

## En résumé...

En tant qu'isotope de l'hydrogène, le tritium est intimement lié au cycle de cet élément dans l'environnement. Il peut être présent dans toutes les molécules hydrogénées, être associé aussi bien à l'eau tissulaire qu'à la matière organique des végétaux et des animaux. Sous la forme d'eau tritiée HTO, ce radionucléide est extrêmement mobile dans l'environnement et dans tous les systèmes biologiques, et de ce fait rapidement intégré dans de nombreux cycles de la géosphère et de la biosphère. En situation d'équilibre, il ne semble pas s'accumuler préférentiellement dans tel ou tel composant environnemental ou biologique.

Pour l'évaluation de l'impact des rejets chroniques, les radioécologistes considèrent que le tritium suit le cycle de l'eau. Les modèles spécifiques au tritium sont simples et fondés sur des conditions de rejets permanents, de concentrations constantes dans l'air et le sol quelle que soit la profondeur, et l'atteinte d'une situation d'équilibre.

Si le tritium est introduit dans l'environnement sous la forme de molécules organiques tritiées, le devenir du tritium sera celui de la molécule organique considérée jusqu'à ce qu'elle soit dégradée par des processus biologiques ou physico-chimiques. Le comportement du tritium sera ensuite celui des produits de dégradation (HTO essentiellement). Compte tenu de la variété des molécules organiques pouvant être associées à du tritium, il n'est pas possible de dresser un inventaire du comportement de ces molécules dans l'environnement.

La toxicité pour l'environnement du  $^3\text{H}$  n'est liée qu'à ses émissions radioactives de type  $\beta$  pur de faible énergie. Elle résulte donc principalement de processus d'incorporation.

## Caractéristiques

### Chimiques

Le tritium est l'isotope radioactif de l'hydrogène figuré par  $^3\text{H}$  ou T. Ses propriétés chimiques sont identiques à celles de l'hydrogène. Qu'il soit d'origine naturelle ou anthropique, le tritium est extrêmement mobile dans l'environnement et dans tous les systèmes biologiques.

Le tritium existe sous trois formes chimiques :

- Eau tritiée (HTO)

Appelée aussi « eau super-lourde[1] » (surcroît de masse de 11 % par rapport à  $\text{H}_2\text{O}$ ), c'est la forme la plus abondante du tritium dans le milieu naturel et les organismes vivants. Lorsque le tritium n'est pas introduit dans l'environnement sous cette forme, HTO résulte le plus souvent de l'oxydation de HT sous l'action de la lumière ou des bactéries. La rapidité des échanges avec l'hydrogène de l'eau favorise l'homogénéisation des concentrations en HTO au sein des organismes vivants.

Dans les molécules où le tritium remplace l'hydrogène, la différence de masse des atomes se manifeste dans les processus naturels de changement d'état tels que l'évaporation, la condensation ou la solidification. Cela entraîne un faible enrichissement en tritium de la phase condensée par rapport à l'hydrogène léger.

[1] Par référence à l'eau lourde, ou oxyde de deutérium (HDO)

- Tritium gazeux (HT)

Cette forme chimique, qui ne concerne qu'une fraction des rejets atmosphériques de tritium, pourrait prendre de l'importance avec le développement de la production d'énergie par fusion nucléaire. Sous l'effet de processus d'oxydation, l'hydrogène tritié se transforme en eau tritiée et rejoint le cycle de l'eau.

- Tritium organique (OBT – Organically Bound Tritium)

Cette forme, qui correspond au tritium lié à la matière organique, résulte de l'incorporation du tritium dans divers composés organiques au cours des processus de synthèse de la matière vivante. La distribution de ces composés organiques s'effectue en fonction de leurs propriétés chimiques propres, ce qui pourrait expliquer les éventuelles hétérogénéités de répartition du tritium entre les tissus. La stabilité du tritium au sein de ces composés dépend de la nature de la liaison du tritium avec la molécule organique et de l'affinité de la molécule organique pour les différents tissus biologiques. On distingue :

- **le tritium échangeable** : il existe une fraction échangeable lorsque des atomes d'hydrogène liés à l'oxygène, au soufre ou à l'azote sont remplacés par du tritium et sont facilement accessibles à de nouveaux échanges ; cette fraction de tritium fixée de façon labile sur des molécules biologiques s'équilibre avec la concentration en eau tritiée dans le milieu intracellulaire.

- **le tritium non échangeable** : le tritium est lié à un carbone par une liaison covalente. Cette liaison est permanente tant que la molécule biologique n'est pas elle-même transformée/détruite par réaction enzymatique. La durée de l'incorporation de tritium dépend donc du turn-over de la molécule biologique : rapide pour des molécules qui participent au cycle énergétique, et plus lente pour des molécules de structure ou des macromolécules comme l'ADN ou des molécules de réserve énergétique. Ces mécanismes d'échange sont communs à tous les organismes vivants, végétaux ou animaux. La répartition entre eau tritiée, tritium échangeable et tritium non échangeable diffère en fonction des apports respectifs en HTO et OBT, de la nature des liaisons organiques générant l'OBT et du métabolisme propre à chaque espèce.

Le tritium est plus lourd que l'hydrogène et, par effet isotopique, les réactions enzymatiques impliquant l'isotope radioactif sont plus lentes que celles mettant en oeuvre l'isotope stable (voir synthèse dans Belot *et al.*, 1996).

## Nucléaires

L'hydrogène possède six isotopes de masse 1 à 6, dont les deux premiers sont stables. Le tritium ( $^3\text{H}$ ) est le seul isotope radioactif dont la période de décroissance est supérieure à l'année.

	$^3\text{H}$
Période radioactive	12,32 ans
Activité massique	$3,56 \times 10^{14} \text{ Bq.g}^{-1}$
Précurseur	$^4\text{H}$ , $^5\text{H}$ , $^6\text{H}$
Descendant	$^3\text{He}$
Émission(s) principale(s) par désintégration (probabilité d'émission %)	$\beta^-$ 18,6 keV (100 %)
Énergie moyenne	$\beta^-$ 5,7 keV

## Origines

La quantité de tritium présente dans la biosphère a fortement augmenté lors des essais d'armes thermonucléaires dans l'atmosphère et avec le développement de l'utilisation de l'énergie nucléaire. A l'échelle globale, un retour à des concentrations proches de celles précédant les essais est en cours. La décroissance radioactive a fait disparaître près de 90 % du tritium introduit dans l'environnement entre 1945 et la fin des années soixante.

### Naturelles

Le tritium existe en très faible abondance dans l'environnement en comparaison de l'hydrogène ou du deutérium. Sa production naturelle est en majorité issue des réactions nucléaires qui se produisent dans la haute atmosphère, entre les atomes atmosphériques d'azote et d'oxygène et le rayonnement cosmique de haute énergie.

Environ 99 % du tritium produit dans la haute atmosphère est oxydé en eau tritiée (HTO) et se mélange aux eaux de surface. La production naturelle annuelle atmosphérique est comprise entre 0,15 et 0,20 kg, soit  $5,0$  à  $7,0 \times 10^{16} \text{ Bq}$ , en supposant que la production équilibre la décroissance physique (voir synthèse dans Lebaron-Jacobs *et al.*, 2009).

Une petite fraction du tritium naturel est générée dans la croûte terrestre lors de réactions de capture des neutrons sur les traces de lithium-6 contenu dans les roches. Les neutrons intervenant dans cette réaction sont produits lors de la fission spontanée d'uranium-238 ou des réactions ( $\alpha, n$ ) engendrées par le rayonnement alpha de l'uranium et du thorium. Cette production dans la croûte terrestre semble être infime par comparaison à la production atmosphérique.

### Artificielles

#### Essais nucléaires

De nombreux radionucléides, dont le tritium, ont été rejetés dans l'atmosphère lors des essais atmosphériques d'engins nucléaires, qui ont principalement eu lieu entre 1945 et 1963. Ces essais ont libéré environ 650 kg ( $2,3 \times 10^{20} \text{ Bq}$ ) de tritium ( $520 \text{ kg} - 1,84 \times 10^{20} \text{ Bq}$  dans l'hémisphère Nord et  $130 \text{ kg} - 4,6 \times 10^{19} \text{ Bq}$  dans l'hémisphère Sud). Compte tenu de la décroissance radioactive du tritium, il en restait en 2007 environ 40 kg –  $1,4 \times 10^{19} \text{ Bq}$  répartis entre l'atmosphère (1 %), les océans (90 %) et les eaux continentales (10 %). Cette valeur est à comparer à celle de l'inventaire permanent de tritium naturel qui est de 3,5 kg ( $1,2 \times 10^{18} \text{ Bq}$  ; UNSCEAR, 2000 ; Guétat *et al.*, 2008).

- Installations nucléaires

Les installations nucléaires qui rejettent du tritium dans l'environnement sont les centrales nucléaires à eau sous pression, les usines de retraitement et de recyclage de combustibles irradiés et les réacteurs dédiés à la production de tritium.

Dans les réactions des centrales nucléaires à eau lourde, la production de tritium par activation neutronique du deutérium de l'eau lourde (environ  $1,9 \text{ g} - 6,8 \times 10^{14} \text{ Bq}$  par an pour un réacteur de 900 MWe) est largement supérieure à celle des réacteurs à eau légère où le tritium de fission ternaire de certains isotopes de l'uranium et du plutonium reste en grande partie dans le combustible lui-même. Dans un réacteur à eau pressurisée, le tritium rejeté est produit par capture des neutrons par le bore  $^{10}\text{B}$  : environ 0,03 g ( $1,1 \times 10^{13} \text{ Bq}$  par an) pour un réacteur de 900 MWe et environ 0,09 g ( $3,2 \times 10^{13} \text{ Bq}$ ) pour un réacteur de 1300 MWe.

Le tritium des combustibles irradiés est principalement récupéré lors des opérations de retraitement, lorsque le combustible est cisailé. Il se retrouve sous la forme d'eau tritiée dans les effluents liquides rejetés pour l'essentiel en mer. L'usine de la

Hague, par exemple rejette environ 30 g ( $10^{16}$  Bq) de tritium par an pour 1600 tonnes de matière nucléaire et celle de Sellafield (UK) environ 8 g ( $2,8 \times 10^{15}$  Bq) par an (voir synthèse dans Lebaron-Jacobs *et al.*, 2009).

- Autres sources

Du tritium est présent dans les déchets nucléaires immergés en mer entre 1949 et 1982, principalement dans l'Atlantique du nord-est. L'inventaire est de l'ordre de  $112$  g ( $4 \times 10^{16}$  Bq) de tritium environ.

Certaines industries utilisent le tritium : applications militaires, médicales ou de recherche, et pour la production d'objets luminescents (horlogerie). La quantité de tritium rejetée reste faible à l'échelle mondiale mais peut induire des concentrations importantes localement. La forme chimique du tritium peut également induire localement des marquages significatifs au sein des espèces vivantes ou des sédiments (cf. chapitres suivants).

## Concentrations dans l'environnement

Hors influence des installations nucléaires

La concentration en tritium exprimée en  $\text{Bq.L}^{-1}$  est homogène dans toutes les composantes des deux grands ensembles que sont le milieu continental (atmosphère, eaux de surface, faune et flore terrestres et dulçaquicoles) d'une part et le milieu marin d'autre part.

En milieu continental non influencé, les concentrations en tritium (« bruit de fond ») sont actuellement de 1 à 4  $\text{Bq.L}^{-1}$  d'eau. Leur écart au bruit de fond cosmogénique (0,1 à 0,6  $\text{Bq.L}^{-1}$ ) s'explique par la fin de l'influence des retombées des essais atmosphériques d'armes nucléaires qui, pour le tritium, ont généré les activités volumiques maximales en 1963 avec près de 470  $\text{Bq.L}^{-1}$  dans l'eau de pluie (Figure 1).

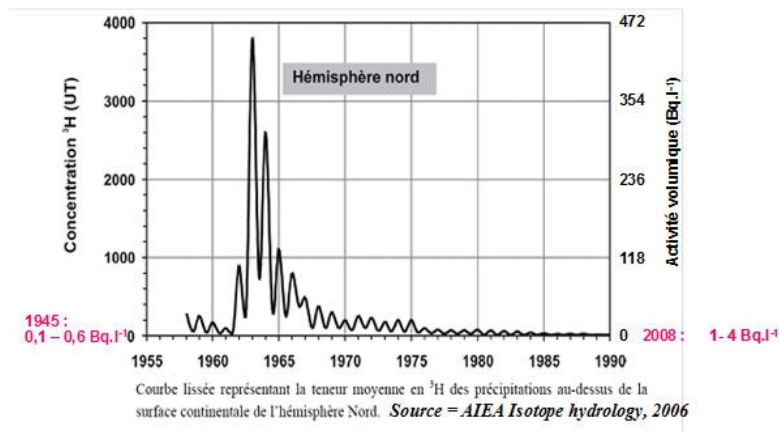


Figure 1 : évolution de la teneur en tritium de l'eau de pluie dans l'hémisphère Nord entre 1945 et 2008 (les valeurs en rouge correspondent en 1945 au bruit de fond naturel antérieur aux essais nucléaires et en 2008 au niveau actuel)

En milieu marin, le tritium émis lors des essais nucléaires s'est complètement « dilué » dans le tritium cosmogénique et les concentrations y sont restées en surface de l'ordre de 0,1 à 0,2  $\text{Bq.L}^{-1}$ . Ces concentrations sont moins importantes en profondeur.

Dans l'atmosphère, la concentration de 1 à 2  $\text{Bq.L}^{-1}$  mesurée dans la vapeur d'eau correspond à une activité volumique de l'ordre de 0,01 à 0,02  $\text{Bq.m}^{-3}$  d'air.

Dans les matrices biologiques, la concentration totale de tritium est de 1,5 à 2,5  $\text{Bq.kg}^{-1}$  frais en milieu continental, avec une contribution variable des formes libre et liée (Figure 2). En milieu marin, elle est inférieure à 2  $\text{Bq.kg}^{-1}$  frais en général. Elle est par exemple de 0,5  $\text{Bq.kg}^{-1}$  frais dans les moules de Méditerranée.

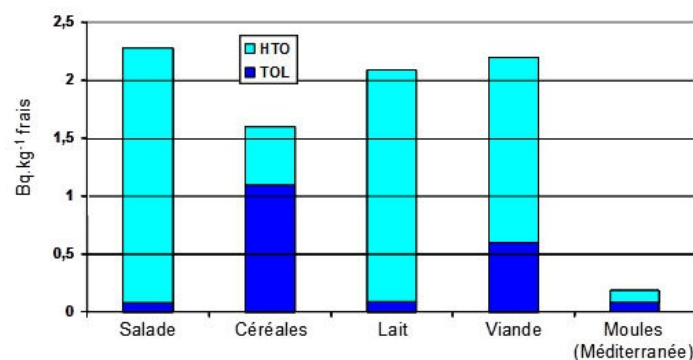


Figure 2 : ordres de grandeur des concentrations actuelles en tritium de quelques denrées alimentaires sur le territoire métropolitain, hors influence des installations nucléaires

## Influence des installations nucléaires

L'influence d'une installation nucléaire sur les niveaux de tritium dans l'environnement est toujours très locale. Ainsi, les activités ajoutées dans l'environnement terrestre du fait des rejets atmosphériques des installations inférieurs à  $5 \times 10^{11}$  Bq.an<sup>-1</sup> (les moins puissants des CNPE par exemple) ne sont habituellement pas décelables car masquées par le bruit de fond actuel. L'influence des rejets de tritium de ces installations n'est potentiellement visible que dans le milieu aquatique.

Dans l'environnement des installations rejetant plus de  $1$  à  $2 \times 10^{13}$  Bq.an<sup>-1</sup> de tritium gazeux (CEA à Valduc, site de Marcoule, usine AREVA-NC de La Hague, centres CEA de Bruyères-le-Châtel et de Saclay essentiellement), des activités plus élevées, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de Bq.L<sup>-1</sup> (Valduc ou Marcoule), sont observées sur des zones allant de quelques km<sup>2</sup> à plus d'une centaine de km<sup>2</sup> (cas de Marcoule) en milieu terrestre. Sur ces sites, les eaux de surface et souterraines sont également en équilibre avec ces valeurs.

Pour des rejets atmosphériques annuels compris entre  $5 \times 10^{11}$  et  $10^{13}$  Bq (CNPE les plus puissants par exemple), des activités supérieures au bruit de fond ( $5$  à  $10$  Bq.L<sup>-1</sup>) sont occasionnellement mesurées dans l'environnement sans qu'il soit possible de conclure statistiquement à une contamination. Cette situation pourrait changer à terme avec, d'une part l'augmentation des rejets de tritium due à un nouveau mode de gestion du combustible dans les CNPE et d'autre part la baisse de la contribution des essais nucléaires atmosphériques anciens. L'influence des rejets atmosphériques de tritium des CNPE sera plus facilement décelable quand le bruit de fond sera plus bas.

Dans les fleuves, et notamment dans la partie aval du Rhône, l'activité du tritium varie entre  $1$  et  $10$  Bq.L<sup>-1</sup>, voire  $20$  ou  $50$  Bq.L<sup>-1</sup> à l'aval immédiat des installations (Antonelli, 2007 ; Antonelli, 2008). En Manche, l'influence des rejets tritiés des centrales électronucléaires est masquée par l'influence de ceux de l'usine d'Areva La Hague dont les rejets conduisent à des activités volumiques comprises entre  $3$  et  $10$  Bq.L<sup>-1</sup> à la pointe du Cotentin, et de l'ordre de  $1$  Bq.L<sup>-1</sup> au niveau de la centrale de Gravelines ; cette dernière valeur est encore  $5$  à  $10$  fois supérieure au bruit de fond hors influence (Masson *et al.*, 2005). Les activités volumiques moyennes de HTO et d'OBT dans différentes espèces marines (algues, mollusques, crustacés) sont dans ces eaux de l'ordre de  $10$  Bq.L<sup>-1</sup> d'eau de combustion. Le tritium dans ces organismes est présent à plus de  $85\%$  sous forme libre (IRSN, 2009).

De manière générale, que ce soit hors influence ( $1$  à  $3$  Bq.kg<sup>-1</sup> frais ou Bq.L<sup>-1</sup>), ou sous influence des installations nucléaires ( $5$  à plus de  $100$  Bq.kg<sup>-1</sup> frais ou Bq.L<sup>-1</sup>), les activités environnementales du tritium sont les plus élevées de celles de tous les radionucléides artificiels, après celles mesurées pour le carbone 14 et le krypton 85 autour de La Hague.

## Métrologie, techniques d'analyse, limites de détection

La quantification du <sup>3</sup>H dans un échantillon de l'environnement peut être réalisée soit par mesure d'activité, soit par comptage des atomes de <sup>3</sup>He issus de la désintégration du tritium.

### Mesure d'activité

#### Principe

Le tritium contenu dans la prise d'essai est extrait sous forme d'eau tritiée mesurée par scintillation liquide (émission  $\beta^-$  de <sup>3</sup>H). Cette méthode est applicable pour le tritium libre et pour le tritium organiquement lié. Le protocole d'analyse est alors fonction de la nature et de la forme de l'échantillon (Cossonet et Gurrarian, 2009 ; Figure 3).

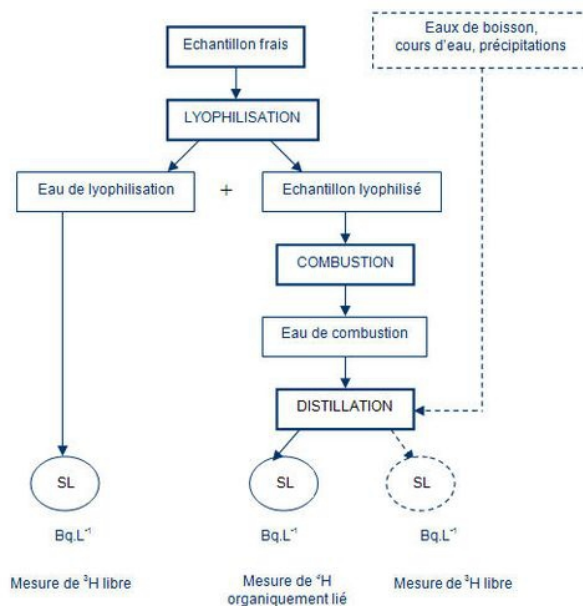


Figure 3 : protocole d'analyse des échantillons pour la mesure du tritium (SL : scintillation liquide)

## Préparation des échantillons

Les échantillons d'eau sont mesurables directement ou après distillation (AFNOR, 2000a et 2000b ; ISO, 2009). Les autres matrices subissent une transformation (barbotage pour les gaz, lyophilisation, combustion, distillation).

Les résultats d'analyses sont donc exprimés en  $\text{Bq.L}^{-1}$  d'eau naturelle, de distillation, de lyophilisation ou de combustion. Ils sont souvent convertis pour les matrices biologiques en  $\text{Bq.kg}^{-1}$  frais.

Les limites de détection des compteurs de scintillation liquide standards ou très bas bruit de fond, se situent respectivement vers 5 et 1  $\text{Bq.L}^{-1}$  pour des échantillons d'eau non enrichis (Belot *et al.*, 1996). Pour abaisser ces limites, l'eau tritiée peut être artificiellement enrichie du tritium qu'elle contient, selon deux méthodes (Mook, 2000). La méthode la plus répandue consiste, après avoir augmenté la conductivité de l'eau par ajout de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{NaOH}$ , à la décomposer par électrolyse. Le fractionnement isotopique de l'hydrogène est élevé, 90 % de  $^3\text{H}$  de l'échantillon reste dans l'eau.

Ainsi, si le volume d'eau diminue d'un facteur 10, l'enrichissement est d'environ un facteur 9. A la fin de l'électrolyse, l'échantillon est distillé pour supprimer l'électrolyte avant la mesure d'activité. La seconde méthode (enrichissement thermique) est relativement complexe à mettre en œuvre et peu de laboratoires peuvent envisager de l'appliquer.

**La mesure du tritium libre (HTO)** est délicate et sujette à de nombreux biais. En raison des échanges rapides et permanents avec la vapeur d'eau de l'air, la teneur en tritium libre d'un échantillon ne rend compte que de l'activité de son milieu ambiant dans les heures qui ont précédé sa collecte. En règle générale, il convient de confiner avec soin l'échantillon prélevé durant toutes les étapes de son traitement, afin de limiter au maximum la « pollution » de l'échantillon par de l'air plus ou moins tritié que lui (cf. § échantillonnage).

L'analyse du tritium libre des matrices biologiques nécessite d'extraire par lyophilisation l'eau de l'échantillon, dont la mesure par scintillation fournit un résultat exprimé en  $\text{Bq.L}^{-1}$  d'eau avec les mêmes limites de détection que précédemment. Sa conversion en  $\text{Bq.kg}^{-1}$  frais s'appuie sur la teneur en eau du produit frais, extrêmement variable suivant les matrices (de l'ordre de 0,9  $\text{L.kg}^{-1}$  pour du lait, 0,05  $\text{L.kg}^{-1}$  pour des céréales).

**L'analyse du tritium lié à la matière organique (OBT)** se fait également par scintillation liquide à partir de l'eau issue de la combustion de cette matière organique (en pratique, la matière sèche), qui permet d'en extraire le tritium lié par oxydation catalytique des gaz de combustion. En l'état de l'art actuel, la mesure du tritium lié est faite indistinctement sur la somme des deux composantes échangeable et non échangeable.

Les résultats, exprimés à l'origine en  $\text{Bq.L}^{-1}$  d'eau de combustion, peuvent être convertis en  $\text{Bq.kg}^{-1}$  frais par l'application de facteurs multiplicatifs moins variables que les teneurs en eau des produits frais (1 kg de matière organique sèche produit approximativement 0,6 kg d'eau de combustion).

La qualité de la mesure du tritium lié dépend très largement des caractéristiques de la combustion et de la prise d'essai traitée, liées aux dispositifs de combustion dont les plus répandus sont l'oxydiser, le pyroxydiser et la bombe de Parr.

### Principe de fonctionnement de l'Oxydiser

La combustion de l'échantillon à 900°C avec catalyseurs produit de la vapeur d'eau tritiée, récupérée par condensation sous forme d'eau de combustion. La prise d'essai est de l'ordre de 0,2 à 0,5 g d'échantillon déshydraté.

Compte tenu des faibles quantités d'eau de combustion obtenues, cette méthode conduit à des limites de détection qui peuvent être très élevées : de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de  $\text{Bq/L}$  d'eau de combustion. Les incertitudes peuvent être importantes et les mesures poser des problèmes de reproductibilité liés à l'insuffisante représentativité de la prise d'essai, en particulier dès que les échantillons sont hétérogènes.

Afin d'abaisser la limite de détection, de diminuer les incertitudes et de fournir une meilleure représentativité de l'aliquote par rapport à l'échantillon prélevé, des chambres à combustion plus grandes (four tubulaire pyroxydiser) peuvent être utilisées. Il est alors possible d'obtenir des limites de détection similaires à celles obtenues pour le tritium libre (1,5 à 3  $\text{Bq/L}$ ) et des incertitudes plus faibles.

### Principe de fonctionnement du pyroxydiser

Sur le même principe que celui de l'oxydiser, le pyroxydiser permet de traiter des échantillons de quelques dizaines de grammes. La combustion se déroule en deux étapes, une pyrolyse sous argon suivie d'une oxydation sous oxygène.

L'eau produite est piégée à froid, puis distillée pour limiter le « quenching » en scintillation liquide. L'activité en  $^3\text{H}$  est déterminée en  $\text{Bq/L}$  d'eau de combustion recueillie. Une mesure du pourcentage d'hydrogène dans l'échantillon sec permet de remonter à l'activité par kg de matière sèche.

15 à 40 g d'échantillon sec, selon sa nature, sont traités pour récupérer au moins 10 g d'eau, masse optimale pour la mesure par scintillation liquide. Dans ces conditions et pour un temps de comptage de 1000 minutes, la limite de détection atteinte est de l'ordre de 1  $\text{Bq/L}$  d'eau de combustion.

### Principe de fonctionnement de la bombe de Parr

La combustion de type flash est obtenue par application d'une très haute tension à l'échantillon, en présence d'oxygène. Selon les matrices, les prises d'essais peuvent être de plusieurs grammes.

## Comptage d'atomes

### Principe

Le tritium présent dans un échantillon se désintègre en produisant des atomes de  $^3\text{He}$  qui sont comptés (Jean-Baptiste *et al.*, 2010). C'est une méthode de choix pour analyser avec une très grande sensibilité le tritium dans un grand nombre d'échantillons, si un délai d'attente de plusieurs mois n'est pas rédhibitoire.

Mesure de  $^3\text{He}$  par spectrométrie de masse

L'échantillon, dégazé, est stocké pour permettre la re-croissance de  $^3\text{He}$  pendant une durée dépendant de la limite de détection à atteindre. La teneur de ce gaz rare est ensuite comptée par spectrométrie de masse.

Des limites de détection de l'ordre de 0,01 à 0,1 Bq/L peuvent être obtenues (0,1 Bq/L en routine pour des échantillons de quelques dizaines de gramme et un temps de stockage d'environ 3 mois).

La technique, qui ne nécessite ni lyophilisation, ni combustion, est non destructive de l'échantillon et ne rend pas nécessaire l'usage de technique d'enrichissement.

### Échantillonnage

En vue de la mesure du tritium, un soin tout particulier doit être apporté au prélèvement afin de prévenir la mise à l'équilibre du tritium avec le milieu ambiant (Belot *et al.*, 1996).

Dans l'air, le tritium libre peut être prélevé par aspiration à travers un volume connu d'eau à faible teneur en tritium, ou à travers des colonnes de desséchant solide (*e.g.*, silicagel). Connaissant le volume total d'air échantillonné, la concentration du tritium libre dans l'air en est déduite. Une autre méthode, mise au point par l'IRSN, consiste à prélever directement la vapeur d'eau de l'air par condensation sur un piège froid. Ce système baptisé Prevair permet de collecter en quelques minutes une quantité suffisante pour la mesure, sans diluer la vapeur d'eau dans l'eau du collecteur et sans étape de désorption.

Dans les eaux continentales et marines, le plus souvent, les échantillons sont collectés de manière manuelle dans des récipients parfaitement étanches, si possible en verre. Les précipitations doivent elles être isolées de la vapeur d'eau ambiante par un film d'huile minérale ou d'octane, à ajouter dans les collecteurs de précipitation.

Les sols meubles (*e.g.* sols cultivés), peuvent être échantillonnés par carottage, les tubes de prélèvement étant ensuite fermés de façon étanche et conservés au congélateur avant analyse. Pour les végétaux, l'échantillon est si possible introduit directement dans le récipient où il est ultérieurement traité. Si un stockage intermédiaire s'impose, il est recommandé de congeler les échantillons dans des conteneurs étanches.

## Mobilité et biodisponibilité en milieu terrestre

### Atmosphère

Les formes les plus abondantes du tritium dans l'atmosphère sont par ordre d'importance décroissante : l'eau tritiée (HTO), l'hydrogène tritié (HT) et le méthane tritié ( $\text{CH}_3\text{T}$ ). La conversion dans l'atmosphère de ces dernières formes en HTO serait très lente, voire négligeable dans le cas de HT.

A l'interface sol-atmosphère, les échanges de tritium se font dans les deux sens, de l'air vers le sol (dépôt) et du sol vers l'air (ré-émission par évaporation). La Figure 4 schématise le cheminement du tritium dans l'environnement terrestre.

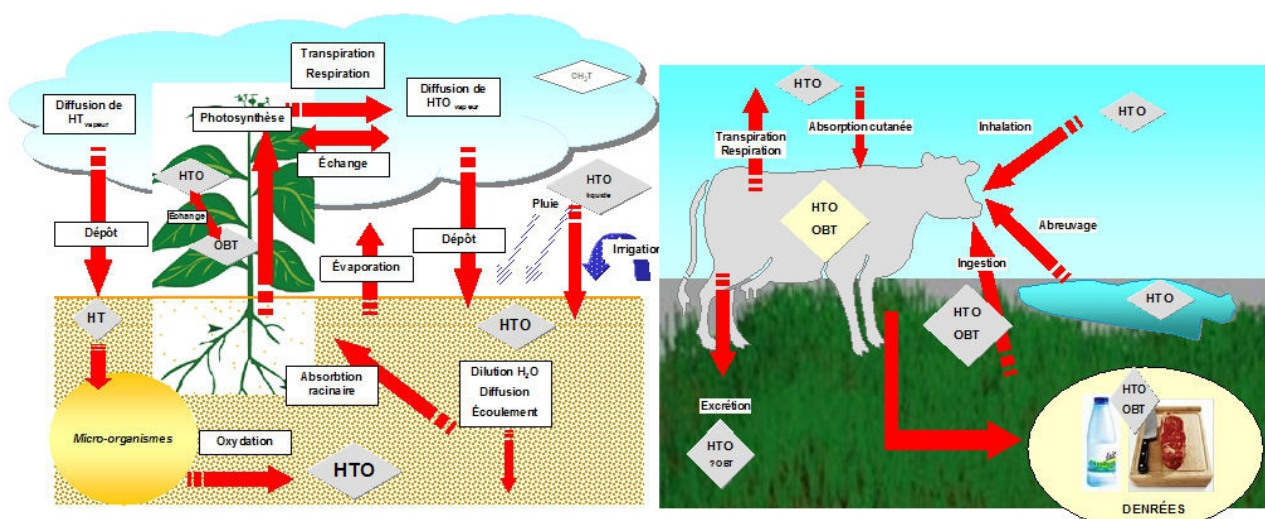


Figure 4 : transfert du tritium en milieu terrestre aux interfaces air-sol-végétaux et chez les animaux, incluant le transfert aux produits alimentaires. Le dépôt au sol du tritium atmosphérique s'effectue par dépôt sec ou humide (pluie). L'hydrogène et le méthane tritiés sont toutefois peu entraînés par la pluie en raison de leur faible solubilité.



## Sols

Au contact et dans les premiers centimètres du sol, l'hydrogène tritié se transforme rapidement en eau tritiée, le taux de conversion augmentant avec la température du sol et sa teneur en eau, dans la limite de 46°C et 25% d'humidité. Ce phénomène est attribué à la présence de micro-organismes qui peuvent oxyder HT. La vapeur d'eau tritiée de l'atmosphère se dépose 10 à 100 fois plus vite que HT, selon un processus rapide d'échange avec la vapeur d'eau présente dans les pores des couches superficielles du sol, entre 2 et 8 cm environ (Nogushi et Yokoyama, 2003 ; Yokoyama *et al.*, 2004). La sécheresse du sol et la présence de végétation ralentissent ces échanges.

La majeure partie du tritium déposé dans le sol ne fait que transiter. Une grande partie de l'eau tritiée est ainsi réémise dans l'atmosphère par évaporation, à une vitesse évaluée entre 5 à 10 % par minute jusqu'à 1 % par seconde selon les conditions. La fraction ainsi relâchée dans l'atmosphère reste cependant très mal connue. Une partie est absorbée par les racines des végétaux et une faible part migre rapidement dans les horizons sous-jacents (Choi *et al.*, 2000 ; Choi *et al.*, 2007). Cette dernière fraction est elle aussi mal connue, d'autant qu'elle varie significativement en fonction des caractéristiques hydrauliques du sol et des conditions climatiques.

Le comportement du tritium organiquement lié dans le sol n'est pas bien connu. Une discrimination isotopique favorable au tritium a été observée dans les acides humiques et fulviques (Wierczinski *et al.*, 2005). Les processus relatifs à cette fraction du tritium sont considérés comme lents (Balesdents et Recous, 1997 ; Momoshima *et al.*, 1999). En France, le tritium organique est généralement considéré comme négligeable dans les sols cultivés, dont les teneurs en humus sont relativement faibles.

Globalement, le sol n'est pas un compartiment d'accumulation pour le tritium.

## Végétaux

Le tritium sous forme d'hydrogène tritié n'est pas absorbé par la végétation (Figure 4). Le tritium sous forme d'eau tritiée est au contraire très bien absorbé par les plantes, par échange avec la vapeur d'eau tritiée de l'atmosphère pour la voie foliaire et à partir de l'eau tritiée du sol par voie racinaire.

L'absorption par voie foliaire se produit *via* les stomates et peut être ainsi liée à l'indice de surface foliaire, lui-même corrélé à l'intensité de la photosynthèse (Melintescu et Galeriu, 2005). L'activité en tritium des feuilles reste toujours inférieure à celle de la vapeur d'eau de l'atmosphère, en raison des phénomènes de dilution liés aux échanges d'eau de la plante avec le sol. Les échanges sont très rapides. Après une contamination ponctuelle, la teneur en eau tritiée des feuilles diminue de plusieurs ordres de grandeur en quelques heures (Choi *et al.*, 2002 ; Keum *et al.*, 2006).

Suite à un transfert par voie racinaire, le temps de résidence dans les plantes est plus long (quelques jours) et est fonction de celui du tritium dans le sol (Belot *et al.*, 1996).

Une partie du tritium absorbé est incorporée à la matière organique de la plante par photosynthèse, avec une discrimination isotopique légèrement défavorable pour le tritium. Entre 10 et 30 % environ de cette fraction organique est considérée comme échangeable (Belot *et al.*, 1996 ; Pointurier *et al.*, 2004). En l'absence de variation d'activité du tritium ambiant, le tritium dans le végétal est à l'équilibre isotopique et le ratio OBT/HTO de l'ordre de 0,9. Toutefois, les mécanismes d'intégration du tritium à la matière organique des végétaux peuvent conduire à une rémanence plus ou moins longue du tritium dans certains organes. La connaissance de ces mécanismes reste cependant encore parcellaire.

## Animaux

Chez les animaux, l'incorporation de tritium résulte essentiellement de l'ingestion et de l'absorption de vapeur d'eau par inhalation et passage à travers la peau (Figure 4). En tant que gaz inerte, l'hydrogène tritié (HT) est peu soluble dans l'eau ou les fluides corporels. Son assimilation est environ 10 000 fois plus faible que sous forme d'eau tritiée. Le tritium sous forme de HTO est très facilement absorbé par inhalation : 99 % sont retenus par les animaux en quelques secondes. À l'intérieur du corps des animaux, l'eau tritiée diffuse librement et rapidement et s'équilibre avec les fluides corporels en quelques minutes. L'absorption par la peau est pratiquement égale à l'absorption par inhalation. L'absorption d'eau tritiée se fait également par ingestion d'eau d'abreuvement ou par ingestion de l'eau des aliments. L'eau tritiée ainsi ingérée apparaît en quelques minutes dans la circulation sanguine, ainsi que dans les divers organes, fluides et tissus des animaux. Le tritium peut être aussi absorbé sous forme de nourriture contenant du tritium dit organique. Celui-ci est majoritairement (97 % d'après modélisation) transformé dans les animaux en eau tritiée, le reste est incorporé directement dans la fraction organique du corps (voir synthèse dans Belot *et al.*, 1996). Cette proportion peut être significativement différente en fonction de la molécule organique auquel le tritium est associé dans la nourriture et de sa concentration spécifique dans cette molécule, l'AIEA (2010) considérant par exemple une fraction de 50%.

Le tritium est généralement éliminé sous forme d'eau tritiée, avec une demi-vie de quelques jours pour la majeure partie à quelques dizaines ou centaines de jours pour les quelques pourcents restants. L'élimination de cette fraction, correspondant à la fraction organiquement liée, dépend du métabolisme des molécules organiques (voir synthèse dans Belot *et al.*, 1996).

# Mobilité et biodisponibilité dans les écosystèmes d'eau douce

## Généralités

Dans les hydrosystèmes, le tritium est présent quasi uniquement sous forme HTO (99 %), son comportement suit alors celui des flux hydriques (*Figure 5*). Les échanges entre ces hydrosystèmes et l'atmosphère sont gouvernés par les processus naturels de changement de phase (évaporation, condensation, etc.) et de précipitation. Le transfert du tritium dépend alors de ses concentrations respectives dans les milieux air et eau, la phase condensée étant faiblement enrichie du fait de la discrimination isotopique. Les échanges de tritium entre eau et sédiment sont eux aussi essentiellement régis par les flux hydriques, le tritium n'ayant qu'une faible affinité pour les particules solides.

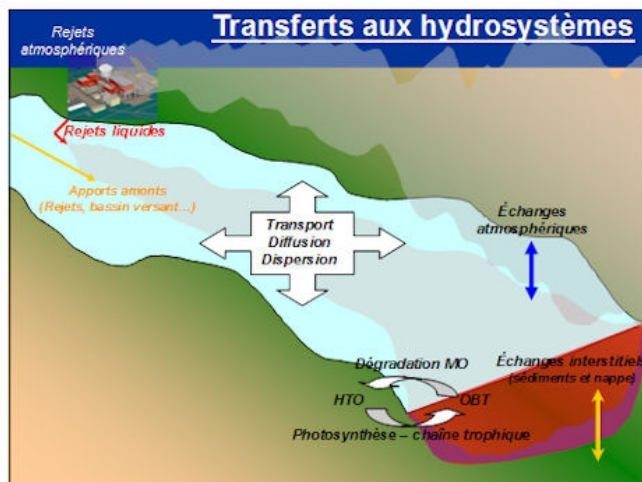


Figure 5 : principaux mécanismes de dispersion et de transfert du tritium sous forme libre au sein des hydrosystèmes

Les connaissances relatives au comportement du tritium dans les organismes aquatiques sont limitées et relativement anciennes. Par ailleurs, il n'y a pas de raison de distinguer les organismes aquatiques des organismes terrestres au regard du transfert du tritium via l'un des nombreux processus physiologiques qu'ils partagent.

Sous sa forme HTO, le tritium est très facilement transféré aux végétaux, ainsi qu'aux animaux, pour lesquels s'ajoute la voie alimentaire. La fraction échangeable du tritium organique s'équilibre en quelques heures avec l'environnement. Sa fraction non échangeable présente un comportement différent, fonction de la nature des molécules organiques marquées, avec des cinétiques plus lentes, pouvant conduire à une rémanence plus ou moins longue du tritium dans les organismes.

## Végétaux

L'essentiel des informations provient des études sur algues. L'incorporation de tritium dans la matière organique de ces végétaux résulte de l'utilisation d'eau tritiée lors de la photosynthèse (réaction simplifiée :  $\text{CO}_2 + \text{HTO} \rightarrow \text{CHTO} + \text{O}_2$ ). Mais ces plantes sont également capables d'utiliser certains composés organiques tritiés, dont le devenir dépend étroitement de leur nature (Blaylock *et al.*, 1986 ; Strack *et al.*, 1980 ; Diabaté et Strack, 1993).

Les rares données relatives au transfert de tritium dans des plantes supérieures mettent en évidence pour des végétaux semi-aquatique un déséquilibre entre l'organisme et l'eau vraisemblablement lié aux échanges entre le feuillage émergé et le tritium atmosphérique (Harrison et Korranda, 1971).

## Animaux

Un équilibre est très rapidement atteint entre l'eau tritiée environnante et l'eau constitutive des organismes du fait de la régulation de leur bilan hydrique par le processus de respiration/osmorégulation. Les périodes biologiques associés sont inférieures à la journée (Elwrod, 1971). Concernant le tritium organiquement lié, les périodes biologiques sont plutôt de l'ordre de la dizaine de jours.

Assimilable par la voie directe, le tritium organiquement lié est cependant majoritairement incorporé par voie trophique. Le métabolisme de cette fraction organique conduit alors majoritairement à la production d'eau tritiée, selon une cinétique dépendant de la nature des molécules organiques tritiées. Tous les processus physiologiques liés au métabolisme hydrominéral des organismes aquatiques sont susceptibles de modifier la période biologique du tritium sous forme OBT, notamment la reproduction. Ainsi, la fraie des moules contribuerait à l'élimination de l'OBT incorporé par l'animal (Yankovich *et al.*, 2006).

Au bilan, le problème du tritium réside essentiellement dans le manque de connaissances sur le comportement des formes organiques. Le tritium des composés organiques des effluents liquides des installations nucléaires ou d'autres industries peut comporter une biodisponibilité particulière présentant des cinétiques spécifiques d'assimilation et d'excrétion par les organismes qu'il est difficile de définir même sur le plan théorique, en l'absence de connaissances supplémentaires sur la nature de ces composés et de leur spéciation physico-chimique une fois rejeté dans l'environnement aquatique.



## Mobilité et biodisponibilité dans les écosystèmes marins

### Généralités

Il est acquis que le transfert d'eau tritiée aux organismes aquatiques conduit très rapidement à un équilibre entre l'eau tritiée (HTO) dans le milieu d'exposition et le tritium libre dans les tissus biologiques ; les échanges mettant en jeu des formes organiques du tritium sont quant à eux encore méconnus. Plus particulièrement pour les poissons marins ou les poissons d'eau douce qui constituent les compartiments pour lesquels il existe le plus de données *in situ*, mais aussi pour les invertébrés marins, des facteurs de concentration  $[OBT]_{\text{organisme}}/[HTO]_{\text{eau}}$  supérieurs à 1 ont été déterminés en diverses situations ; il semble que de telles observations sont en rapport avec l'origine et la forme physico-chimique du tritium incorporé (ingestion de molécules organiques tritiées). Dans ces conditions, le constat de facteurs de concentration supérieurs à 1 par rapport à l'eau du milieu ambiant ne peut pas être interprété comme étant représentatif d'un phénomène de bioaccumulation et il conviendrait de déterminer le facteur de concentration du tritium organiquement lié dans l'organisme animal à partir de la mesure du tritium contenu dans les produits consommés par les animaux.

Jusqu'à présent, aucun phénomène de bioaccumulation du tritium n'a été constaté dans les organismes marins sur les côtes françaises de la Manche. Ce constat conduit à conclure que les rejets de l'industrie nucléaire, dominés par ceux de l'usine de retraitement de combustibles usés de La Hague, sont en très grande majorité sous forme de HTO.

A la lumière des résultats observés dans le chenal de Bristol (McCubbin *et al.*, 2001), il apparaît que de faibles quantités de tritium rejetées sous forme de molécules organiques à fort rapport isotopique T/H peuvent modifier l'équilibre des concentrations en tritium entre l'eau de mer ambiante et les animaux marins qui y vivent, particulièrement pour ceux présentant un mode de vie les mettant en contact chronique avec des sédiments fins chargés en matière organique riches en tritium. La connaissance des formes chimiques du tritium présentes dans l'environnement aquatique est donc primordiale.

### Végétaux (algues brunes)

Les transferts entre l'eau de mer et la matière organique n'étant pas instantanés, les variations de concentration dans les algues ne suivent pas immédiatement celles de l'eau de mer. Ceci s'explique par une cinétique plus faible des échanges de tritium entre l'eau et la matière organique de l'algue (pour partie contrôlée par la photosynthèse). Ce phénomène a été observé pour d'autres radionucléides, comme le  $^{137}\text{Cs}$  (Fiévet et Plet, 2003) et le  $^{14}\text{C}$  (Fiévet *et al.*, 2006). Le rapport moyen  $[OBT]_{\text{algue}}/[HTO]_{\text{eau de mer}}$  varie de 0,8 à 1,3. L'écart par rapport à l'unité peut s'expliquer par le déséquilibre induit par les différences de cinétique.

### Animaux

Les résultats obtenus en Manche pour les crustacés, mollusques et poissons ne diffèrent pas sensiblement de ceux obtenus pour les algues que ce soit en termes de concentration ou du rapport  $[OBT]_{\text{espèce}}/[HTO]_{\text{eau de mer}}$  : 0,7 - 1,9. Ils ne traduisent pas un effet de bioaccumulation et reflètent la forme chimique HTO des rejets industriels. Dès lors que le nombre de mesures disponibles sera suffisant pour autoriser leur utilisation robuste de façon conjointe avec les modèles de dispersion, le calcul des cinétiques de transfert entre l'eau de mer et les espèces vivantes sera possible.

Les résultats obtenus en baie de Cardiff (McCubbin *et al.*, 2001) avec les rejets de molécules marquées de l'usine Amersham montrent que pour certains composés organiques ce rapport  $[OBT]_{\text{poisson}}/[HTO]_{\text{eau de mer}}$  peut atteindre plus de 3000 ; il convient, dans ce cas, de prendre en compte la nature des molécules marquées, le mode d'introduction dans le milieu et les voies de transfert concernées.

### Transfert du tritium entre l'eau et l'atmosphère

Le tritium rejeté dans la mer par les installations nucléaires peut être transféré à la terre par l'évaporation d'eau de mer. Maro *et al.*, (2005) ont quantifié les flux de tritium sous forme gazeuse, de la mer à l'atmosphère entre le point de rejet en milieu marin de l'usine de traitement des combustibles nucléaires usés de La Hague et l'estuaire de la Seine. Les flux de tritium de l'eau à l'atmosphère dus aux rejets en milieu marin de l'usine de retraitement de La Hague ont été estimés en moyenne à  $2,7.10^7 \text{ Bq.km}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour la surface correspondant à la baie de Seine ( $4400 \text{ km}^2$ ). La quantité de tritium transférée dans l'atmosphère en 2002 peut être évaluée à  $3,9 \times 10^{13} \text{ Bq}$ , soit 0,3 % de la quantité de tritium rejeté en mer par l'usine de La Hague cette année-là.

## Mobilité et biodisponibilité dans les écosystèmes semi-naturels

Ce paragraphe est basé sur la revue de littérature menée au plan international dans le cadre de la révision du guide relatif aux valeurs de paramètres pour la prédiction du transfert des radionucléides dans les environnements terrestres et aquatiques continentaux tempérés, entreprise à l'initiative de l'AIEA (AIEA, 2010).

### Forêts

Il n'y a pas d'information particulière relative à la mobilité et à la biodisponibilité du tritium dans les écosystèmes forestiers.

### Écosystèmes arctiques

Il n'y a pas d'information particulière relative à la mobilité et à la biodisponibilité du tritium dans les écosystèmes arctiques.

## Écosystèmes alpins

Il n'y a pas d'information particulière relative à la mobilité et à la biodisponibilité du tritium dans les écosystèmes alpins.

## Dosimétrie environnementale

Les effets d'une exposition aux rayonnements ionisants sont corrélés à la quantité d'énergie absorbée dans l'organisme cible, exprimée par un débit de dose ( $\mu\text{Gy.h}^{-1}$ ). Son évaluation est obtenue par l'application de coefficients de conversion de dose (DCC,  $\mu\text{Gy.h}^{-1}$  par  $\text{Bq.unité}^{-1}$  de masse ou de volume) aux concentrations du radionucléide dans les milieux d'exposition ou dans les organismes ( $\text{Bq.unité}^{-1}$  de masse ou de volume).

Les DCC caractéristiques du  $^3\text{H}$  ont été déterminés hors filiation et sans pondération en fonction du type de rayonnement (RBE) avec le logiciel EDEN (Beaugelin-Seiller *et al.*, 2006) dans sa version 2.3, en considérant forme, dimension et composition chimique des organismes et de leurs milieux de vie, ainsi que leurs relations géométriques. Les espèces modèles considérées ont été choisies à titre d'illustration.

Sauf cas particulier de la fétuque ( $10^{-4} \mu\text{Gy.h}^{-1}$  par  $\text{Bq.kg}^{-1}$  frais), l'exposition interne est généralement caractérisée par des DCC de l'ordre de  $10^{-6} \mu\text{Gy.h}^{-1}$  par  $\text{Bq.kg}^{-1}$  frais.

L'exposition externe est caractérisée par des DCC inférieurs, dont l'ordre de grandeur varie selon les organismes entre  $10^{-16}$  et  $10^{-7} \mu\text{Gy.h}^{-1}$  par  $\text{Bq.kg}^{-1}$  ou  $\text{Bq.L}^{-1}$ .

## Toxicologie environnementale

### Chimiotoxicité de l'élément

Sans objet

### Radiotoxicité de l'isotope radioactif $^3\text{H}$

Émetteur  $\beta$  de faible énergie, le tritium possède un faible pouvoir pénétrant à l'origine d'un stress radiatif principalement lié à l'irradiation interne en cas d'incorporation du radionucléide. Cependant, cette faible énergie conduit à la concentration locale de son dépôt susceptible d'amplifier les conséquences biologiques de l'incorporation de tritium dans la matière vivante. Les radiations ionisantes émises alors peuvent provoquer diverses lésions de l'ADN traduites par l'organisme exposé en termes d'effets physiologiques (comportement, reproduction, atteintes génétiques...) (Straume et Carsen, 1993). Ces lésions sont pour le tritium essentiellement des ruptures de l'ADN sur les deux brins de la molécule, appelées cassures double brin (Moiseenko *et al.*, 2001), à l'origine d'un risque accru d'induction et de transmission entre générations d'altérations génétiques.

Les effets consécutifs à l'exposition de la matière vivante à un rayonnement ionisant dépend de l'énergie de celui-ci mais aussi de sa nature ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), prise en compte par le facteur de pondération dit RBE (Relative Biological Effectiveness). Il exprime l'efficacité relative des différents types de rayonnement à produire un même effet biologique. Pour les espèces non-humaines, six études *in vivo* seulement, sur la reproduction chez les vertébrés (mammifère et poisson), donnent des valeurs d'EBR du tritium relatives aux effets déterministes, comprises entre 1 et 3,5 (IRSN, 2009). La pauvreté de la diversité des espèces et de leur stade de vie, ainsi que des critères d'effet déterministes explorés jusqu'à présent, souligne le manque de connaissance sur le sujet. Lors du calcul des doses reçues par les espèces non-humaines exposées au tritium sous forme HTO, la variabilité de l'EBR, en supposant que ce facteur varie entre 1 et 3, affecte le résultat de moins d'un ordre de grandeur, ce qui est peu au regard des incertitudes plus importantes qui existent dans la chaîne de calcul dosimétrique (facteurs de transfert notamment) et dans la détermination des effets biologiques et écologiques en résultant.

Parallèlement aux données sur l'EBR en tant que tel, les connaissances sur les mécanismes d'action du tritium font également défaut actuellement.