Parmi les 14 cours d'eau surveillés dans l'environnement du site d'AREVA NC de La Hague, seuls 2 de ces cours d'eau présentent régulièrement des concentrations en tritium dépassant 10 Bq/L (IRSN, 2016a). Les concentrations en tritium des eaux destinées à la consommation prélevées sur 12 stations environnantes sont inférieures à 7 Bq/L. Sur la dizaine de stations de contrôle des eaux de la nappe phréatique situées en aval hydraulique des sites de La Hague et plus particulièrement du Centre de Stockage Manche (CSM), plusieurs indiquent des teneurs en tritium élevées pouvant dépasser ponctuellement 10 000 Bq/L, pour une moyenne de 666 Bq/L. La nappe phréatique en aval du CSM est affectée par une contamination en tritium historique, liée à un incident sur un ouvrage de stockage en 1976 et actuellement en phase de décroissance. La teneur en tritium de la nappe en aval du site, plus marquée au pied des clôtures du CSM s'amenuise rapidement vers l'aval hydraulique de la nappe. L'eau de cette nappe n'est destinée à aucun usage (IRSN, 2016a).

■ Les flux de tritium (libre et lié) exportés par le Rhône vers le milieu marin

Le Rhône est le principal exportateur d'eau douce et de matière en suspension pour la mer Méditerranée. Chaque année, il exporte de l'ordre de 50 milliards de mètres cubes d'eau et des millions de tonnes de matières solides vers le domaine marin. Les mesures réalisées au niveau de la station observatoire du Rhône à Arles de l'IRSN (station SORA) montrent que l'essentiel du tritium en transit dans la partie aval du Rhône provient des rejets liquides des installations nucléaires (Eyrolle-Boyer et al., 2015b).

La comparaison des flux de tritium délivrés par export d'eau vers le domaine marin avec les quantités apportées, d'une part par les précipitations sur le bassin versant minoritaires, et d'autre part par les rejets des installations nucléaires majoritaires, montre que les bilans de masse sont équilibrés (Figure 12), c'est-à-dire que les exports de tritium à l'exutoire du Rhône reflètent, comme attendu dans le cas d'un système anthropisé, les quantités de tritium qui sont introduites à l'échelle du bassin versant (IRSN, 2013b, 2015c, 2016c).

En effet, dans le cas de fleuves anthropisés, c'est-à-dire ici soumis à des rejets liquides tritiés d'installations nucléaires, les flux de tritium aux exutoires sont directement gouvernés par les rejets liquides effectués dans le fleuve en raison du transfert rapide des masses d'eau fluviales. En revanche, dans le cas de cours d'eau non soumis aux rejets liquides d'installations nucléaires, les bilans matières en tritium sont le plus généralement déficitaires aux exutoires en raison de la décroissance radioactive du tritium durant le transit des masses d'eau entre l'atmosphère (eaux météoriques) et les exutoires.

Les flux annuels de tritium s'élèvent à plus de 200 TBq (Figure 12). Les chroniques de mesures plus récentes réalisées sur les matières en suspension de la partie aval du Rhône montrent des teneurs en TOL variant de 3 à 140 Bq/L avec une moyenne de 37 ± 9 Bq/L (environ 10 Bq/kg sec). En considérant un export annuel moyen de $4 \cdot 10^6$ tonnes de matières en suspension, on peut estimer qu'environ 40 GBq de TOL seraient délivrés chaque année au domaine marin côtier par le Rhône. Cette forme organiquement liée du tritium est très probablement en partie d'origine technogénique. Les proportions de tritium technogénique ne sont toutefois aujourd'hui pas connues.

La rémanence historique de tritium dans les sédiments du Rhône, soit sous une forme liée à des composés organiques d'origine naturelle, soit liée à des composés organiques de synthèse (tritium technogénique), joue probablement un rôle non négligeable sur le marquage de l'écosystème du Golfe du Lion, le Rhône fournissant l'essentiel des apports d'eau, de particules et de nutriments à cette zone côtière. Le devenir en mer de ces formes organiquement liées, en particulier celles associées à des composés organiques de synthèse (polystyrène), n'est pas connu, ni leur impact sur

le transfert de tritium aux organismes vivants du domaine marin. À ces quantités de TOL apportées par le Rhône, s'ajoutent celles délivrées par les petits fleuves côtiers du Golfe du Lion, estimées à 4 MBq (Ducros et al., 2017). Les flux de TOL délivrés par les fleuves côtiers du Golfe du Lion en mer sont bien entendu relativement faibles en comparaison aux flux de tritium (formes HTO et TOL) délivrés par le Rhône. La contribution de cette matière organique tritiée d'origine terrigène dans le transfert du tritium vers les organismes vivants du domaine marin côtier n'est toutefois pas établie.

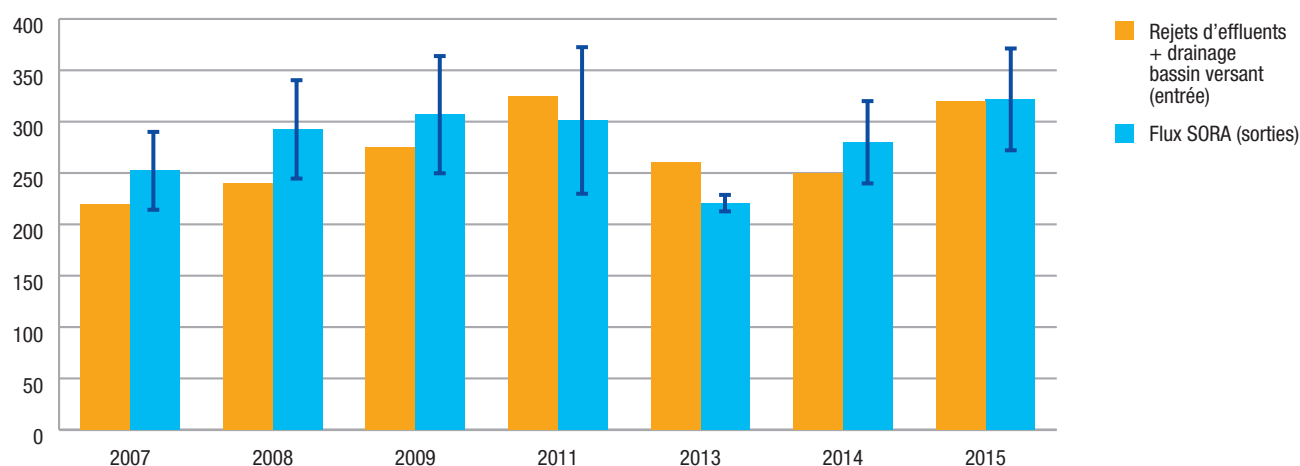


Figure 12 - Activités totales en tritium introduites dans le bassin rhodanien (Entrées = Rejets d'effluents tritiés + tritium dans l'eau de drainage du bassin versant) et exportées vers le domaine marin (Sorties = Flux mesurés à SORA, d'après IRSN 2015c). Les incertitudes sur les flux sont estimées à 15 % ; elles tiennent compte des incertitudes de mesures sur les concentrations et les débits.

■ Domaine Marin

Niveaux observés en milieu marin hors influence des installations nucléaires

■ En Manche et dans l'océan Atlantique

Le bruit de fond en HTO dans les eaux de surface de l'océan mondial se situe généralement dans la gamme 0,02 à 0,15 Bq/L^[31]. Le plus bas niveau mesuré en surface de l'Atlantique lors des campagnes océanographiques de l'IRSN était en 2013 de 0,043 Bq/L en Atlantique sud (Tableau 7). Au large du Golfe de Gascogne le bruit de fond serait actuellement de 0,07 Bq/L. À l'entrée de la Manche les teneurs en HTO enregistrées sont de 0,20±0,01 à 0,35±0,01 Bq/L (Bailly du Bois et al., 2002, 2012; Bailly du Bois et Dumas, 2005). Ce bruit de fond n'est applicable qu'à l'entrée de la Manche, en effet, l'influence des rejets de l'usine AREVA NC de La Hague est mesurable jusqu'à l'ouest de Roscoff (1-20 Bq/L à plus de 40 km de l'émissaire Areva-NC).

Les niveaux de référence en TOL dans les sédiments marins et les organismes vivants du domaine océanique n'ont pas été établis, à notre connaissance.

■ En Méditerranée

Les prélèvements d'eau de mer réalisés en 2013 dans le Golfe du Lion, en Méditerranée, fournissent des mesures de concentration en tritium libre très stables dans les eaux de surface dès que l'on s'éloigne de la zone côtière. Au large, les concentrations en tritium dans les eaux de surface sont inférieures à 0,1 Bq/L, tel que généralement observé en Méditerranée (Roether et al., 1999; Roether et al., 2013).

Dans la zone côtière du Golfe du Lion, en dehors de l'influence des apports du Rhône (c'est-à-dire à l'est de son embouchure), les niveaux en HTO dans l'eau de surface sont similaires à ceux observés au large (inférieurs à 0,1 Bq/L), sauf dans les zones d'influence des apports des petits fleuves côtiers où les concentrations en HTO à proximité immédiate de leur embouchure varient de 0,082±0,008 à 0,50±0,01 Bq/L. Ceci témoigne des apports en eau douce du continent qui présentent généralement des concentrations en HTO supérieures à celle du domaine marin, variant de 0,1 à 0,9 Bq/L (Eyrolle-Boyer et al., 2015c; Ducros et al., 2017). Les teneurs sensiblement plus élevées en HTO dans cette zone côtière en particulier au débouché du Var ou bien près de la ville de Fréjus, ne sont pas expliquées aujourd'hui.

Tableau 7 - Bruit de fond en tritium en milieu marin pour les eaux de surface (océan Atlantique et Manche) et lacunes de connaissance identifiées.

Formes physico-chimiques	Valeur ou gamme de valeurs	Source documentaire
HTO	Atlantique au large : 0,10±0,01 à 0,21±0,01 Bq/L (2010, n=8)	Fievet et al., 2013
	Atlantique Nord-Est, Mer Celtique : 0,11±0,01 à 0,40±0,01 Bq/L (1994-2000, n=100)	Bailly du Bois et al. (2002)
	Golfe de Gascogne : 0,07±0,01 à 0,40±0,01 Bq/L (2009-2016, n=200)	Données IRSN
	Entrée de la Manche : 0,20±0,01 à 0,35±0,01 Bq/L (1994-2000, n=40)	Bailly du Bois et al. (2002) Bailly du Bois et Dumas (2005)
TOL (végétaux aquatiques)	nd	nd
TOL (sédiments)	nd	nd
TOL (poissons)	nd	nd
TOL (mollusques)	nd	nd
TOL (crustacés)	nd	nd

± : incertitude analytique ou écart type (2σ) pour les moyennes.

[31] Données WOCE http://www.ldeo.columbia.edu/res/fac/etg/tmp/woce/images/s4p_tritium.jpg.

En 2013, des pêches ont été réalisées en particulier aux alentours de la Corse afin de disposer de valeurs de référence en TOL au sein de différentes espèces de poissons du domaine marin méditerranéen (roussette, sar, dorade, grondin, saupe, raie bouclée, merlu). Les teneurs en TOL au sein de ces organismes varient de $0,45 \pm 0,12$ Bq/L à $3,45 \pm 0,18$ Bq/L.

Les teneurs de référence en TOL dans des crustacés (langoustines) collectés dans ces mêmes zones varient de $0,43 \pm 0,08$ Bq/L à $0,92 \pm 0,08$ Bq/L. Enfin dans les moules collectées à proximité des littoraux de la Corse, d'Italie, de la Croatie, de la Bosnie et d'Albanie, les teneurs en TOL s'échelonnent de $0,78 \pm 0,04$ Bq/L à $1,86 \pm 0,09$ Bq/L. Ces valeurs sont, d'une manière générale, supérieures aux teneurs en HTO dans l'eau de la mer Méditerranée prélevée au large. Elles s'approchent de la gamme de valeurs des teneurs en HTO enregistrées en milieu côtier hors influence d'apports de tritium par les industries nucléaires rhodaniennes, et de celle des teneurs en TOL observés dans les fleuves côtiers.

Les valeurs de bruit de fond (en Bq/L) dans les végétaux et les sédiments du domaine marin méditerranéen ne sont pas connues.

Niveaux observés en milieu marin sous influence des installations nucléaires

■ Les rejets liquides en mer de l'usine AREVA NC de La Hague

L'influence des rejets liquides tritiés du centre AREVA NC de La Hague (12700 TBq en 2014) mais aussi, bien que dans une moindre mesure, de l'usine britannique de Sellafield, est nette sur l'ensemble de la Manche. La concentration moyenne de l'eau de mer se situe autour de 11 Bq/L au niveau du cap de La Hague (à comparer à un bruit de fond naturel des océans, $< 0,1$ Bq/L) et diminue progressivement lorsque l'on s'en éloigne ; elle est de l'ordre de 6 Bq/L à proximité de Calais. Il faut noter que ces valeurs moyennes masquent des variations temporelles très importantes en quelques heures. Ainsi, une variation des concentrations en HTO jusqu'à un facteur 4 a été observée sur une période de 30 minutes au cours d'un suivi d'une semaine à partir de prélèvements d'eau réalisés toutes les 10 minutes.

Tableau 8 - Bruit de fond en tritium en milieu marin (mer Méditerranée) et lacunes de connaissance identifiées.

Formes physico-chimiques	Valeur ou gamme de valeurs	Source documentaire
HTO (au large)	$< 0,1$ Bq/L (2013, n=50)	Données IRSN
HTO (en côtier)	$0,082 \pm 0,008$ à $0,50 \pm 0,01$ Bq/L (2014, n=30)	Travaux IRSN en cours
TOL (végétaux aquatiques)	nd	nd
TOL (sédiments)	$0,5 \pm 0,4$ à $1,5 \pm 1,4$ Bq/kg _{sec} (2009, n=15)	Données IRSN
TOL (poissons)	$0,45 \pm 0,12$ Bq/L à $3,45 \pm 0,18$ (2013, n=20)	Travaux IRSN en cours
TOL (crustacés)	$0,43 \pm 0,08$ Bq/L à $0,92 \pm 0,08$ Bq/L (2013, n=5)	Travaux IRSN en cours
TOL (moules)	$0,78 \pm 0,04$ Bq/L à $1,86 \pm 0,09$ Bq/L (2013, n=20)	Travaux IRSN en cours

± : incertitude analytique ou écart type (2σ) pour les moyennes.

Les teneurs en TOL dans les organismes vivants collectés dans la zone côtière du nord Cotentin (zone de rejets de l'usine d'AREVA NC de La Hague) varient de 2 à 12 Bq/L pour les algues, de 4 à 14 Bq/L pour les mollusques, de 3 à 16 Bq/L pour les crustacés, et de 8 à 14 Bq/L pour les poissons (Fievet et al., 2013). Des niveaux similaires sont observés dans les organismes collectés sur le littoral proche des CNPE de Flamanville, Paluel, Penly et Gravelines, témoignant du marquage en tritium à large échelle des organismes vivants de la Manche. Les rejets tritiés des CNPE sont faibles par rapport à ceux de l'usine AREVA NC de La Hague, et globalement ne contribuent que très peu au marquage en Manche (Fievet et al., 2013).

Dans le cadre du projet INDIGO (INvestigations sur la Dispersion et les transferts de radionucléides dans le GOLfe normand-breton), l'IRSN a réalisé deux campagnes de prélèvements d'eau de mer de surface en 2014 et 2015 dans le golfe normand-breton où, à cette échelle, les masses d'eau sont homogènes. Les niveaux attendus dans l'eau de mer (de 1 à 20 Bq/L près de l'émissaire) permettent une mesure aisée sur des échantillons de petit volume (8 mL). Le tritium peut donc être utilisé comme un marqueur de la dispersion des rejets de l'installation. Les mesures effectuées (environ 1500) vont permettre de produire des cartes de distribution du tritium dans la zone concernée et de les comparer aux cartes produites par le modèle hydrodynamique de dispersion marine Mars-2D (Figure 13). Cette comparaison modèle-mesures doit conduire à mieux connaître les incertitudes du modèle dans une zone où la circulation des eaux est particulièrement complexe.

En préalable de ces travaux, le projet DISVER (2008-2012) a eu pour objectif la validation, par des mesures *in situ*, de modèles hydrodynamiques de dispersion en mer en trois dimensions. L'acquisition de données en profondeur utilisables pour cette validation a représenté un défi scientifique et technique. Un système de prélèvement a été développé pour pouvoir prélever des échantillons en profondeur (jusqu'à 65 m) à haute fréquence (dix profondeurs de prélèvement toutes les 30 s, soit 1800 échantillons par heure), le navire faisant route. Il a permis le prélèvement de 45 000 échantillons pour la mesure du tritium utilisé comme traceur de dispersion et la validation d'un modèle en trois dimensions dont le domaine d'application et les incertitudes ont été définis et quantifiés. Ce modèle simule la dispersion de radionucléides dissous durant les minutes et les heures suivant un rejet en reproduisant la stratification du panache depuis le fond jusqu'à la surface.

■ Les apports continentaux de tritium dans le Golfe de Gascogne

Le projet Gascogne (partenariat IRSN-IFREMER) a pour objectif de décrire et modéliser la dispersion des apports continentaux sur le plateau du Golfe de Gascogne. Il s'appuie sur des mesures de tritium dans l'eau de mer en complément des mesures physiques et chimiques, y compris dans les fleuves (Gironde et Loire) qui reçoivent les rejets de plusieurs CNPE. Le modèle validé par les mesures de traceurs à l'échelle du golfe permettra une simulation réaliste de la dispersion de rejets chroniques ou accidentels de radionucléides dans le milieu marin ;

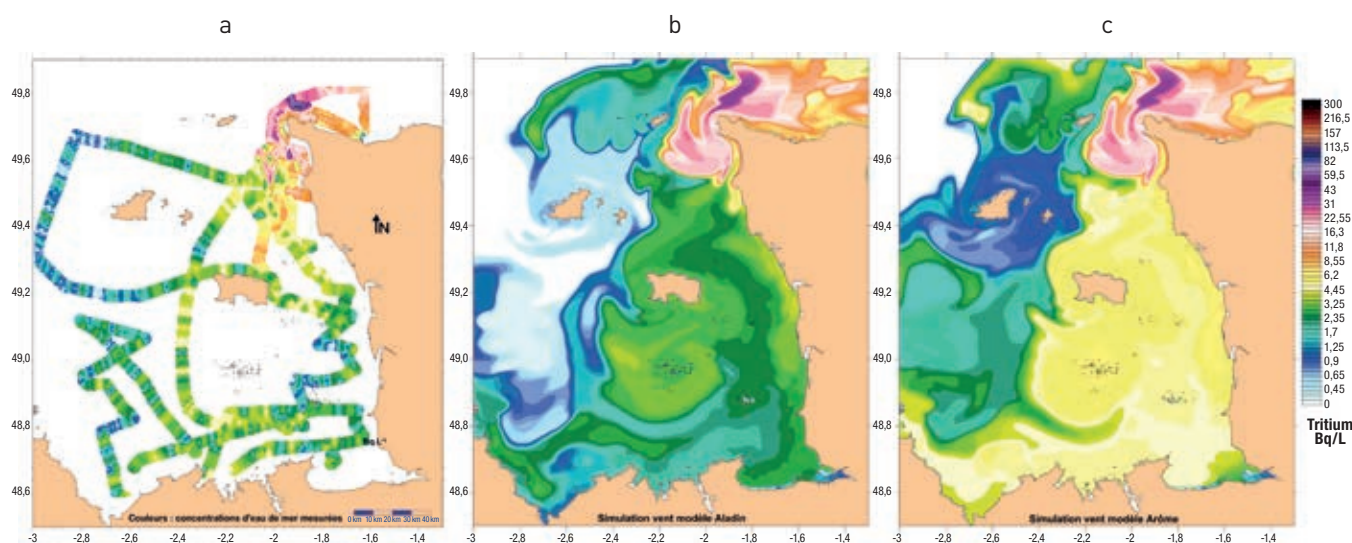


Figure 13 - Concentrations en tritium HTO dans l'eau de mer (Bq/L), en surface, durant la campagne TRACES en mai 2014 (projet INDIGO). a : mesures ; b et c : concentrations simulées avec les modèles météorologiques Aladin et Arôme, respectivement.

il conduira également à une évaluation des contributions respectives des différents apports fluviaux (couplage salinité/tritium) et des temps de résidences des eaux du Golfe de Gascogne.

■ Les apports de tritium par le Rhône dans le Golfe du Lion

Dans la partie aval du Rhône 90 % du tritium provient des installations nucléaires (Eyrolle-Boyer et al., 2015b). Les teneurs en HTO observées au niveau de la station SORA (Station Observatoire du Rhône à Arles; réseau de surveillance de l'IRSN) variaient, en 2015, de moins de 2,23 Bq/L à $11,5 \pm 2,7$ Bq/L. Dans les années 80 à 90, des teneurs similaires étaient déjà enregistrées dans les eaux dans cette partie du Rhône (3 à 12 Bq/L) (Foulquier et Pally, 1982; Gontier et al., 1992).

Au débouché du Rhône, les concentrations en HTO sont très variables, dans le temps et l'espace, et sont généralement comprises entre 0,1 et 1 Bq/L témoignant à la fois des rejets intermittents des industries nucléaires rhodaniennes, enregistrés par la station SORA, et de la dilution stratifiée du panache du Rhône avec les eaux marines.

Les sédiments de surface à l'embouchure du Rhône (entre l'anse de Port-de-Bouc (Roustan), à l'est, et les côtes camarguaises (Faraman), à l'ouest, sont nettement marqués par les apports du fleuve avec des concentrations en TOL dépassant 100 Bq/L d'eau de combustion (Jean-Baptiste, 2007), en nette diminution cependant par rapport à la fin des années 1980 où les activités aux mêmes stations dépassaient 3000 Bq/L d'eau de combustion (Gontier et al., 1992).

De tels niveaux de TOL dans les sédiments au débouché du Rhône indiquent que le tritium n'est pas directement lié à des particules organiques d'origine naturelle mais très probablement pour partie à des nanoparticules (tritium technogénique). Le comportement dans l'environnement de telles particules et leur transfert à la chaîne trophique n'est absolument pas étudié aujourd'hui dans le cas particulier du tritium.

Dans les poissons collectés en 2012 et 2013 dans le Golfe du Lion, à l'ouest du Rhône, c'est-à-dire sous la zone d'influence potentielle des apports du fleuve, les teneurs en TOL dans les différentes espèces varient de $0,45 \pm 0,12$ Bq/L à $4,1 \pm 0,23$ Bq/L, à 130 km et 5 km du débouché du Rhône, respectivement. Les teneurs en TOL dans les poissons semblent diminuer lorsque l'on s'éloigne de l'embouchure du fleuve. De même, les espèces démersales^[32] semblent présenter des teneurs en TOL sensiblement plus élevées que les espèces pélagiques. Toutefois, une analyse statistique approfondie de ces dernières données est à réaliser afin de consolider ces conclusions.

■ Le cas particulier des sédiments de la Rade de Toulon

Des mesures réalisées par l'IRSN depuis 1995 dans différents compartiments de l'environnement marin de la zone toulonnaise montrent une anomalie récurrente des niveaux d'activités en tritium dans l'eau de mer et dans les organismes vivants et un marquage ancien dans les sédiments.

Des concentrations en HTO significativement supérieures au niveau « bruit de fond » (0,1 Bq/L dans les eaux de surface de Méditerranée) ont été mesurées sporadiquement. Par ailleurs, les sédiments de la Rade montrent des concentrations en TOL plus de deux ordres de grandeur au-dessus des valeurs habituellement mesurées dans les sédiments côtiers en Méditerranée (0,5 et 1,5 Bq/kg_{sec} soit 1 à 2 Bq/L d'eau de combustion en considérant un taux d'hydrogène de 1 %) avec un gradient de contamination croissant vers le fond de la Petite Rade (jusqu'à près de 3000 Bq/L d'eau de combustion).

Cette contamination des sédiments est historique, avec des concentrations maximales mesurées entre 6 et 8 cm de profondeur. Un marquage en TOL (jusqu'à un facteur 20 par rapport aux valeurs de référence) est également constaté dans les mollusques filtreurs prélevés dans la Petite Rade pour lesquelles les voies de transfert sont très probablement liées à l'assimilation des particules filtrées dont elles se nourrissent (plancton en particulier). En effet, très récemment, une teneur en TOL de 25 ± 2 Bq/L au sein d'un échantillon mixte de phytoplancton et de zooplancton collecté au sein de la Grande Rade a été enregistrée (données IRSN) témoignant de la contamination des différents maillons de la chaîne trophique. La forme physico-chimique du tritium à l'origine de ce marquage demeure à préciser, ainsi que les voies de transfert et d'assimilation.

Différentes hypothèses sur l'origine et les formes physico-chimiques du tritium responsable de ce marquage sont explorées sans qu'aucune ne puisse être retenue aujourd'hui. Des investigations complémentaires sont en cours.

[32] Le terme démersal s'applique à un poisson vivant près du fond sans pour autant y vivre de façon permanente.

CONCLUSIONS SUR LES NIVEAUX DE TRITIUM DANS L'ENVIRONNEMENT FRANÇAIS MÉTROPOLITAIN

influence des installations nucléaires varient en fonction d'un certain nombre de paramètres, en particulier l'origine des masses d'air, l'origine des masses d'eau, l'altitude, la superficie du bassin versant...

Sur la période 2014-2016, les concentrations en HTO enregistrées dans les eaux de pluie à Thonon-les-Bains sont comprises entre 0,7 et 1,4 Bq/L, avec des minima en hiver et des maxima en été. Les concentrations en HTO sont sensiblement plus faibles dans les cours d'eau (0,1 à 0,9 Bq/L) en raison de la durée de transit des eaux météoriques depuis l'atmosphère vers les exutoires des bassins versants et de la dilution par les apports d'eau souterraine. Les concentrations en HTO dans le domaine marin sont comprises entre 0,01 Bq/L (océans) et 0,1 Bq/L (mer Méditerranée). Les teneurs en HT et CH_3T dans l'atmosphère sont comprises entre $6,0 \pm 0,8$ et $13,0 \pm 0,9$ mBq/m³ et inférieures à 3 mBq/m³, respectivement.

Concernant le TOL, si la grande majorité des teneurs observées dans l'environnement sont expliquées par les teneurs en HTO du milieu ambiant, que ce soit hors influence ou sous influence des rejets des installations nucléaires, la biomasse végétale et les compartiments de stockage de la matière organique (végétaux aquatiques, plantes pérennes ou à métabolisme lent, sols et sédiments) montrent des niveaux parfois sensiblement supérieurs témoignant de la rémanence du tritium émis par les retombées atmosphériques des tirs anciens ou par d'anciens rejets tritiés d'industries.

À l'échelle du territoire français métropolitain, les niveaux de marquage de l'environnement en tritium par les rejets des installations nucléaires sont variables en fonction des compartiments observés et des sites. Le niveau de marquage de l'environnement s'apprécie en comparant la concentration observée au bruit de fond (ou à une gamme de variations du bruit de fond), c'est-à-dire à une valeur de référence.

Les valeurs de référence sont impérativement à exprimer, dans le cas particulier du tritium, en Bq/L d'eau de combustion. L'unité Bq/kg (frais ou sec) ne permet en aucun cas de rendre compte du niveau de marquage de l'environnement. En effet, ces concentrations massiques dépendent directement des teneurs en hydrogène au sein de l'échantillon, c'est-à-dire principalement des teneurs en eau pour des échantillons mesurés « en frais » et des teneurs en matière organique et de sa qualité pour des échantillons mesurés « en sec ».

Les gammes de variations des valeurs de référence (hors influence des installations) ne sont que partiellement acquises aujourd'hui au sein des différents compartiments de l'environnement :

- en effet, pour ce qui concerne le compartiment atmosphérique, des valeurs de référence en HTO dans les eaux de pluie distribuées à l'échelle du territoire français font défaut (une seule chronique de données est disponible à Thonon-les-Bains, quelques mesures dans le nord-ouest de la France). Il en est de même des teneurs en HT et CH_3T mesurées exclusivement dans le nord-ouest de la France au sein de masses d'air en provenance de l'océan ;
- le compartiment terrestre souffre actuellement également de valeurs de référence en TOL ciblées par matrices ou composantes afin de considérer les facteurs de variabilité tels que la qualité ou l'origine de la matière organique, le type de plantes...

Les données de la surveillance exercée par l'IRSN permettent d'estimer les concentrations des principales formes physico-chimiques du tritium (HT, HTO, TFWT, TOL) au sein des différents compartiments et composantes de l'environnement.

Les concentrations en HTO dans l'environnement hors



Dans le domaine aquatique continental, si les valeurs de référence en HTO sont désormais établies, et leur variabilité expliquée, les valeurs de référence en TOL dans les sédiments et les organismes vivants de ces milieux font, en revanche, encore défaut, et les gammes de variation sont à expliquer.

Les teneurs en TOL dans les sédiments du domaine continental sont entachées d'incertitudes analytiques élevées ne permettant pas de rendre compte précisément du marquage de ce compartiment par les rejets des installations nucléaires.

Dans le domaine marin, les valeurs de référence en HTO sont connues, en revanche, les valeurs de référence en TOL dans les sédiments et les organismes vivants de ces milieux font encore défaut, notamment dans le domaine océanique (océan atlantique, par exemple) et les gammes de variation ne sont pas connues.

En Méditerranée, où ces valeurs de référence sont partiellement acquises, il est intéressant de souligner que les teneurs en HTO dans les eaux de surface du milieu marin côtier, hors influence des apports du Rhône, sont significativement plus élevées (jusqu'à un facteur 5) que les teneurs en HTO dans les eaux de surface collectées plus au large (inférieures à 0,1 Bq/L), en particulier au débouché des fleuves côtiers ainsi qu'à proximité des villes implantées sur le littoral. En Méditerranée, les valeurs de référence en TOL acquises pour les poissons, crustacés et moules (de $0,43 \pm 0,08$ Bq/L à $3,3 \pm 0,2$ Bq/L, en 2013) sont supérieures aux teneurs en HTO mesurées au large ($< 0,1$ Bq/L) mais s'approchent de la gamme de valeurs de référence observées en milieu côtier (de $0,082 \pm 0,008$ à $0,50 \pm 0,01$ Bq/L). Le lien entre les teneurs en TOL de ces organismes et les apports terrigènes de TOL délivrés par les multiples fleuves côtiers du pourtour méditerranéen, sources d'éléments nutritifs, n'est toutefois pas établi.

Les données de la surveillance l'environnement conduite par l'IRSN permettent de relever certaines particularités, en particulier la présence de particules technogéniques dans le Rhône, et des niveaux de tritium non expliqués à ce jour dans la rade de Toulon.

Des lacunes sont identifiées en milieu atmosphérique pour ce qui concerne les formes particulières (aérosols) dont on ne connaît pas l'occurrence, les origines et les concentrations. En milieu aquatique, si les formes organiques de tritium associées aux particules sédimentaires sont étudiées, les formes de tritium organique associées aux molécules organiques naturelles ou de synthèse présentes en phase dissoute ne le sont pas, à notre connaissance, hormis les travaux de Turner et al., 2009. Or, ces formes organiques dissoutes pourraient jouer un rôle important dans le transfert du tritium aux organismes vivants. Dans la baie de Cardiff, les molécules organiques marquées au tritium (molécules de synthèse) sont par exemple très probablement à l'origine de la contamination de la chaîne trophique. À noter que ces formes dissoutes échappent très probablement en partie à la mesure par scintillation liquide lors des étapes de distillation des échantillons d'eau. Dans ce même compartiment, les formes particulières d'origine technogénique (nanoparticules organiques tritiées) sont très probablement présentes dans de nombreux cas, mais ne sont pas précisément identifiées. Or, des nanoparticules tritiées de différentes natures ont été émises dans l'environnement (peintures luminescentes tritiées, éclairages de sécurité) et sont potentiellement attendues à l'aval de certains procédés (ITER; El-Kharbachi A. et al., 2014). Le comportement et le devenir de ces formes dans l'environnement n'est, à ce jour, pas connu, ni leur conséquence sur le transfert de tritium vers la chaîne alimentaire, en particulier dans les milieux aquatiques continentaux et marins côtiers.

3 3 AVANCÉE DES CONNAISSANCES SUR LA RÉMANENCE DU TRITIUM DANS L'ENVIRONNEMENT ET SON TRANSFERT AUX ORGANISMES VIVANTS

– Revue des connaissances –

Il est désormais communément admis que le tritium intègre la matière organique d'origine naturelle sous la forme de tritium organiquement lié et qu'une partie prépondérante, de l'ordre de 70 %, apparaît être séquestrée de manière peu réversible (peu échangeable avec l'eau tissulaire et le milieu ambiant). Cela est observé chez les végétaux terrestres (herbe, lichens, cellulose des arbres, pommes de pins, feuilles, fruits, soja, arachides, légumes) (Takashima et al., 1987; Diabete et Strack, 1997; Hisamatsu et al., 1998; Momoshima et al., 1999; Daillant et al., 2004; Vichot et al., 2008; Jean-Baptiste et al., 2011; Baglan et al., 2011; Kim et Korolevych, 2013; Korolevych et al., 2014; Roussel-Debet, 2014; Svetlik et al., 2014; Stark et al., 2015; Akata et al., 2015), les végétaux aquatiques du domaine continental (Eyrolle-Boyer et al., 2015a) ou marin (Fiévet et al., 2013; Jaeschke et Bradshaw, 2013), les sols (Kim et al., 2012), les sédiments (Eyrolle-Boyer et al., 2015a; Ducros et al., 2015), les matières en suspensions dans les estuaires (Turner et al., 2009) et les mollusques ou poissons (Jaeschke et Bradshaw, 2013; Kim et al., 2013; Kim et al., 2016).

Il apparaît ainsi que l'ensemble des compartiments de la biosphère constitue des réservoirs de plus ou moins long terme du tritium sous sa forme organiquement liée, dont le temps de résidence est atténué toutefois par la période de décroissance radioactive relativement courte du tritium ($T_{1/2}$ 12,3 ans). Il reste moins de 1 % de l'activité initialement constituée dans ces compartiments de stockage au bout de 7 périodes de décroissance radioactive. Ainsi, la rémanence du tritium dans la biomasse d'un compartiment peut être estimée à 86 ans, au maximum. Il est attendu que cette rémanence soit écourtée (période effective^[33]) en raison des processus de dégradation de la matière organique.

La biomasse terrestre et océanique, les organismes vivants puis la matière organique détritique, les sols et les sédiments où s'accumule la matière organique biosphérique^[34] sont autant de compartiments de stockage de ces formes du tritium lorsque ce radionucléide est émis dans l'environnement.

Il est connu depuis longtemps que la photosynthèse est la première source de production de TOL. Le marquage des plantes terrestres soumises aux rejets chroniques d'installations est observé dans des feuilles d'arbres, rendant compte des niveaux ambiants (Baglan et al., 2011; Roussel-Debet, 2012), dans différentes plantes (e.g., Kořínková, T., 2016), en particulier dans les plantes à lent métabolisme (Daillant et al., 2004). Yong et al. (2005), par exemple, indiquaient la rémanence du tritium au sein des légumes tels que le chou chinois ou le radis. L'assimilation du tritium au sein des végétaux et sa rémanence au sein de ces organismes semblent dépendre du cycle journalier (diurne/nocturne). Ces observations sont plus ou moins marquées selon l'espèce, le fonctionnement hydrique de la plante et la partie du végétal (feuilles/graines). En effet, parmi les nombreux travaux réalisés concernant l'assimilation du tritium par les végétaux, les travaux expérimentaux récents de Shen et al. (2015) et Shen et Liu (2016) menés sur deux espèces, le soja et l'arachide, montrent une rémanence plus accentuée dans les graines par rapport aux feuilles de la même espèce, en particulier la nuit, confortant la nécessité de prendre en considération ces paramètres dans les modèles.

[33] La période effective de rémanence d'un radionucléide au sein d'un compartiment de l'environnement est généralement inférieure à sa période de décroissance radioactive car elle tient compte des processus de transfert (lessivage de sols, migration en profondeur, dilution, dispersion, biodégradation...).

[34] La matière organique biosphérique est la matière produite au sein de la biosphère terrestre et océanique, à l'échelle humaine. Elle s'ajoute à la matière organique fossile généralement composée de carbone organique réfractaire et dépourvu de tritium ou de carbone 14. La matière organique fossile se rencontre dans des affleurements de surface de type badlands (terres noires).

Dans le cas des espèces plus pérennes, les travaux de Fuma et Inoué (1995) et de Momoshima (1997) montrent que les arbres ont gardé la mémoire des retombées en tritium introduit par les essais nucléaires atmosphériques. Les végétaux terrestres semblent garder une mémoire plus ou moins ancienne des niveaux de contamination. Ainsi, si les feuilles des arbres semblent être de bons indicateurs des niveaux moyens ambiants (Baglan et al., 2011), les lichens sont de meilleurs bio-intégrateurs sur le long terme en raison de leur lent métabolisme (Daillant et al., 2004). On peut donc penser que, suite à des rejets chroniques de tritium, les espèces à production ligneuse séquestreront plus longtemps le tritium que les espèces à fort métabolisme.

La biosphère terrestre constitue un stock conséquent à l'échelle globale alimentant les sols au cours de leur dégradation, puis les sédiments des rivières par érosion des sols des bassins versants.

Ainsi, concernant les sols, les travaux de Momoshima et al. (1999), par exemple, montrent une accumulation de TOL dans l'humus des sols liée à la dégradation de pommes de pin, les pommes de pin plus récentes ne présentant pas de tels niveaux en TOL. Les travaux de Kim et al. (2012) soulignent, à partir de l'étude de carottes de sols de 25 cm prélevées à proximité des installations nucléaires de Chalk River Laboratories (CRL, Canada), que ces systèmes gardent les traces des rejets anciens. En effet, alors que les teneurs en HTO dans ces sols ne sont pas significativement différentes des valeurs de référence enregistrées en Ontario (niveau de référence pour le Canada, i.e. 2 à 3 Bq/L), les teneurs en TOL sont en revanche significativement plus élevées, en particulier dans les cinq premiers centimètres où s'accumule la matière organique. De surcroît, elles ne présentent pas de variabilité saisonnière contrairement aux teneurs en HTO. Encore plus récemment, Mihok et al. (2016) montrent la rémanence de tritium dans les sols à proximité de l'usine SRBG de Pembroke (Canada) liée à d'anciens rejets de l'usine ainsi que Du et al. (2016) qui étudient le marquage des sols en TOL autour d'une installation nucléaire. Ces derniers auteurs rapportent un marquage des sols extrêmement hétérogène et des rapports TOL/HTO variant significativement spatialement et en fonction de la profondeur témoignant de la rémanence dans ce compartiment du tritium rejeté dans le passé.

Peu de travaux ont été réalisés sur le compartiment sédimentaire que ce soit en milieu continental ou en milieu marin à l'exception des travaux de Croudace et al. (2012), de McCubbin (2001), de Williams et al. (2001) traitant des sédiments de l'estuaire de la Severn et de la baie de Cardiff contaminés par des molécules organiques tritiées marquées émises par l'industrie pharmaceutique, et ceux de Leguen (2008) soulignant la contamination du Rhône et du Rhin par du tritium technogénique issu des ateliers d'horlogerie. À notre connaissance, seuls les travaux de Kim et al. (2016) et Péron et al. (2016) rendent compte de la rémanence du tritium dans des sédiments lacustres ou fluviaux suite à des rejets chroniques de l'industrie nucléaire ainsi que les travaux de Eyrolle-Boyer et al. (2015a) et de Ducros et al. (2015) soulignant la rémanence dans les sédiments de rivières du tritium introduit par les retombées atmosphériques. Turner et al. (2009) indiquent également que les composés organiques dissous et les matières en suspension collectés dans les rivières et estuaires du sud-ouest de l'Angleterre, faiblement impactés par les rejets des industries nucléaires, retiennent du tritium sous une forme liée ; les composés organiques de type « protéines » sont particulièrement concernés, offrant ainsi un pool de « nourriture potentiellement tritiée » pour les organismes vivants. Ces auteurs soulignent que cette voie de transfert aux organismes est à prendre significativement en considération en particulier dans les zones impactées par les rejets des industries.

La rémanence au sein des végétaux aquatiques est observée en particulier en zone côtière de la Manche où des algues témoignent, de manière sporadique, des rejets discontinus de l'usine de La Hague, conduisant à des déphasages entre les teneurs en TOL au sein de ces organismes et les teneurs en HTO du milieu ambiant (Fiévet et al., 2013).

De récents travaux montrent le transfert de TOL initialement contenu dans du plancton vers des organismes filtreurs ainsi que sa rémanence au sein de ces organismes même quand ils sont placés dans un milieu aquatique ne contenant plus de tritium (Jaeschke et Bradshaw, 2013). Ces travaux concluent qu'en milieu marin la dispersion avec les courants de blooms phytoplanctoniques formés à proximité de rejets industriels peut conduire à une contamination de ces organismes y compris dans des zones où l'eau n'est pas contaminée. Concernant les poissons, les derniers travaux de Kim et al. (2015) indiquent que les individus à croissance lente présentent des teneurs en TOL supérieures à celles enregistrées dans les individus de la même espèce à croissance plus rapide. Ils indiquent également que les poissons alimentés par de la nourriture tritiée sont plus marqués que les poissons séjournant dans de l'eau tritiée uniquement (sans nourriture tritiée). Ils notent enfin, que les viscères et autres organes des poissons ont des concentrations en TOL sensiblement plus élevées que celles observées dans leurs muscles ; les teneurs en TFWT se mettant rapidement en équilibre avec l'eau du milieu ambiant. La rémanence du TOL dans les poissons pourrait ainsi dépendre en particulier de leur physiologie (taux de croissance) et de leur régime alimentaire. Enfin, encore tout récemment Kim et al. (2016) observent la rémanence de tritium dans différentes matrices et organismes du Perch Lake (Canada) soumis à des rejets tritiés industriels depuis de nombreuses années, y compris dans des oiseaux inféodés au lac.

Une analyse plus fine de la rémanence du tritium dans la chaîne alimentaire des milieux aquatiques nécessite de prendre en considération différentes espèces ayant des lieux de vie et des régimes alimentaires connus et diversifiés, de distinguer les organes (muscles/viscères) et de réaliser un enregistrement haute fréquence des concentrations en tritium à la fois dans l'eau, les matières en suspension et les sédiments afin de connaître les concentrations du milieu. Une analyse statistique des données acquises depuis plusieurs décennies dans le cadre de la surveillance pourrait permettre d'avancer sur les voies d'intégration du tritium au sein des milieux aquatiques malgré la grande hétérogénéité des jeux de données.

Les observations de l'IRSN

Rémanence dans les sédiments

La rémanence du tritium sous sa forme TOL au sein d'une archive sédimentaire collectée dans la partie amont du Rhône a été mise récemment en évidence. Cette archive, qui enregistre des dépôts sédimentaires accumulés depuis le milieu du siècle dernier, présente des concentrations résiduelles en TOL de plus de 5000 Bq/L d'eau de combustion vers 1 m de profondeur (Figure 14). La reconstitution des activités en tritium initialement déposées^[35] (points rouges) permet d'évaluer qu'entre 1960 et 1990 des matières en suspension contenant des teneurs en TOL de plus de 10000 Bq/L d'eau de combustion ont transité dans la partie amont du Rhône. De tels niveaux indiquent que cette forme organique du tritium est bien évidemment d'origine technogénique (ateliers d'horlogerie). Ces particules marquées en tritium introduites dans la partie très amont du fleuve Rhône, transitent ainsi dans le fleuve jusqu'à son débouché en mer depuis plus d'un demi-siècle (cf. paragraphe « Les flux de tritium (libre et lié) exportés par le Rhône vers le milieu marin »).

Par ailleurs, une synthèse des données concernant les concentrations en TOL acquises au cours des dernières décennies dans les sédiments, les végétaux aquatiques et les poissons des cours d'eau hors influence industrielle a permis de mettre en évidence la rémanence du tritium introduit par les retombées atmosphériques des tirs anciens au sein de la biomasse terrestre (Eyrolle-Boyer et al., 2015a). Ces travaux soulignent que les stocks de TOL constitués au sein de la biomasse terrestre lors des retombées atmosphériques des tirs anciens sont probablement à l'origine du déséquilibre des rapports TOL/HTO observés dans les milieux aquatiques naturels.

En effet, les cours d'eau sont les réceptacles de la matière organique des sols (matière organique allochtone) qui composent l'essentiel de la matière organique en transit dans les cours d'eau (Meybeck, 1982).

[35] Les archives sédimentaires, constituées de strates sédimentaires cumulées au fil des ans, permettent de déterminer a posteriori les concentrations en radionucléides des matières en suspension ayant transité par le passé. La datation des différentes strates sédimentaires permet de connaître l'âge des dépôts successifs des matières en suspension. À partir de la concentration mesurée dans une strate lors de l'analyse de l'archive, il suffit de tenir compte de la décroissance radioactive afin de calculer la concentration initiale théorique des matières en suspension déposées par le passé.

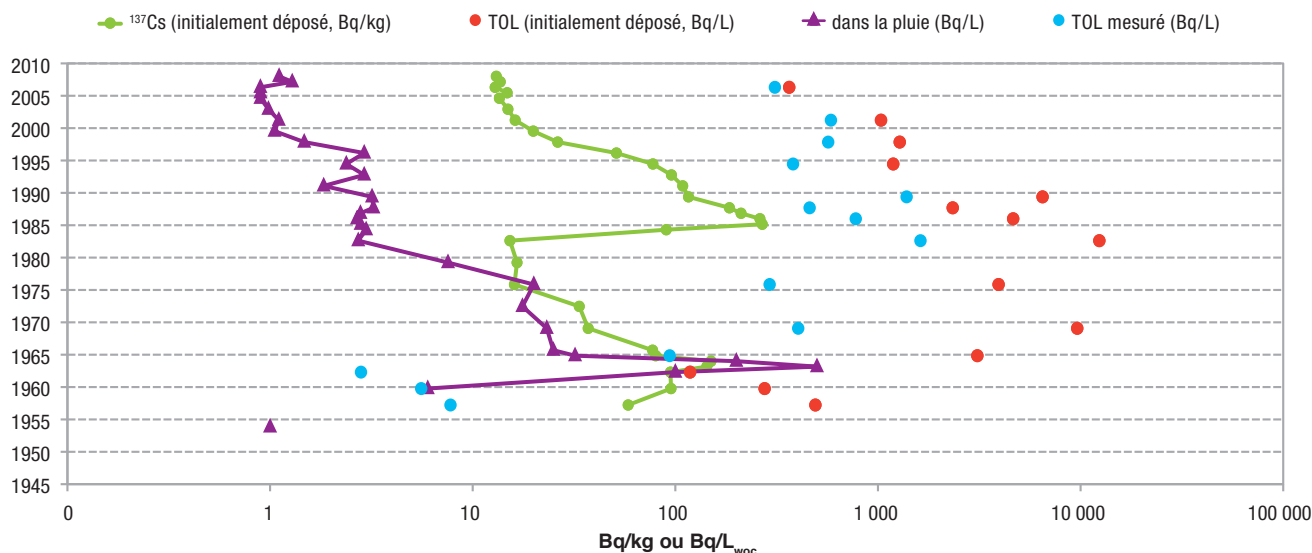


Figure 14 - Concentrations en TOL (Bq/L d'eau de combustion ou woc^[36]) enregistrées dans une archive sédimentaire du haut Rhône, collectée en juin 2008, mises en regard des concentrations dans l'eau de pluie et du ¹³⁷Cs (d'après Eyrolle-Boyer et al., 2017) ; concentrations mesurées en 2008 et concentrations théoriques initialement déposées en tenant compte de la décroissance radioactive et de l'âge des dépôts.

Le transfert progressif de cette matière organique marquée par les retombées atmosphériques anciennes vers les cours d'eau explique probablement les gammes de variation des concentrations en TOL des cours d'eau, ainsi que les déséquilibres observés entre les formes libre et liée du tritium dans ces milieux et dans les zones côtières soumises aux apports des petits fleuves côtiers. Ces apports terrigènes de matière organique tritiée pourraient expliquer les concentrations en TOL observées dans les organismes filtreurs du pourtour de la Méditerranée occidentale. En effet, la grande majorité de ces organismes collectés entre 2010 et 2013 en dehors de l'influence rhodanienne présentent des teneurs en TOL comprises entre 0,8 et 1,9 Bq/L d'eau de combustion, c'est-à-dire très supérieures aux concentrations en HTO de la Méditerranée (de l'ordre de 0,1 Bq/L).

Ainsi, une contamination en tritium de la biomasse terrestre par voie atmosphérique, de manière accidentelle ou par les rejets gazeux émis par les installations en fonctionnement de routine, semble conduire à un marquage sur plusieurs décennies de la biomasse terrestre (plantes pérennes puis matière organique détritique des sols), puis des sédiments, des matières en suspension et des organismes vivants des milieux aquatiques, par transfert de matière depuis les sols des bassins versants vers les cours d'eau jusqu'au domaine marin côtier. Dans ce contexte, le marquage en TOL des cours d'eau doit dépendre de l'importance des stocks de TOL constitués à l'échelle du bassin versant, des cinétiques de dégradation de la biomasse contaminée, et des taux d'érosion des sols (Eyrolle-Boyer et al, 2015a). Des travaux de recherche sur cette thématique ont été initiés fin 2014 dans le cadre d'une thèse de doctorat. Il pourrait être intéressant de comparer la spécificité du tritium par rapport au ¹³⁷Cs en particulier, un radionucléide rémanent dans les sols de métabolisme très différent de celui du tritium, afin de comparer les temps de résidence de ces deux radionucléides à l'échelle d'un bassin versant suite à une contamination atmosphérique.

[36] Woc : water of combustion.

Rémanence à l'échelle d'un bassin versant

Dans l'environnement non soumis à l'influence des installations nucléaires, la rémanence du tritium organiquement lié (TOL) apporté par les retombées des tirs atmosphériques anciens est une hypothèse récente (Eyrolle-Boyer et al., 2015a) pour expliquer certains déséquilibres observés entre les niveaux de tritium libre et ceux de certaines composantes organiques. Une modélisation de cette rémanence et de ces déséquilibres aux échelles spatio-temporelles du bassin versant et sur plusieurs dizaines d'années à partir des chroniques de tritium mesurées dans les eaux de pluies a été développée à l'IRSN. Le modèle considère un cycle simplifié de l'hydrogène organique pour évaluer les niveaux de TOL dans les arbres et la matière organique détritique.

Le modèle TRIBA (Transfert du TRitium à l'échelle d'un BAssin versant) s'appuie sur les résultats de Fuma et Inoue (1995) qui ont montré que le niveau de TOL mesuré dans un cerne d'arbre est représentatif, à la décroissance radioactive près, du niveau d'HTO moyen observé dans l'environnement au cours de son année de formation.

Le modèle considère les différentes cohortes annuelles de la population d'arbres d'un bassin versant, et suppose que la teneur en TOL du pool de biomasse produit chaque année par chaque cohorte est à l'équilibre avec le tritium libre moyen des eaux de surface et qu'elle n'évolue, par la suite, qu'en fonction de la décroissance radioactive.

Ainsi, le modèle considère la teneur en TOL de pools individuels définis par la biomasse annuelle de chaque cohorte (Figure 15). Chaque année, il apparaît une nouvelle cohorte et il disparaît la plus ancienne qui rejoint la biomasse morte.

Les pools morts sont alors soumis aux mécanismes de dégradation biologique qui les transforment peu à peu en matière détritique. Les formes détritiques sont alors disponibles à l'érosion de surface des bassins qui les transfère progressivement vers les exutoires ou ils contribuent au TOL des sédiments des cours d'eau.

La Figure 16 présente l'application du modèle aux données mesurées en France dans des zones hors influence des installations nucléaires.

Malgré des hypothèses simplificatrices fortes, cette figure montre que le modèle reproduit correctement l'évolution des niveaux de tritium dans les différentes composantes environnementales. En perspective, les principales évolutions envisagées sont la prise en compte des principales espèces végétales qui peuplent un bassin versant en fonction de leur contribution à la biomasse totale et de leurs cinétiques de renouvellement de leur hydrogène organique au cours des différentes étapes de leur cycle végétatif.

Ces distinctions permettront de prendre plus précisément en considération les formes TOL-SE et TOL-QE de la biomasse. Ces travaux sont développés dans le cadre d'une thèse de doctorat sur le site atelier de Marcoule (sous-bassin versant de la partie aval de la Cèze marqué par les rejets atmosphérique du site).

Rémanence chez les végétaux terrestres

Le comportement du tritium dans les végétaux terrestres est déterminé principalement, d'une part, par le fonctionnement hydrique du végétal, qui conditionne l'absorption racinaire de l'eau, et d'autre part, par la photosynthèse et les processus métaboliques (diurnes ou nocturnes) qui s'ensuivent. Ces processus constituent les modes essentiels d'incorporation du tritium sous forme organique dans le végétal. Ainsi, il est démontré depuis longtemps que seule l'eau tritiée HTO (eau ou vapeur) est susceptible d'être incorporée dans les végétaux autotrophes (Belot et Métivier, 1996, Boyer et al., 2009) par échange avec la vapeur d'eau tritiée de l'atmosphère, via les stomates des parties aériennes de la plante et par le système racinaire, à partir de l'eau tritiée contenue dans le sol.

Le modèle de transfert du tritium dans l'écosystème prairial à pas de temps journalier développé par l'IRSN (IRSN, 2005 ; 2006) a montré ses limites dans le cas de rejets de courtes durées (Aulagnier et al. 2012 ; Le Dizès et al., 2013), soulignant la nécessité de travailler à pas de temps horaire afin d'intégrer plus finement les mécanismes éco-physiologiques régissant le fonctionnement du système sol-plante d'une prairie, et de rendre compte de la rémanence transitoire du tritium au sein de ces organismes.

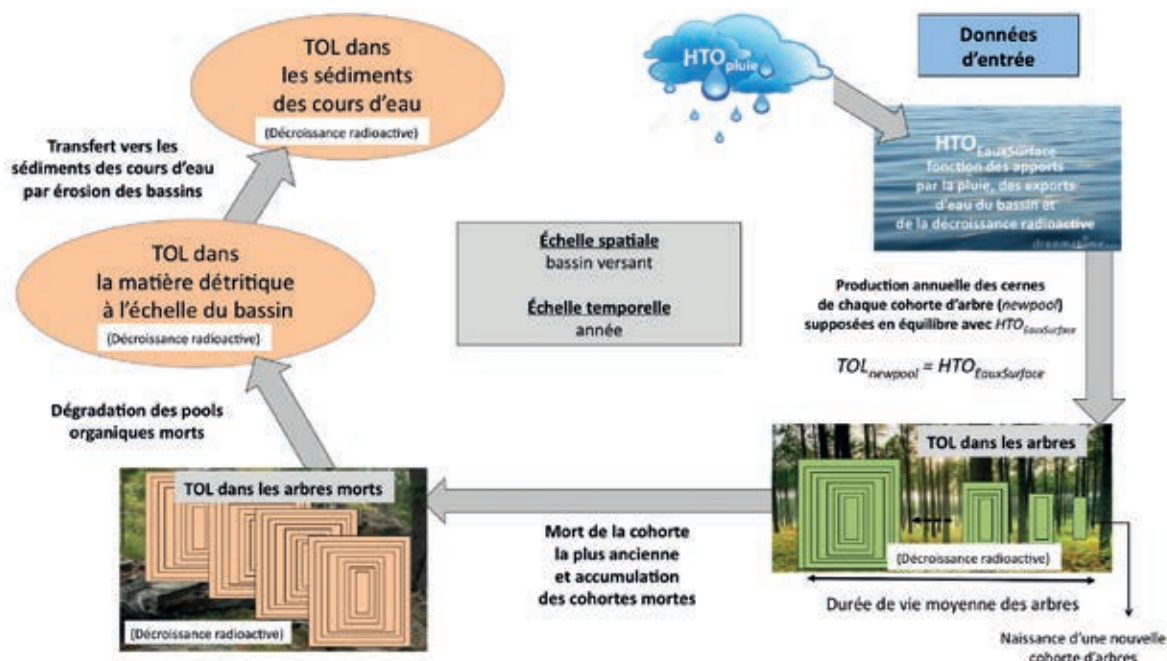


Figure 15 - Représentation schématique de la formation et du transfert annuel vers les sédiments des cours d'eau du tritium organiquement lié à la biomasse terrestre à l'échelle d'un bassin versant. Modèle TRIBA (transfert du Tritium à l'échelle d'un Bassin versant).

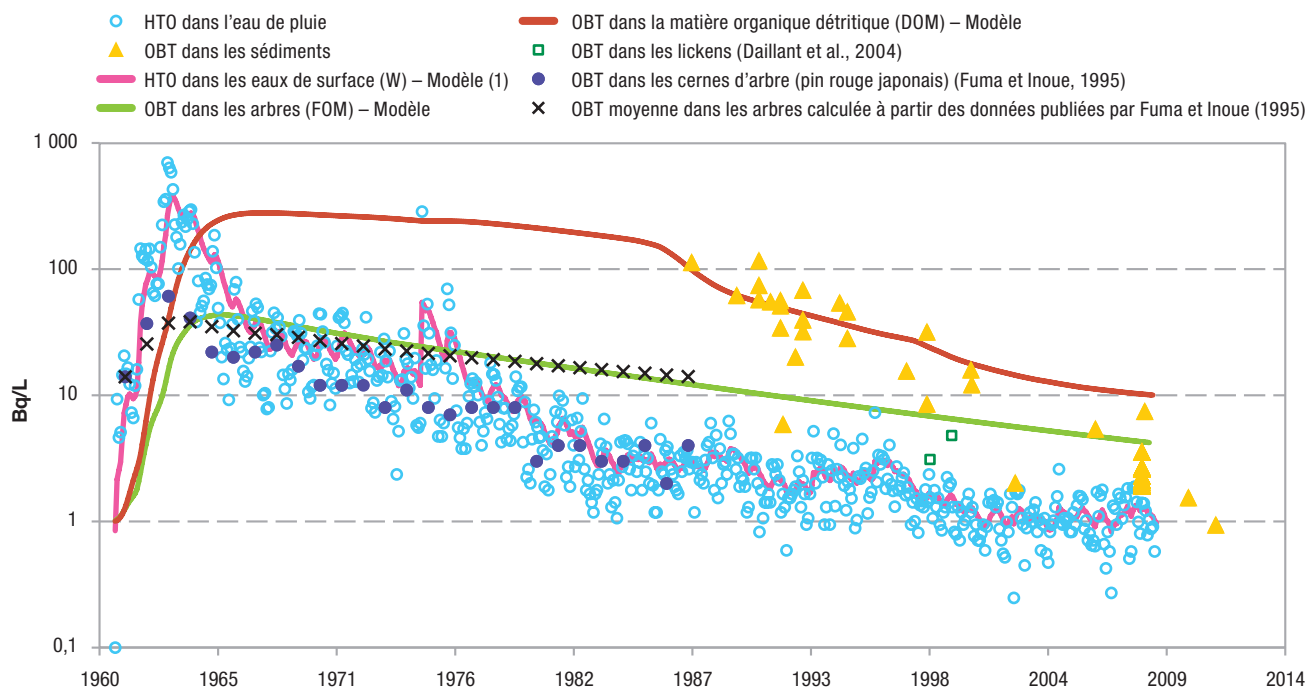


Figure 16 - Application du modèle TRIBA aux données françaises acquises hors influence d'installations nucléaires entre 1960 et 2010 (d'après Eyrolle-Boyer et al., 2015a). Les différents points représentent les mesures en HTO ou en TOL (OBT) dans la pluie (ronds bleu ciel), les cernes d'arbres (points bleu marine) et les sédiments (triangles jaunes); les courbes sont les résultats du modèle (en rose, les concentrations en HTO dans l'eau des cours d'eau; en vert, les concentrations en TOL dans les arbres (lignine); en rouge, les concentrations en TOL dans les sédiments des cours d'eau).

Ce dernier modèle a été confronté à trois années de mesures acquises sur la parcelle prairiale située aux environs de l'usine AREVA NC La Hague (Le Dizès et al., 2017). La comparaison modèle-mesures montre (1) une bonne reproductibilité par le modèle de la variabilité observée des concentrations en TFWT, (2) la nécessité d'ajouter une composante à cinétique rapide pour améliorer les prévisions en TOL. En effet, la considération d'une seule composante à cinétique d'intégration lente et progressive du TFWT dans la matière organique associée aux processus métaboliques de la plante a permis d'expliquer la sous-estimation des concentrations en TOL prédites par rapport aux observations. L'introduction d'un second pool à cinétique d'échange rapide, associé aux échanges entre l'HTO atmosphérique et le TFWT de l'herbe, et donc supposé en équilibre avec le pool de TFWT, a permis d'améliorer sensiblement les prédictions (Le Dizès et al., 2017). Il en ressort également que l'écart moyen modèle-mesures (Root Mean Square Error, RMSE) est minimisé lorsque les proportions de TOL-E (assimilé au TFWT) et TOL-NE sont de 30 % et 70 %, respectivement. Des proportions de l'ordre de 25 %/75 % ou 20 %/80 % ne modifient pas le RMSE de manière significative. Globalement, ces travaux indiquent que si le temps de rémanence du TFWT au sein de l'herbe est de moins d'une heure, il est de 15 à 20 jours dans le cas du TOL.

Afin de rendre compte de la rémanence du tritium au sein des plantes terrestres, deux autres modèles ont été développés et paramétrés pour des légumes (e.g. pommes de terre, tomate...) : le modèle canadien, relativement simple CLASS-TEM (Korolevych et al. 2014) et le modèle japonais, plus complexe et mécaniste SOLVEG (Ota et Nagaï, 2011).

Tous ces modèles ont fait l'objet d'inter-comparaisons selon les trois scénarios proposés dans le cadre du WG7 MODARIA ^[37] de l'AIEA : scénarios IRSN-EDF (VATO), CCSN ^[38] et CNL ^[39]. La comparaison modèles-mesures des tendances à l'échelle saisonnière des concentrations en TOL dans le cadre du scénario VATO a permis de conclure que la variabilité de concentration en TOL s'explique principalement par la variabilité de la concentration en TFWT, la variabilité à court terme (i.e. journalière) de production de matière sèche végétale étant moins importante. En ce qui concerne les scénarios canadiens (CNL et CNSC), caractérisés par des épisodes courts de panache de HTO atmosphérique, les modèles ont tendance à sous-estimer les concentrations en TOL végétal pendant et après le passage du panache.

Pour améliorer les prévisions des modèles, il est nécessaire d'intégrer les cinétiques d'échanges rapides entre le pool de TOL échangeable et le TFWT de la plante (à l'instar du modèle IRSN horaire), mais aussi la formation de TOL non échangeable via des processus métaboliques se produisant la nuit (i.e. hors photosynthèse). Globalement, ces exercices d'inter-comparaison soulignent la nécessité d'évaluer plus précisément la variabilité jour/nuit et la variabilité saisonnière et régionale des processus métaboliques nocturnes et diurnes (incluant la photosynthèse) sur la conversion du TFWT en TOL dans la plante.

Rémanence chez les végétaux aquatiques – Exemple de la Manche

Les transferts du tritium (HTO) rejeté avec les effluents liquides en mer par les installations nucléaires côtières ont été étudiés à partir de mesures dans le milieu marin en Manche. Ces travaux ont été publiés en 2013 dans un article où l'ensemble des résultats de mesures en Manche sont présentés (Fiévet et al., 2013). Des séries temporelles mensuelles à proximité du point de rejet de l'usine de retraitement AREVA NC La Hague ont permis de documenter l'aspect cinétique du transfert entre le tritium HTO de l'eau de mer et le tritium dans des macro-algues. Comme observé dans les végétaux terrestres, les concentrations en HTO des algues suivent parfaitement celles de HTO de l'eau de mer (Figure 17), ce qui traduit, comme attendu, un transfert très rapide de la forme libre du tritium entre ces deux composantes.

En revanche, les variations de la concentration du tritium organique (TOL) des algues sont considérablement lissées par rapport à celles de HTO de l'eau de mer (ou HTO des algues). Les périodes biologiques estimées pour le TOL sont d'environ trois mois pour les algues *Fucus serratus* et *Laminaria digitata*. Le rapport entre le tritium organique TOL (Bq/L eau de combustion) et le tritium de l'eau de mer HTO (Bq/L), calculé à partir des mesures dans divers organismes marins (algues, mollusques, crustacés, poissons) est de 1 en moyenne en Manche. Cette étude confirme que le tritium ne se bio-accumule pas dans les organismes.

[37] WG7 MODARIA I : AIEA / Modelling and Data for Radiological Impact Assessments - Harmonization and intercomparison of models for accidental tritium releases.

[38] CCSN : Commission canadienne de sûreté nucléaire.

[39] CNL : Canadian Nuclear Laboratories.

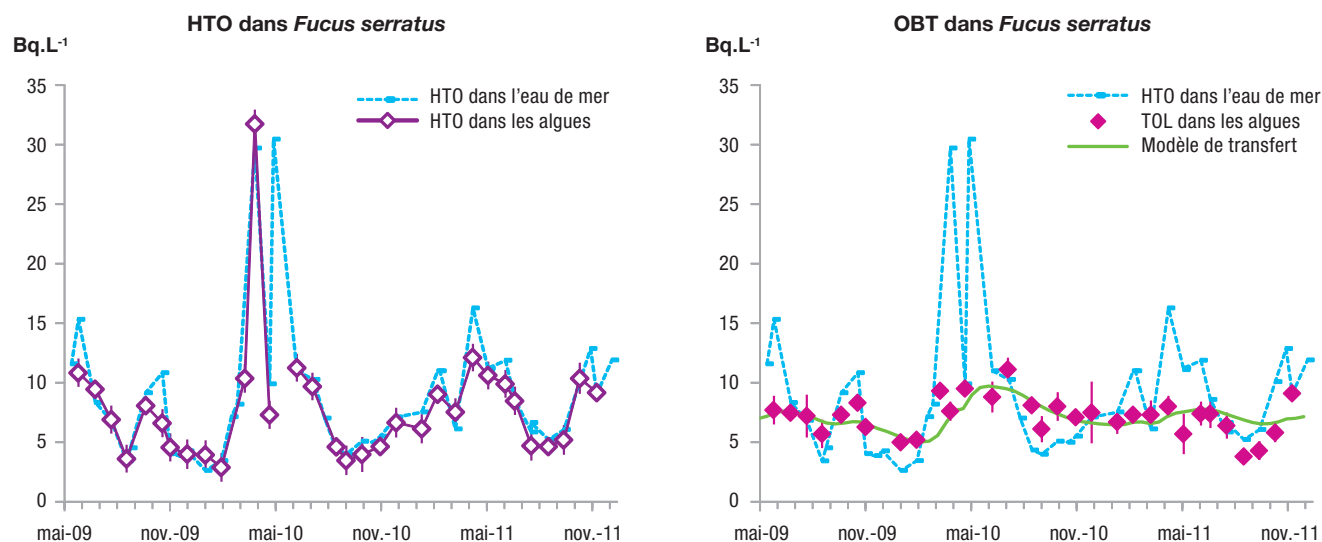


Figure 17 - Séries temporelles des mesures de tritium dans les algues *Fucus serratus* collectées à Goury (gauche : HTO ; droite : TOL). Les valeurs sont exprimées en Bq/L, les barres verticales représentent les incertitudes de mesures (2 sigma) (d'après Fievet et al., 2013).

Les raisons possibles, autres qu'une bio-accumulation, pour lesquelles une valeur différente de 1 peut être constatée, sont principalement d'ordre cinétique. En effet, lorsque les concentrations en HTO varient brutalement dans l'eau, la période biologique de TOL plus longue (de l'ordre de plusieurs mois) se traduit par une situation de déséquilibre cinétique pendant laquelle le rapport TOL/HTO est transitoirement différent de 1. Ces déséquilibres apparents traduisent, dans ce cas, une rémanence transitoire du tritium sous sa forme liée au sein des organismes vivants, en raison des différentes cinétiques associées aux processus régissant le comportement biogéochimique des formes libre et liée du tritium.

Rémanence chez les organismes marins – Exemple de la mer Méditerranée

En Méditerranée, les mesures de TOL dans des échantillons de moules et de poissons du réseau de surveillance de l'IRSN ont été mises en place à partir de 2007.

Pour les organismes filtreurs, les résultats montrent, qu'en dehors de l'influence des installations nucléaires et de la zone portuaire toulonnaise, les niveaux sont assez homogènes et se situent entre 0,3 à 1,4 Bq/L d'eau de combustion. Ces niveaux sont supérieurs aux concentrations en HTO des eaux de surface de Méditerranée (de l'ordre de 0,1 Bq/L). En revanche, ils sont du même ordre de grandeur que ceux enregistrés dans l'eau et les sédiments ou les matières en suspension aux débouchés des fleuves côtiers ($0,08 \pm 0,01$ à $0,50 \pm 0,01$ Bq/L pour l'HTO et 1 ± 1 à 29 ± 17 Bq/L pour le TOL dans les sédiments).

Pour les stations sous influence des apports rhodaniens, les niveaux sont plus variables avec des valeurs atteignant parfois jusqu'à 6 Bq/L d'eau de combustion. Ces valeurs s'expliquent par les concentrations en HTO et en TOL observées dans l'eau et les matières en suspension au débouché du Rhône (0,2 à 2 Bq/L pour l'HTO et 40 Bq/L d'eau de combustion dans les matières en suspension collectées dans la partie aval du Rhône).

Ces résultats montrent qu'en Méditerranée, où les eaux marines de surface présentent des teneurs en HTO relativement faibles (0,1 Bq/L), les flux de tritium délivrés d'une part par le Rhône et d'autre part les petits fleuves côtiers méditerranéens semblent impacter directement les organismes vivants de la zone côtière, même si les voies de transfert le long de la chaîne trophique ne sont pas établies. Les niveaux de marquage en tritium de ces organismes suggèrent en outre un transfert non négligeable de tritium sous une forme organiquement liée porté soit par les particules délivrées par les fleuves soit par des particules autogènes (phytoplancton) produites à proximité des embouchures, comme évoqué par Jaeschke et Bradshaw, 2013. Il n'est pas exclu, par ailleurs, que du tritium associé à des molécules organiques dissoutes d'origine naturelle (en particulier des éléments nutritifs) ou artificielle (composés d'origine pharmaceutique), ou bien à des nanoparticules (cas du tritium technogénique dans le Rhône) puisse être également transféré à ces organismes.

Le TOL mesuré dans les poissons à l'échelle de la Méditerranée indique des teneurs variant de 0,4 à 3,5 Bq/L d'eau de combustion, proches des concentrations enregistrées chez les organismes filtreurs collectés en dehors de la zone d'influence rhodanienne et de la zone portuaire de Toulon. Les concentrations les plus élevées sont enregistrées pour les échantillons prélevés dans les zones sous l'influence des rejets des installations nucléaires (embouchure du Rhône, Golfe du Lion) ou bien dans la zone portuaire de Toulon.

Contrairement à ce qui est observé en Manche, où les concentrations au sein des organismes vivants sont en équilibre avec l'eau, les organismes de la mer Méditerranée, mer oligotrophe^[40], semblent dépendre plus particulièrement de l'influence des apports terrigènes en particulier des apports d'éléments nutritifs. Pour mémoire, les concentrations dans les eaux de la Manche sont de l'ordre de 10 Bq/L, soit environ 100 fois supérieures à celles des eaux de Méditerranée, et environ 10 fois supérieures à celles des eaux douces et par conséquent très probablement des nutriments délivrés par les fleuves qui l'alimentent. Ainsi, contrairement au domaine marin de la Manche où les teneurs en tritium dans l'eau et dans les organismes vivants sont directement influencées par les rejets liquides de l'usine d'AREVA La Hague, en Méditerranée les apports terrigènes de tritium délivrés par les nombreux fleuves côtiers jouent très probablement un rôle non négligeable sur les teneurs en tritium observées au sein des organismes vivants de ce domaine marin, en particulier en milieu côtier.

Sur la base de ces connaissances, on peut en déduire que l'observation de déséquilibres TOL/HTO enregistrés en Méditerranée pourrait être liée à la concomitance d'une forte contribution des apports terrigènes dans le fonctionnement des écosystèmes et du faible bruit de fond en HTO de cette mer. En Manche, en revanche, ces déséquilibres ne s'observent pas car le système est conditionné par le marquage significatif des rejets de l'usine AREVA NC de La Hague masquant la contribution potentielle des apports terrigènes. Autre qu'une bio-accumulation ou qu'un déphasage d'ordre cinétique, des déséquilibres TOL/HTO en domaine marin, témoignant de la rémanence du tritium au sein des organismes vivants, pourraient s'expliquer par la consommation, par les organismes des premiers maillons de la chaîne trophique, de la matière organique tritiée d'origine continentale (éléments nutritifs).

Ces hypothèses mériteraient toutefois d'être consolidées tout en évaluant l'impact potentiel des flux de tritium technogénique délivrés par le Rhône en Méditerranée, en particulier dans une zone de forte productivité biologique (plateau continental du Golfe du Lion). Des mesures de TOL dans le phyto/zooplancton à l'échelle de la mer Méditerranée nord occidentale permettraient, par exemple, d'avancer dans ces recherches.

[40] La mer Méditerranée est connue pour être une des mers les plus pauvres en ressources nutritives (oligotrophe) de l'océan mondial : elle présente de forts contrastes entre le nord, plus riche, et le sud, mais aussi entre l'ouest, lui aussi plus riche et l'est, les zones les plus productives étant associées aux plateaux continentaux mais aussi aux régions de forte activité mésoéchelle. En effet, en plus des plateaux continentaux, les seules régions où la biomasse phytoplanctonique peut atteindre en Méditerranée des valeurs relativement importantes sont celles où l'activité de mésoéchelle est intense, comme dans les méandres et instabilités des courants côtiers, les régions de fronts (e.g. nord-Baléares), les régions de mélange vertical intense comme dans les régions convectives (formation d'eau profonde et dense (cascading) au large du Golfe du Lion, en mer Égée et en mer Adriatique).

CONCLUSIONS SUR LA RÉMANENCE DU TRITIUM DANS L'ENVIRONNEMENT

La rémanence du tritium dans l'environnement sous sa forme liée à la matière organique naturelle ou de synthèse (cas du tritium technogénique dans le Rhône) est observée sans équivoque dans l'ensemble des compartiments de la biosphère.

La biomasse végétale terrestre, aquatique continentale et marine, les sols et les sédiments sont des compartiments de stockage de la matière organique et par conséquent des milieux de rémanence du tritium organiquement lié pour de nombreuses années. Les faibles teneurs en matière organique des sols et des sédiments n'en font toutefois pas des milieux d'accumulation de ce radionucléide, dans la plupart des cas.

Si la rémanence du tritium sous sa forme organiquement liée au sein des végétaux terrestres (herbe de prairie) ou du domaine marin (macro-algues) est de quelques semaines à quelques mois, elle peut être beaucoup plus longue dans le cas de plantes ligneuses ainsi que dans les sédiments contenant la matière organique détritique issue des sols (plusieurs années à plusieurs décennies). Les périodes de rémanence au sein de ces composantes ne sont pas précisément établies. Elles seraient toutefois inférieures à 86 ans, en considérant qu'au bout de 7 périodes de décroissance radioactives seulement 1 % de l'activité initialement introduite réside encore, indépendamment des processus de dégradation qui conduisent à diminuer les temps de résidence.

Cette rémanence conduit, dans de nombreux cas, à des déséquilibres des rapports TOL/HTO en fonction des cinétiques associées au cycle des composés organiques ayant intégré le tritium.

Outre l'aspect cinétique, les concentrations en TOL dans les organismes vivants du milieu marin s'expliquent, dans certains cas, par les différentes formes physico-chimiques en présence dans le milieu (molécules organiques dissoutes naturelles, molécules organiques de synthèse marquée au tritium telles que celles rencontrées dans la baie de Cardiff, particules organiques détritiques ou fraîches, particules fines d'origine technogénique). Chacune de ces formes donne lieu à des voies et des taux de transfert et d'internalisation par les organismes vivants pouvant être très distincts.

Chacune de ces formes pouvant avoir une origine différente (autogène/allogène), il est attendu qu'elles puissent présenter des teneurs en TOL distinctes, et conduire à un niveau de marquage des organismes différent de celui du milieu ambiant. En effet, dans le cas de la mer Méditerranée, des concentrations en TOL dans les organismes vivants, sensiblement plus élevées que les teneurs en HTO du milieu ambiant, que ce soit sous l'influence des apports du fleuve Rhône, canalisant depuis des décennies les rejets liquides tritiés des installations nucléaires ou encore ceux des ateliers d'horlogerie, mais aussi en dehors de l'aire d'influence de ce fleuve, sont observées. Ces déséquilibres TOL/HTO s'expliquent très probablement par les apports continentaux de TOL qu'ils soient sous la forme de nanoparticules technogéniques tritiées (notamment celles délivrées par le Rhône), de matière organique naturelle dissoute (éléments nutritifs) ou de synthèse (molécules marquées au tritium utilisées en recherche pharmaceutique dans certains hôpitaux), de matière organique naturelle particulaire (matière organique détritique issue de l'érosion des sols (matière allogène) ou produite au sein des cours d'eau (matière autogène)).

En effet, en mer Méditerranée, mer oligotrophe, les apports des fleuves conditionnent fortement le fonctionnement des écosystèmes à large échelle (cas des apports rhodaniens qui conditionnent le fonctionnement des écosystèmes à l'échelle du Golfe du Lion par exemple). Ces hypothèses ne sont toutefois pas directement démontrées. La spéciation des différentes formes organiques du tritium n'est à ce jour pas étudiée et les voies de transfert et d'assimilation de ces formes par les organismes vivants ne sont pas toutes connues, en particulier dans le cas de nanoparticules (cas du débouché du Rhône). Enfin, l'ingestion de phytoplancton tritié pourrait être une voie d'internalisation importante, et prépondérante par rapport à la voie eau. Les concentrations en TOL dans les organismes du milieu marin semblent donc également dépendre du lieu de vie et du régime alimentaire de ceux-ci.

4 CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Le livre blanc sur le tritium (ASN, 2010) avait permis de réaliser une synthèse critique des connaissances scientifiques sur le comportement du tritium dans l'environnement et son impact sanitaire.

Ce document avait été motivé en partie suite à la mesure de niveaux élevés en TOL au sein d'organismes marins prélevés en particulier dans la baie de Cardiff et au large de Sellafield, supérieurs aux teneurs en HTO du milieu ambiant. Dans ces milieux, les rapports entre les teneurs en tritium dans la faune marine sous les formes tritium libre (HTO) et tritium organiquement lié (TOL) et les teneurs dans l'eau de mer sous la forme HTO montraient des facteurs de l'ordre de 10 dans le cas de Sellafield, et compris entre 1 000 et 10 000 dans le cas de Cardiff. L'utilisation des paramètres classiquement utilisés en radioécologie afin d'évaluer l'accumulation d'un radionucléide au sein d'un organisme (facteurs de concentration notamment) induisait de fait une bioaccumulation apparente du tritium au sein de ces organismes marins, suscitant des interrogations sur les modalités d'évaluation de l'impact du tritium sur l'homme.

Ce rapport actualise les connaissances acquises depuis la synthèse du livre blanc sur le tritium pour ce qui concerne la **métrologie du tritium**, depuis l'échantillonnage et la préparation des échantillons jusqu'aux performances et aux limites des méthodes d'analyse, et le **comportement et le devenir du tritium dans l'environnement**, en soulignant l'importance de connaître **sa spéciation et sa rémanence** au sein des différents compartiments environnementaux ; ces deux derniers points permettant d'expliquer les observations dans la très grande majorité des cas.

– Métrologie du tritium –

En sept ans, des efforts considérables portés à la qualification des **phases d'échantillonnage et de traitement des échantillons** destinés à l'analyse du tritium ont conduit à éditer un certain nombre de Normes Françaises. La représentativité des échantillons collectés par les préleveurs existants a été validée, et de nouveaux systèmes de prélèvement, en particulier de la vapeur d'eau de l'air, ont été développés, faisant l'objet de brevets. En outre, des réflexions sur les « bonnes pratiques » ont été échangées au niveau international. Ces travaux devraient permettre de s'affranchir d'un certain nombre de biais et de limiter les incertitudes associées aux phases de prélèvements et de traitement des échantillons destinés aux analyses de tritium.

En matière d'**analyse du tritium**, l'IRSN dispose aujourd'hui d'un parc analytique étoffé qui permet de mesurer les concentrations en tritium au sein des différentes matrices environnementales, y compris pour des gammes de valeurs relativement basses (bruit de fond). Les niveaux ambiants hors influence de rejets des installations nucléaires s'amenuisant, les **techniques de mesures bas niveau par enrichissement électrolytique et recroissance de l'hélium-3** permettent à la fois d'abaisser considérablement les limites de détection et de réduire les incertitudes associées aux teneurs à bas niveaux.

Concernant les **échantillons liquides**, la concentration minimale en tritium libre (**HTO**) mesurée dans l'environnement par la méthode par recroissance de l'hélium 3 est de $0,060 \pm 0,005$ Bq/L (Golfe de Gascogne), soit un résultat significatif 10 fois inférieur au seuil de décision de la scintillation liquide classique. Le seuil de décision obtenu par la méthode de recroissance de ^3He est de 0,005 Bq/L pour HTO (pour 500 mL et 5 mois de stockage en pot sous ultravide) et offre la possibilité de mesurer des niveaux extrêmement bas. Cette méthode d'analyse a conduit à abaisser considérablement les limites de détection par rapport aux méthodes plus conventionnelles fondées sur la scintillation liquide (SL) classique ($SD=0,65$ Bq/L pour 10 mL et 1 000 minutes de comptage) ou la scintillation liquide « grand volume » ALOKA ($SD=0,15$ Bq/L pour 70 mL et 1 440 minutes de comptage).

En France, seul l'IRSN dispose aujourd'hui de la chaîne d'analyse par recroissance de l'hélium-3. La technique d'enrichissement électrolytique permettant de réduire les délais d'analyses de plusieurs mois à quelques semaines n'a pas été développée par l'IRSN pour des raisons de sécurité.

Depuis 2013, l'analyse du tritium organiquement lié (**TOL**) réalisée par la technique ^3He sur des **échantillons solides** déshydratés de différentes natures a permis de mesurer des concentrations jusqu'à 15 fois inférieures au seuil de décision de la scintillation liquide classique, après combustion par four tubulaire, soit de l'ordre de 0,05 Bq/L avec une incertitude associée inférieure à 10 % (avec 100 g d'échantillon déshydraté et 5 mois de stockage en pot sous ultravide).

Le **REX**, sur près de 130 **analyses de sédiments** mesurés par recroissance de l'hélium-3 montre que, si pour des concentrations en TOL supérieures à 2 Bq/kg sec, les incertitudes sont < 30 %, pour les concentrations en TOL plus faibles (< 2 Bq/kg sec), les incertitudes sont très élevées (atteignant 100 %) pour près de 50 % des sédiments analysés. Ces incertitudes élevées sont liées à la présence d'hélium-4 géogénique perturbant la mesure. La difficulté de quantifier avec précision la teneur en hydrogène (% H) au sein de ces matrices peu riches en matière organique afin de convertir les Bq/kg sec en Bq/L d'eau de combustion, constitue une dégradation supplémentaire de la qualité des résultats finaux. Ce manque de précision semble être lié d'une part à une prise d'essai extrêmement faible (quelques mg) au regard de l'hétérogénéité probablement importante de la répartition de la matière organique au sein de ces échantillons, et d'autre part aux incertitudes importantes associées aux valeurs proches des limites de détection de la technique de mesure de la teneur en hydrogène (aux alentours de 0,2 % d'hydrogène). Des voies d'amélioration de cette mesure sont à l'étude.

Une **norme française** sur l'analyse du tritium libre et du tritium organiquement lié dans des échantillons de l'environnement est en cours d'édition (XP NF M60-824 « Méthode d'essai pour l'analyse du tritium de l'eau libre et du tritium organiquement lié dans les matrices environnementales »). Cette norme recommande de ne pas faire la distinction entre le TOL-E (tritium organiquement lié échangeable) et le TOL-NE (tritium organiquement lié non échangeable). Elle décrit les modes opératoires, donne des définitions, unités et abréviations, afin que toute la communauté travaillant sur le tritium utilise les mêmes méthodes et le même vocabulaire. Des recommandations sont données, à chaque étape du protocole, afin de sensibiliser les laboratoires au risque de contamination ou d'échange isotopique avec la vapeur d'eau du milieu ambiant.

Les **exercices d'intercomparaison** menés tant au niveau national qu'international (20 laboratoires répartis sur 8 pays (Canada, France, Japon, Corée, Roumanie, Russie, Suisse, Royaume-Uni) sur des matrices environnementales permettent d'ores et déjà de s'assurer de la qualité des résultats d'analyses produits par les différents laboratoires, en particulier pour des teneurs de l'ordre de 150 Bq/kg sec (soit 170 et 330 Bq/L environ, pour des teneurs en hydrogène dans l'échantillon de 10 % et 5 %, respectivement), et démontrent la validité de la norme

française. Ils ont également permis de démontrer que la contamination potentielle des échantillons par l'air ambiant des laboratoires ne constitue pas un facteur de préoccupation majeure ; les résultats d'intercomparaison sur des aliquotes d'échantillons, conditionnés en sachets plastique sous vide puis traités par différents laboratoires à l'échelle internationale, n'indiquent aucun biais significatif ni sur l'analyse du tritium libre de l'échantillon ni sur celle du tritium organiquement lié.

Un **matériau de référence** pour la mesure du TOL fait actuellement défaut au niveau international. Le principal défi est de s'assurer de la pérennité de sa conservation sur plus d'une décennie.

Ainsi, l'analyse des formes libre et liée du tritium à bas niveau est aujourd'hui accessible pour de nombreuses matrices environnementales sur une gamme allant pour les plus bas niveaux dans les eaux de 0,005 Bq/L (SD de la méthode par recroissance de l'hélium-3 sur liquides) à 0,15 Bq/L (SD de la méthode SL ALOKA) ou 0,65 Bq/L (SD de la méthode SL classique), et pour les solides à partir de 0,05 Bq/L (SD de la méthode par recroissance de l'hélium-3 sur solides).

Des **difficultés** concernent toutefois les échantillons de sédiments à bas niveau peu riches en matière organique et qui présentent des taux importants d'hélium 4 géogénique. Des verrous analytiques persistent ainsi dans ce dernier cas, même si des solutions techniques semblent exister au niveau international. En particulier, la pollution des échantillons de sédiments par émanation d'hélium-4 géogénique pourrait être contournée par la mesure du ^{22}Ne qui permettrait de caractériser directement les taux de fuites et ainsi la composante atmosphérique d'hélium-3. Une autre possibilité serait l'obtention de volumes suffisants d'eau de combustion, à partir des matrices sédimentaires, et l'analyse de ces eaux en scintillation liquide après enrichissement électrolytique ou bien par spectrométrie de masse gazeuse après recroissance de l'hélium-3. Les enjeux de ces recherches et de ces développements restent à apprécier. En effet, les compartiments abiotiques (sols et sédiments) sont des compartiments de stockage transitoire du tritium sous sa forme liée à la matière organique (rémanence) mais non des compartiments d'accumulation de ce radionucléide. Les valeurs de référence (bruit de fond) en TOL au sein de ces milieux seraient toutefois nécessaires afin d'apprécier plus précisément le marquage de ces compartiments par les rejets des installations nucléaires.

Niveaux de tritium dans l'environnement français et origines

Les données de la surveillance de l'IRSN permettent de connaître et d'actualiser les concentrations des principales formes physico-chimiques du tritium (HT, HTO, TFWT, TOL) au sein des différentes composantes de l'environnement français. Ces données alimentent le réseau national de mesures. Elles indiquent que, d'une manière générale, on explique les concentrations observées par les sources naturelles et les rejets des installations. Les **niveaux de marquage de l'environnement** en tritium varient en fonction des compartiments et des composantes environnementales étudiés ainsi que des sites.

Le niveau de marquage de l'environnement s'apprécie d'une manière générale en comparant la concentration observée à une **valeur de référence (bruit de fond)** ou une gamme de valeurs de référence.

Dans le cas du tritium organiquement lié à la matière organique, la grande majorité des teneurs observées dans l'environnement sont expliquées par les teneurs en HTO du milieu ambiant. Or, les compartiments de stockage de la matière organique (végétaux aquatiques, plantes pérennes ou à métabolisme lent, sols et sédiments) montrent des niveaux parfois sensiblement supérieurs en lien avec des apports de tritium émis par les retombées atmosphériques des tirs anciens ou par des rejets passés. Si les valeurs de référence sont acquises pour le compartiment atmosphérique, et partiellement pour le compartiment aquatique et le domaine marin, le compartiment terrestre ne dispose pas actuellement de valeurs de référence précises par matrices ou composantes spécifiques.

Il est important de rappeler que les valeurs de référence sont impérativement à exprimer en Bq/L d'eau de combustion car l'unité « Bq/kg (frais ou sec) » ne permet pas de rendre compte du niveau de marquage de l'environnement. Des voies d'améliorations pourraient ainsi s'orienter vers l'obtention de gammes de valeurs de référentiel en TOL dans les milieux terrestre, aquatique continental et marin.

Les données de la surveillance de l'environnement produites par l'IRSN révèlent certaines anomalies ou particularités. Elles ont notamment permis de conforter la présence de particules tritiées d'origine technogénique dans le Rhône, et d'observer des niveaux aujourd'hui non expliqués dans la rade de Toulon. De même, dans le compartiment atmosphérique, les observations révèlent des formes particulières (aérosols) dont la nature et l'origine restent à préciser.

En milieu aquatique, si les formes libres (HTO) dans l'eau et liées (TOL) dans les sédiments ou les organismes vivants sont étudiées, les formes de tritium organique associées aux molécules organiques présentes en phase dissoute, qu'elles soient d'origine naturelle ou artificielle, ne le sont pas ou très peu, à notre connaissance. Or, les **molécules organiques dissoutes**, en particulier les molécules « marquées » (de synthèse), semblent jouer un rôle important dans le transfert du tritium aux organismes vivants, lorsqu'elles sont présentes, tel qu'est le cas dans la baie de Cardiff. De même, les molécules organiques dissoutes ou les colloïdes organiques d'origine naturelle, potentiellement tritiés, ne sont pas considérés et étudiés aujourd'hui. Des formes particulières d'origine technogénique (nanoparticules organiques ou inorganiques tritiées) sont également potentiellement présentes dans l'environnement (cas du bassin versant du Rhône). Il n'est pas exclu que ces **nanoparticules tritiées**, particulièrement mobiles dans l'environnement car de faible taille, inertes chimiquement et réfractaires, puissent être rencontrées dans l'environnement à des échelles locales ou régionales, en dehors du système rhodanien. En outre, différents termes sources potentiels existent (résidus d'horlogerie mais aussi peintures et plaques luminescentes). Des nanoparticules tritiées (poussières bérylliées) sont enfin potentiellement attendues à l'aval de certaines installations (ITER). Ces termes sources ne sont pas aujourd'hui recensés.

Le comportement et le devenir de ces dernières formes dans l'environnement (molécules organiques et colloïdes organiques naturels ou de synthèse, nanoparticules) ne sont aujourd'hui pas connus, ni leur conséquence sur le transfert de tritium le long de la chaîne alimentaire, en particulier dans les milieux aquatiques continentaux et marins côtiers.

Il est important de souligner ici que les formes organiques tritiées dissoutes et les nanoparticules tritiées échappent à la mesure par scintillation liquide en raison des étapes de distillation des échantillons d'eau nécessaires à la quantification du tritium sous sa forme HTO.

- Rémanence du tritium dans l'environnement et transfert aux organismes vivants _

La **rémanence du tritium** dans l'environnement sous sa forme liée à la **matière organique naturelle ou de synthèse** (cas du tritium technogénique dans le Rhône) est observée aujourd'hui sans équivoque dans l'ensemble des compartiments de la biosphère.

Cette rémanence conduit, dans de nombreux cas, à des déséquilibres des rapports TOL/HTO en fonction des cinétiques associées au cycle des composés organiques ayant intégré le tritium.

Les concentrations en TOL dans les **organismes vivants** du milieu marin s'expliquent par les différentes formes physico-chimiques en présence dans le milieu (molécules organiques dissoutes, particules organiques détritiques ou fraîches, particules fines d'origine technogénique), chacune de ces formes donnant lieu à des voies et des taux de **transfert** et d'assimilation pouvant être distincts. L'**origine des molécules et des particules** semble être un paramètre important à prendre en considération afin d'expliquer certaines observations. En milieu marin, par exemple, une production phytoplanctonique importante dans une zone marquée par les rejets des installations (zone côtière généralement riche en éléments nutritifs) peut conduire au marquage d'organismes vivants séjournant dans des zones éloignées de ces points de rejets et considérées comme non influencées. Les processus invoqués sont le transport des particules au gré des courants ou leur transfert via les différents maillons de la chaîne trophique. À notre connaissance, aucune donnée n'est acquise aujourd'hui afin d'étudier ces mécanismes.

Les concentrations en TOL dans les organismes du milieu marin semblent enfin dépendre du lieu de vie (d'alimentation) et du **régime alimentaire**.

Les formes physico-chimiques, la rémanence, l'origine et la nature des particules ou des molécules ingérées par les organismes expliquent l'essentiel des déséquilibres apparents TOL/HTO observés dans l'environnement.

5 RÉFÉRENCES

Bibliographie

- AFNOR NF M60-780-3 (1997). Mesure de la radioactivité dans l'environnement. Bio-indicateurs – Partie 3: guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons.
- AFNOR (1999) NF M60-312. Mesure de la radioactivité dans l'environnement-Air – Détermination par scintillation liquide de l'activité volumique du tritium atmosphérique prélevé par la technique de barbotage de l'air dans l'eau.
- AFNOR (1999) NF M60-312, octobre 1999. Mesure de la radioactivité dans l'environnement-Air, Détermination par scintillation liquide de l'activité volumique du tritium atmosphérique prélevé par la technique de barbotage de l'air dans l'eau.
- AFNOR (2000) NF M60-802-1. Mesure de la radioactivité dans l'environnement-Eau – Partie 1: mesurage de l'activité des émetteurs Bêta par scintillation liquide – Cas particulier du tritium.
- AFNOR NF M60-780-0 (2001). Guide général pour l'échantillonnage, le conditionnement et le prétraitement de bioindicateurs dans l'environnement.
- AFNOR NF M60-780-1 (2001). Mesure de la radioactivité dans l'environnement-Bio-indicateurs – Partie 1: guide général pour l'établissement des programmes d'échantillonnage.
- AFNOR NF M60-780-2 (2001). Mesure de la radioactivité dans l'environnement-Bio-indicateurs – Partie 2: guide général sur les techniques d'échantillonnage.
- AFNOR (2002) NF M60-802-3. Mesure de la radioactivité dans l'environnement-Eau – Partie 3: mesurage de l'activité des émetteurs Bêta par scintillation liquide – Cas particulier de la présence simultanée du tritium et du ^{14}C .
- AFNOR (2005) NF EN60-761-5. Équipements de surveillance en continu de la radioactivité dans les effluents gazeux – Partie 5: exigences particulières aux moniteurs de tritium.
- AFNOR (2012) NF M60-822, partie 1: Détermination de l'activité du tritium et du carbone 14 dans les effluents et rejets gazeux – Partie 1 échantillonnage.
- AFNOR (2015) NF EN ISO 9698 : Qualité de l'eau – Détermination de l'activité volumique du tritium – Méthode par comptage des scintillations en milieu liquide.
- AFNOR XP M60-824 (2016). Mesure de la radioactivité dans l'environnement – Méthode d'essai pour l'analyse du tritium de l'eau libre et du tritium organiquement lié dans les matrices environnementales – Énergie nucléaire – Mesure de la radioactivité dans l'environnement – Détermination de l'activité du tritium dans l'environnement – Mesurage du tritium de l'eau libre et du tritium organiquement lié dans les matrices environnementales.
- AFNOR NF M60-312 (2017). Partie 1 (révision de la norme éditée en 1999) – Détermination par scintillation liquide de l'activité volumique du tritium atmosphérique prélevé par la technique de barbotage de l'air dans l'eau (en cours de finalisation), en préparation.
- AFNOR NF M60-312 (2017). Détermination par scintillation liquide de l'activité volumique du tritium atmosphérique prélevé par la technique de captation de la vapeur d'eau, en préparation.
- Akata, N., Kakiuchi, H., Tamari, T., Uda, T., Nishimura, K. (2015) FWT and OBT concentrations in pine needle samples collected at Toki, Japan (1998-2012), Radiation Protection Dosimetry, 167 (1-3), pp. 210-214.
- ASN (2010). Livre Blanc du Tritium.
- Aulagnier C., Le Dizès S., Maro D., Hubert D., Lardy R., Martin, R., Gonze M.A. (2012) Modelling the transfer of ^{14}C from the atmosphere to grass: A case study in a grass field near AREVA NC La Hague, J. Environ. Radioact. 112, 52-59.
- Bacchetta A. (2014) Analyse et spéculation du tritium dans des matrices environnementales, thèse de l'Université Pierre-et-Marie-Curie.
- Baglan N., E. Ansoborlo, C. Cossonnet, L. Fouhal, I. Deniau, M. MOKILI, A. Henry, E. Fourré, A. Olivier (2010) Métrologie du tritium dans différentes matrices: cas du tritium organiquement lié (TOL), Radioprotection, 45, 3, 369-390.
- Baglan N., G. Alanic, R. Le Meignen 1, F. Pointurier (2011). A follow up of the decrease of non-exchangeable organically bound tritium levels in the surroundings of a nuclear research center, Journal of Environmental Radioactivity, 102, 695-702.
- Baglan N., Kim S.B., Cossonnet C., Croudace I.W., Fournier, M., Galariu D., Warwick P.E., Momoshima N., Ansoborlo E. (2013) Organically bound tritium(OBT) behaviour and analysis: outcomes of the seminar held in Balaruc-les-Bains in May 2012. Radioprotection 48, 127-144. Numéro 01/2013.
- Baglan N., Kim S.B., Cossonnet C., Croudace W., Fournier M., Galariu D., Warwick P.E., Momoshima N., Ansoborlo E. (2015) Organically bound tritium analysis in environmental samples, Fusion Science and Technology, 67(2), 250-253.

- Baglan N., E. Ansoborlo, C. Cossonnet, Y. Losset, M. Crozet (2017) Investigation of the potential impact of storage place on Tissue Free Water Tritium and Organically Bound Tritium activity determination. Feedback of an interlaboratory exercise, in prep.
- Bailly du Bois P., Germain P., Rozet M., Solier L. (2002) Water masses circulation and residence time in the Celtic Sea and English Channel approaches, characterisation based on radionuclides labelling from industrial releases. In Proceedings from the International Conference on Radioactivity in Environment ; Borretzen P., Jolle T., Strand P., Eds. ; Monaco.
- Bailly du Bois P., Dumas F. (2005) Fast hydrodynamic model for medium- and long-term dispersion in seawater in the English Channel and southern North Sea, qualitative and quantitative validation by radionuclide tracers. Ocean Modelling 9, 2 169-210.
- Bailly du Bois P., Dumas F., Solier L., Voiseux C. (2011) Controlled tritium liquid releases from Areva-NC reprocessing plant. doi:10.1594/PANGAEA.762428.
- Bailly du Bois P., Dumas F., Solier L., Voiseux C. (2012) *In situ* database toolbox for short-term dispersion model validation in macro-tidal seas, application for 2D-model, Continental Shelf Research, 26 63-82.
- Baumgartner F., Kim M. A. (1990) Isotope effects in the equilibrium and nonequilibrium vaporization of tritiated water and ice. Appl. Radiat. Isotopes Int. J. Radiat. Applic. Instrum. Part A, 41, 395-9.
- Baumgartner F., Kim M.A. (1997) Hydrogen isotope partitioning during plant growth. Appl. Radiat. Isot. 48, 721-725.
- Belot Y. (1986) Tritium in plants: a review. Radiat. Protect. Dosim. 16, 101-105.
- Belot Y., Roy M., Métivier H. (1996) Le tritium, de l'environnement à l'homme. Les Editions de Physique, 190 p.
- Bowen V.T., Roether W., 1973. Vertical distributions of strontium-90, caesium-137 and tritium near 45° north in the Atlantic. J. Geophys. Res. 78, 6277-6285.
- Boyer C. (2009) Étude des transferts du tritium atmosphérique chez la laitue: étude cinétique, état d'équilibre et intégration du tritium sous forme organique lors d'une exposition continue. Thèse de l'Université de Besançon, 30 novembre 2009, 309 p.
- Brown R.M. (1979) Environmental tritium in trees. Proceedings of the Symposium on Behaviour of Tritium in the Environment (16-20 October, 1978) jointly organised by IAEA and NEA, San Francisco, pp. 405-417.
- Brudenell A. J. P., C. D. Collins, G. Shaw (1997) Dynamics of Tritiated Water (HTO) Uptake and Loss by Crops After Short-Term Atmospheric Release, J. Environ. Radioactivity, Vol. 36, No. 2-3. pp. 197-218.
- Caldeira Ideias P., O. Pierraed, D. Tournieux, L. Tenailleau (2017) Utilisation du piégeage passif pour la surveillance du tritium atmosphérique, Radioprotection, sous presse.
- CETAMA, méthode 384 (2001) Analyse des radionucléides dans l'environnement – Analyse du tritium dans les matrices environnementales.
- Choi Y.H., K.M. Lima, W.Y. Lee, S. Diabate, S. Strack (2002) Tissue free water tritium and organically bound tritium in the rice plant acutely exposed to atmospheric HTO vapor under semi-outdoor conditions, Journal of Environmental Radioactivity 58, 67-85.
- CIPR (2008) ICRP Publication 108. Environmental Protection: The Concept and Use of Reference Animals and Plants. Ann ICRP 38 (4-6).
- CIPR (2014) ICRP Publication 124. Protection of the Environment under Different Exposure Situations. Ann. ICRP 43(1). Cline J.F. (1953) Absorption and metabolism of tritium oxide and tritium gas by bean plants. Plant Physiol., 717-723.
- Cline J.F. (1953) Absorption and metabolism of tritium oxide and tritium gas by bean plants. Plant Physiol., 717-723.
- Connan O., D. Maro, D. Hébert, L. Solier, P. Caldeira Ideas, P. Laguionie, N. St-Amant (2015) *In situ* measurements of tritium evapotranspiration (³H-ET) flux over grass and soil using the gradient and eddy covariance experimental methods and the FAO-56 model, Journal of Environmental Radioactivity, 148, 1-9.
- Connan O., Hébert D., Maro D., Solier L., Pellerin G., Voiseux C., Lamotte M., Laguionie P. (2017a) Atmospheric tritium concentrations under influence of AREVA NC reprocessing plant of La Hague (France) and background levels, Journal of Environmental Radioactivity, submitted.
- Connan O., D. Hébert, P. Laguionie, M. Lamotte, D. Maro, G. Pellerin, L. Solier, C. Voiseux (2017b) Tritium (HT, HTO) activities in the atmospheric environment under the influence of the AREVA NC La Hague reprocessing plant, 4th International Conference on Radioecology and Environmental Radioactivity (ICRER) in Berlin, Germany, 3-8 September 2017.
- Cossonnet C., Neiva Marques A.M., Gurriaran R. (2009) Experience acquired on environmental sample combustion for organically bound tritium measurement. Appl. Radiat. Isot. 67, 809-811.

- Croudace I. W., Warwick P. E., Morris, J. E. (2012) Evidence for the preservation of technogenic tritiated organic compounds in an estuarine sedimentary environment, *Environmental Science and Technology*, 46, 5704-5712.
- Dailliant O., Kirchner G., Pigree G., Porstendörfer, J. (2004) Lichens as indicators of tritium and radiocarbon contamination. *Sci. Total Environ.* 323, 253-262.
- Diabaté S., Strack S. (1997) Organically bound tritium in wheat after short-term exposure to atmospheric tritium under laboratory conditions. *J. Environ., Radioact.* 36 (2-3), 157-175.
- Ducros L., Eyrolle-Boyer F., Charmasson S., Cossonnet C. (2015) Variability of trace organically bound tritium concentrations in Mediterranean coastal continental water systems, 13th international Conference on the biogeochemistry of trace elements, July 12-16, 2015, Fukuoka international Congress Center, Fukuoka, Japan.
- Ducros L., Eyrolle F., Della Vedova C., Charmasson S., Leblanc M., Mayer A., Babic M., Mourier D., Giner F. (2017) Tritium river waters from French Mediterranean catchments: Background levels and variability. *Science of the Total Environment*, in press.
- Du L., Zhang Q., Xia Z.-H., Wang G.-H., Liu W. (2016) Occurrence of HTO and NE-OBT in soil in the vicinity of the Qinshan Nuclear Power Plant, *Nuclear Science and Techniques*, 27 (4), 77.
- El-Kharbachi A., J. Chêne, S. Garcia-Argote, L. Marchetti, F. Martin, F. Miserque, D. Vrel, M. Redolfi, V. Malard, C. Grisolia, B. Rousseau (2014) Tritium absorption/desorption in ITER-like tungsten particles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 20, 10525-10536.
- Epstein S., Yapp C.J., Hall J.H. (1979) The determination of the D/H ratio of non-exchangeable hydrogen in cellulose extracted from aquatic and land plants. *Earth Planet. Sci. Lett.* 30, 241-251.
- Etoh, H. Y., Hyodo-Taguchi (1983). Effects of tritiated water on germ cells in medaka embryos. *Rad. Res.* 93: 332-339.
- Eyrolle-Boyer F., Claval D., Antonelli C., Tournieux D., et Cossonnet C. (2013) 1963-2013: Fifty years of anthropogenic tritium in our environment - Focus on the Rhône valley (South east France), 10th International Conference on Tritium Science and Technology, "TRITIUM 2013", October, 21-25 (2013) Nice Acropolis France.
- Eyrolle-Boyer F., Claval D., Charmasson S., Boyer P., Cossonnet C. (2015a) Apparent enrichment of organically bound tritium in rivers explained by the heritage of our past, *Journal of Environmental Radioactivity*, 136, 162-168.
- Eyrolle-Boyer F., Renaud Ph., Tournieux D., Antonelli C., Le Doré F., Blanchet J. F. (2015b) Origins and trend of radionuclides within the Rhône River over the last decades, *Radioprotection*, 50, 1, 27-34.
- Eyrolle-Boyer F., Thébault H., Claval D., Calmon P., Zebracki M. and Cossonnet C. (2015c) Tritium and ¹⁴C background levels in pristine aquatic systems and their potential sources of variability, *Journal of Environmental Radioactivity*, 139, 24-32.
- Eyrolle F., Ducros L., Le Dizès-Maurel S. (2017) Tritium in the environment - An updating review, *The Science of the Total Environment*, in prep.
- Fiévet B., Pommier J., Voiseux C., Bailly du Bois P., Laguionie P., Cossonnet C., Solier L., (2013) Transfer of tritium released into the marine environment by French nuclear facilities bordering the English Channel. *Environ. Sci. Technol.* 47 (12), 696-703.
- Foulquier L. et Pally M. (1982) Données sur la teneur en tritium lié de poissons des grands fleuves français, *Journées de l'Union internationale des radioécologistes*, 28-30 juin 1982, Wageningen, Hollande, 23 p.
- Fuma S. and Inoue Y. (1995) Simplified and sensitive analysis of Organically Bound Tritium in tree rings to retrospect environmental tritium levels. *Applied radiation and isotopes* 46, 991-997.
- Galeriu D., Heling R., Melintescu A. (2005) The dynamics of tritium including OBT in the aquatic food chain, *Fusion Sci. Technol.* 48, 779-782.
- Garland, J.A., Ameen, M. (1979) Incorporation of tritium in grain plants. *Health Phys.* 36, 35-38.
- Garland J.A., Cox L.C. (1982) The absorption of tritium gas by English soils, plants and the sea. *Water Air Soil Pollut.* 17, 207-211.
- Gontier G., Grenz C., Calmet D., Sacher M. (1992). The contribution of *Mytilus* sp. In radionuclide transfer between water column and sediment in the estuarine and delta systems of the Rhône river. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 34, 593-601.
- Gontier G., Siclet F. (2011) Le tritium organique dans les écosystèmes d'eau douce : évolution à long terme dans l'environnement des Centres nucléaires de production d'électricité français, *Radioprotection*, 46, 4, 457-491.
- Guenot J., Belot Y. (1984) Assimilation of ³H in photosynthesizing leaves exposed to HTO. *Health Phys.*, 47, 849-55.
- Hadžišehović, M., A. Milojević, et al. (1978). « Determination of tritium in natural waters ». *Journal of Radioanalytical Chemistry* 44(2): 301-306.

- Hadžišehović, M., D. Spasova et al. (1982). « Characteristics of the tritium distribution in the Danube basin region in Yugoslavia ». *Journal of Radioanalytical Chemistry* 74(1): 239-248.
- Higuchi M., Komatsu K. et al. (1980). Assessment of tritium effect on brine shrimp, *Artemia salina*, reared in a model ecosystem contaminated with tritiated water. Radiation effects on aquatic organisms. N. Egami. Baltimore, Japan Sci. Soc. Press, Tokyo Univ. Park press: 13-25.
- Hisamatsu S., Katsumata T., Takizaw Y. (1998) Tritium concentrations in pine needle, litter and soil samples. *J. Radiat. Res.* 39, 129-136.
- IAEA (1992) Effects of Ionizing Radiation on Plants and Animals at Levels Implied by Current Radiation. Protection Standards 1992, International Atomic Energy Agency, Vienna.
- IAEA/WMO (2001) Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Accessible at: <http://isohis.iaea.org>.
- IAEA (2004) Management of Waste Containing Tritium and Carbon-14, Technical Reports Series No. 421.
- Ichimasa M., Ichimasa Y., Azuma Y., Komuro M., Fajita K., Akita Y. (1988) Oxidation of molecular tritium by surface soil. *J. Radiat. Res.* 144-151.
- Inoue Y., Miyamoto K. T., Iwakura T. and Jin S. (1988) Long-term observation of tritium in pine needles near nuclear facilities. In Proc., IRPA 7, Radiation Protection Practice Vol. II, p. 706. Pergamon Press, Australia.
- IRSN (2005) Test du module plante de TOCATA pour les rejets accidentels de tritium dans l'atmosphère. Intercomparaison dans le cadre du scénario « Soybean » (EMRAS AIEA). Rapport IRSN/DEI/SECRE/2005-37.
- IRSN (2006) Test des modules PLANTE et ANIMAL de TOCATA pour des rejets chroniques de tritium dans l'atmosphère. Intercomparaison dans le cadre du scénario « Pickering » (EMRAS AIEA). Rapport IRSN/DEI/SECRE/2006-11.
- IRSN (2009) Le tritium dans l'environnement: synthèse des connaissances. Rapport IRSN/DEI/2009-05.
- IRSN (2012) Constat radiologique Vallée du Rhône. Rapport final relatif au milieu terrestre, Rapport PRP-Env/SESURE/2012-16.
- IRSN (2013a) Synthèse préliminaire des essais réalisés pour le dimensionnement de préleveurs passifs du tritium atmosphérique, Note technique PRP-ENV/SESURE/2013-29.
- IRSN (2013b) Flux de radioactivité exportés par le Rhône en Méditerranée en 2010 et 2011. Rapport IRSN/PRP-ENV/SESURE 2013-03.
- IRSN (2014a) Étude des niveaux d'activités en tritium dans l'environnement proche de la société SODERN. Rapport PRP-ENV/SESURE/2014-12.
- IRSN (2014c) Evaluation des formes physico-chimiques du tritium susceptibles d'être présentes dans l'atmosphère au niveau de la plateforme technique de l'atelier nord. Fiche GGPE VATO V1.101.3, IRSN/PRP-ENV/SERIS/2014-005.
- IRSN (2014b) Prélèvement du tritium atmosphérique – synthèse des connaissances. Rapport PRP-ENV/SESURE/2014-24.
- IRSN (2014d) Constat radiologique régional « vallée du Rhône » état d'avancement du volet aquatique. Rapport PRP-Env/SESURE/2011-34.
- IRSN (2015a) Étude de l'impact de la réfrigération d'un hydrocollecteur sur les mesures de tritium dans l'eau pour les besoins de la surveillance. Rapport PRP-ENV/SESURE/2015-36.
- IRSN (2015b) Constat radiologique « Nord - Normandie », Rapport méthodologique relatif aux compartiments aquatiques continental et marin. Rapport PRP-ENV/SESURE/2015-01.
- IRSN (2015c) Flux de radioactivité exportés par le Rhône en Méditerranée en 2012. Rapport IRSN/PRP-ENV/SESURE 2015-03.
- IRSN (2016a) Bilan de l'état radiologique de l'environnement français de juin 2011 à décembre 2014, IRSN Rapport de mission.
- IRSN (2016b). Suivi radioécologique de l'environnement terrestre, aquatique et marin des centres nucléaires de production d'électricité français. Année 2015. Rapport IRSN/PRP-ENV/SESURE 2016-14, 236 p.
- IRSN (2016c) Flux de radioactivité exportés par le Rhône en Méditerranée en 2014. Rapport IRSN/PRP-ENV/SESURE 2016-05.
- IRSN (2016d) État d'avancement relatif aux expérimentations et aux modélisations associées aux transferts du tritium dans un écosystème prairial: Bilan 2016 du projet VATO, Fiche GGPE VATO V1.101.3. Rapport PRP-ENV/SERIS/2016-0027.
- Jaeschke B.C., Bradshaw C. (2013) Bioaccumulation of tritiated water in phytoplankton and trophic transfer of organically bound tritium to the blue mussel, *Mytilus edulis*. *J. Environ. Radioact.* 115, 28-33.

- Jean-Baptiste Ph., Baumier D., Clavel B. (2007) The distribution of tritium in the terrestrial and aquatic environments of the Crey-Malville nuclear power plant (2002-2005). *Journal of Environmental Radioactivity*, 94, 2, 107-118.
- Jean-Baptiste Ph., E. Fourre, A. Dapoigny, D. Baumier, N. Baglan, G. Alanic (2010) ^3He mass spectrometry for very low-level measurement of organic tritium in environmental samples, *Journal of Environmental Radioactivity* 101 (2010) 185-190.
- Jean-Baptiste Ph., Fourré E., Baumier D., Dapoigny A. (2011) Environmental OBT/TFWT ratios revisited. *Fusion Sci. Technol.* 60, 1248-1251.
- Jean-Baptiste Ph., Fourré E. (2013) The distribution of tritium between water and suspended matter in a laboratory experiment exposing sediment to tritiated water, *Journal of Environmental Radioactivity*, 116, 193-196.
- Kakiuchi H., N. Momoshima, T. Okai, Y. Maeda (2006) Tritium concentration in ocean, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Volume 239, Issue 3, DOI: 10.1007/BF02349062.
- Kim M. A., Baumgartner F. (1991) Tritium fractionation in biological systems and in analytical procedures. *Radiochim. Acta* 54, 121-8.
- Kim S.B., Bredlaw M., Korolevych V.Y. (2012) HTO and OBT activity concentrations in soil at the historical atmospheric HT release site (Chalk River Laboratories), *Journal of Environmental Radioactivity* 103 (2012) 34-40.
- Kim S.B., Korolevych V. (2013) Quantification of exchangeable and non-exchangeable organically bound tritium (OBT) in vegetation, *Journal of Environmental Radioactivity* 118, 9-14.
- Kim S.B., Shultz C., Stuart M., McNamara E., Festarini A., Bureau D.P. (2013) Organically bound tritium (OBT) formation in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): HTO and OBT-spiked food exposure experiments, *Applied Radiation and Isotopes* 72, 114-122.
- Kim S.B., Baglan N., Davis P.A. (2013) Current understanding of organically bound tritium (OBT) in the environment. *J. Environ. Radioact.* 126, 83-91.
- Kim S.B., Shultz C., Stuart M., Festarini A. (2015) Tritium uptake in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): HTO and OBT-spiked feed exposures simultaneously, *Applied Radiation and Isotopes*, 98, pp. 96-102.
- Kim S.B., F. Farrow, M. Bredlaw, M. Stuart (2016) Changes in HTO and OBT activity concentrations in the Perch Lake aquatic ecosystem, *Journal of Environmental Radioactivity* 165, 280-285.
- Kořínková T., Svetlik I., Fejgl M., Simek P., Tomaskova L. (2016) Occurrence of organically bound tritium in the Mohelno lake system, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 307 (3), pp. 2295-2299.
- Korolevych V.Y., Kim S.B., Davis P.A. (2014) OBT/HTO ratio in agricultural produce subject to routine atmospheric releases of tritium, *Journal of Environmental Radioactivity* 129 (2014) 157-168.
- Kozak K., Rank D., Biro T., Rajner V., Golder F., Staudner F. (1993) Retrospective evaluation of tritium fallout by tree-ring analysis. *J. Environ. Radioact.* 19, 67-77.
- Krejci K., Zeller A. (1979) Tritium pollution in the Swiss luminous compound industry. In: *Behaviour of Tritium in the Environment*, IAEA Proceedings Series, IAEA-SM-232/11, Vienna, pp. 65-77.
- Kumar B., L.-F. Han, L.I. Wassenaar, P.M. Klaus, G.G. Kainz, D. Hillegonds, D. Brummer, M. Ahmad, D.L. Belachew, L. Araguás, P. Aggarwal (2016) A compact tritium enrichment unit for large sample volumes with automated re-filling and higher enrichment factor, *Applied Radiation and Isotopes*, 118, 80-86.
- Le Dizès S., Aulagnier C., Henner P., Simon-Cornu M. (2013) TOCATA: a dynamic transfer model of ^3H from the atmosphere to soil-plant systems, *J. Environ. Radioact.* 124: 191-204.
- Le Dizès S., Maro D., Rozet M., Hebert D. (2015) Modeling and validating tritium transfer in a grassland ecosystem in response to ^3H releases. *Fusion Science and Technology* 67(2): 447-450 *Proceedings of TRITIUM 2013* / dx.doi.org/10.13182/FST14-T51
- Le Dizès S., Aulagnier C., Maro D., Rozet M., Hébert D., Vermorel F., Voiseux C., Solier L., Godinot C., Fievet B., Laguionie P., Connan O., Cazimajou O., Morillon M. (2017) The VATO project: development and validation of a dynamic transfer model of tritium in grassland ecosystem. *Journal of Environmental Radioactivity*, in press.
- Le Goff P., Fromm M., Vichot L., Badot P.-M., Guétat, P. (2014) Isotopic fractionation of tritium in biological systems, *Document Environment International*, 65, pp. 116-126.
- Le Guen B. (2008) Impact du tritium autour des centrales nucléaires EDF, *Radioprotection*, Vol. 43, n° 2, pages 177 à 191.
- Le Guen B., Chrétien V., Hémidy P.Y., Sagot M.J. (2009), Rejets de tritium et impact autour des Centres nucléaires de production d'électricité d'EDF. *Journées SFRP sur le tritium*, 22 et 23 septembre 2009.

- Maro D., Vermorel F., Rozet M., Aulagnier C., Hébert D., Le Dizès S., Voiseux C., Solier L., Cossone, C., Godinot C., Fiévet B., Laguionie P., Connan O., Cazimajou O., Morillon M., Lamotte M. (2017) The VATO project: an original methodology to study the transfer of tritium as HT and HTO in grassland ecosystem. *Journal of Environmental Radioactivity*, in press.
- McCubbin D., Leonard K.S., Bailey T.A., Williams J., Tossell P. (2001) Incorporation of organic tritium (^3H) by marine organisms and sediment in the seven estuary/ Bristol channel (UK). *Mar. Pollut. Bull.* 42, 852-863.
- McFarlane J.C. (1976) Tritium fractionation in plants. *Environ. Exp. Bot.* 16, 9-14.
- McFarlane J.C., Roger R.D., Bradley Jr. D.V. (1979) Environmental tritium oxidation in surface soil. *Environ. Sci. Technol.* 12, 590-593.
- Meybeck M. (1982) Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *Am. J. Sci.* 282, 401-450.
- Mihok S., Wilk M., Lapp A., Kwamena N.-O.A., Clark I.D. (2016) Tritium dynamics in soils and plants grown under three irrigation regimes at a tritium processing facility in Canada, *Journal of Environmental Radioactivity*, 153, pp. 176-187.
- Miskel J.A. (1973) Production of tritium by nuclear weapons. In: Moghissi, A.A., Carter, M.W. (Eds.), *Tritium. Messenger Graphics*. Phoenix et Las Vegas, pp. 79-85.
- Mitchel L. (1976) Tritium inventories of the world oceans and their implications, *Nature* 263, 103-106.
- Momoshima N., Kaji T. et al. (1991). « Tritium concentrations of river water on northern and southern islands of Japan ». *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 150(1): 163-169.
- Momoshima N. (1997) *Plant Ecophysiology*, John Wiley & Sons, New York, p. 457.
- Momoshima N., H. Kakiuchi, T. Okai, Y. Maeda, (1999) Variation of tritium concentration in the course of the degradation of fresh pine needles on a forest floor, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 242, No. 1 173-175.
- Murphy Jr., C. (1993) Tritium transport and cycling in the environment. *Health Phys.*, 65, 683-697.
- Note Technique CETAMA (2016) Circuit tritium - Impact potentiel du lieu de stockage sur la mesure du tritium dans un échantillon de l'environnement, DEN/DRCP/CETAMA/ NT 2016-DO-05
- Ota M., Yamazawa H., Moriizumi J., Iida T. (2007) Measurement and modeling of oxidation rate of hydrogen isotopic gases by soil. *J. Environ. Radioact.* 97,115-203.
- Ota M., Nagai H. (2011) Development and validation of a dynamical atmosphere-vegetation-soil HTO transport and OBT formation model. *Journal of Environmental Radioactivity*. 102, 813-823.
- Palomo M., Penalver A., Aguilar C., Borrull F. (2007) Tritium activity levels in environmental water samples from different origins. *Appl. Radiat. Isot.* 65, 1048-1056.
- Paul A., Hatté C., Pastor L., Thiry Y., Siclet F. and Balesdent J. (2016) Hydrogen dynamics in soil organic matter as determined by ^{13}C and ^2H labeling experiments, *Biogeosciences*, 13, 6587-6598.
- Péron O., Gégout C., Reeves B., Montavon G., Landesman C. (2015) Anthropogenic tritium in the Loire River estuary, France, *Journal of Sea Research*, in Press.
- Pointurier F., Baglan N., Alanic G. (2004) A method for the determination of low level organic-bound tritium activities in environmental samples. *Appl. Radiat. Isot.* 61, 293-298.
- Radwan I., Pietrzak-Flis Z., Wardaszko T. (2001). « Tritium in surface waters, tap water and in precipitation in Poland during the 1994-1999 period ». *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 247, 1, 71-77.
- Rapport RIFE 11 (Radioactivity In Food and the Environment) (2005), Environment Agency (Radiological Monitoring and Assessment Process Management), Environment and Heritage Service Industrial Pollution and Radiochemical Inspectorate, Food Standards Agency Emergency Planning (Radiation and Incidents Division), Scottish Environment Protection Agency (Radioactive Substances Unit), Royaume-Uni, PDF, 274 pages.
- Roether W., Beitzel V., Sültenfuß J., and Putzka A. (1999) The Eastern Mediterranean tritium distribution in 1987, *J. Marine Syst.*, 20, 49-61.
- Roether W., Jean-Baptiste P., Fourré E. and Sültenfuß J. (2013) The transient distributions of nuclear weapon-generated tritium and its decay product ^3He in the Mediterranean Sea, 1952-2011, and their oceanographic potential, *Ocean Sci.*, 9, 837-854.
- Roussel-Debet (2014) Bruit de fond du tritium en milieu terrestre, *Radioprotection*, 49, 2, 139-142.
- Satow Y., Hori H., Lee J.Y., Ohtaki M., Sawada S., Nakamura N. and Okada S. (1989). Effect of tritiated water on female germ cells: mouse oocyte killing and RBE. *International Journal of Radiation Biology*, 56(3), 293-299.
- Schell, W.R., Sauzay, S., Payne, B.R. (1974) World distribution of environmental tritium. In: *Physical Behaviour of Radioactive Contaminants in the Atmosphere*. IAEA, Vienne, pp. 374-385. IAEA/STI/PUBI3451.

- Schiegl W. E. (1972) Deuterium content of peat as a paleoclimatic recorder. *Science* 175, 512-513.
- Shen H.-F., Yan J.-Y., Yang H.-L. (2015) Study on tritium concentration in peanut after short-term exposure to atmospheric HTO night time and daytime, *Yuanzineng Kexue Jishu/Atomic Energy Science and Technology*, Volume 49, Issue 9, 20 September 2015, 1722-1728.
- Shen H.-F., Liu W. (2016) Tritium concentration in soybean plants exposed to atmospheric HTO during nighttime and daytime, *Nuclear Science and Techniques*, 27 (2), 39.
- Stark S., Statham P.J., Stanley R., Jenkins W.J. (2005) Using tree ring cellulose as a tool to estimate past tritium inputs to the ocean, *Earth and Planetary Science Letters* 237, 341-353.
- Svetlik I., Fejgl M., Malatova I., Tomaskova L. (2014) Enhanced activities of organically bound tritium in biota samples. *Appl. Radiat. Isot.* 93, 82-86.
- Takashima Y., Momoshima N., Inoue M., Nakamura Y. (1987) Tritium in pine needles and its significant sources in the environment. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part A Appl. Radiat. Isot.* 38, 255-261.
- Thompson P.A., Hamlat M.S., Lane R., Mihok S., Reinhardt P., Bundy K. (2011) Revue de l'état des connaissances des effets du tritium sur la santé et l'environnement au Canada – un outil pour orienter la surveillance réglementaire, *Radioprotection*, 46, 4, 511-531.
- Thompson P.A., Kwamena N.-O.A., Ilin M., Wilk M., Clark I.D. (2015) Levels of tritium in soils and vegetation near Canadian nuclear facilities releasing tritium to the atmosphere: implications for environmental models, *Journal of Environmental Radioactivity* 140 (2015) 105-113.
- Turner A., Millward G. E., Martin Stemp M. (2009) Distribution of tritium in estuarine waters: the role of organic matter, *Journal of Environmental Radioactivity* 100 (2009) 890-895.
- UNSCEAR (2000) Sources and effects of ionizing radiation, Annex C - Exposures to the public from man-made sources of radiation.
- UNSCEAR (2016) Sources, effects and risks of ionizing radiation. Annex C - Biological effects of selected internal emitters-Tritium.
- Vagner I., Varlam C., Faurescu I., Faurescu D., Bogdan D., Bucura F. (2016) Method for organically bound tritium analysis from sediment using a combustion bomb, *Applied Radiation and Isotopes*, 118, 136-139.
- Vichot L., Boyer C., Boissieux T., Losset Y., Pierrat D. (2008) Organically bound tritium (OBT) for various plants in the vicinity of a continuous atmospheric tritium release, *Journal of Environmental Radioactivity* 99, 1636-1643.
- Vivier A., Fottorino R., Rousse B. (2010) Seuil de décision et limite de détection: estimation, interprétation et optimisation - 1^{re} partie: les principes de base, *radioprotection*, 45, 3, 321-343.
- White J. W. C. (1989) Stable hydrogen isotope ratios in plants: a review of current theory and some potential applications. *Ecological Studies* 68, 143-162.
- Williams J., Russ R. M., McCubbin D., Knowles J. F. (2001) An overview of tritium behaviour in the Severn Estuary, UK. *J. Radiol. Prot.*, 21, 337-344.
- Workshop on Current Uncertainties in Tritium Research (2016) Canadian Nuclear Safety Commission, Ottawa, Canada, 25-27 april 2016.
- World Health Organization (WHO) (1983) Environmental Health Criteria 25, Geneva, Switzerland, WHO.
- Yamada Y., Itoh M., Kiriya N., Komura K. and Ueno K. (1989) Measurement of tritium in tree rings: relationship between tritium concentrations in pine tree rings and environmental samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles* 132, 59.
- Yokoyama S., Noguchi H., Ichimasa Y., Ichimasa M. (2004) Re-emission of heavy water vapour from soil to the atmosphere. *J. Environ. Radioact.* 71, 201-213.
- Yong H.C., Kwang M.L., Won Y.L. (2005) Tritium levels in Chinese cabbage and radish plants acutely exposed to HTO vapor at different growth stages, *Journal of Environmental Radioactivity*, Volume 84, Issue 1, 2005, Pages 79-94.

Table des illustrations et des tableaux

■ Illustrations

Figure 1

Géométrie du préleveur passif tritium
(Brevet IRSN n° WO2014037461). 12

Figure 2

Tests d'efficacité du préleveur passif de tritium présent dans
l'air ambiant en référence aux préleveurs actifs. 13

Figure 3 - Formes physico-chimiques du tritium dans
l'environnement ; HT (hydrogène tritié), HTO (eau tritiée),
CH₃T (méthane tritié), T_{org} (tritium organique gazeux),
T_{aéro} (aérosols tritiés), TOL-QE (tritium organiquement lié
rapidement échangeable), TFWT (Tritium Free Water Tissue,
tritium de l'eau tissulaire), TOL-SE (tritium organiquement
lié lentement échangeable), T_{technogénique} (tritium d'origine
technogénique, i.e. issus de procédés industriels
manipulant des molécules de synthèse et différents
matériaux tritiés). 24

Figure 4

Nombre d'analyses de tritium organiquement lié (TOL)
réalisées dans le cadre de la surveillance régulière
de l'IRSN. 29

Figure 5

Répartition à l'échelle du territoire métropolitain
des matrices collectées en vue de l'analyse du TOL
dans le cadre de la surveillance régulière
conduite par l'IRSN. 29

Figure 6

Évolution temporelle des teneurs en HTO dans les eaux de
pluie et dans les cours d'eau hors influence des installations
nucléaires (Agly, Agout, Ardèche, Argens, Aude, Cèze Amont,
Clamoux, Durance, Gapeau, Gardon, Garonne, Hérault, Orb,
Ouvèze, Tarn, Thoré, Var) ; pour la période de 2015 à 2016,
les teneurs dans les eaux de pluie, non mesurées,
ont été extrapolées à partir des chroniques de mesures
antérieures acquises à Thonon-les-Bains)
(d'après Ducros et al., 2017). 31

Figure 7

Teneurs en HTO (en haut) et en TOL (en bas)
dans les feuilles d'arbre et différentes denrées du milieu
terrestre (légumes, vins, viandes, laits). Les incertitudes
associées aux résultats d'analyse sont des incertitudes
de mesure (d'après Roussel-Debet, 2014). 33

Figure 8

Concentration en TOL dans la plante modélisée par
TOCATA-Khi en considérant 1 ou 2 compartiments de TOL ;
concentration de TOL total mesuré dans l'herbe et
concentration moyenne de HTO dans l'air au cours
des 15 jours précédant le prélèvement d'herbe, au cours
du temps ; dans le cas de la modélisation considérant
2 compartiments de TOL, le compartiment à renouvellement
rapide représente 30 % du TOL total ;
d'après IRSN, 2016d. 35

Figure 9

Teneurs en tritium dans l'eau (HTO en Bq/L) et les sédiments
(TOL en Bq/L_{EC}) des cours d'eau hors influence des
installations nucléaires. Les incertitudes sur le résultat
d'analyse dépendent des techniques d'analyse ; dans le cas
de HTO mesuré par enrichissement électrolytique ou
par scintillation liquide grand volume (ALOKA), elles sont
généralement inférieures à 10 % et supérieures à 50 %,
respectivement ; dans le cas du TOL mesuré
par recroissance de ³He, elles atteignent 100 %. 37

Figure 10

Teneurs en tritium dans l'eau (HTO en Bq/L), les sédiments
et les poissons (TOL en Bq/L) le long du linéaire rhodanien
(2006-2016). Données extraites de Gontier et Siclet (2011),
IRSN (2014d, 2016a) ; les incertitudes de mesures
sont inférieures à 15 % dans tous les cas. 38

Figure 11

Teneurs en tritium dans l'eau (HTO en Bq/L)
et les poissons (TOL en Bq/L) le long du linéaire de la Loire
(2000-2004). Données extraites de Gontier et Siclet (2011) ;
les incertitudes de mesures sont inférieures à 15 %
dans tous les cas. 39

Figure 12

Activités totales en tritium introduites dans le bassin
rhodanien (Entrées = Rejets d'effluents tritiés + tritium
dans l'eau de drainage du bassin versant) et exportées
vers le domaine marin (Sorties = Flux mesurés à SORA,
d'après IRSN 2015c). Les incertitudes sur les flux sont
estimées à 15 % ; elles tiennent compte des incertitudes
de mesures sur les concentrations et les débits. 41

Figure 13

Concentrations en tritium HTO dans l'eau de mer (Bq/L),
en surface, durant la campagne TRACES en mai 2014
(projet INDIGO). a : mesures ; b et c : concentrations simulées
avec les modèles météorologiques Aladin et Arôme,
respectivement. 44

Figure 14

Concentrations en TOL (Bq/L d'eau de combustion ou woc) enregistrées dans une archive sédimentaire du haut Rhône, collectée en juin 2008, mises en regard des concentrations dans l'eau de pluie et du ^{137}Cs (d'après Eyrolle-Boyer et al., 2017) ; concentrations mesurées en 2008 et concentrations théoriques initialement déposées en tenant compte de la décroissance radioactive et de l'âge des dépôts..... 51

Figure 15

Représentation schématique de la formation et du transfert annuel vers les sédiments des cours d'eau du tritium organiquement lié à la biomasse terrestre à l'échelle d'un bassin versant. Modèle TRIBA (transfert du TRitium à l'échelle d'un BAassin versant)..... 53

Figure 16

Application du modèle TRIBA aux données françaises acquises hors influence d'installations nucléaires entre 1960 et 2010 (d'après Eyrolle-Boyer et al., 2015a). Les différents points représentent les mesures en HTO ou en TOL (OBT) dans la pluie (ronds bleu ciel), les cernes d'arbres (points bleu marine) et les sédiments (triangles jaunes) ; les courbes sont les résultats du modèle (en rose, les concentrations en HTO dans l'eau des cours d'eau ; en vert, les concentrations en TOL dans les arbres (lignine) ; en rouge, les concentrations en TOL dans les sédiments des cours d'eau)..... 53

Figure 17

Séries temporelles des mesures de tritium dans les algues *Fucus serratus* collectées à Goury (gauche : HTO ; droite : TOL). Les valeurs sont exprimées en Bq/L, les barres verticales représentent les incertitudes de mesures (2 sigma) (d'après Fievet et al., 2013)..... 55

■ Tableaux**Tableau 1**

Seuils de décision (SD) associés aux différentes techniques d'analyses du tritium dans l'eau (HTO)..... 15

Tableau 2

Seuils de décision (SD) associés aux différentes techniques d'analyses du TOL dans les matrices solides disponibles à l'IRSN. 15

Tableau 3

Distribution par type de matrice des mesures de tritium (TOL) réalisées dans le cadre de la surveillance régulière de l'environnement sur le territoire français métropolitain 28

Tableau 4

Bruit de fond en tritium dans l'atmosphère en France et lacunes de connaissance identifiées. 30

Tableau 5

Bruit de fond en tritium en milieu terrestre en France et lacunes de connaissance identifiées. 32

Tableau 6

Bruit de fond en tritium en milieu aquatique continental en France et lacunes de connaissance identifiées. 37

Tableau 7

Bruit de fond en tritium en milieu marin pour les eaux de surface (océan Atlantique et Manche) et lacunes de connaissance identifiées. 42

Tableau 8

Bruit de fond en tritium en milieu marin (mer Méditerranée) et lacunes de connaissance identifiées. 43

Mots-clés

Tritium, tritium organiquement lié, métrologie, spéciation, surveillance, comportement, transfert.

Terminologie

Eau de déshydratation : eau obtenue après déshydratation de l'échantillon généralement par lyophilisation

Hélium-3 tritiogénique : Hélium-3 produit par la désintégration du tritium en Hélium-3

Hélium-4 géogénique : Hélium-4 contenu dans les microstructures des roches (principalement les roches d'origine volcanique)

HTO : Hydroxyde de tritium (tritium libre)

LD : Limite de Détection (équivalent à 2 fois le SD)

Nanoparticules : particules submicrométriques

SD : Seuil de Décision

TOL : Tritium Organiquement Lié

TOL-E : Tritium Organiquement Lié Échangeable

TOL-NE : Tritium Organiquement Lié Non Échangeable

TOL-SE : Tritium Organiquement Lié lentement échangeable

TOL-QE : Tritium Organiquement Lié rapidement échangeable

TED : Tritium de l'Eau de Déshydratation

TFWT : Tritium Free Water Tissue ; Tritium de l'eau tissulaire

T_{technogénique} : Tritium d'origine technogénique

Pour tout renseignement :

IRSN

Pôle Santé et Environnement, Direction de l'Environnement

Service de recherche sur les transferts et les effets des radionucléides
sur les écosystèmes

BP 3

13115 Saint-Paul-lez-Durance Cedex

Mail

contact@irsn.fr

N° du rapport

PRP-ENV/SERIS/2017-00004

Tous droits réservés IRSN

Juillet 2017

Conception graphique :

Agence Kazoar

www.kazoar.fr

Photo de couverture :

Frédérique Eyrolle/IRSN

Siège social

31, avenue de la Division Leclerc
92260 Fontenay-aux-Roses
RCS Nanterre B 440 546 018

Téléphone : +33 (0)1 58 35 88 88

Courrier : BP 17 - 92262 Fontenay-aux-Roses Cedex

Site Internet : www.irsn.fr

Mail : contact@irsn.fr



[@IRSNFrance](#), [@radioprotection](#)