



HAL
open science

Etat des lieux des radionucléides émergents sur le bassin du Rhône

Frederique Eyrolle, Hugo Lepage, Loic Ducros, Franck Giner, David Mourier

► **To cite this version:**

Frederique Eyrolle, Hugo Lepage, Loic Ducros, Franck Giner, David Mourier. Etat des lieux des radionucléides émergents sur le bassin du Rhône : Quantification des niveaux de tritium organiquement lié (TOL) et du ^{14}C dans les matières en suspension. [Rapport de recherche] IRSN. 2017. hal-03414596

HAL Id: hal-03414596

<https://hal.science/hal-03414596>

Submitted on 4 Nov 2021

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

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

OSR4 2015-2017

Etat des lieux des radionucléides émergents sur le bassin du Rhône



Observatoire
Sédiments
Rhône

Action IV.3

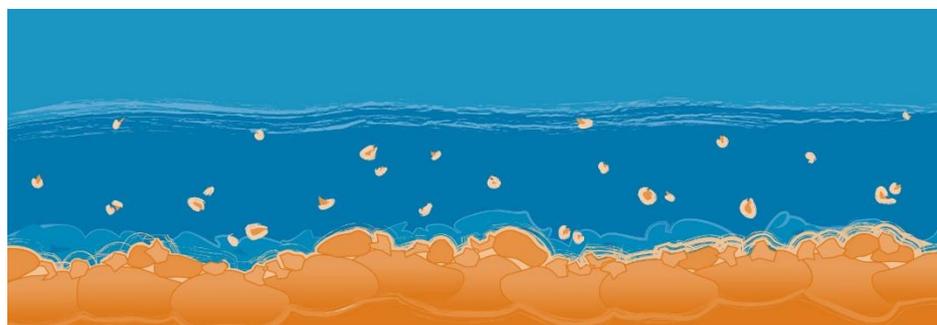
Version finale – décembre 2017



2015 - 2020



Donnons un avenir à notre fleuve



Personnes impliquées	Equipe de recherche
Frédérique Eyrolle, Hugo lepage, Loic ducros, Franck Giner, David Mourier	IRSN

Etat des lieux des radionucléides émergents sur le bassin du Rhône. Quantification des niveaux de tritium organiquement lié (TOL) et du 14C dans les matières en suspension

Résumé

Le Tritium organiquement lié (TOL) et le Carbone-14 (¹⁴C) sont des radionucléides d'origine naturelle (cosmogénique) également introduits par l'homme dans l'environnement à partir du milieu du siècle dernier. Ils ne sont donc pas des composés récemment rejetés dans l'environnement et ne posent pas de problème sanitaire reconnu au regard de leur faible radiotoxicité. Cependant, ils occupent une place importante dans les préoccupations actuelles car ils sont rejetés en grande quantité dans l'environnement par l'industrie nucléaire, en comparaison à d'autres radionucléides.

Les analyses de TOL réalisées dans les sédiments du Rhône et ses affluents indiquent un marquage significatif des particules sédimentaires en tritium sur l'ensemble du linéaire rhodanien ainsi que sur de nombreux affluents septentrionaux, en particulier l'Ognon et la Tille (affluents de la Saône), le Doubs et la Loue (affluent du Doubs) et l'Arve. Les niveaux enregistrés (10 à plus de 20 000 Bq/L ec) sont très probablement à mettre en relation avec la présence de particules tritiées de synthèse (tritium technogénique) utilisées par le passé dans les ateliers d'horlogerie. Les analyses de ¹⁴C montrent que les sédiments du Rhône présentent le plus généralement des teneurs en ¹⁴C proches des valeurs de référence de l'atmosphère (231 Bq/kg de C en 2015) voire inférieures, et un marquage sporadique et faible à proximité des installations nucléaires. Les teneurs basses en ¹⁴C dans les sédiments du Rhône sont liées aux apports solides des affluents drainant des zones riches en matière organique fossile par conséquent dépourvue en ¹⁴C.

Mots-clés

Rhône, MES, contaminants émergents, tritium, carbone 14

Table des matières

Liste des abréviations.....	5
Liste des tableaux.....	5
Liste des figures.....	6
1 Introduction	7
2 Généralité sur le comportement du tritium et du ¹⁴C dans l'environnement	7
3 Méthode et analyses	12
4 Teneurs et origine du TOL dans le bassin versant du Rhône	14
4.1 <i>Le linéaire rhodanien</i>	14
4.2 <i>Les affluents du Rhône.....</i>	17
4.3 <i>Synthèse.....</i>	18
5 Teneurs et origine du ¹⁴C dans le bassin versant du Rhône	20
5.1 <i>Le linéaire rhodanien</i>	20
5.2 <i>Les affluents du Rhône.....</i>	21
5.3 <i>Synthèse.....</i>	22
6 CONCLUSIONS	24

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Tableau 1 - Description de quelques sources connues de tritium technogénique (d'après Eyrolle et al., 2017).	12
Tableau 2 - Seuils de décision (SD) associés aux différentes techniques d'analyses du tritium dans l'eau (HTO).	14
Tableau 3 - Seuils de décision (SD) associés aux différentes techniques d'analyses du TOL dans les matrices solides disponibles à l'IRSN. * : valeur déduite à l'aide du % H.	14

Liste des figures

Figure 1 : Les différentes formes de carbone dans l'environnement et les teneurs associées en ^{14}C . 9

Figure 2 : Formes physico-chimiques du tritium dans l'environnement ; HT (Hydrogène tritié), HTO (eau tritiée), CH_3T (méthane tritié), T_{org} (tritium organique gazeux), $\text{T}_{\text{aéro}}$ (aérosols tritiés), E-OBT (tritium organiquement lié échangeable), TFWT (Tritium Free Water Tissue, tritium de l'eau tissulaire), NE-OBT (tritium organiquement lié non échangeable), QR-OBT (tritium organiquement lié rapidement recyclé), SR-OBT (tritium organiquement lié lentement recyclé), $\text{T}_{\text{technogénique}}$ (tritium d'origine technogénique, i.e. issus de procédés industriels manipulant des molécules de synthèse et différents matériaux tritiés). 11

Figure 3 : Chronique des teneurs en tritium organiquement lié (TOL), en Bq/L d'eau de combustion, dans les particules sédimentaires du linéaire rhodanien au cours des 35 dernières années. En noir, le Rhône amont, entre 235 et 400 km de sa source, en gris foncé, le Rhône entre 400 et 600 km de sa source, en gris clair, le Rhône entre 600 et 800 km de sa source, et en blanc entre 800 km et sa source ; Les teneurs en HTO (en Bq/L) dans les eaux du Rhône, en orange, sont des valeurs moyenne sur une période donnée à l'échelle du linéaire rhodanien ; en bleu, les teneurs de référence en HTO (Bq/L) dans les eaux de pluie collectées à Thonon les bains (IAEA Wiser Data base, Global Network of Isotopes in Precipitation). Expon. exprime les relations de type exponentielle décroissante entre les concentrations et le temps à partir desquelles les périodes effectives sont calculées. 16

Figure 4 : Chronique des teneurs en tritium organiquement lié (TOL), en Bq/L d'eau de combustion, dans les particules sédimentaires du linéaire rhodanien au cours des 35 dernières années, en gris, et des affluents du Rhône ou du Lac Léman. En bleu, les teneurs de référence en HTO (Bq/L) dans les eaux de pluie collectées à Thonon les bains (IAEA Wiser Data base, Global Network of Isotopes in Precipitation). 18

Figure 5 : Distribution des niveaux moyens en TOL dans les sédiments à l'échelle du bassin versant du Rhône au cours de 10 dernières années (2007-2017). Pour les affluents, les mesures acquises le plus généralement près des confluences avec le Rhône sont extrapolées à l'ensemble du bassin versant. 19

Figure 6 : Chronique des teneurs en ^{14}C , en Bq/kg de C, dans les particules sédimentaires du linéaire rhodanien au cours des 15 dernières années. En noir, le Rhône amont, entre 235 et 400 km de sa source (Genève à Bregnier-Cordon), en gris foncé, le Rhône entre 400 et 600 km de sa source (Bregnier-Cordon et Sablons), en gris clair, le Rhône entre 600 et 800 km de sa source (Sablons et Arles); En bleu, les teneurs de référence en ^{14}C (Bq/kg de C) dans l'atmosphère (Roussel et al., 2006). 21

Figure 7 : En haut : Chronique des teneurs en ^{14}C , en Bq/kg de C, dans les particules sédimentaires du linéaire rhodanien au cours des 15 dernières années (2002-2017), en orange, et des différents affluents du Rhône. En bleu, les teneurs de référence en ^{14}C (Bq/kg de C) dans l'atmosphère (Roussel et al., 2006) ; En bas, la distribution statistique des teneurs en ^{14}C dans les différents affluents. ... 22

Figure 8 : Distribution des niveaux moyens en ^{14}C dans les sédiments à l'échelle du bassin versant du Rhône au cours de 10 dernières années. Pour les affluents, les mesures acquises le plus généralement près des confluences avec le Rhône sont extrapolées à l'ensemble du bassin versant. 23

1 Introduction

Les conséquences sur l'environnement de l'implantation d'installations nucléaires en bordure des grands fleuves doivent être appréhendées dans un contexte de développement socio-économique de moyen à long terme de ces territoires. L'évolution parfois rapide des préoccupations environnementales, des techniques d'ingénierie ou des choix politiques, a été très marquée au cours de l'ère nucléaire, conduisant parfois à un manque d'informations précises et exhaustives sur les conséquences environnementales issues des différentes installations nucléaires mises en service par le passé sur le territoire.

Comme tous les grands fleuves de France nucléarisés, le Rhône est le réceptacle des rejets liquides de l'industrie nucléaire française où 5 Centres Nucléaires de Production d'Electricité (CNPE) sont implantés dont l'un d'entre eux, Creys-Malville, est en démantèlement. Le fleuve porte également sur ces berges un centre de retraitement du combustible nucléaire usagé, le centre de Marcoule, en démantèlement depuis 1997. Le fleuve Rhône a constitué, dès le milieu des années 50, le berceau du développement de l'énergie nucléaire en France, à des fins militaires puis civile.

Le Tritium organiquement lié (TOL) et le Carbone-14 (^{14}C) ne sont pas des composés récemment introduits dans l'environnement et ne posent pas de problème sanitaire reconnu au regard de leur faible radiotoxicité. Cependant, ils occupent une place importante dans les préoccupations actuelles car ils sont rejetés en grande quantité dans l'environnement par l'industrie nucléaire, en comparaison à d'autres radionucléides. Ils intègrent le cycle du carbone, par conséquent la matière organique, et s'accumulent dans les milieux de stockage de la matière organique, en particulier dans les sédiments des cours d'eau et fleuves. Dans la grande majorité des cas, l'essentiel de la matière organique contenu dans les sédiments des cours d'eau a une origine allogène. Elle n'est pas issue de la production primaire aquatique *in situ* (autogène), mais introduite via l'érosion des sols des bassins versants. Les origines de ces deux radionucléides (naturelle/industrielle), et les dynamiques de transfert au sein des rivières ne sont pas entièrement connues.

Cette action de l'OSR4 avait pour objectif de mieux connaître les niveaux, les origines et le comportement de ces deux radionucléides dans le fleuve Rhône.

2 Généralité sur le comportement du tritium et du ^{14}C dans l'environnement

Le ^{14}C ($T_{1/2} = 5730$ ans) et le tritium ($T_{1/2} = 12,3$ ans) ont une radio toxicité¹ extrêmement faible (facteur de dose de 50 à 1000 fois plus faible que celle du ^{137}Cs , par exemple). Ils présentent tous deux un terme source naturel cosmogénique généré par l'absorption de neutrons de différente énergie par les atomes d'azote à différents niveaux de l'atmosphère. Principalement produits dans la stratosphère, ils alimentent ensuite la troposphère, rejoignant les grands cycles de l'eau et du

¹La radiotoxicité d'un radionucléide est la toxicité de nature radioactive envers un organisme vivant qui est exposé ; Par définition, le facteur de dose (en Sv/Bq) d'un radionucléide indique l'impact sanitaire, et rend compte de sa radiotoxicité.

carbone. Ces isotopes radioactifs ont également été introduits artificiellement dans l'environnement lors des essais atmosphériques d'armes nucléaires, et ils sont rejetés par l'industrie nucléaire via les effluents gazeux et liquides, conformément à la réglementation. Les essais nucléaires de surface réalisés de 1945 à 1980 (pic des retombées en 1963) auraient conduit à augmenter au sein de l'atmosphère les teneurs en tritium de trois ordres de grandeurs (AIEA, 2004) et celles du ^{14}C d'environ un facteur 2 (Levin and Heissheimer, 2000).

A l'heure actuelle, le tritium et le ^{14}C sont en France les radionucléides les plus rejetés par les installations nucléaires, et dans les eaux du Rhône aval, par exemple, plus de 80% de l'activité en ^3H libre, et 50% du ^{14}C , proviendraient des rejets de l'industrie nucléaire rhodanienne (Eyrolle-Boyer et al., 2013 ; Eyrolle-Boyer et al., 2015a). Ces radionucléides demeurent présents à l'état de trace dans l'environnement, y compris dans les zones influencées par les rejets de l'industrie nucléaire (de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-9} ppm (mg/kg), soit quelques dixièmes de Bq à quelques centaines de Bq par litre ou par kilogramme de matière). La composante industrielle est toutefois régulièrement significativement observable dans de nombreux compartiments environnementaux (Claval, 2015).

Spécificité du ^{14}C

Le ^{14}C est pour sa forme minérale intimement associé à la géochimie des carbonates, et pour sa composante organique au cycle de la matière vivante et détritique.

L'altération de la matière organique pétrogénique ou fossile, plus ou moins importante en fonction du niveau de dégradation thermique acquis pendant la diagenèse, ou bien l'altération des roches sédimentaires calcaires peut conduire, pour différentes échelles de temps (et d'espace) à une diminution du rapport $^{14}\text{C}/\text{C}$ de l'atmosphère. Au cours du 20^{ème} siècle, l'augmentation des teneurs en CO_2 dans l'atmosphère liée à l'utilisation croissante de combustible fossile dépourvu de ^{14}C a conduit à une diminution significative, à l'échelle globale, du rapport $^{14}\text{C}/\text{C}$ de l'atmosphère (Sundquist, 1993 ; Soon et al., 1999 ; Levin et Hessheimer, 2000 ; Roussel et al., 2006). Levin et Hessheimer (2000) indiquent que les émissions de gaz fossile contribuaient dans les années 2000 à hauteur de 50% de la réduction des teneurs en $^{14}\text{CO}_2$ dans l'atmosphère à l'échelle globale. Des travaux plus récents indiquent, qu'après le pic des retombées atmosphériques globales liées aux essais nucléaires aériens, la biosphère continentale et océanique a également contribué à cette réduction, en constituant un terme puits de ^{14}C (Naegler et Levin, 2009). Ces travaux indiquent également que depuis le début des années 1990, le compartiment organique biosphérique redistribue le ^{14}C vers l'atmosphère (minéralisation de la matière organique), constituant alors un terme source de ^{14}C pour l'atmosphère.

Dans les sols et les sédiments, l'origine et la nature de la matière organique et la présence de carbonates sont des variables explicatives des teneurs en ^{14}C au sein de ces matrices.

Les sédiments des rivières contiennent deux grands types de matière organique : la matière organique pédogénique, c'est-à-dire celle provenant des sols du bassin versant et apportée par lessivage, et la matière organique d'origine aquatique, c'est-à-dire celle produite *in situ* lors de la production primaire aquatique. La matière organique pédogénique est généralement prépondérante

et témoigne d'une grande diversité (physico-chimique) à cause de toutes ses origines possibles (e.g. type de végétation dépendant du mode d'occupation des surfaces) et de son état de dégradation plus ou moins avancé (Sebag et al., 2006a, Sebag et al., 2006b). Si la matière organique aquatique est composée exclusivement de carbone organique récent, appelé carbone *biosphérique*, la matière organique pédogénique peut comporter également du carbone organique *pétrogénique* ou *fossile* provenant de roches sédimentaires anciennes, comme des marnes ou du charbon (Figure 1). Ces composés organiques, très anciens, sont dépourvus de ^{14}C et conduisent à diluer les teneurs en ^{14}C en apportant de grandes quantités de l'élément C, mais ne contenant pas de ^{14}C . La présence de carbonates anciens dans les sédiments conduit également à diluer les teneurs apparentes en ^{14}C si cette composante n'est pas éliminée de l'échantillon étudié par décarbonatation. Enfin, la matière organique d'origine aquatique peut ne pas être en équilibre avec l'atmosphère en fonction de la teneur en carbonates fossiles dissous dans l'eau.

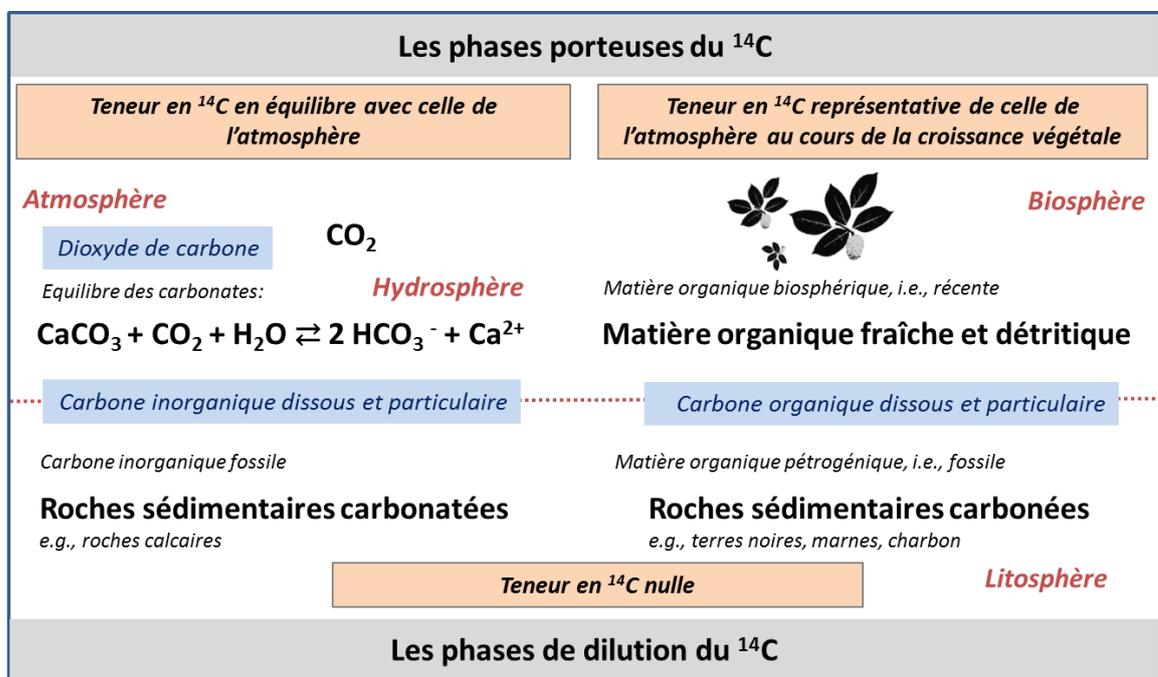


Figure 1 : Les différentes formes de carbone dans l'environnement et les teneurs associées en ^{14}C .

Spécificité du tritium

Le tritium se rencontre quant à lui sous forme gazeuse (HT ou hydrogène tritié), sous forme HTO (molécule d'eau tritiée) ou bien associé aux molécules organiques d'origine naturelle de manière échangeable (TOL-E ou tritium organique lié échangeable) ou non échangeable (TOL-NE ou tritium organique lié non échangeable) (Eyrolle et al., 2017). La première forme (TOL-E) implique des liaisons carbone-hydrogène faibles, principalement des liaisons hydrogène. La seconde (TOL-NE) correspond essentiellement à des liaisons covalentes produites lors des réactions métaboliques. Le tritium organiquement lié intègre le cycle de la matière organique initialement et principalement lors de la photosynthèse.

Il est généralement admis que le TOL-E s'équilibre très rapidement avec l'eau tissulaire (TFWT), 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 synthèse, de dégradation et de recyclage des composés organiques (**Figure 2**). Ainsi, des teneurs en TOL supérieures aux concentrations en HTO du milieu ambiant ont été fréquemment observées dans la végétation terrestre ([Daillant 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](#)). Les 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 ([Gontier et Siclet, 2011](#) ; [Eyrolle-Boyer et al., 2015a](#)). La rémanence du tritium introduit par les retombées des essais atmosphériques d'armes nucléaires a conduit à des déséquilibres significatifs des rapports TOL/HTO. Ces rapports étaient d'environ 45 dans les années 80, et ont diminué progressivement au cours du temps en raison d'une part de la décroissance radioactive du tritium, et d'autre part de la dégradation et du renouvellement de la matière organique ([Eyrolle-Boyer et al., 2015a](#)). Ils peuvent aujourd'hui encore atteindre des valeurs de l'ordre de 15 dans les sédiments des cours d'eau drainant des bassins versants où les retombées des essais atmosphériques d'armes nucléaires ont été les plus importantes ([Ducros, 2018](#)). Les travaux de ce dernier auteur montrent également que dans les horizons organiques des sols non remaniés, les rapports TOL/HTO augmentent avec la profondeur, c'est-à-dire son âge et par conséquent les taux de dégradation de la matière organique.

Les formes TOL-NE sont celles qui perdureront le plus longtemps au sein de la biosphère en suivant le cycle de biodégradation de la matière organique, à l'instar du ^{14}C . La rémanence du tritium dans l'environnement est toutefois limitée, en comparaison au ^{14}C par exemple, au regard de la période de demi vie relativement courte du tritium. Ainsi, alors que la rémanence du ^{14}C au sein de la biomasse terrestre sera de l'ordre de 40 000 ans (7 périodes de désintégration radioactive²), elle sera de l'ordre de 85 ans pour le tritium.

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

² Au bout de 7 périodes de décroissance radioactive moins de 1% de la concentration initiale introduite demeure.

des cours d'eau de la région du haut Rhône (Krejci et Zeller (1979) ; Jean-Baptiste et al, 2007 ; Gontier et al., 2011 ; IRSN, 2012), ou bien encore sont issues des résidus des usines de fabrication de lampes de sécurité lumineuse (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, peu biodégradables, que l'on qualifie le plus généralement de « 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 (Tableau 1).

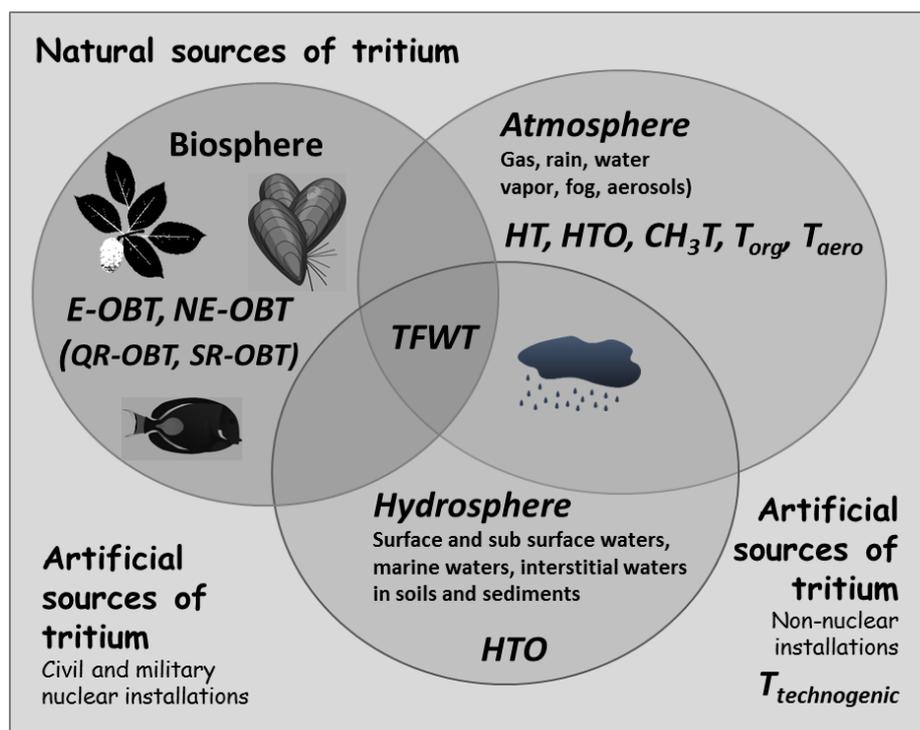
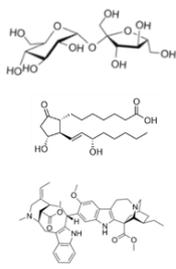


Figure 2 : Formes physico-chimiques du tritium dans l'environnement ; HT (Hydrogène tritié), HTO (eau tritiée), CH₃T (méthane tritié), T_{org} (tritium organique gazeux), T_{aéro} (aérosols tritiés), E-OBT (tritium organiquement lié échangeable), TFWT (Tritium Free Water Tissue, tritium de l'eau tissulaire), NE-OBT (tritium organiquement lié non échangeable), QR-OBT (tritium organiquement lié rapidement recyclé), SR-OBT (tritium organiquement lié lentement recyclé), T_{technogénique} (tritium d'origine technogénique, i.e. issus de procédés industriels manipulant des molécules de synthèse et différents matériaux tritiés).

Des années 1970 aux années 2000, le tritium a été utilisé dans les ateliers d'horlogerie pour rendre luminescente 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 (affluent de la Saône). Trois agglomérations ont accueilli la majorité des ateliers d'horlogerie : Besançon et Morteau en France, La Chaux-de-Fond en Suisse.

Les sources de tritium technogénique, probablement multiples et diffuses, ne sont pas précisément identifiées, en particulier en France, de même que leur impact dans le temps et l'espace sur les composantes environnementales. A 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 généralement 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.

Tableau 1 - Description de quelques sources connues de tritium technogénique (d'après Eyrolle et al., 2017).

Sources and nature of technogenic tritium	
<p>Life science research and diagnostic (Example of the Cardiff radiochemical plant)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Specialized industrial laboratory producing custom radiolabeled compounds for life science research and diagnostic, testing from 1980 until 2008 - Severn Estuary (southwestern UK); A very large range of isotopically labelled compounds produced in life science research at the Cardiff radiochemical plant, including amino acids, lipids/fatty acids, nucleic acid precursors, carbohydrates, prostaglandins, vitamins, steroids, alkaloids and hydrocarbons (Croudace et al., 2012). - A large number of uncharacterized ^3H labelled organic compounds (by-products) are also produced from side reactions during the synthesis of the commercial products; mixture of $^3\text{H}_2\text{O}$, ^3H labelled methanol and methyl iodine (these compounds are used as intermediates during the synthesis processes – Severn Estuary/Bristol Channel (UK) (McCubbin et al., 2001; Galeriu et al., 2005). - At this plant isotopically labelled compounds are manufactured for use in life science research. Many thousands of different organic chemicals are generated during the synthesis of these compounds and some of these have traditionally been discharged, under authorisation, as liquid waste (William et al., 2001). 	
<p>Luminescent paints, panel lighting, self-illuminating aircraft, airport runway lights, light dials, gauges and watches, etc.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Luminous compounds using radioactive substances have been used for a long time. Material is manufactured by coating phosphors with tritiated polystyrene having a specific activity up to 200Ci/g. Tritium in the form of tritiated polystyrene is mixed with a suitable fluorescent compound and the mixture is applied to the dials; Gaseous tritium is also used in small glass capillaries which are coated on the inside with a suitable fluorescent compound; Watches containing gaseous tritium are not permitted in many countries due to the hazard of breaking and leakage (Schonhofer F. et Pock K., 1995). - Tritium source may originate from the clock industry in the form of fine particles of tritiated compounds (usually tiny tritiated polystyrene spherules of a few tens of microns in diameter) used in luminous paints (Jean-Baptiste et al., 2007; Krejci and Zeller, 1979). - During manufacture of Gaseous tritium light source (GTLS), a borosilicate glass tube of various length and diameter with inside surface coated with a phosphor-containing material is filled with radioactive tritium. <p>Fusion reactors</p> <ul style="list-style-type: none"> - Tritium retention in plasma facing materials such as tungsten is a major concern for future fusion reactors. During ITER operating mode, the reactor could generate tritiated tungsten dust-like particles which need to be characterized in terms of amount of trapped tritium, tritium source and radiotoxicity (El-Kharbachi et al., 2014). 	

3 Méthode et analyses

Les quantités de matière récoltées dans le cadre de l'OSR par l'utilisation des trappes à sédiments et destinées aux analyses des radionucléides sont généralement restreintes (moins de 40 g). Ainsi, les différentes analyses sont réalisées en série, des analyses par spectrométrie gamma non destructives aux analyses destructives ou nécessitant des délais analytiques importants. Les circuits d'analyses du ^{14}C et du TOL requièrent des délais analytiques relativement importants (plusieurs mois). Ces analyses spécifiques sont ainsi réalisées en fin de chaîne. Ainsi, environ 30% des

échantillons collectées dans le cadre de l'OSR sont encore actuellement dans les circuits d'analyses. Les résultats d'analyses effectuées dans le cadre de l'OSR sont reportés en annexe 1. Afin de compléter les données acquises dans le cadre de l'OSR, en particulier afin d'évaluer les tendances en s'appuyant sur l'analyse des séries temporelles, des données acquises par l'IRSN dans le cadre de ses missions ont été regroupées dans cette études.

L'ensemble des analyses a été réalisé sur des particules sédimentaires en transit dans le Rhône et certains de ses affluents. Les particules sédimentaires ont été collectées soit par échantillonnage de sédiments de surface (premiers centimètres) accumulés sur le fond des cours d'eau, soit par piégeage des matières en suspension (trappe à sédiments, centrifugation). Si les biais liés aux différentes techniques d'échantillonnage peuvent être évoqués, nous considérons qu'ils ne sont pas suffisamment significatifs afin de nuire à la qualité des interprétations qui suivent dans ce rapport. Ce point, lié aux méthodes d'échantillonnage, a en outre été étudié pour d'autres contaminants dans le cadre de l'OSR.

Les échantillons collectés sont maintenus au frais jusqu'à leur traitement en laboratoire par lyophilisation. Sur le linéaire du Rhône, des échantillons d'eau au point de collecte des sédiments ont également été réalisés, afin de déterminer les teneurs en tritium libre (HTO), c'est à dire le tritium présent sous forme dissoute dans l'eau (filtration à 0,22 μ m). Ces prélèvements n'ont toutefois pas été réalisés de manière systématique.

Les analyses de HTO sont réalisées par scintillation liquide dite « classique » et par la méthode de scintillation liquide « ALOKA » permettant de diminuer les limites de quantification d'un facteur 10 environ (**Tableau 2**). Elles permettent d'acquérir des valeurs caractéristiques de la composante aqueuse des sédiments.

Les analyses du tritium organiquement lié (TOL) sont réalisées soit par la méthode de combustion (pour les échantillons les plus riches en MO) ou bien par la méthode de re-croissance de l' ^3He après mise sous vide de l'échantillon (10^{-9} mBar) et entreposage (3 à 4 mois) (**Tableau 3**). La première méthode consiste à mesurer par scintillation liquide classique les concentrations en ^3H dans l'eau récoltée après combustion de l'échantillon. Les teneurs sont alors exprimées en Bq par litre d'eau de combustion (Bq/L ec). La seconde, généralement utilisée lorsque les échantillons comportent peu de matière organique (%H < 2%), détermine les teneurs en ^3He produites à partir de la décroissance du ^3H contenu dans l'échantillon après normalisation des valeurs aux niveaux atmosphériques ambiants ($^3\text{He}/^4\text{He}$) et correction des teneurs en ^4He radiogénique contenues dans l'échantillon (inclusions gazeuses). Les résultats d'analyses sont exprimés en Bq/kg_{sec}. La conversion en Bq/L requiert l'analyse des teneurs en hydrogène de l'échantillon. Cette dernière unité est nécessaire car elle permet de s'attacher à la phase porteuse du tritium, c'est-à-dire l'eau, en équivalent hydrogène, et ainsi de permettre la comparaison des teneurs en TOL aux teneurs en HTO du milieu ambiant.

Quelle que soit la méthode d'analyse du TOL retenue, il n'est pas possible à l'heure actuelle de définir si ce TOL est lié à des molécules organiques d'origine naturelle ou à des composés organiques de synthèse (dit « tritium technogénique », Tableau 1).

Les analyses de ^{14}C sont réalisées par AMS (accelerator mass spectrometry), après décarbonatation de l'échantillon lyophilisé et obtention d'un graphite par combustion de l'échantillon à 800 °C sous 100% oxygène. Ainsi, on ne s'intéresse ici qu'à la composante organique du ^{14}C . La fraction minérale fossile ou intégrant l'équilibre dynamique des carbonates n'est pas considérée.

Afin de compléter les résultats d'analyses acquis dans le cadre de l'OSR4, et en particulier afin d'identifier des tendances temporelles, l'ensemble des données à disposition de l'IRSN concernant les teneurs en TOL et ^{14}C dans les sédiments du bassin hydrologique du Rhône a été regroupé.

Tableau 2 - Seuils de décision (SD) associés aux différentes techniques d'analyses du tritium dans l'eau.

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)

Tableau 3 - Seuils de décision (SD) associés aux différentes techniques d'analyses du TOL dans les matrices solides disponibles à l'IRSN. * : valeur déduite à l'aide du % H.

Technique d'analyse	SD (Bq/kg)	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

4 Teneurs et origine du TOL dans le bassin versant du Rhône

4.1 Le linéaire rhodanien

Dans les fleuves nucléarisés, où s'effectue l'essentiel des rejets de tritium des CNPE (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), le marquage en tritium est généralement significatif. 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 (Ducros et al., 2018). 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 centrale nucléaire, 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. 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 des différentes matrices 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 toutefois du Rhône.

Dans le cas du Rhône, des travaux antérieurs ont déjà mis en évidence que 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 ; Gontier et Siclet, 2011 ; IRSN, 2014 ; IRSN, 2017).

Une synthèse de l'ensemble des données acquises sur le fleuve Rhône dans le cadre de cette nouvelle étude réalisée dans le cadre de l'OSR indique en effet que les sédiments présentent des teneurs en TOL 10 à 10000 fois supérieures aux teneurs en HTO dans les pluies collectées à Thonon les Bains, et ce sur l'ensemble du linéaire depuis l'aval du lac Léman jusqu'à Arles (station SORA). Ces teneurs sont également supérieures aux concentrations en HTO dans l'eau du fleuve (Figure 3). Ceci est observé pour l'ensemble de la période au cours de laquelle des mesures de TOL ont été acquises, c'est-à-dire au cours des 35 dernières années, ce qui témoigne d'une anthropisation historique significative du fleuve en tritium sur l'ensemble de son linéaire. Si le marquage des eaux (HTO) peut être attribué aux rejets liquides des installations nucléaires (Eyrolle-Boyer et al., 2015a), le marquage des sédiments ne peut s'expliquer par ces rejets, et reflète un terme source additionnel de tritium sous forme liée aux particules sédimentaires.

Sur la période d'observation, les déséquilibres TOL/HTO sont plus importants dans les sédiments collectés dans les zones amont en comparaison aux matrices similaires prélevées plus en aval. Au fil des ans, les déséquilibres semblent s'amenuiser plus rapidement à l'amont qu'en aval du système. Les périodes effectives³ estimées d'une part dans la zone la plus amont du Rhône, et d'autre part dans la zone la plus en aval sont proches. Malgré l'hétérogénéité des jeux de données, les calculs réalisés semblent toutefois indiquer que la période effective calculée en amont (5,54 ans) est sensiblement plus courte que celle calculée en aval (7,06 ans). Ces résultats tendent à confirmer, en l'absence de l'évaluation des incertitudes sur ces résultats, que les sources de contamination en

³ La période effective est le temps au bout duquel la moitié de la contamination initiale apportée à disparu par d'un milieu par transfert, dilution, dégradation, également décroissance radioactive dans le cas des radionucléides.

tritium organiquement lié dans le compartiment sédimentaire trouvent une origine en amont du Rhône. Ces sources de contamination ont diminué au cours des dernières décennies mais demeurent toutefois aujourd'hui encore très visibles. En effet, dans le Rhône amont, des sédiments de surface présentant des teneurs en TOL supérieures à 10 000 Bq/L_{ec} sont aujourd'hui encore enregistrées telles qu'au début des années 80.

Dans le cas particulier du Rhône, le tritium n'est pas seulement lié à la matière organique d'origine naturelle mais serait aussi piégé au sein de particules fines de polystyrène issues de résidus de tritium technogénique (peintures luminescentes) utilisé dans les ateliers d'horlogerie implantés sur les bassins versants du haut Rhône (Jean-Baptiste et al, 2007 ; Gontier et Siclet, 2011 ; IRSN, 2012 ; IRSN, 2017).

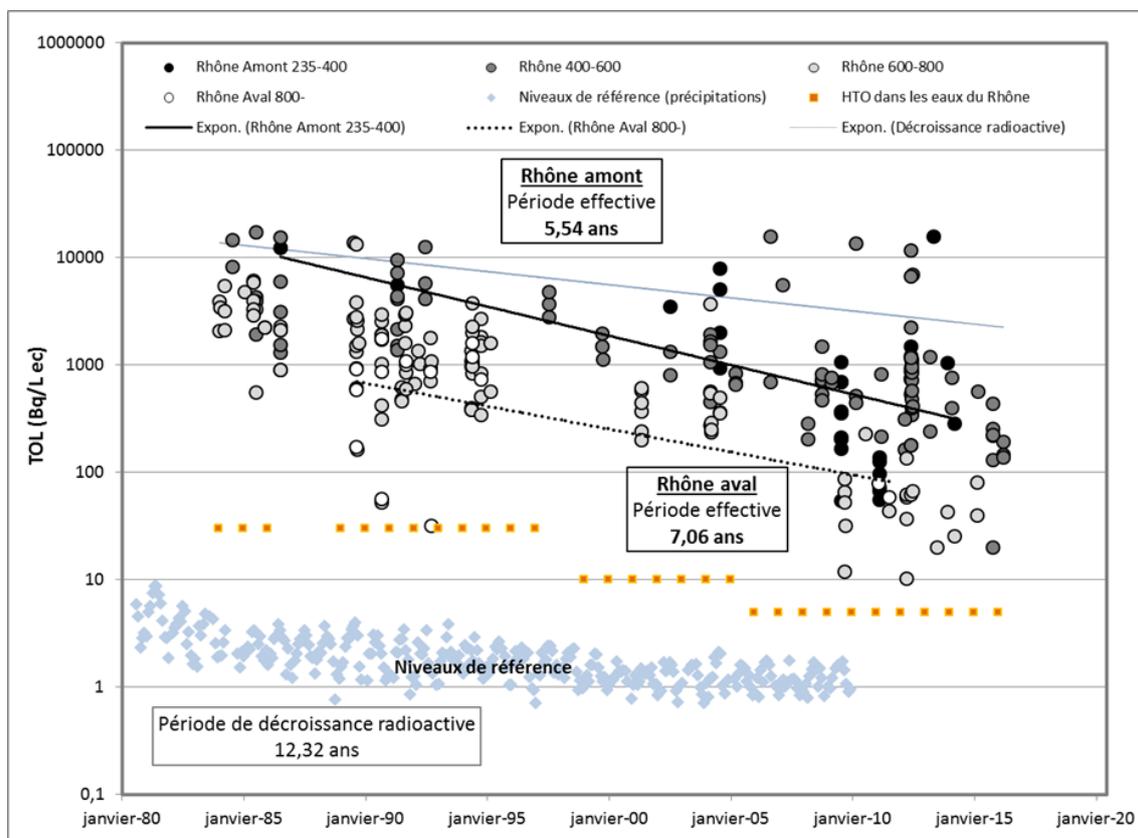


Figure 3 : Chronique des teneurs en tritium organiquement lié (TOL), en Bq/L d'eau de combustion, dans les particules sédimentaires du linéaire rhodanien au cours des 35 dernières années. En noir, le Rhône amont, entre 235 et 400 km de sa source, en gris foncé, le Rhône entre 400 et 600 km de sa source, en gris clair, le Rhône entre 600 et 800 km de sa source, et en blanc entre 800 km et sa source ; Les teneurs en HTO (en Bq/L) dans les eaux du Rhône, en orange, sont des valeurs moyenne sur une période donnée à l'échelle du linéaire rhodanien ; en bleu, les teneurs de référence en HTO (Bq/L) dans les eaux de pluie collectées à Thonon les bains (IAEA Wiser Data base, Global Network of Isotopes in Precipitation). Expon exprime les relations de type exponentielle décroissante entre les concentrations et le temps à partir desquelles les périodes effectives sont calculées.

4.2 Les affluents du Rhône

Des analyses de TOL ont été réalisées dans les sédiments de surface des différents affluents du Rhône, principalement entre 2009 et 2015 en partie grâce aux programmes de l'OSR, ainsi que dans le lac Léman à Genève en 1986 et en 2009 (station 46,23215 ; 6,16581).

La **Figure 4** indique que les sédiments de surface des affluents septentrionaux du Rhône, c'est-à-dire principalement le Doubs et la Saône, présentent des teneurs en TOL élevées (entre 10 et 50 000 Bq/L_{ec}) comme enregistré dans les sédiments du linéaire rhodanien.

L'Arve, l'Isère, le Guiers, l'Ognon et la Tille (affluent de la Saône), et la Loue (affluent du Doubs) présentent également des sédiments enrichis en TOL par rapport aux valeurs de référence atmosphérique (pluie de Thonon-les-Bains), avec des teneurs en TOL variant entre 2 et 90 Bq/L_{ec}. Ce marquage semble historique. Il était déjà enregistré à la fin des années 80 et au début des années 2000 dans certains de ces affluents. Il peut être intéressant de souligner que les sédiments de surface du lac Léman sont également marqués en tritium.

Dans le cas de l'Ognon, la Tille, la Loue et l'Arve les niveaux reflètent certainement que des apports de tritium organiquement lié à des résidus synthétiques, très probablement en lien avec les ateliers d'horlogerie implantés dans le haut Rhône et en Suisse, ont marqué ces affluents.

Pour les autres, le Guiers, l'Isère, l'Aygues, et l'Ain, les niveaux observés sont plus faibles et pourraient témoigner également de la rémanence, dans la matière organique des sédiments apportée par les bassins versants, des retombées des essais atmosphérique d'armes nucléaires ([Gontier et Siclet, 2011](#) ; [Eyrolle et al. 2015b](#), [Ducros, 2018](#)). Dans le cas particulier de l'Isère, il n'est pas exclu que le marquage en TOL dans les sédiments puisse toutefois être lié aux rejets de tritium de l'Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble ([ASN, 2010](#)). La discrimination entre ces différents termes sources n'est pas accessible à partir des données disponibles aujourd'hui.

Enfin, pour ce qui concerne les affluents méridionaux étudiés, le Gardon, la Cèze, la Durance, le Torrent des Ayes et le Verdon (affluents de la Durance), l'Ardèche et l'Ouvèze, les teneurs en TOL sont proches des concentrations en HTO dans les pluies de référence (entre 0,7 et 2 Bq/L_{ec}). Ces derniers systèmes, ne présentent ainsi pas de marquage anthropique additionnel de tritium significatif en lien avec des rejets de composés tritiés de synthèse.



Figure 4 : Chronique des teneurs en tritium organiquement lié (TOL), en Bq/L d'eau de combustion, dans les particules sédimentaires du linéaire rhodanien au cours des 35 dernières années, en gris, et des affluents du Rhône ou du Lac Léman. En bleu, les teneurs de référence en HTO (Bq/L) dans les eaux de pluie collectées à Thonon les bains (IAEA Wiser Data base, Global Network of Isotopes in Precipitation).

4.3 Synthèse

L'analyse de l'ensemble des données acquises permet de représenter le marquage en TOL des sédiments de surface à l'échelle du bassin versant du Rhône (Figure 5). Les rejets de tritium dans les sous bassins versants du haut Rhône liés à l'utilisation de peintures luminescentes utilisées dans l'horlogerie dès le milieu du siècle dernier ont probablement conduit au marquage significatif des sédiments de nombreux affluents ainsi qu'au marquage de l'ensemble du linéaire rhodanien. Si les niveaux de contamination s'amenuisent globalement du nord au sud du bassin du Rhône et s'estompent au cours du temps, en particulier en raison de la décroissance radioactive du tritium, la source de contamination en tritium d'origine technogénique dans les bassins versant du Rhône amont semble aujourd'hui encore non négligeable. Un inventaire des ateliers d'horlogerie implanté sur le bassin, la connaissance de leur période de fonctionnement, des modalités de traitements des résidus (rejets, incinération), le marquage de la biomasse et des sols des bassins versants concernés, permettraient d'en confirmer l'origine technogénique et d'évaluer la pérennité de ce terme source de contamination en tritium pour le fleuve. Il est important de souligner ici que le transfert de ces particules tritiées vers la chaîne trophique n'est pas connu aujourd'hui.

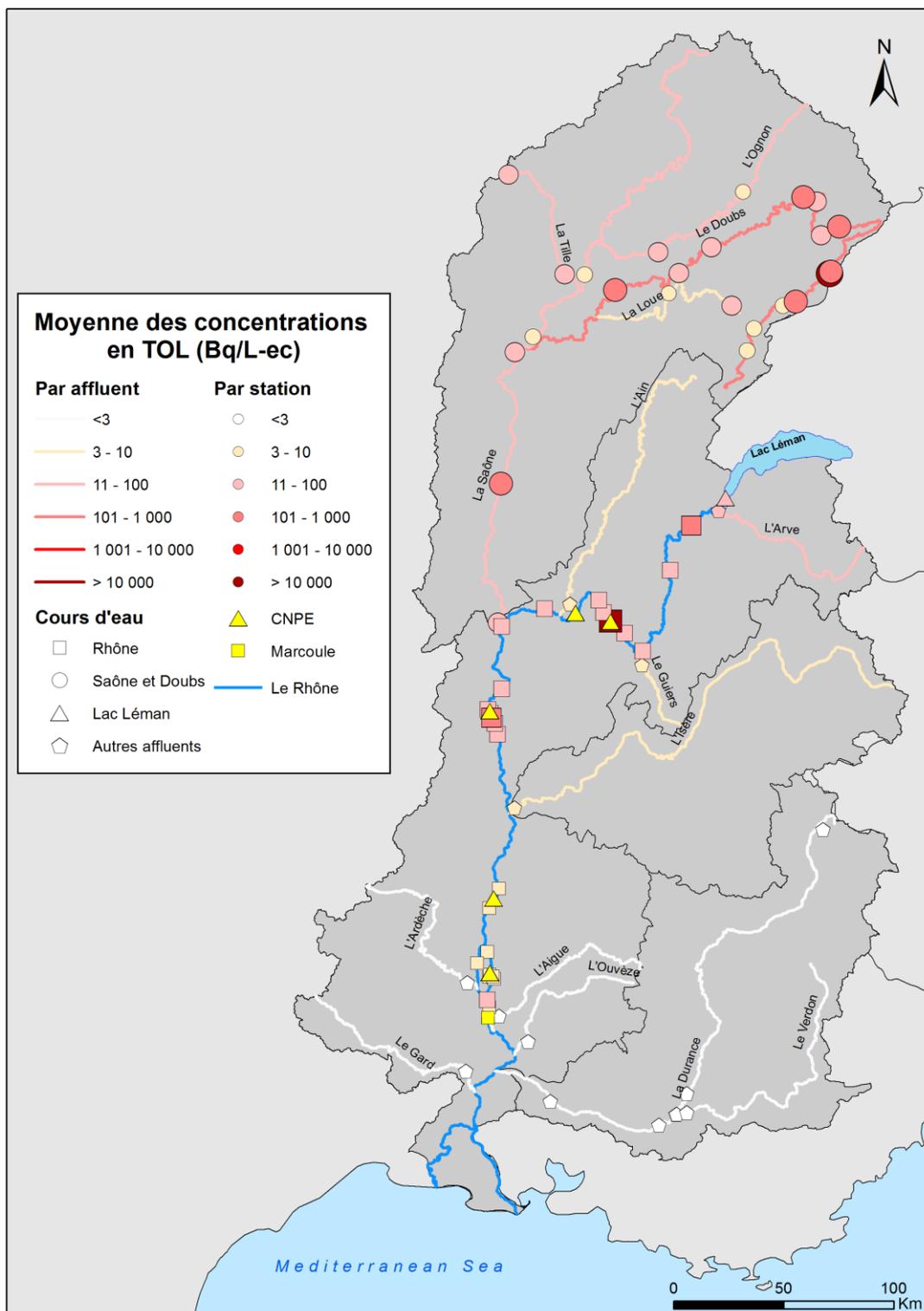


Figure 5 : Distribution des niveaux moyens en TOL dans les sédiments à l'échelle du bassin versant du Rhône au cours de 10 dernières années (2007-2017). Pour les affluents, les mesures acquises le plus généralement près des confluences avec le Rhône sont extrapolées à l'ensemble du bassin versant.

5 Teneurs et origine du ^{14}C dans le bassin versant du Rhône

5.1 Le linéaire rhodanien

Contrairement au tritium, l'essentiel des rejets de ^{14}C des CNPE se font par voie atmosphérique (93%, IRSN, 2014). En milieu terrestre, le marquage en ^{14}C à proximité de ces installations nucléaires est généralement très faible avec une augmentation relative en ^{14}C de l'ordre de 3 Bq/kg de C (Roussel et al., 2006). Les travaux de Eyrolle-Boyer et al. (2015b) indiquent qu'en aval du Rhône, l'un des fleuves des plus nucléarisés de France, les proportions de ^{14}C d'origine industrielle dans les matières en suspension en transit seraient de l'ordre de 30 à 50%.

L'ensemble des résultats d'analyse de ^{14}C acquis pour les sédiments de surface et matières en suspension du fleuve Rhône sont présentés en **Figure 6**. Ces données sont comparées au référentiel atmosphérique (Roussel et al., 2006). Les résultats indiquent que les teneurs en ^{14}C dans ces matrices sont le plus généralement inférieures aux valeurs de référence de l'atmosphère (231 Bq/kg de C en 2015), à l'exception de 3 échantillons collectés en 2004 entre l'aval du CNPE de Cruas et l'amont du site de Tricastin, et en 2011 dans le barrage de Caderousse en aval du complexe de Marcoule. Ces données montrent que les teneurs en ^{14}C dans la matière organique des sédiments du linéaire du Rhône s'étendent sur une large gamme de variation, entre $66,8 \pm 0,7$ et $312,2 \pm 2,5$ Bq/kg de C, sans tendances spatiale et temporelle significatives. Si les teneurs supérieures au référentiel atmosphérique témoignent des apports de ^{14}C par les rejets liquides des installations nucléaires rhodaniennes, les valeurs inférieures indiquent une dilution des particules sédimentaires en transit dans le fleuve par de la matière organique particulaire, comportant peu de ^{14}C , apportées par les affluents. En effet, la présence d'affleurements de marnes et schistes, de terres noires (bad lands), de mines de charbon et gisements pétrolifères dans les bassins versants conduit à exporter vers les cours d'eau, par érosion, de la matière organique très ancienne (fossile) dépourvue de ^{14}C . Les taux de dilution dépendent des flux de matière organique, en particulier des flux de matière organique fossile, exportés par les différents affluents. Ces flux sont fonction des taux d'érosion des diverses zones concernés et de l'hydrologie. Il est important de souligner que les sols riches en matière organique fossile sont généralement particulièrement érosifs, tels qu'il est observé dans le cas du bassin versant de la Durance (Coppard et al., in prep). La dynamique des apports de matière organique particulaire fossile par les affluents à l'échelle du bassin est à l'origine de la dilution et de la grande variabilité des niveaux de ^{14}C dans les sédiments du linéaire rhodanien.

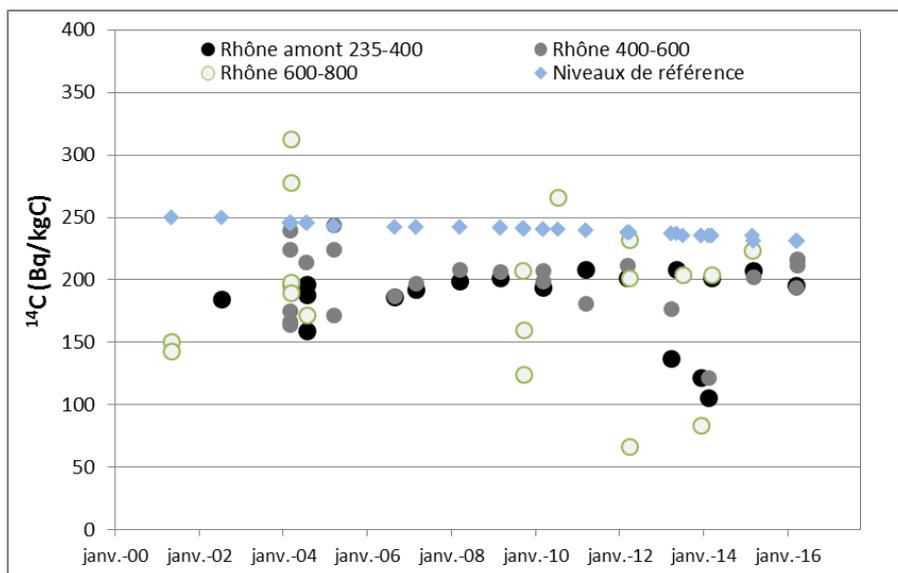


Figure 6 : Chronique des teneurs en ^{14}C , en Bq/kg de C, dans les particules sédimentaires du linéaire rhodanien au cours des 15 dernières années. En noir, le Rhône amont, entre 235 et 400 km de sa source (Genève à Bregnier-Cordon), en gris foncé, le Rhône entre 400 et 600 km de sa source (Bregnier-Cordon et Sablons), en gris clair, le Rhône entre 600 et 800 km de sa source (Sablons et Arles). En bleu, les teneurs de référence en ^{14}C (Bq/kg de C) dans l'atmosphère (Roussel et al., 2006).

5.2 Les affluents du Rhône

Les teneurs en ^{14}C dans les affluents du Rhône sont extrêmement variables et s'étendent des valeurs de référence atmosphérique (231 Bq/kg de C en 2015) jusqu'à moins de 15 Bq/kg de C comme observé dans des particules sédimentaires collectés en 2013 dans la Cèze (Figure 7). Les données acquises montrent que si les teneurs en ^{14}C dans les sédiments sont proches des valeurs de référence atmosphérique dans la Saône, l'Ain, le Guiers, l'Ardèche et la Tille, en revanche les autres affluents présentent des teneurs plus faibles en particulier, par ordre décroissant, dans le Gardon, l'Ouvèze, le Fier, la Cèze, l'Arve, l'Aygues et la Durance. Le nombre de données acquises par affluent n'est pas homogène ; il varie de 1 (Fier, Saône, Ain, Guiers, Tille) à 17 (Cèze). L'hétérogénéité des jeux de données ne permet pas de connaître précisément la variabilité intrinsèque des teneurs en ^{14}C pour l'ensemble des différents affluents. Toutefois, la Cèze et la Durance, comparées à l'Ardèche en particulier, semblent présenter une grande variabilité des teneurs en ^{14}C . Ces observations témoignent d'apports de carbone organique particulière fossile, c'est-à-dire de matière organique ancienne, par érosion des sols des bassins versants du Rhône. Ces apports sont variables selon les affluents et peuvent présenter une variabilité intrinsèque importante (cas de la Cèze et de la Durance). Le lien entre les teneurs en ^{14}C dans les sédiments des différents affluents et les termes sources de matière organique fossile dans les différents bassins versants n'est pas établi, comme ne l'est le lien probable avec l'hydrologie. En effet, il est attendu que les fortes précipitations et les crues consécutives mobilisent préférentiellement les zones de forte érosion, en particulier les zones riches en matière organique fossile.

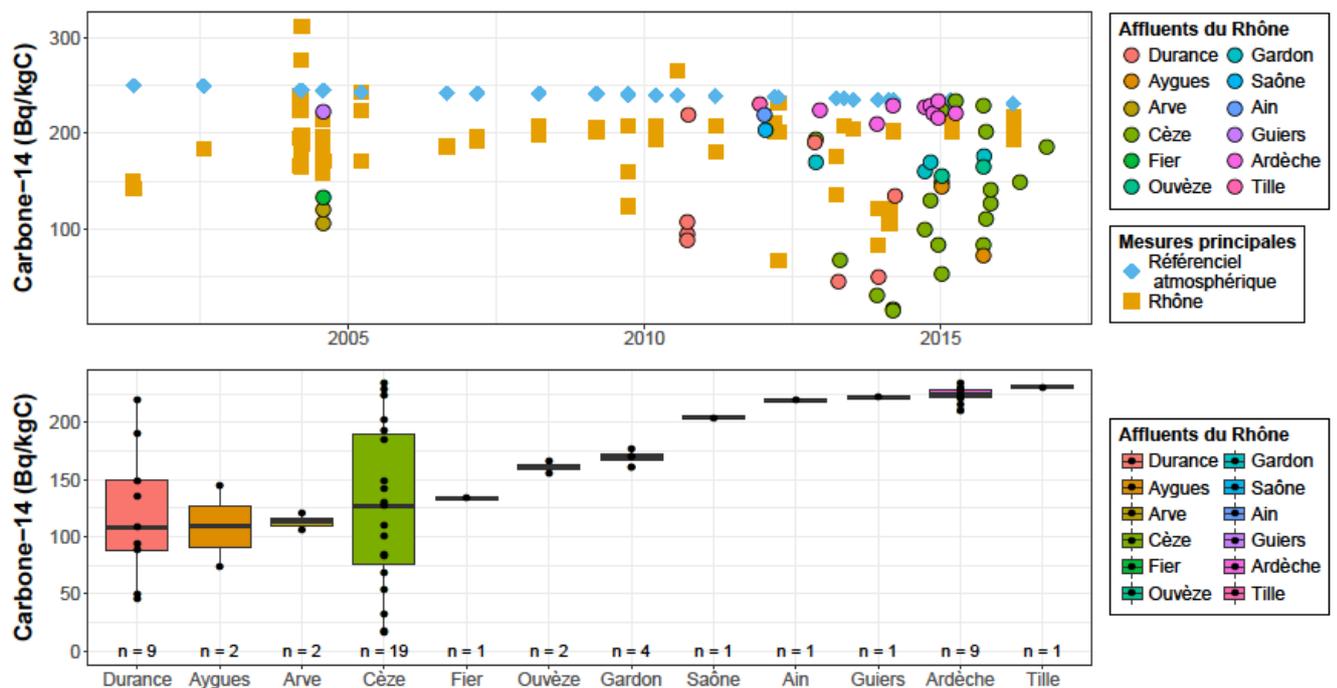


Figure 7 : En haut : Chronique des teneurs en ¹⁴C, en Bq/kg de C, dans les particules sédimentaires du linéaire rhodanien au cours des 15 dernières années (2002-2017), en orange, et des différents affluents du Rhône. En bleu, les teneurs de référence en ¹⁴C (Bq/kg de C) dans l’atmosphère (Roussel et al., 2006) ; En bas, la distribution statistique des teneurs en ¹⁴C dans les différents affluents.

5.3 Synthèse

L’analyse de l’ensemble des données aujourd’hui acquises sur les teneurs en ¹⁴C dans les particules sédimentaires permet d’établir une représentation spatiale du marquage en ¹⁴C à l’échelle du bassin versant du Rhône (Figure 8). Des teneurs sensiblement supérieures aux valeurs de référence témoignent, sporadiquement, des rejets liquides effectués par les installations nucléaires. Mais surtout, les mesures réalisées dans les affluents confirment que ceux-ci peuvent être à l’origine d’une dilution importante des teneurs en ¹⁴C des particules en transit dans le fleuve Rhône par apports de matière organique particulaire ancienne, dépourvue de ¹⁴C. Leur capacité de dilution dépend d’une part des teneurs en ¹⁴C, et d’autre part de leurs flux solides. La Durance, l’Isère, et la Cèze lors des épisodes cévenols, doivent ainsi avoir un fort pouvoir de dilution des concentrations en ¹⁴C dans les matières en suspension véhiculées par le Rhône. Il est important de souligner que la matière organique particulaire ancienne (matière organique fossile, dite pétrogénique) est généralement réfractaire, c’est-à-dire qu’elle a déjà subi de nombreuses étapes de dégradation. Elle contient des structures carbonées très complexes et quasiment pas assimilables par les organismes vivants, en comparaison à la matière organique biosphérique (matière organique récente ou fraîche). La présence de ce carbone organique réfractaire conduit très probablement, dans certains tronçons du fleuve, à des déséquilibres entre les teneurs en ¹⁴C dans les organismes vivants assimilant préférentiellement le carbone biosphérique et les particules sédimentaires en transit.

6 CONCLUSIONS

Le Tritium organiquement lié (TOL) et le Carbone-14 (^{14}C) artificiels ont été introduits depuis plusieurs dizaines d'années dans l'environnement. Ils présentent une radiotoxicité faible à très faible, mais ils occupent une place plus grande dans les préoccupations actuelles car ils constituent l'essentiel des rejets de radionucléides dans l'environnement par l'industrie nucléaire (en termes de pourcentage d'activité rejetée). En outre, l'évolution du parc électronucléaire, des modes de gestion du combustible et des nouvelles installations amenées à produire du tritium (projet ITER) laissent présager de rejets à la hausse.

Les mesures réalisées sur les particules sédimentaires à l'échelle du bassin versant du Rhône confirment un marquage pérenne des sédiments en tritium organiquement lié de l'ensemble du linéaire rhodanien ainsi que de nombreux affluents et sous affluents septentrionaux du Rhône. L'origine de ce marquage est probablement à mettre en relation avec l'implantation des ateliers d'horlogerie, utilisant des peintures luminescentes tritiées, implantés dans le haut Rhône à partir du milieu du siècle dernier.

Pour le ^{14}C , les résultats montrent que les sédiments du Rhône présentent le plus généralement des teneurs en ^{14}C proches des valeurs de référence de l'atmosphère (231 Bq/kg de C en 2015) voire inférieures. Des teneurs sensiblement supérieures aux valeurs de référence témoignent, sporadiquement, des rejets liquides effectués par les installations nucléaires. Les teneurs basses en ^{14}C dans les sédiments du Rhône sont liées aux apports solides des affluents drainant des zones riches en matière organique fossile par conséquent dépourvue en ^{14}C . Ces zones correspondent par exemple aux terres noires des sous bassins versants de la Durance ou aux anciennes mines de charbon du bassin de la Cèze. Un certain nombre d'affluents du Rhône, en particulier la Durance, l'Aygues, l'Arve, la Cèze, le Fier, l'Ouvèze et le Gardon semblent transférer de la matière organique fossile conduisant à une dilution significative des teneurs en ^{14}C dans les particules sédimentaires en transit dans le fleuve. Ces observations soulignent la difficulté d'établir des valeurs de référence en ^{14}C au sein des écosystèmes aquatiques, en particulier pour la matrice sédimentaire, nécessaire pour d'évaluation du marquage relatif par les installations nucléaires. Une spéciation du ^{14}C au sein des phases porteuses organiques, permettant de cibler uniquement la matière organique récente et de s'affranchir de la matière organique pétrogénique, est une voie d'amélioration pour ces évaluations.

Dans le Rhône, la présence d'une part de tritium sous une forme organiquement liée à des composés synthétiques (tritium technogénique), et d'autre part, de carbone organique pétrogénique (fossile), peut potentiellement modifier les taux de transfert vers la chaîne alimentaire du tritium et du ^{14}C . Les composés synthétiques et le carbone pétrogénique sont en effet peu biodégradables. Les voies et taux de transfert vers les organismes vivants de ces phases porteuses, dans le cas du tritium, ou de dilution, dans le cas du ^{14}C , diffèrent en effet très probablement, pour le tritium, de celles associées aux formes organiquement liées à des molécules organiques d'origine naturelle, et, pour le ^{14}C , de celles associées au carbone biosphérique. Une analyse plus fine de ces composés, particulièrement présents dans le bassin du Rhône, permettrait d'améliorer la compréhension des processus de transfert du tritium et du ^{14}C dans les différentes composantes abiotiques et biologiques du milieu.

7 Liste des références

- AIEA (2004) Technical Reports Series No.421.
- ASN (2010) Le Livre Blanc du Tritium, 272 p.
- 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.
- 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.
- Claval, D., Antonelli, C., Pommier, J., et Theureau, L. (2011) Suivi radioécologique de l'environnement terrestre, aquatique et marin des centres nucléaires de production d'électricité français, IRSN, Rapport DEI/SESURE/2012-04, 730 p.
- Copard Y., Eyrolle F., Radakovitch O., Poirel A., Raimbault P., Gairoard S., Di Giovanni C. (2018) Petrogenic contribution to the particulate OC export from the Rhône and the Durance Rivers, *Earth Surface Processes and Landforms*, submitted.
- 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.
- Daillant, O., Kirchner, G., Pigree, G., Porstendorfer, 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. (2018) Teneurs et origines des formes libres et liées du tritium dans les cours d'eau non anthropisés, thèse de l'Université d'Aix Marseille, en préparation.
- Ducros L., Eyrolle F., Della Vedova C., Charmasson S., LEBLANC M., Mayer A., Babic M., ANTONELLI C., Mourier D., Giner F., 2018, Tritium in river waters from French Mediterranean catchments: background levels and variability, *Science of the Total environment*, 612, 672-682.
- Eyrolle-Boyer F, Boyer P, Claval D, et al. (2013) *Journal of Environmental Radioactivity*, 136, 162-168.
- Eyrolle-Boyer F, Antonelli C, Renaud Ph, Tournieux D. (2015a) *Radioprotection*, 50, 1, 27-34.
- Eyrolle-Boyer F, Claval D, Cossonnet C, et al. (2015b) *Journal of Environmental Radioactivity*, 139, 24-32.
- Eyrolle F., Ducros L., Le Dizes S., Beaugelin-Seiller K., Charmasson S., Boyer P., Cossonnet C. (2018) An updated review on tritium in the environment, *Journal of Environmental Radioactivity*, 181, 128-137.
- 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.
- Garland, J.A., Ameen, M. (1979) Incorporation of tritium in grain plants. *Health Phys.* 36, 35-38.
- 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'Electricité 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.

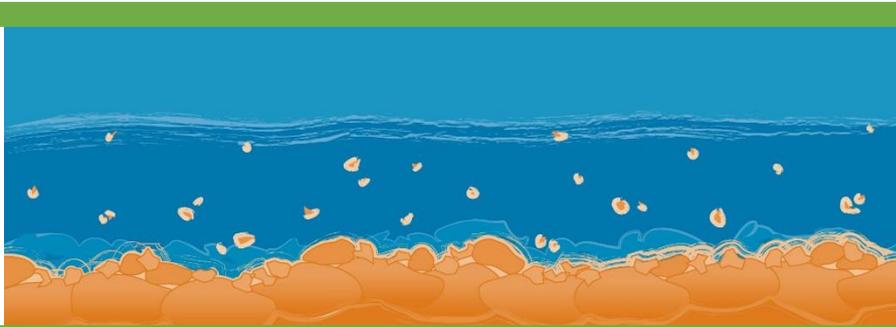
- IRSN (2012) Constat radiologique Vallée du Rhône. Rapport final relatif au milieu terrestre, Rapport PRP-Env/SESURE/2012-16.
- IRSN (2014) Troisième bilan radioécologique décennal du centre nucléaire de production d'électricité du Tricastin (2012), Rapport PRP-Env/SESURE/2014-13.
- IRSN (2017) Actualisation des connaissances acquises sur le tritium dans l'environnement « 7 ans après le livre blanc de l'ASN : que sait-on de plus et que reste-il à faire ? », Rapport PRP-ENV/SERIS/2017-004.
- 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, P., Fourné, E., Baumier, D., Dapoigny, A. (2011) Environmental OBT/TFWT ratios revisited. *Fusion Sci.. Technol.* 60, 1248-1251.
- Kim S.B., M. Bredlaw, V.Y. Korolevych (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., V. Korolevych (2013) Quantification of exchangeable and non-exchangeable organically bound tritium (OBT) in vegetation, *Journal of Environmental Radioactivity* 118, 9-14.
- 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.
- Levin et Heissheimer (2000) Radiocarbon - A unique tracer of global carbon cycle dynamics, *Radiocarbon*, 42, 1, 69-80.
- 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.
- Naegler et Levin (2009) *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2009, vol. 114, no D17.
- Roussel-Debet S, Gontier G, Siclet F, Fournier M. (2006) Distribution of carbon 14 in the terrestrial environment close to French nuclear power plants *Journal of Environmental Radioactivity*, 87, 3, 246-259.
- Sebag D., Di-Giovanni Ch., Ogier S., Mesnage V., Laggoun-Défarge F., Durand A. (2006a) - Inventory of sedimentary organic matter in modern wetland (Marais Vernier, Normandy, France) as source-indicative tools to study Holocene alluvial deposits (Lower Seine Valley, France). *Int. J. Coal Geol.*, 67, 1-16.
- Sebag D., Disnar J.R., Guillet B., Di-Giovanni Ch., Verrecchia E.P., Durand A. (2006b) - Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation. *Eur. J. Soil Sci.*, 57, 344-356.
- Soon W, Baliunas S.L, Robinson A.B, et al., 1999. *Clim. Res.* 13 (2), 149-164.
- Sundquist (1993) *Science, New Series*, 259, 5097, 934-941.
- Thompson P.A., N.-O.A. Kwamena, M. Ilin, M. Wilk, I.D. Clark (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.
- Workshop on Current Uncertainties in Tritium Research (2016) Canadian Nuclear Safety Commission, Ottawa, Canada, 25-27 April 2016.

ANNEXE 1

Résultats d'analyses de 14C et de TOL effectuées dans le cadre de l'OSR

14C							
Unité hydrologique	Date de prélèvement	Station	Latitude prélèvement, (°)	Longitude prélèvement, (°)	Valeur du résultat d'analyse	Incertitude sur résultat d'analyse	Unité du résultat d'analyse
Gardon	21/11/2012	Remoulins	43,951	4,5477	170,0	1,4	Bq par Kg de C
L'Ain	10/01/2012	Ain à Saint Jean de Niost,	45,8369	5,2372	219,5	1,0	Bq par Kg de C
L'Ardèche	18/12/2012	Ardèche à St Martin d'Ardèche	44,3025	4,5682	224,3	1,0	Bq par Kg de C
La Cèze	21/11/2012	Cèze, pont de Chusclan	44,1461	4,6875	193,5	2,0	Bq par Kg de C
La Durance	05/11/2011	Seuil pont de Mirabeau	43,6917	5,6527	118,8	1,0	Bq par Kg de C
La Durance	06/11/2011	Seuil pont de Mirabeau	43,6917	5,6527	40,3	0,7	Bq par Kg de C
La Durance	06/11/2011	Seuil pont de Mirabeau	43,6917	5,6527	40,8	0,7	Bq par Kg de C
La Durance	15/11/2012	Cheval-Blanc	43,7919	5,0475	190,3	1,4	Bq par Kg de C
Le Bourbre	15/12/2011	Le Bourbre à Tignieu-Jamezyzieu	45,7157	5,1594	186,0	1,0	Bq par Kg de C
Le Grand Rhône	04/11/2011	Arles, quai Voie Navigable de France	43,6773	4,6187	226,5	1,7	Bq par Kg de C
Le Grand Rhône	05/11/2011	Arles, quai Voie Navigable de France	43,6773	4,6187	142,7	1,0	Bq par Kg de C
Le Grand Rhône	06/11/2011	Arles, quai Voie Navigable de France	43,6773	4,6187	150,3	1,4	Bq par Kg de C
Le Grand Rhône	07/11/2011	Arles, quai Voie Navigable de France	43,6773	4,6187	144,5	1,4	Bq par Kg de C
Le Grand Rhône	14/11/2011	Arles, quai Voie Navigable de France	43,6773	4,6187	293,8	2,0	Bq par Kg de C
Le Grand Rhône	12/12/2011	Arles, quai Voie Navigable de France	43,6773	4,6187	317,0	2,0	Bq par Kg de C
Saône	17/01/2012	Saône à l'aval du pont Général Koenig	45,7682	4,813	204,2	1,0	Bq par Kg de C

TOL							
Unité hydrologique	Date de prélèvement	Station	Latitude prélèvement, (°)	Longitude prélèvement, (°)	Valeur du résultat d'analyse	Incertitude sur résultat d'analyse	Unité du résultat d'analyse
Gardon	18/11/2011	Remoulins	43,9256	4,5748	1,65	0,09	Bq/L ec
Gardon	21/11/2012	Remoulins	43,951	4,5477	1,99	0,17	Bq/L ec
L'Ain	10/01/2012	Ain à Saint Jean de Niost,	45,8369	5,2372	3,23	0,34	Bq/L ec
L'Ardèche	18/11/2011	Pont RN 86	44,289	4,5921	1,34	0,07	Bq/L ec
L'Ardèche	18/12/2012	Ardèche à St Martin d'Ardèche	44,3025	4,5682	1,80	0,11	Bq/L ec
L'Aygues	09/12/2011	Aygues, pont NO Orange	44,148447	4,769589	2,42	0,13	Bq/L ec
La Cèze	18/11/2011	Cèze, pont de Chusclan	44,146	4,6816	20,3	1,1	Bq/L ec
La Cèze	21/11/2012	Cèze, pont de Chusclan	44,1461	4,6875	4,57	0,40	Bq/L ec
La Durance	05/11/2011	Seuil pont de Mirabeau	43,6917	5,6527	1,48	0,45	Bq/L ec
La Durance	06/11/2011	Seuil pont de Mirabeau	43,6917	5,6527	0,19	0,13	Bq/L ec
La Durance	06/11/2011	Seuil pont de Mirabeau	43,6917	5,6527	0,68	0,11	Bq/L ec
La Durance	18/11/2011	Cheval-Blanc	43,7919	5,0475	1,49	0,08	Bq/L ec
La Durance	15/11/2012	Cheval-Blanc	43,7919	5,0475	0,80	0,21	Bq/L ec
Le Bourbre	15/12/2011	Le Bourbre à Tignieu-Jamezyzieu	45,7157	5,1594	5,58	0,38	Bq/L ec
Le Grand Rhône	04/11/2011	Arles, quai Voie Navigable de France	43,6773	4,6187	16,7	0,9	Bq/L ec
Le Grand Rhône	05/11/2011	Arles, quai Voie Navigable de France	43,6773	4,6187	28,2	2,6	Bq/L ec
Le Grand Rhône	06/11/2011	Arles, quai Voie Navigable de France	43,6773	4,6187	5,01	0,26	Bq/L ec
Le Grand Rhône	07/11/2011	Arles, quai Voie Navigable de France	43,6773	4,6187	3,21	0,84	Bq/L ec
Le Grand Rhône	14/11/2011	Arles, quai Voie Navigable de France	43,6773	4,6187	18,1	1,0	Bq/L ec
Le Grand Rhône	12/12/2011	Arles, quai Voie Navigable de France	43,6773	4,6187	104	6	Bq/L ec
Ouvèze	09/12/2011	Ouvèze à Bédarrides	44,041557	4,928906	2,19	0,11	Bq/L ec
Saône	17/01/2012	Saône à l'aval du pont Général Koenig	45,7682	4,813	123	13	Bq/L ec
le Rhône	28/02/2011	Le Pontet	43,96147	4,84857	137	7	Bq/L ec
le Rhône	28/02/2011	Le Pontet	43,9872	4,8543	67,3	3,4	Bq/L ec
le Rhône	28/02/2011	Le Pontet	43,9872	4,8543	125	7	Bq/L ec
le Rhône	28/02/2011	Le Pontet	43,99001	4,84982	55,8	2,8	Bq/L ec
le Rhône	28/02/2011	Le Pontet	43,99001	4,84982	72,5	3,7	Bq/L ec
le Rhône	28/02/2011	Le Pontet	43,99001	4,84982	97,4	4,9	Bq/L ec



Observatoire des Sédiments du Rhône



Provence-Alpes-Côte d'Azur



Observatoire des Sédiments du Rhône

GRAIE – OHM Vallée du Rhône

66 bd Niels Bohr – CS 52132

69603 Villeurbanne Cedex

www.graie.org/osr/

Contact : dad.roux@graie.org