

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

Laboratoire de Recherche sur les Transferts de radionucléides
dans les écosystèmes Aquatiques

Ecole Doctorale Sciences de l'environnement (ED251)

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Spécialité : Géosciences de l'environnement

Loïc DUCROS

Origine et devenir du tritium au sein des hydrosystèmes
continentaux méditerranéens français

Soutenue le 14/06/2018 devant le jury :

Michel FROMM	Université de Franche-Comté	Rapporteur
Jörg SCHÄFER	Université de Bordeaux	Rapporteur
Bruno HAMELIN	OSU PYTHEAS	Président du jury
Cecile GROSBOIS	Université de Tours	Examinateur
Corinne LE GAL LA SALLE	Université de Nîmes	Examinateur
Olivier PÉRON	Université de Nantes	Examinateur
Sabine CHAMASSON	IRSN	Directeur de thèse
Frédérique EYROLLE	IRSN	Directeur de thèse

RESUMÉ

Initialement émis dans l'environnement au cours des essais nucléaires atmosphériques entre 1945 et 1980, le tritium (${}^3\text{H}$ ou T), est aujourd'hui l'un des principaux radionucléides rejetés par les Centrales Nucléaires de Production d'Electricité (CNPE) et les centres de retraitement du combustible usé. Ce radionucléide est présent dans toutes les composantes environnementales sous différentes formes, libres (HT, HTO, CH_3T) ou liée à la matière organique (TOL) et possède les mêmes caractéristiques physico-chimiques que celles de l'isotope stable de l'hydrogène. De plus, ces deux isotopes de l'hydrogène (${}^1\text{H}$ et ${}^3\text{H}$) suivent les mêmes dynamiques d'incorporation et de dégradation dans les organismes vivants du fait de leur forte mobilité, se mettant rapidement à l'équilibre avec le milieu ambiant. Depuis plusieurs années, diverses études ont montré la présence d'un déséquilibre TOL/HTO, pour différents compartiments environnementaux (terrestre et aquatique) et pour différentes matrices (sols, sédiments ou encore poissons). Ce travail de recherche vise à expliquer d'une part la variabilité des concentrations en tritium et d'autre part l'origine des déséquilibres TOL/HTO observés en se basant sur l'hypothèse de la rémanence. En effet, si un organisme a été exposé dans le passé à des concentrations ambiantes plus importantes qu'actuellement, il peut exister une trace de cette contamination dans la matière organique (TOL), appelée rémanence, qui induit un déséquilibre apparent par rapport aux teneurs actuelles sous formes libres dans l'environnement, avec lesquelles l'eau tissulaire (HTO) est en équilibre. Ce phénomène peut être observé pour des organismes vivants ou des matrices abiotiques (matière organique dans les sols et sédiments). Une approche multi-échelles, centrée sur le rôle du transfert différé de la matière organique entre les compartiments environnementaux a donc été privilégiée. Les résultats acquis à l'échelle du pourtour méditerranéen ont permis d'établir des gammes de concentrations en HTO dans des cours d'eau, non influencés par des rejets atmosphériques d'installations nucléaires, et d'identifier les principaux paramètres environnementaux liés à la variabilité observée. Les résultats ont également permis de comprendre l'origine du TOL, mesuré dans différentes matrices terrestres et aquatiques, à partir d'analyses statistiques. Celles-ci tendent à confirmer que des zones de rémanence en tritium sous forme liée, issus des essais nucléaires atmosphériques, peuvent conduire à des déséquilibres significatifs entre formes libre et liée. De plus, l'étude d'une archive sédimentaire a mis en évidence l'existence d'un pic de concentrations en TOL en profondeur, provenant vraisemblablement des retombées de ces essais. Enfin, l'instrumentation d'un site atelier à proximité d'une installation nucléaire, influencé par d'importants rejets atmosphériques tritiés au cours des cinquante dernières années, a permis de confirmer l'existence d'un marquage de la matière organique et la rémanence du tritium sous sa forme liée, notamment dans les matrices abiotiques échantillonnées.

ABSTRACT

Initially emitted in the environment by atmospheric nuclear weapons tests between 1945 and 1980, tritium (${}^3\text{H}$ or T) is one of the main radionuclide released by nuclear power plants and spent nuclear fuel reprocessing plants. It is present in all environmental media in several different forms. It can be bound to organic matter (OBT) or found in conjunction with other hydrogen atoms in such free forms, such as (HT, HTO, CH_3T), as it has the same physicochemical properties as those of the stable isotope of hydrogen. Furthermore, ${}^3\text{H}$ follows the same dynamics of incorporation and degradation in living organisms as the stable isotope of hydrogen owing to its mobility and is quickly balanced with the surrounding environment. For several years, numerous studies have shown disequilibrium of OBT/HTO in different environmental compartments (terrestrial and aquatic) and their matrices (e.g., soils, sediments and fishes). This research work aims to explain, on one hand, the variability of tritium concentrations, and in the other the origin of disequilibrium of OBT/HTO based on the persistence hypothesis. Indeed, if an organism was exposed in the past to higher ambient concentrations than currently, this contamination can be found in the organic matter (OBT). This persistence induces an apparent disequilibrium compared to the current levels of free forms in the environment, with which the biotic tissues water (HTO) is in equilibrium. This phenomenon can be observed for living organisms or abiotic matrices (organic matter in soils and sediments). In this study, a multi-scale approach was used, focusing on the role of delayed transfer of organic matter between environmental compartments. The main results, at the scale of the Mediterranean region, have established the ranges of tritiated water concentrations (HTO) in several rivers that are not influenced by atmospheric releases from nuclear facilities, and also identified key environmental parameters linked to the observed variability. The results also made it possible to understand the origin of OBT, which was measured in different terrestrial and aquatic samples, using statistical analyses. The observations and statistical analyses tend to confirm that atmospheric nuclear tests led to areas of persistence of tritium (OBT), and can lead to significant disequilibrium between the organically bound and free forms. Moreover, the study of a sediment core has shown a peak of tritium concentrations (OBT) at depth, in all likelihood from the global fallout associated with atmospheric nuclear weapons tests. Also, a study site impacted by industrial releases of tritium for the last fifty years has confirmed the persistence of OBT in organic matter, especially in abiotic matrices.

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je souhaite remercier l’Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) ainsi que la Région Provence-Alpes-Côte d’Azur (PACA) pour avoir financé mes travaux de recherche. Je remercie François PAQUET (IRSN/PSE-ENV/SRTE) et Guillaume MAGNIFICAT (IRSN/PRP-ENV/SESURE) pour avoir bien voulu m'accueillir au sein de leurs services.

Je tiens également à remercier Christelle ANTONELLI (Chef du LERCM), Rodolphe GILBIN et Rodolfo GURRIARAN (Chefs successifs du Laboratoire de Recherche sur les Transferts de radionucléides dans les écosystèmes Aquatiques (LRTA, ex LRTE)) pour leur accueil et leur accompagnement tout au long de ce travail.

J’exprime mes sincères remerciements à Michel FROMM et Jörg SCHAFER pour avoir accepté d’évaluer avec attention ce manuscrit et d’en être les rapporteurs. Merci également à Bruno HAMELIN, Cécile GROSBOIS, Corinne LE GAL LA SALLE et Olivier PÉRON d’avoir accepté d’examiner ce travail.

Je remercie Yoann COPARD, Catherine COSSONNET, Adriano MAYER, Severin PISTRE, Patrick RAIMBAULT, Marine ROUSSEAU pour leurs conseils au cours des différents comités de thèse et pour l’ensemble des discussions enrichissantes qui ont permis de mieux orienter ce travail.

J’adresse un très grand merci à ma directrice de thèse, Sabine CHARMASSON pour l’ensemble de ses conseils et corrections avisés, pour son soutien, sa disponibilité et son aide précieuse qui m’ont permis de mener à bien cette thèse. Ce travail n’aurait pu être ce qu’il est sans l’aide et l’appui de mon encadrante, Frédérique EYROLLE. Un très grand merci pour tes conseils, ta confiance, ta bonne humeur et ta disponibilité pendant ces trois années ; pour m’avoir soutenu dans toutes les étapes de cette thèse et pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble.

Un très grand merci également à David MOURIER sans qui je serais encore en train de lyophiliser des échantillons dans le labo du 153 ! Ton aide a été extrêmement précieuse durant ces trois années, qu'il s'agisse des missions sur le terrain jusqu'à la tombée de la nuit ou du traitement, du conditionnement et de l'envoi de tous ces échantillons. De la même manière merci à Franck GINER pour son implication et son aide dans la réalisation des différentes missions continentales et marines. Plus largement merci à ces deux « Mud Guys » pour leur bonne humeur au quotidien et pour tous les bons moments que nous avons partagés.

Sur la lancée Mud Day, j’en profite pour remercier Julien FARAMOND et Jackie TAV, non seulement pour avoir bravé les dunes à mes côtés mais aussi et surtout pour leur soutien Royal, pour les pauses café régénératrices ainsi que les footings et soirées où se sont joints notamment Hugo LEPAGE, Thomas CHAUDET et Thomas FERRACCI.

Un très grand merci à Claire DELLA VEDOVA pour son aide sur la partie « stat », pour sa gentillesse, sa patience et sa pédagogie. C’était un plaisir de travailler avec toi.

J'en profite pour remercier Cédric LE CORRE pour son investissement concernant la mesure des échantillons et pour avoir passé tant de temps à chercher des solutions pour mesurer tous ces sédiments ! Merci également à Catherine COSSONNET, Marjorie GALLIOT, et Xavier CAGNAT pour leurs implications, ainsi que Loïc CARASCO et Daniel ORJOLLET pour leur aide dans la mesure des échantillons sur Cad.

Je remercie bien évidemment les équipes du LRTA et du LEREN pour m'avoir accueilli et plus particulièrement les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de cette mission, notamment Hugo, Céline, Shawn, Valérie, Olivier R, Patrick, Hervé, Mireille, Sabrina, Jean-Michel, David C, Pascal, Julien, Olivier M, Laetitia, Thomas C, Lionel et Gilles. Merci également aux autres stagiaires, thésards et post-doc du labo : Thomas F, Amandine, Virginie, Maud, Junwen, Léo, Maxime, Zach, etc. pour leur présence, leur bonne humeur et les bons moments passés ensemble. Amandine et Thomas bonne chance pour la fin de votre thèse, je suis persuadé que vous finirez ce travail brillamment !

J'adresse aussi mes remerciements à l'ensemble des équipes du LMRE, LR2T, du LECO, à Géraldine IELSCH du BERAD ainsi qu'à Isabelle HAMMAD de l'ED251 pour son aide et sa réactivité.

Je tiens également à remercier les membres du département hydrogéologie de l'UMR EMMAH (Université d'Avignon) et notamment Milanka BABIC, Marc LEBLANC et Adriano MAYER pour leur aide précieuse et leur accueil.

Merci à messieurs Alain LADET et Louis CHINIEU pour m'avoir permis de mettre en place les différentes instrumentations in-situ et pour leurs disponibilités.

Merci à La Crampe, Caribou, Casper, Courtjus, Poutrelle, Viking, Jean Neymar, Nico, La Masse, Alex, Benjamin, Kaaris, Steack-Hacke, Christophe et aux autres joueurs plus occasionnels de la Champion's League de Cad pour ces très bons moments de détente passés en votre compagnie ainsi qu'à l'ensemble des joueurs du foot du mercredi soir et notamment aux Biogars.

Enfin je tiens à remercier l'ensemble de mes proches, merci à la meule, aux arlésiens, perpignanais, avignonnais et fuxéens pour votre soutien et pour m'avoir permis de décrocher quand j'en avais besoin ! Un immense merci à ma famille, mes grands-mères, ma sœur et à mes parents pour m'avoir toujours soutenu dans mes projets, d'avoir été patients mais aussi pour la longue relecture orthographique ! Marion merci d'avoir été là, de m'avoir soutenu et d'avoir cru en moi.

TABLE DES MATIERES DETAILLEE

Table des Figures.....	i
Table des Tableaux.....	vii
Liste des abréviations.....	xi
Introduction	2
1 Revue des connaissances sur le tritium.....	6
1.1 <i>Généralités.....</i>	<i>6</i>
1.1.1 Découverte	6
1.1.2 Caractéristiques physico-chimiques et radiologiques.....	6
1.1.3 Abondances isotopiques de l'hydrogène	7
1.1.4 Différentes formes physico-chimiques du tritium	7
1.1.4.1 Formes gazeuses (HT, CH ₃ T, T _{org}).....	7
1.1.4.2 Forme liquide (HTO)	8
1.1.4.3 Formes organiques (Tritium Organiquement Lié - TOL).....	9
1.1.4.3.1 TOL échangeable (TOL-E)	9
1.1.4.3.2 TOL non-échangeable (NE).....	9
1.1.4.3.3 Distinction du TOL-E et du TOL-NE.....	10
1.1.4.4 Formes technogéniques (T _{tech})	11
1.1.5 Cycle de la matière organique et du TOL dans les sols	11
1.2 <i>Differentes sources de tritium</i>	<i>13</i>
1.2.1 Sources naturelles	13
1.2.1.1 Cosmogéniques	13
1.2.1.2 Telluriques	14
1.2.2 Sources anthropiques.....	14
1.2.2.1 Essais nucléaires atmosphériques	14
1.2.2.2 Installations nucléaires et industrielles	17
1.2.2.2.1 Centres Nucléaires de Production d'Electricité (CNPE).....	17
1.2.2.2.2 Centres de retraitement du combustible usé	17
1.2.2.2.3 Réacteurs nucléaires à fusion contrôlée	18
1.2.2.2.4 Centres d'études	18
1.2.2.2.5 Réacteurs de production de tritium.....	18
1.2.2.2.6 Horlogerie et autres productions technogéniques industrielles.....	18
1.3 <i>Radiotoxicité du tritium</i>	<i>20</i>
1.3.1 Les voies d'incorporation du tritium	20
1.3.2 Effets du tritium sur l'homme	21
1.3.3 Effets du tritium sur les animaux	21
1.3.4 Bio-cinétique du tritium dans l'organisme	21
1.4 <i>Niveaux contemporains en tritium dans l'environnement français hors influence des rejets d'installations nucléaires</i>	<i>22</i>
1.4.1 Compartiment atmosphérique.....	22
1.4.2 Compartiment terrestre	22

1.4.3	Compartiment aquatique continental.....	23
1.4.4	Compartiment marin.....	23
1.5	<i>Revue actualisée des connaissances sur le tritium dans l'environnement</i>	24
1.5.1	Résumé de l'article publié	24
1.5.2	Publication : "An updated review on tritium in the environment"	25
2	Métrologie.....	28
2.1	<i>Méthode</i>	28
2.1.1	Conditionnement des échantillons in-situ et stockage	28
2.1.2	Traitement des échantillons.....	28
2.1.2.1	Lyophilisation.....	28
2.1.2.2	Préparation des échantillons	29
2.1.3	Surveillance du bruit de fond et précautions	29
2.1.3.1	Objectifs.....	29
2.1.3.2	Estimation de la réhydratation des échantillons secs	29
2.1.3.3	Surveillance des teneurs en tritium dans l'atmosphère du laboratoire	30
2.1.3.4	Traitements des échantillons en boîte à gants	31
2.2	<i>Analyses</i>	32
2.2.1	Mesure du tritium sous forme libre (HTO).....	33
2.2.1.1	Mesure par scintillation liquide dite « classique »	33
2.2.1.1.1	Principe de fonctionnement et assurance qualité	33
2.2.1.1.2	Matériel et mesure des échantillons.....	33
2.2.1.1.3	Calculs et expression des résultats.....	34
2.2.1.1.3.1	Principe	34
2.2.1.1.3.2	Quenching de fluorescence	34
2.2.1.1.3.3	Calcul	35
2.2.1.2	Mesure par scintillation liquide bas bruit de fond (Hitachi-Aloka LSC-LB7)	36
2.2.1.3	Mesure par scintillation liquide après enrichissement électrolytique	36
2.2.2	Mesure du tritium sous forme liée à la matière organique (TOL).....	38
2.2.2.1	Technique de combustion en four tubulaire	39
2.2.2.1.1	Etapes de combustion.....	39
2.2.2.1.2	Distillation de l'eau de combustion.....	40
2.2.2.2	Mesure par recroissance de l'hélium 3	41
2.2.2.2.1	Principe de fonctionnement	41
2.2.2.2.2	Préparation et stockage des échantillons	41
2.2.2.2.3	Mesure par spectromètre de masse gazeuse	41
2.2.2.2.4	Expression des résultats	42
2.2.2.2.5	Difficultés de mesure des échantillons de sol et sédiments « bas niveau »	43
2.2.2.2.5.1	Constat	43
2.2.2.2.5.2	Impact de l' ⁴ He radiogénique sur le calcul des incertitudes	44
2.2.2.2.5.3	Mesures correctives engagées	47
2.2.2.3	Mesure des teneurs en carbone et hydrogène	48
2.2.3	Expression des incertitudes.....	49
3	Teneurs en tritium libre (HTO) dans les cours d'eau méditerranéens français : Niveaux de références et variabilité.....	52
3.1	<i>Résumé de l'article publié</i>	52

3.2	<i>Publication : "Tritium in river waters from French Mediterranean catchments: Background levels and variability"</i>	53
4	Persistance du tritium sous la forme organiquement liée dans l'environnement – Cas des retombées des essais nucléaires atmosphériques	56
4.1	<i>Approche à l'échelle régionale du pourtour méditerranéen.....</i>	56
4.1.1	Objectifs	56
4.1.2	Méthode.....	57
4.1.2.1	Sélection des sites	57
4.1.2.2	Matrices étudiées	59
4.1.2.2.1	Compartiment aquatique.....	60
4.1.2.2.2	Compartiment terrestre	60
4.1.2.2.3	Conditionnement	61
4.1.2.3	Analyses statistiques	61
4.1.3	Résultats et discussion	63
4.1.3.1	Compartiment terrestre – Echantillons de sol	63
4.1.3.1.1	Résultats des mesures de tritium sous forme libre (TED) dans les différents échantillons de sol prélevés	63
4.1.3.1.2	Résultats des mesures de tritium sous forme liée (TOL) dans les différents échantillons de sol prélevés.....	64
4.1.3.1.3	Déséquilibre entre les formes libre (TED) et liée (TOL)	65
4.1.3.1.4	Evaluation des variables susceptibles d'expliquer les concentrations en TOL.....	67
4.1.3.1.4.1	Variables environnementales candidates	67
4.1.3.1.4.2	Description des variables environnementales relatives aux échantillons prélevés	68
4.1.3.1.4.3	Sélection des variables candidates pour le modèle de régression linéaire multivarié	68
4.1.3.1.4.3.1	Etape 1 : sélection par modélisations univariées.....	68
4.1.3.1.4.3.2	Etape 2 : sélection par évaluation de la multicolinéarité.....	70
4.1.3.1.4.3.3	Etape 3 : sélection backward des variables du modèle de RLM complet	72
4.1.3.1.4.4	Synthèse et discussion des résultats	73
4.1.3.2	Compartiment aquatique	75
4.1.3.2.1	Détermination des concentrations en TOL dans les matrices aquatiques échantillonnées	75
4.1.3.2.2	Déséquilibre entre les formes libres et liées	76
4.1.3.2.3	Evaluation des variables susceptibles d'expliquer les concentrations en TOL.....	77
4.1.3.2.3.1	Variables environnementales candidates	77
4.1.3.2.3.2	Description des variables environnementales relatives aux échantillons aquatiques prélevés.....	79
4.1.3.2.3.3	Sélection des variables candidates pour le modèle de régression linéaire multivarié	81
4.1.3.2.3.3.1	Etape 1 : sélection par modélisations univariées.....	81
4.1.3.2.3.3.2	Etape 2 : sélection par évaluation de la multicolinéarité.....	83
4.1.3.2.3.3.3	Etape 3 : Sélection backward des variables du modèle de RLM complet	85
4.1.3.2.3.4	Synthèse et discussion des résultats	86
4.1.4	Conclusion	88
4.2	<i>Approche par l'étude d'une archive sédimentaire</i>	89
4.2.1	Objectifs	89
4.2.2	Matériel et méthode	90

4.2.2.1	Choix et présentation du site de prélèvement	90
4.2.2.2	Prélèvement et conditionnement des échantillons	92
4.2.2.3	Métrologie	93
4.2.2.3.1	Analyses gamma	93
4.2.2.3.2	Analyses élémentaires et carbone 14	94
4.2.3	Résultats et discussion	94
4.2.3.1	Correction des mesures de profondeur	94
4.2.3.2	Etude stratigraphique	94
4.2.3.3	Présentation des méthodes radiochronologiques utilisées	95
4.2.3.3.1	Plomb 210 en excès ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$)	95
4.2.3.3.2	Césium 137 (^{137}Cs)	96
4.2.3.4	Résultats radiochronologiques sur l'archive sédimentaire	97
4.2.3.4.1	Etude chronologique basée sur l'utilisation du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$	98
4.2.3.4.2	Etude chronologique basée sur l'utilisation du ^{137}Cs	98
4.2.3.4.3	Discussion concernant l'étude chronologique	99
4.2.3.5	Profil des concentrations en tritium	100
4.2.4	Perspectives concernant les concentrations en carbone 14	102
4.2.5	Conclusions	104
5	Persistance du tritium sous la forme organiquement liée dans l'environnement – Cas d'un Site Atelier (SA) soumis à des rejets gazeux d'installations nucléaires	108
5.1	<i>Objectifs de l'étude et choix du site</i>	108
5.1.1	Le centre de recherche nucléaire de Marcoule	108
5.1.2	Evolution des rejets atmosphériques émis par les installations nucléaires du centre de Marcoule	109
5.1.3	Descriptif de la zone d'étude	110
5.1.3.1	Géologie et topographie	111
5.1.3.2	Climat	112
5.1.3.3	Occupation des sols	113
5.1.3.4	Hydrologie – La Cèze	114
5.2	<i>Matériel et méthode</i>	114
5.2.1	Délimitation et fractionnement du site atelier	114
5.2.2	La surveillance de l'IRSN	116
5.2.3	Instrumentation et échantillonnage du milieu aquatique	117
5.2.3.1	Pièges à matières en suspension (MES)	118
5.2.3.2	Centrifugeuse in situ	119
5.2.3.3	Autres prélèvements ponctuels	120
5.2.4	Instrumentation et échantillonnage du milieu atmosphérique	121
5.2.4.1	Pluviomètres	121
5.2.4.2	Piégeurs passifs	122
5.2.4.3	Condenseur à tritium	123
5.2.5	Instrumentation et échantillonnage du milieu terrestre	124
5.2.5.1	Mud traps	124
5.2.5.2	Prélèvements de sols	125
5.2.5.3	Prélèvements de matrices végétales	125
5.3	<i>Résultats</i>	126
5.3.1	Estimation des niveaux ambients à travers les concentrations en tritium sous forme libre (TED et HTO) dans l'environnement du site atelier	126

5.3.1.1	Compartiment atmosphérique	127
5.3.1.2	Compartiment terrestre	129
5.3.1.3	Compartiment aquatique	130
5.3.2	Concentrations en TOL et déséquilibres TOL/TED dans l'environnement du site atelier	132
5.3.2.1	A l'échelle de l'ensemble du site atelier	132
5.3.2.2	Etude de la partie Est du site atelier	135
5.3.2.2.1	Concentrations en TOL	135
5.3.2.2.2	Rapports TOL/TED	136
5.3.2.3	Etude de la partie centrale du site atelier	138
5.3.2.3.1	Concentrations en TOL	138
5.3.2.3.2	Rapports TOL / TED	140
5.3.2.4	Etude de la partie Ouest du site atelier	142
5.3.2.4.1	Concentrations en TOL	142
5.3.2.4.2	Rapports TOL / TED	144
5.3.3	Relations entre les teneurs en tritium et les rejets atmosphériques des installations nucléaires du centre de Marcoule	145
5.3.3.1	Retour sur l'étude dendrochronologique réalisée entre 1960 et 1992	146
5.3.3.2	Estimation de l'âge des échantillons prélevés	148
5.3.3.3	Relation entre les concentrations en TOL et l'âge de l'échantillon	149
5.3.4	Devenir des formes liées du tritium au sein des matières érodées et transfert vers le milieu aquatique	152
5.4	<i>Discussion et conclusion</i>	155
Conclusion générale et perspectives		160
Références bibliographiques		168

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma simplifié de la dynamique de certains composants de la matière organique détritique et des turnovers associés sur les 20 premiers centimètres pour un sol de type <i>chernosol</i> , inspiré de Schlesinger (1977); Anderson (1991); Kurz-Besson (2000).....	12
Figure 2 : (a) Evolution du nombre d'essais nucléaires atmosphériques et souterrains par pays et en fonction du temps (IRSN, 2008). (b) Représentation de la puissance totale des tests (Mt) par an (UNSCEAR, 2000a). (c) Evolution temporelle des teneurs en tritium dans les précipitations entre 1957 et 2012 (données issues de IAEA/WMO (2018)).	16
Figure 3 : Représentation de l'évolution de la réhydratation (%) de deux échantillons de salade lyophilisés, durant leur exposition à l'air ambiant du laboratoire sur une durée de 6060 minutes (101 heures).....	30
Figure 4 : Représentation des concentrations en tritium sous forme HTO mesurées dans l'atmosphère du laboratoire de préparation des échantillons. La ligne rouge correspond au Seuil de Décision (SD) fixé à 0,6 Bq/L.	31
Figure 5 : Plan de conception (a) et photo (b) de la boîte à gants utilisée sous azote déshydratée pour le traitement et le conditionnement des échantillons au laboratoire.....	32
Figure 6 : Compteurs à scintillation liquide a) QUANTULUS, modèle 1220 et b) PACKARD, modèles Tri-Carb 2770TR et Tri-Carb 3170TR.	34
Figure 7 : Schéma représentatif du dispositif d'enrichissement électrolytique.....	38
Figure 8 : Schéma de fonctionnement d'un Pyrooxidiseur contenant la ligne de combustion et le circuit de piégeage de l'eau de combustion.	40
Figure 9 : Schéma d'un pot en acier utilisé pour la mesure du tritium par la méthode de recroissance hélium 3.....	41
Figure 10 : Concentrations en TOL et incertitudes associées pour divers échantillons sédimentaires mesurées par la technique de recroissance de l'hélium 3 avant l'application de mesures correctives.	43
Figure 11 : Chaînes de désintégration de l' ²³⁸ U, de l' ²³⁵ U et du ²³² Th et production d' ⁴ He associée, adapté de Wikipédia	44
Figure 12 : Carte représentant les stations de prélèvement sur la zone d'étude, les teneurs en uranium estimées dans les roches (gradient de couleur bleue) ainsi que la teneur en ⁴ He mesurée dans les échantillons sédimentaires (gradient jaune- rouge).....	47

Figure 13 : Comparatif des mesures du pourcentage d'hydrogène (%) contenu dans les échantillons de sol et de sédiments, réalisées par deux laboratoires. Les résultats représentent la moyenne des valeurs mesurées et les incertitudes représentent l'écart type.	49
Figure 14 : Répartition des précipitations annuelles moyennes sur 37 ans (entre 1945 et 1982) (a), cartographie des zones de dépôts préférentiels en ^{137}Cs (b) et représentation des stations de prélèvements (a et b).	59
Figure 15 : Typologie des horizons et couches de sols ciblés au cours des campagnes de prélèvements	61
Figure 16 : Concentrations en TED mesurées dans des échantillons de sol prélevés sur différents bassins versants hors influence de rejets nucléaires contemporains. La typologie de l'horizon de sol correspondant et la significativité du résultat sont également représentées. Les incertitudes sur les résultats sont associées à un facteur d'élargissement $k = 2$ ($n = 13$).	64
Figure 17 : Concentrations en TOL mesurées pour différents horizons de sol dans les zones ciblées et hors influence de rejets nucléaires contemporains. La typologie de l'horizon de sol est présentée sous la forme d'un gradient de couleur. Les incertitudes sur les résultats sont associées à un facteur d'élargissement $k = 2$ ($n = 17$).	65
Figure 18 : Représentation du déséquilibre mesuré entre formes libres et liées par l'intermédiaire du rapport TOL/TED en fonction des bassins versants investigués, selon les deux méthodes proposées. Les incertitudes affichées correspondent aux incertitudes relatives pour les rapports ($n = 13$). La ligne rouge sous forme de tirets est égale à un rapport $\text{TOL}/\text{TED} = 1$, représentant l'état d'équilibre entre les deux formes.	66
Figure 19 : Représentation d'une matrice des corrélations de Pearson entre les différentes variables étudiées deux à deux et présentées dans la diagonale. La partie supérieure droite représente les coefficients de corrélations entre les variables deux à deux et la partie inférieure gauche les nuages de points et courbes de régression associées.	71
Figure 20 : Concentrations en TOL pour les différentes matrices aquatiques prélevées en fonction des unités hydrologiques investiguées. Les incertitudes sur les résultats sont associées à un facteur d'élargissement $k = 2$ ($n = 64$).	76
Figure 21 : Déséquilibre entre les formes lié (TOL) et libre (TED) pour l'ensemble des échantillons aquatiques prélevés selon les deux formes de rapport utilisés. Les incertitudes affichées correspondent aux incertitudes relatives pour les rapports ($n = 64$). La ligne rouge sous forme de tirets est égale à un rapport $\text{TOL}/\text{TED} = 1$, représentant l'état d'équilibre entre les deux formes. ..	77
Figure 22 : Visualisation des distributions des variables explicatives continues utilisées dans les analyses statistiques à l'aide de diagrammes en violons. Les points représentent les valeurs de	

chaque variable, les losanges blancs la moyenne associée et la surface bleue représente la densité de distribution (n = 63), pour le compartiment aquatique.....	80
Figure 23 : Distributions des échantillons en fonction de la situation sur le bassin versant (n = 63) et de la nature des échantillons prélevés (n = 64), pour le compartiment aquatique.....	81
Figure 24 : Représentation d'une matrice des corrélations de Pearson entre les différentes variables (deux à deux) sélectionnées par les modèles mixtes univariés pour expliquer les teneurs en TOL mesurées dans les échantillons aquatiques (n = 63).....	84
Figure 25 : Carte de localisation du site de prélèvement de l'archive sédimentaire ainsi que du bassin versant de la Durance jusqu'au lac de Serre-Ponçon.....	92
Figure 26 : Prélèvement de l'archive sédimentaire in-situ (a) et présentation d'une des sections présente dans la gouge (b).....	93
Figure 27 : Profils verticaux des concentrations en ^{137}Cs (a), ^{137}Cs normalisé au ^{40}K (b) et $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (c), exprimées en Bq/KgS, dans différentes strates de l'archive sédimentaire (m). Le cadre bleu correspond aux sédiments potentiellement marqués par les retombées des essais nucléaires atmosphériques et le cadre orange à ceux qui pourraient être marqués par les retombées atmosphériques de l'accident de Tchernobyl. ..	97
Figure 28 : Profils verticaux des concentrations en tritium (TOL et TED) (a), carbone 14 et pmC (b) sur l'ensemble de l'enregistrement sédimentaire.	101
Figure 29 : Evolution temporelle du percent Modern Carbon (%), dans plusieurs matrices et compartiments prélevés (air, végétaux, vin et lait). La catégorie « Multiple » correspond à plusieurs matrices (rapidement mises en équilibre avec les teneurs atmosphériques), pour lesquelles la moyenne des concentrations a été utilisée. Les résultats sont issus de plusieurs publications (Nydal and Lövseth, 1983; Burchuladze et al., 1989; Manning et al., 1990; Kaime et al., 1992; Moore et al., 1992; Otlet et al., 1997; Levin and Hessheimer, 2000; Isogai et al., 2002; McGee et al., 2004; IRSN, 2012).	103
Figure 30 : Chronique des activités annuelles rejetées en tritium sous forme gazeuse par les différentes installations nucléaires du centre de Marcoule entre 1967 et 2016 (Descamps et al., 1995; Descamps, 1997; ASN, 2010; IRSN, 2013; SOCODEI, 2013; CEA, 2014; IRSN, 2014; CEA, 2015a; CEA, 2015b; CEA, 2016; IRSN, 2016a; SOCODEI, 2016).	110
Figure 31 : Carte des formations géologiques présentes sur le site atelier instrumenté.	111
Figure 32 : a) Rose des vents sur le centre de Marcoule entre 1982 et 2010 et b) Vitesse et fréquence moyenne des vents pour la même période, d'après CEA (2012).	112
Figure 33 : Carte d'occupation du sol sur le site atelier.	113

Figure 34 : Carte du site atelier investigué à proximité du centre CEA de Marcoule (cf. Figure 36), divisée en trois zones distinctes, et représentations des stations de prélèvement et des matrices échantillonnées.	115
Figure 35 : Evolution temporelle des concentrations en TOL mesurées dans les feuilles d'arbres de deux stations de prélèvement situées à proximité immédiate du centre CEA de Marcoule, dans le cadre du programme de surveillance de l'IRSN.	116
Figure 36 : Représentation des stations d'instrumentation, hors influence des rejets du centre CEA de Marcoule et en amont du site atelier (H), ainsi qu'en aval de la zone étudiée (G).	118
Figure 37 : Photo du piège à MES sur le site d'instrumentation en amont (a), en aval (b) et schéma du dispositif utilisé (c) (d'après Phillips et al., 2000).	119
Figure 38 : a) Vue éclatée du système de rotation et de rétention des matières en suspension de la centrifugeuse, d'après Westfalia (GEA) b) Centrifugeuse c) Groupe électrogène alimentant la centrifugeuse.	120
Figure 39 : a) Schéma descriptif d'un des pluviomètres conçu et déployé et b) photo du système utilisé.	122
Figure 40 : a) Coupe axiale d'un piègeur passif développé par l'IRSN et b) Dispositif contenant le piège passif lors de l'instrumentation in-situ.....	123
Figure 41 : Photo d'un condenseur à tritium SDEC H3R7000, utilisé dans le cadre de cette étude pour le prélèvement d'échantillons de vapeur d'eau.	123
Figure 42 : a) Photo d'un Mud Trap, b) Schéma de conception associé (inspiré de Phillips et al., 2000) et c) Photo de la section d'un des canaux d'écoulement des précipitations.	124
Figure 43 : a) Echantillons de feuilles de chêne vert (<i>Quercus ilex</i>), b) Disque d'un tronc de chêne vert prélevé et c) Plant de romarin.	126
Figure 44 : Evolution des concentrations en tritium sous forme libre (HTO) dans les précipitations (a) et dans la vapeur d'eau (b), sur les différentes stations instrumentées au sein du site atelier pour l'ensemble de la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Les concentrations sont exprimées en Bq/L à la date de prélèvement. La station témoin utilisée pour la mesure du HTO dans les précipitations est située en dehors de l'influence de rejets d'installations nucléaires, dans le département du Var sur la commune de Saint-Julien le Montagnier (coordonnées : 43.6907°, 5.9083°).	128
Figure 45 : Evolution des concentrations en tritium sous forme libre (TED) dans les végétaux (a) et dans les échantillons de sol (b), prélevés sur les différentes stations instrumentées au sein du site atelier pour l'ensemble de la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). La couleur des points (ainsi que le numéro des stations) donne une indication, dans ce graphique,	

sur la localisation des stations (rouge : partie Est, la plus proche du centre ; jaune : partie centrale ; bleu : partie Ouest).	129
Figure 46 : Concentrations en HTO mesurées dans l'eau de la Cèze, en aval du site atelier (station G) et hors influence des rejets du centre de Marcoule (station H).	131
Figure 47 : Concentrations en TED mesurées dans l'eau interstitielle des laisses de crues prélevées sur trois des stations du site atelier (D, E, G) et sur la station témoin située en amont de la zone d'étude et hors influence des rejets du centre de Marcoule (H). La valeur du témoin est inférieure au seuil de décision ($SD = 0,30 \text{ Bq/L}$), dont la valeur correspond à la barre d'erreur supérieure associée.	132
Figure 48 : Concentrations en TOL mesurées dans les différentes matrices prélevées sur l'ensemble de la zone d'étude. Les couleurs permettent de différencier les trois parties du SA. Les lignes en pointillés représentent les concentrations moyennes en TOL pour l'ensemble des matrices végétales et pour chacune des parties du site atelier (couleurs associées). Les lignes en tirets symbolisent les concentrations moyennes en TOL pour l'ensemble des échantillons abiotiques, comprenant les différents horizons de sol et les matrices érodées, pour chacune des parties du SA.	133
Figure 49 : Rapports TOL/TED observés pour l'ensemble des matrices prélevées sur la zone d'étude. Les couleurs permettent de différencier les trois parties du SA. Les lignes en pointillés représentent les rapports TOL/TED moyens pour l'ensemble des matrices végétales et pour chacune des parties du site atelier (couleurs associées). Les lignes en tirets symbolisent les rapports TOL/TED moyens pour l'ensemble des échantillons de sol. La ligne verte représente le niveau d'équilibre entre formes libre et liée, associé à un rapport = 1.	134
Figure 50 : Concentrations en TOL ($\text{Bq}/\text{L}_{\text{EC}}$) mesurées dans les différentes matrices prélevées au sein de la partie Est du site atelier. La ligne verte en pointillés représente la concentration moyenne en TOL dans les matrices végétales et en marron celle dans les matrices abiotiques. Le code couleur est représentatif de la matrice étudiée.	136
Figure 51 : Rapports TOL/TED observés dans les différentes matrices prélevées dans la partie Est du site atelier. La ligne verte en pointillés représente le rapport TOL/TED moyen dans les matrices végétales et en marron celui des matrices abiotiques. Le code couleur est représentatif de la matrice étudiée.	138
Figure 52 : Concentrations en TOL ($\text{Bq}/\text{L}_{\text{EC}}$) mesurées dans les différentes matrices prélevées au sein de la partie centrale du site atelier. La ligne en pointillés verte représente la concentration moyenne en TOL dans les matrices végétales et celle en marron dans les matrices abiotiques. Le code couleur est représentatif de la matrice étudiée.	140
Figure 53 : Rapports TOL/TED observés dans les différentes matrices prélevées dans la partie centrale du site atelier. La ligne verte en pointillés représente le rapport TOL/TED moyen dans les	

matrices végétales et en marron celui dans les sept échantillons de sol. Le code couleur est représentatif de la matrice étudiée.....142

Figure 54 : Concentrations en TOL (Bq/L_{EC}) mesurées dans les différentes matrices prélevées au sein de la partie Ouest du site atelier. La ligne verte en pointillés représente la concentration moyenne en TOL dans les matrices végétales et en marron celle dans les cinq échantillons de sol. Le code couleur est représentatif de la matrice étudiée.143

Figure 55 : Rapports TOL/TED observés dans les différentes matrices prélevées dans la partie Ouest du site atelier. La ligne verte en pointillés représente le rapport TOL/TED moyen dans les matrices végétales et en marron celui dans les deux échantillons de sol. Le code couleur est représentatif de la matrice étudiée.....145

Figure 56 : a) Evolution des concentrations en TOL dans les cernes d'un chêne lors de leur année de croissance (Descamps et al. (1995)) sur la période 1960-1992. b) Evolution des concentrations en TOL initialement intégrées en fonction des rejets annuels atmosphériques correspondant à l'année de croissance du cerne. La surface colorée représente l'intervalle de confiance à 95 % de la droite de régression.147

Figure 57 : Evolution des rapports TOL/TED calculés en fonction de la quantité moyenne de tritium rejeté dans l'atmosphère par les installations du centre de Marcoule durant la période de formation de la matière organique caractérisant les différents échantillons prélevés au sein de la partie Est (a), centrale (b) et Ouest (c) du site atelier. La surface colorée représente l'intervalle de confiance à 95 % de la droite de régression. Le code couleur est représentatif de la matrice étudiée.151

Figure 58 : Evolution des rapports TOL/TED calculés en fonction de la quantité moyenne de tritium rejeté dans l'atmosphère par les installations nucléaires du centre de Marcoule pour l'ensemble des échantillons végétaux et de sol, prélevés sur le site atelier. La surface grisée représente l'intervalle de confiance à 95 % de la droite de régression.....151

Figure 59 : Concentrations en TOL mesurées dans les laisses de crues et MES prélevées en amont et en aval du SA ainsi que des matières érodées dans la zone d'étude, en fonction des stations de prélèvement. La ligne en tirets bleus représente la concentration moyenne en HTO dans la Cèze mesurée aux stations G et H comme présenté sur la Figure 46. La ligne en pointillés marron représente la concentration moyenne en TOL dans les sédiments prélevés hors influence d'installations nucléaires et présentés dans le Chapitre 4. Le code couleur est représentatif de la matrice étudiée.....154

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Tableau des principales caractéristiques radiologiques du tritium d'après ICRP (1983); Browne et al. (1986); Belot et al. (1996); Bé et al. (2006); IRSN (2009); Bé et al. (2010)	7
Tableau 2 : Récapitulatif des différentes sources de tritium dans l'environnement, des activités rejetées ainsi que de l'échelle associée (les « * » correspondent à l'année de publication).	19
Tableau 3 : Résultats obtenus par l'utilisation d'un test de Spearman permettant d'étudier la corrélation entre la teneur en uranium estimée dans les roches (pour des teneurs inférieures ou égales à 4-5 ppm et comprises entre 4-5 et 8 ppm) et la teneur en ${}^4\text{He}$ mesurée dans les échantillons sédimentaires. Le seuil de significativité de la corrélation est défini pour une p-value = 0,05.....	46
Tableau 4 : Gamme de mesure du pourcentage d'hydrogène et valeurs d'incertitudes associées (% absolu), utilisées dans le cadre de ce travail.....	49
Tableau 5 : Paramètres statistiques descriptifs de la variable à expliquer (« Concentration en TOL ») et des variables numériques continues relatives aux échantillons terrestres prélevés. Avec « n » : le nombre de valeurs existantes, « NA » : le nombre de valeurs manquantes, « CV » : le coefficient de variation, « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l'« Histogramme » représente la répartition des effectifs pour chaque variable.....	68
Tableau 6 : Paramètres statistiques descriptifs de la variable à expliquer et des variables catégorielles relatives aux échantillons terrestres prélevés. Avec « n » : le nombre de valeurs existantes, « NA » : le nombre de valeurs manquantes, « * » : le nombre d'observation et « ** » : le pourcentage associé, l'« Histogramme » représente la répartition des effectifs pour chaque variable.....	68
Tableau 7 : Résultats des analyses univariées visant à réaliser une première sélection des variables numériques continues. « Estimate » correspond au coefficient et « t value » à la statistique du test de Student.	69
Tableau 8 : Résultats des analyses univariées visant à réaliser une première sélection des variables catégorielles ordonnées. « Estimate » correspond au coefficient et « t value » à la statistique du test de Student.....	69
Tableau 9 : Résultats de l'ANOVA visant à évaluer l'existence d'un lien entre les concentrations en TOL et le groupe végétal. « Df » correspond au degré de liberté et « F value » à la valeur de la statistique de Fisher	70

Tableau 10 : Résultats du modèle de régression multiple complet utilisé pour le compartiment terrestre. « Estimate » correspond au coefficient et « t value » à la statistique du test de Student.	72
Tableau 11 : Résultats du modèle de régression final utilisé pour le compartiment terrestre. « Estimate » correspond au coefficient et « t value » à la statistique du test de Student.	72
Tableau 12 : Récapitulatif des p-values produites par les analyses univariées et les modèles de régression multiple complet et final. La présence d'une « * » exprime la significativité d'une relation linéaire et celle d'un « # » exprime une tendance proche de la significativité	73
Tableau 13 : Résultats des analyses univariées visant à réaliser une première sélection des variables numériques continues associées aux paramètres environnementaux, pour le compartiment aquatique. La présence d'une « * » exprime la significativité d'une relation linéaire. « Estimate » correspond au coefficient, « df » au degré de liberté et « t value » à la statistique du test de Student.	81
Tableau 14 : Résultats des analyses univariées réalisées entre la « Concentration en TOL » d'une part et la « nature de l'échantillon » et la « situation sur le BV » d'autre part, pour le compartiment aquatique. « Estimate » correspond au coefficient, « df » au degré de liberté et « t value » à la statistique du test de Student.	82
Tableau 15 : Résultats du modèle de régression linéaire multiple complet utilisé pour mettre en évidence les variables explicatives linéairement liées aux concentrations en TOL dans le compartiment aquatique. « Estimate » correspond au coefficient, « df » au degré de liberté et « t value » à la statistique du test de Student.	85
Tableau 16 : Résultats du modèle de régression linéaire multiple à effets fixes et aléatoires utilisé pour mettre en évidence les variables explicatives linéairement liées aux concentrations en TOL dans le compartiment aquatique après la sélection backward des variables les plus intéressantes .	85
Tableau 17 : Récapitulatif des p-values produites par les analyses univariées et les modèles de régression multiple complet et final pour le compartiment aquatique. La présence d'une « * » exprime la significativité d'une relation linéaire.	86
Tableau 18 : Analyse descriptive, pour les différentes fractions de l'archive sédimentaire mesurées, des concentrations en TOL, TED ainsi qu'en ^{14}C à travers l'activité spécifique (Bq/kgC) et le percent Modern Carbon (pMC, exprimé en %). « N » représente le nombre de mesures, « CV » : le coefficient de variation (Ecart type / Moyenne), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile.	100
Tableau 19 : Description des concentrations en tritium sous forme d'eau tritée, mesurées dans différentes matrices prélevées sur le site atelier pour chaque compartiment environnemental investigué au cours de la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Avec	

« n » : le nombre de valeurs existantes, «CV » : le coefficient de variation (Ecart type / Moyenne) (%), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l’« Histogramme » représente la répartition des effectifs pour chaque variable. Les concentrations sont exprimées en Bq/L à la date de prélèvement.126

Tableau 20 : Description des concentrations en TOL mesurées dans les différentes matrices prélevées au sein de la partie Est du site atelier et des concentrations en tritium libre représentant le niveau ambiant sur la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Avec « n » : le nombre de résultats de mesures, «CV » : le coefficient de variation (%), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l’« Histogramme » représente la répartition des résultats de mesures pour chaque matrice. Les concentrations en TOL sont exprimées en Bq/LEC et les concentrations en HTO/TED sont exprimées en Bq/L.135

Tableau 21 : Description des rapports TOL/TED observés dans les différentes matrices végétales et échantillons de sol prélevés dans la partie Est du site atelier au cours de la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Avec « n » : le nombre de résultats de mesures, «CV » : le coefficient de variation (%), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l’« Histogramme » représente la répartition des résultats de mesures pour chaque matrice.137

Tableau 22 : Description des concentrations en TOL mesurées dans les différentes matrices prélevées au sein de la partie centrale du site atelier et des concentrations en tritium libre représentant le niveau ambiant sur la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Avec « n » : le nombre de résultats de mesure, «CV » : le coefficient de variation (%), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l’« Histogramme » représente la répartition des résultats de mesures pour chaque matrice. Les concentrations en TOL sont exprimées en Bq/LEC et les concentrations en HTO-TED sont exprimées en Bq/L.138

Tableau 23 : Description des rapports TOL/TED observés dans les différentes matrices végétales et échantillons de sol prélevés dans la partie centrale du site atelier au cours de la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Avec « n » : le nombre de résultats de mesures, «CV » : le coefficient de variation (%), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l’« Histogramme » représente la répartition des résultats de mesures pour chaque matrice.140

Tableau 24 : Description des concentrations en TOL mesurées dans les différentes matrices prélevées au sein de la partie Ouest du site atelier et des concentrations en tritium libre représentant le niveau ambiant sur la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Avec « n » : le nombre de résultats de mesure, «CV » : le coefficient de variation (%), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l’« Histogramme » représente la répartition des résultats de mesures pour chaque matrice. Les concentrations en TOL sont exprimées en Bq/LEC et les concentrations en HTO/TED sont exprimées en Bq/L.142

Tableau 25 : Description des rapports TOL/TED observés dans les différentes matrices végétales et échantillons de sol prélevés dans la partie Ouest du site atelier au cours de la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Avec « n » : le nombre de résultats de mesures, «CV » : le coefficient de variation (%), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l'« Histogramme » représente la répartition des résultats de mesures pour chaque matrice.	144
Tableau 26 : Caractéristiques de l'ajustement linéaire réalisé pour l'étude de la relation entre la concentration en TOL mesurée dans les cernes de l'arbre et les rejets annuels atmosphériques par les installations du centre de Marcoule. « Estimate » correspond au coefficient de régression et « t value » à la statistique du test de Student	148
Tableau 27 : Récapitulatif des âges moyens attribués aux échantillons en fonction du type de matrices et références associées. * Il est à noter que des feuilles de chêne prélevées un mois après la pousse et à la fin de la saison estivale ont également été prélevées.	149
Tableau 28 : Résultats du modèle linéaire simple visant à étudier la significativité de la relation entre le rapport TOL/TED et la quantité de tritium rejeté durant la période de formation de la matière organique caractérisant les différents échantillons prélevés. « Estimate » correspond au coefficient et « Iter » au nombre d'itérations réalisées.	152
Tableau 29 : Description des concentrations en TOL mesurées dans les matières érodées sur le site atelier, les MES et les laisses de crues prélevées en amont et aval de la zone d'étude (stations D, E, G et H-témoin) au cours de la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Avec « n » : le nombre de valeurs existantes, «CV » : le coefficient de variation (%) (Ecart type / Moyenne), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l'« Histogramme » représente la répartition des effectifs pour chaque matrice. Les concentrations en TOL sont exprimées en Bq/LEC et les concentrations en HTO/TED sont exprimées en Bq/L.	153

LISTE DES ABREVIATIONS

ASN : Autorité de Sûreté Nucléaire

BV : Bassin Versant

CEA : Commissariat à l'Énergie atomique et aux Énergies alternatives

CH3T : Méthane tritié

CV : Coefficient de Variation

EC : Eau de Combustion

HT : Hydrogène Tritié

HTO : Molécule d'eau tritiée

IMBE : Institut Méditerranéen de Biodiversité et d'Ecologie

IRSN : Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire

MES : Matières En Suspension

RLM : Régression Linéaire Multiple

SA : Site Atelier

TED : Tritium contenu dans l'Eau de Déshydratation. Terminologie métrologique correspondant à l'eau tritiée contenue dans l'eau interstitielle des sédiments ou dans l'eau libre des organismes

TFWT : Tissue Free Water Tritium (eau tritiée contenue dans l'eau libre des organismes)

TOL : Tritium Organiquement Lié

VIF : Variance Inflation Factor

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'hydrogène est l'élément le plus abondant sur Terre et dans l'Univers. Extrêmement mobile et présent de façon ubiquiste dans l'ensemble des compartiments environnementaux, il intègre les différents cycles naturels de l'eau, du carbone ou encore de l'oxygène. L'hydrogène est composé de trois isotopes, caractérisés par des propriétés chimiques identiques : le protium et le deutérium, tous deux qualifiés de stables, et le tritium, seul radioisotope naturel. Bien que produit de façon naturelle dans les hautes couches de l'atmosphère, les essais atmosphériques d'armes nucléaires, réalisés entre 1945 et 1980, représentent la source prépondérante de tritium dans l'environnement. C'est également l'un des principaux radionucléides rejetés par les installations nucléaires en fonctionnement normal, tant dans les effluents liquides que gazeux. De plus, une augmentation des rejets tritiés est pressentie dans le futur au regard de l'évolution attendue du parc électronucléaire, des modes de gestion du combustible ou encore du développement des centrales nucléaires à fusion (projet ITER notamment).

Rencontré de manière prépondérante dans l'environnement sous la forme d'eau tritiée (HTO), il est également présent sous d'autres formes libres gazeuses, notamment d'hydrogène tritié (HT) ou encore de méthane tritié (CH_3T). Si la forme libre d'eau tritiée est la plus connue et la plus utilisée, en particulier pour l'étude des dynamiques des masses d'eau, le tritium se rencontre également sous une forme liée à la matière organique d'origine naturelle (Tritium Organiquement Lié : TOL) au sein des différents compartiments de l'environnement ou encore, de manière plus anecdotique, associé à des molécules ou particules technogéniques produites par divers procédés industriels ($\text{T}_{\text{technogénique}}$).

Bien que l'impact sanitaire et environnemental des rejets tritiés émis par les installations nucléaires soit limité, de par la faible radiotoxicité caractérisant ce radionucléide, des préoccupations sociétales ont émergé vers la fin des années 2000 à la suite des rapports réalisés par AGIR (2007) et RIFE (2005). Ces publications ont notamment suscité des interrogations concernant le comportement du tritium dans l'environnement. Différentes études ont fait état d'importantes concentrations en tritium, notamment dans les organismes marins (McCubbin et al., 2001; Williams et al., 2001; Croudace et al., 2012) par rapport aux niveaux ambients, remettant ainsi en cause, l'existence d'un équilibre entre les différentes formes présentes dans les compartiments environnementaux, jusqu'ici consensuelle. En effet, à niveau constant dans le milieu ambiant, il est attendu que les concentrations des différentes formes du tritium, soient à l'équilibre dans toutes les composantes de l'environnement du fait du caractère ubiquiste de l'hydrogène et des cinétiques d'incorporation rapides associées à cet élément et par conséquent de ses isotopes. A la suite de cette controverse l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) a publié en 2010 un livre blanc sur le tritium (ASN, 2010), synthétisant les connaissances sur son comportement dans l'environnement et sur son impact sanitaire. Ce document présentait également des recommandations concernant les axes de

recherche à développer, notamment sur la question d'une potentielle bioaccumulation du tritium dans les organismes, évoquée pour expliquer les fortes concentrations parfois observées sous forme liée. Ainsi, divers projets ont été menés ces dernières années pour mieux appréhender le comportement du tritium dans l'environnement, permettant d'une manière générale d'exclure l'hypothèse de la bioaccumulation évoquée. De nombreuses études ont cependant fait état de déséquilibres pouvant être importants, entre les formes libre (eau tritiée) et liée à la matière organique, pour diverses composantes terrestres (Baglan et al., 2011; Jean-Baptiste et al., 2011; Kim et al., 2012; Thompson et al., 2015) mais aussi aquatiques, notamment dans les matrices sédimentaires, à travers des rapports TOL/HTO $\neq 1$ (Gontier and Siclet, 2011; Eyrolle-Boyer et al., 2014; Eyrolle-Boyer et al., 2015; Péron et al., 2016).

Pour expliquer les déséquilibres observés dans les différents compartiments environnementaux, ce travail de recherche a été centré sur l'étude de la rémanence, en particulier au sein des matrices sédimentaires. La rémanence a été définie dans le livre blanc sur le tritium, précédemment mentionné, comme l'effet mémoire (ou la persistance) d'une contamination en tritium sous forme liée dans un organisme, exposé par le passé à un milieu ambiant présentant des concentrations plus importantes qu'actuellement. La rémanence du tritium peut donc induire un déséquilibre entre les teneurs mesurées dans la matière organique vivante ou détritique à un temps donné et celles mesurées dans l'eau ou la vapeur d'eau du milieu ambiant au même moment, du fait de ce décalage temporel. Il est ainsi attendu que la rémanence du tritium puisse être observée dans des organismes vivants comme dans des compartiments d'accumulation de la matière organique détritique, en particulier les sols et les sédiments.

Afin d'identifier et de mieux caractériser la rémanence du tritium, s'exprimant potentiellement par des déséquilibres entre formes libre et liée, une approche multi-échelle a été menée, centrée sur le rôle du transfert différé de la matière organique entre les compartiments environnementaux.

Ce travail de thèse est scindé en deux grands axes. Dans un premier temps, la rémanence du tritium issue des retombées des essais nucléaires atmosphériques a été recherchée au sein d'hydro systèmes méditerranéens situés dans des zones hors influence de rejets d'installations nucléaires. Dans un second temps, l'étude de ce processus a été réalisée à l'échelle locale, sur un site atelier de quelques km², soumis à des rejets tritiés atmosphériques provenant cette fois d'installations nucléaires.

Dans le chapitre 1, une étude bibliographique a été réalisée, portant sur les différentes formes du tritium et sources de rejets, sur une présentation de la radiotoxicité du tritium et sur les niveaux contemporains dans l'environnement français. Vient ensuite une synthèse des connaissances sur le comportement du tritium dans l'environnement, publiée au cours de ce travail (*Publication 1 : Eyrolle et al. (2018a)*).

Le chapitre 2 présente la méthodologie utilisée pour le conditionnement des échantillons sur le terrain, leur traitement en laboratoire ainsi que les précautions prises pour la préservation des

échantillons et la surveillance du bruit de fond. La métrologie utilisée pour la mesure des teneurs en tritium sous forme libre et liée est ensuite présentée, de même qu'une discussion sur les incertitudes associées aux résultats de mesure et sur les limites analytiques.

Afin d'étudier le phénomène de rémanence du tritium issu des retombées des essais nucléaires atmosphériques, les niveaux de références sous forme d'eau tritiée (HTO), dans des hydro systèmes méditerranéens français, non impactés par des rejets d'installations nucléaires, sont présentés dans le chapitre 3. L'identification des paramètres environnementaux, permettant d'expliquer la variabilité observée est également abordée, de même que les flux de tritium (HTO) délivrés en mer par les fleuves côtiers du littoral français méditerranéens. La publication associée à ces résultats est présentée dans ce chapitre à la suite d'un résumé en français (*Publication 2 : Ducros et al. (2018)*).

A partir des niveaux de référence en HTO définis à l'**échelle régionale**, les concentrations en tritium sous forme liée (TOL), mesurées dans diverses matrices terrestres et aquatiques, ont été étudiées et mises en perspective avec la rémanence du tritium issu des essais nucléaires (à travers l'identification de zones de dépôts préférentiels), dans le chapitre 4. La recherche du signal associé à ces retombées atmosphériques, à partir de l'étude d'une archive sédimentaire est également présentée à la fin de ce chapitre.

Enfin, le chapitre 5 s'attache à l'étude de la rémanence du tritium à l'**échelle locale** à travers l'instrumentation d'un site atelier marqué par des rejets atmosphériques d'installations nucléaires. Cette approche vise à étudier les déséquilibres entre formes libre et liée, observés dans diverses matrices et compartiments environnementaux, tout en s'intéressant au transfert différé de la matière organique.

CHAPITRE 1

REVUE DES CONNAISSANCES SUR LE TRITIUM

1 REVUE DES CONNAISSANCES SUR LE TRITIUM

Cette revue bibliographique vise à présenter les connaissances générales sur le tritium à travers un historique de sa découverte, les principales caractéristiques physico-chimiques et radiologiques associées à ce radionucléide. Les différentes sources de production (naturelles et anthropiques), les principales notions sur la radiotoxicité de cet élément ainsi que les concentrations environnementales actuelles sont aussi exposées.

Une revue des connaissances actuelles sur le tritium dans l'environnement a été publiée au cours de ce travail de recherche. Cet article est intégré en seconde partie de chapitre, précédé d'un résumé en français.

1.1 Généralités

1.1.1 Découverte

En 1934, Lord Rutherford observe, en bombardant du deutérium (2H) sur une cible d'eau lourde, l'émission de protons et de neutrons qu'il attribue à la formation d'un isotope de masse 3 de l'hélium (qu'il pense instable) et d'un isotope de masse 3 de l'hydrogène (qu'il pense stable) (Belot et al., 1996). Trois ans plus tard, Luis Walter Alvarez sépare ces deux isotopes et démontre que le tritium est radioactif à l'inverse de l'hélium 3 (Alvarez and Cornog, 1939). Plusieurs années après, Libby (1946) reproduit l'expérience de Lord Rutherford et montre l'existence du tritium d'origine naturelle.

La première estimation de la période radioactive du tritium donnée par Alvarez and Cornog (1939) (150 ± 40 ans) sera corrigée en 1940 par O'Neil et Goldhaber à 12,1 ans lors de l'étude des réactions $^6Li(n,\alpha)^3H$ (Ferronsky, 2015).

1.1.2 Caractéristiques physico-chimiques et radiologiques

Les principales caractéristiques radiologiques de ce radioisotope sont présentées dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Tableau des principales caractéristiques radiologiques du tritium d'après ICRP (1983); Browne et al. (1986); Belot et al. (1996); Bé et al. (2006); IRSN (2009); Bé et al. (2010)

Période radioactive	12,312 ans \pm 0,025
Activité massique	$3,6 \cdot 10^{14}$ Bq.g $^{-1}$
Énergie moyenne du rayonnement β^- émis	$\beta^- E_{moy} = 5,7$ keV
Énergie maximale (rendement d'émission)	$\beta^- E_{max} = 18,591$ keV (100%)
Parcours maximum dans l'eau	6 μ m
Parcours maximum dans l'air	5 mm
1 Unité Tritium (UT)	1 atome de ^3H / 10^{18} atomes d'H => 0,118 Bq/L
1 gramme de tritium (^3H)	359 TBq (9,7kCi)
Constante de décroissance radioactive (λ)	$5,6 \times 10^{-2}$ a $^{-1}$ (5,6% du tritium disparaissent par an)
Dose efficace engagée par unité d'incorporation d'eau tritiée pour un adulte par :	
Ingestion	$1,8 \times 10^{-11}$ Sv Bq $^{-1}$
Inhalation	$1,8 \times 10^{-11}$ Sv Bq $^{-1}$
Inhalation + absorption par la peau	$2,7 \times 10^{-11}$ Sv Bq $^{-1}$

1.1.3 Abondances isotopiques de l'hydrogène

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'Univers. Essentiellement concentré dans les étoiles et les planètes gazeuses, il représente 90 % de sa composition, en nombre d'atomes. Le protium (^1H), hydrogène de masse 1, constitue plus de 99,985% de l'hydrogène naturellement présent, le deutérium (^2H) environ 0,015% et le tritium (^3H) seulement 10^{-16} % (Grosse et al., 1951; CCSN, 2009).

Le milieu atmosphérique est caractérisé par 1 atome de tritium pour $4 \cdot 10^{15}$ atomes d'hydrogène. L'unité tritium, parfois utilisée pour qualifier sa concentration, est représentative des teneurs isotopiques dans les eaux de surface, à savoir la présence d'un atome de tritium pour 10^{18} atomes d'hydrogène (Faltings and Harteck, 1950; Harteck and Faltings, 1950; Grosse et al., 1951; Harteck, 1954; Fireman and Rowland, 1961).

En termes de répartition, presque 99% de l'inventaire total du tritium naturel se trouve dans les océans et moins de 1% dans l'atmosphère et les eaux souterraines (Begemann, 1963; CCSN, 2009).

La production de tritium par des processus naturels cosmogéniques donne lieu à un inventaire global permanent à l'équilibre d'environ 3,5 kg, correspondant à environ $1,275 \cdot 10^{18}$ Bq (UNSCEAR, 2000b).

1.1.4 Différentes formes physico-chimiques du tritium

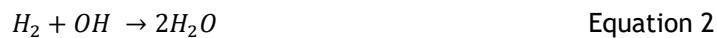
1.1.4.1 Formes gazeuses (HT, CH_3T , T_{org})

Dans l'atmosphère, bien que la forme prédominante du tritium soit l'eau tritiée (HTO), les formes gazeuses telles que l'hydrogène tritié (HT) et, dans une moindre mesure, le méthane tritié (CH_3T), sont également présentes. La transformation atmosphérique du HT en HTO se produit dans ce milieu

par réaction de l'hydrogène avec les radicaux hydroxyles atmosphériques sur des échelles de temps longues, de l'ordre de plusieurs années (Ogram, 1982). L'eau tritiée est pour sa part facilement ramenée sur la surface terrestre par les précipitations contrairement au HT et au CH₃T, en raison de la faible solubilité de ces formes gazeuses. L'incorporation du tritium sous forme HT dans les espèces végétales nécessite une étape d'oxydation vers la forme HTO au niveau du sol, appelée oxydation microbienne et synthétisée par l'équation 1 :



Cette phase d'oxydation peut également avoir lieu au niveau des parties aériennes des végétaux (qualifiée d'oxydation photochimique), caractérisée par des cinétiques plus faibles que pour l'oxydation microbienne et synthétisée par l'équation 2 :



De plus, l'absorption de méthane tritié (CH₃T) ou de formaldéhyde tritié est théoriquement possible mais considérée comme négligeable du fait de la rareté de ces espèces chimiques (McFarlane et al., 1978; Spencer and Dunstall, 1986; Ichimasa et al., 1988; Diabate and Strack, 1993; Belot et al., 1996; Guéitat et al., 2008; Boyer, 2009; CCSN, 2009).

1.1.4.2 Forme liquide (HTO)

Dans le milieu naturel et les espèces vivantes, l'eau tritiée (HTO) est la forme dominante du tritium à l'instar de la molécule d'eau pour l'hydrogène. Cette forme, conservative des masses d'eau, suit le cycle géochimique de l'eau (Momoshima et al., 1991; IRSN, 2017). Ainsi, 51% du tritium déposé par les précipitations et la condensation sont réémis dans l'atmosphère par évapotranspiration (Belot et al., 1996). Environ 37% du tritium déposé par les précipitations sont incorporés dans l'eau du sol puis absorbés et transpirés par les parties aériennes des végétaux et 10% s'infiltrent en profondeur dans les sols pour rejoindre les nappes (Boyer, 2009). Dans le compartiment marin, l'eau tritiée se mélange généralement de façon rapide dans la couche d'eau supérieure puis plus lentement en profondeur (Belot et al., 1996). A l'échelle globale, ce sont essentiellement les processus physiques qui régissent la dynamique du tritium notamment en ce qui concerne les temps de résidence dans les grands compartiments (stratosphère, biosphère, hydroosphère). Les concentrations en tritium dans l'hydroosphère varient en fonction de nombreux paramètres dont la latitude, l'altitude, les temps de résidence des masses d'eau, la taille des bassins versants ou encore l'origine des masses d'air (Jouzel et al., 1977; Hadžišehović et al., 1978; Momoshima et al.,

1991; Rozanski et al., 1991; Radwan et al., 2001; Tadros et al., 2014; Harms et al., 2016; Ducros et al., 2018).

1.1.4.3 Formes organiques (Tritium Organiquement Lié - TOL)

Les atomes de tritium peuvent se lier au sein de la matière organique par différents processus biologiques.

1.1.4.3.1 TOL échangeable (TOL-E)

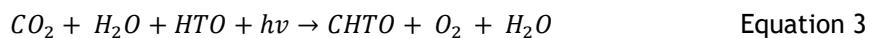
Le tritium, au même titre que l'hydrogène, peut se lier à des atomes d'oxygène ou encore d'azote par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Le tritium lié de façon échangeable est à tout moment en équilibre avec l'eau tissulaire des végétaux et suit la même dynamique d'intégration et d'épuration, bien que sa vitesse d'échange soit variable en fonction de la configuration de la molécule et de l'accessibilité de l'atome de ^3H (Guenot and Belot, 1984; Belot et al., 1996).

La quantité d'atomes de tritium liés de façon échangeable dans des composés organiques varie en fonction du type de molécule considéré. Par exemple, dans une molécule de glucose, 40 % des atomes d'hydrogène sont en position échangeable (groupe hydroxyle - OH). Ce pourcentage varie entre 11 et 25 % dans une molécule de cellulose et serait de quasiment nul dans les molécules lipidiques (Belot et al., 1996; Pointurier et al., 2004). Des modèles mécanistiques ont permis d'estimer que la fraction échangeable du TOL est comprise entre 20 et 30 % pour l'herbe de prairie (Le Dizès et al., 2017)

De manière générale, des expériences ont montré que 20 à 30% du tritium intégré par voie foliaire ou racinaire se fixent de façon échangeable par l'intermédiaire de ce type de liaison. Ce pourcentage diminue lorsque la teneur en lipides augmente (Belot et al., 1996).

1.1.4.3.2 TOL non-échangeable (NE)

On parle communément de tritium lié de façon non échangeable lorsque des atomes de ^3H sont liés à des atomes de carbone par l'intermédiaire de liaisons covalentes. Ce type de liaison ne peut être rompu qu'à travers des processus métaboliques (Kim et al., 2013a). Le TOL-NE est essentiellement incorporé dans les végétaux par la photosynthèse, principal processus de fixation du tritium sous forme d'eau tritiée (HTO) dans les plantes chlorophylliennes. Il peut être représenté par l'équation 3.



Le tritium est lié à différents composés tels que des glucides (la cellulose et l'amidon (80-85 %), le saccharose (10-15 %) et le glucose (5%)), des acides aminés ou organiques (acides aspartique, glutamique, malique, citrique, succinique...), des protéines, des lipides, des acides-nucléiques ou encore des polysaccharides (Diabate and Strack, 1993; Belot et al., 1996; Boyer et al., 2009; Kim et al., 2013a). Les processus de translocation au sein des structures végétales conduisent à la dispersion des molécules organiques tritierées, notamment vers les parties comestibles et les organes de stockage. Ils sont variables en fonction du stade de développement de l'organisme (plus important au cours de la période végétative c'est-à-dire la croissance végétale)) et en fonction de la durée d'exposition (Belot et al., 1996; Bacchetta, 2014).

Il peut également être intégré de façon plus anecdotique par d'autres processus biochimiques comme la respiration cellulaire, certaines réactions enzymatiques ou encore le cycle des acides tricarboxyliques (cycle de Krebs). De nombreux auteurs ont montré que l'incorporation du tritium en position non échangeable suit l'incorporation du carbone dans la structure végétale (Moses and Calvin, 1959; Thompson and Nelsons, 1971; Belot et al., 1983; Guenot and Belot, 1984).

Enfin, parmi les trois types métaboliques existant chez les végétaux vasculaires (photosynthèse en C3, C4 et métabolisme crassulacéen) et pour des conditions d'exposition identiques, les concentrations en tritium dans l'eau tissulaire sont légèrement plus faibles pour les plantes de type C4 que pour les plantes de type C3 (Kim and Baumgärtner, 1994; Boyer, 2009; Boyer et al., 2009; IRSN, 2017).

1.1.4.3.3 *Distinction du TOL-E et du TOL-NE*

Afin de séparer les fractions échangeables et non échangeables du TOL, des protocoles expérimentaux ont été développés visant à rincer successivement un échantillon lyophilisé avec de l'eau dépourvue en tritium (Pointurier et al., 2004; Cossonnet et al., 2009). Cependant, il s'avère que la distinction entre ces deux formes peut être fortement dépendante de la nature des molécules organiques contenues dans les différentes matrices environnementales (Bacchetta, 2014; IRSN, 2017). C'est par exemple le cas de certains atomes de tritium occupant des positions échangeables dans des macromolécules dont la configuration isole le radionucléide, qui ne peut alors être éliminé lors de l'étape de traitement (Kim et al., 2013a).

Les résultats de mesures de tritium organiquement lié exposés dans ce manuscrit prennent en compte les préconisations de la nouvelle norme française pour la métrologie du TOL (AFNOR, 2016) visant à ne pas faire de distinctions entre les formes échangeables et non échangeables du TOL mais de mesurer d'une part le tritium de l'eau de déshydratation (TED) obtenu après la lyophilisation de l'échantillon (eau libre), et d'autre part le tritium organiquement lié total, restant au sein de

l'échantillon lyophilisé. Ainsi, les résultats de mesures du TOL représentent l'ensemble du tritium contenu dans l'échantillon après sa lyophilisation.

1.1.4.4 *Formes technogéniques (T_{tech})*

Un grand nombre de composés tritiés, produits par différentes industries, sont aujourd'hui présents dans l'environnement. C'est notamment le cas de certains rejets de l'industrie pharmaceutique qui utilise des molécules tritiées parmi lesquelles des acides aminés, acides lipidiques, acides gras, précurseurs d'acides nucléiques, hydrates de carbone, hormones dérivées d'acides gras, vitamines, stéroïdes, alcaloïdes, hydrocarbures, et d'autres molécules organiques de synthèse (Croudace et al., 2012). Des composés solides comme les particules de polystyrènes tritiés ont également été rejetés par l'industrie horlogère (au même titre que du HT et du HTO) (UNSCEAR, 1977; Combs and Doda, 1979; Krejci and Zeller, 1979; Wehner, 1979; CCSN, 2009). D'importantes concentrations en tritium, qui pourraient être dues à la présence de telles particules (dont le diamètre est de l'ordre de quelques dizaines de microns), ont été mesurées dans des échantillons sédimentaires prélevés dans la partie amont du linéaire Rhodanien (Krejci and Zeller, 1979; Jean-Baptiste et al., 2007; IRSN, 2013; Eyrolle et al., 2018a).

1.1.5 Cycle de la matière organique et du TOL dans les sols

Le TOL-NE étant lié à divers composés organiques, définis dans la partie 1.1.4.3.2, il suit les mêmes dynamiques que ces biomolécules durant la croissance végétale mais également lors des processus cataboliques et plus généralement lors de la dégradation des différents organes végétaux, notamment dans les sols. De plus, la grande majorité des constituants de la matière organique des sols provient de façon directe ou non du carbone assimilé par les plantes lors de la photosynthèse (Tate, 1987).

Les composés organiques détritiques, contenus dans les sols peuvent être divisés en deux grandes fractions :

- La fraction dite « **lable** » constituée de composés rapidement et facilement métabolisables comme les acides aminés, les sucres polymérisés et non polymérisés (hémicellulose, cellulose...), elle est donc associée à un recyclage relativement rapide,
- La fraction dite « **stabilisée** » ou « **récalcitrante** » formée de composés à haut poids moléculaires, lentement dégradés, stables et résistants à la biodégradation comme les composés lignifiés, les complexes lignocellulosiques, les composés humifiés (acides humiques, fulviques, humines, pigments microbiens, certains tanins ou autres produits issus de la dégradation partielle de la lignine). Ces éléments ont une durée de vie moyenne bien plus longue que les composés de la fraction « lable » (estimée entre 50 et 2000 ans selon le

degré de condensation des composés) (Campbell et al., 1967; Dommergues et al., 1970). La persistance de ces substances est principalement due à la diversité des groupes fonctionnels chimiques et au caractère aléatoire de ces groupements dans les réseaux polymériques formés. La longévité des molécules composant la fraction « stabilisée » est accrue par la présence de protections physico-chimiques comme les liaisons covalentes formant les complexes lignocellulosiques ou encore les agrégations entre composés humifiés et argiles du sol (Kurz-Besson, 2000).

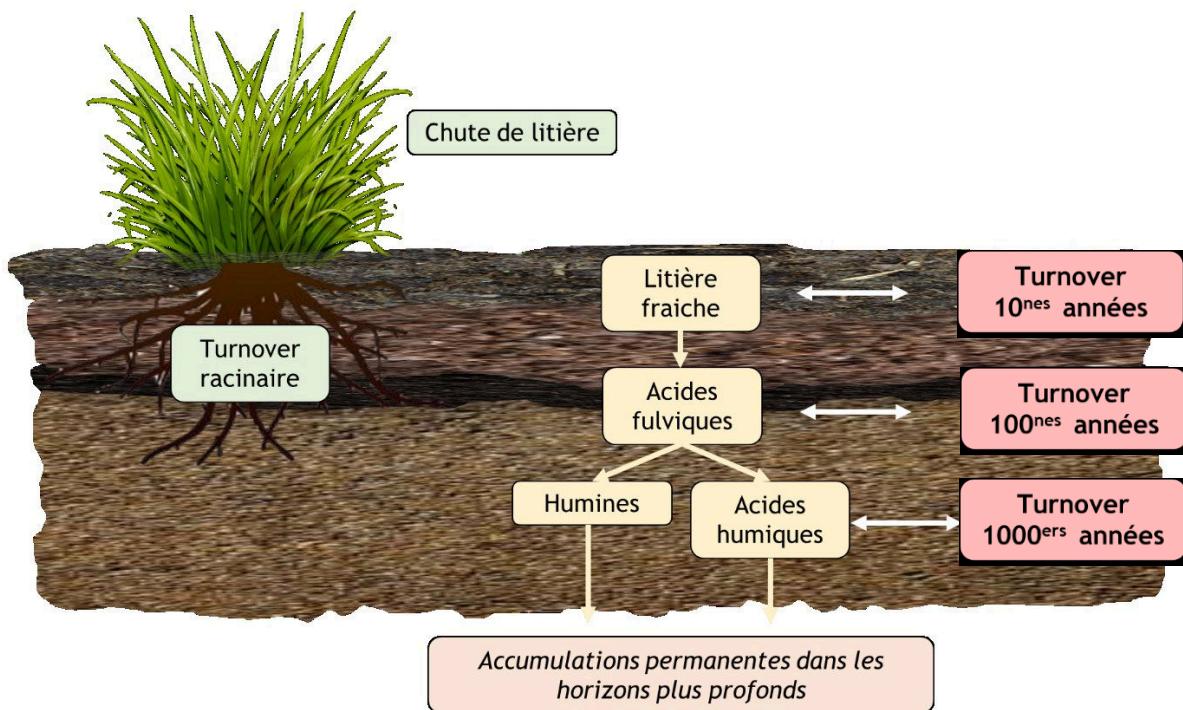


Figure 1 : Schéma simplifié de la dynamique de certains composants de la matière organique détritique et des turnovers associés sur les 20 premiers centimètres pour un sol de type *chernosol*, inspiré de Schlesinger (1977); Anderson (1991); Kurz-Besson (2000).

De récents travaux ont mis en lumière une nouvelle vision de la dynamique des sols. En effet, Lehmann and Kleber (2015) ont montré que la matière organique (MO) détritique des sols serait composée d'un continuum de composés organiques en décomposition progressive sous l'action des microorganismes du sol dégradant de grands biopolymères végétaux pour former progressivement des molécules de plus petites tailles et non de «substances humiques» persistantes de haut poids moléculaire.

Le phénomène de décomposition de la matière organique dans les sols est régi par trois processus distincts (Swift et al., 1979; Kurz-Besson, 2000) :

- Le **lessivage**, correspondant à l'action de la pluie et à la perte d'éléments chimiques solubles,
- La **fragmentation**, engendrant le morcellement des débris végétaux et augmentant les surfaces d'attaques pour les micro-organismes du sol,
- Le **catabolisme**, constituant le principal processus de dégradation de la matière est défini comme un mécanisme biochimique induit par les activités enzymatiques des micro-organismes pour transformer les substances chimiques en composés plus simples.

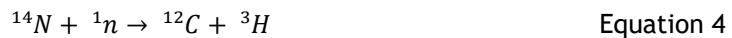
1.2 Différentes sources de tritium

1.2.1 Sources naturelles

1.2.1.1 *Cosmogéniques*

L'hypothèse d'une production naturelle de tritium dans l'atmosphère a été formulée très tôt, après la découverte de quantités d'Hélium 3 (${}^3\text{He}$), produit de désintégration du tritium, à des teneurs dans l'atmosphère 10 fois supérieures à celles mesurées dans les puits de pétrole (Belot et al., 1996). Initialement étudiée par Cornog and Libby (1941), l'origine naturelle du tritium fut confirmée par la mesure de celui-ci dans l'eau de pluie et les eaux de surface pour la première fois par Grosse et al. (1951).

Le tritium est majoritairement produit dans l'atmosphère par l'interaction entre les protons et les neutrons issus du rayonnement cosmique avec des gaz (azote, oxygène, argon) présents dans la stratosphère selon les réactions suivantes (UN, 1983; ASN, 2010) :



Environ 99% du tritium ainsi produit est converti en eau tritiée et s'intègre au cycle de l'eau (IRSN, 2009). De plus, une partie du tritium peut être créée dans le milieu extraterrestre et entrer dans l'atmosphère par l'intermédiaire de rayons cosmiques et de vents solaires (UN, 1983; CCSN, 2009).

La production naturelle serait comprise entre 0,5 et 1,0 atome de tritium/cm²/s, soit $7,2 \cdot 10^{16}$ Bq/an (200 g) (UNSCEAR, 2000b; CCSN, 2009; IRSN, 2009).

1.2.1.2 *Telluriques*

Outre l'origine cosmogénique, de très faibles quantités de tritium, associées à des taux de production de 10^{-3} atome/cm²/s dans la lithosphère, peuvent se former par des réactions neutroniques produites lors de fissions spontanées dans la croûte terrestre ou par l'irradiation du deutérium par des neutrons (Kaufman and Libby, 1954; Jacobs, 1968; Okada and Momoshima, 1993).

De plus, Jiang et al. (2008) a mesuré dans des lacs volcaniques du tritium formé dans le noyau terrestre par l'intermédiaire de fusions nucléaires de type deutérium-deutérium.

1.2.2 Sources anthropiques

Bien que les essais nucléaires atmosphériques aient rejeté les plus grandes quantités de tritium dans l'environnement à l'échelle globale, notamment dans l'hémisphère nord, des apports ponctuels pouvant être importants sont à noter sur des échelles plus locales.

1.2.2.1 *Essais nucléaires atmosphériques*

La production de tritium lors des essais nucléaires atmosphériques réalisés entre 1945 et 1980, et plus particulièrement entre 1954 et 1958 et 1961 et 1962 représente la principale source de production de ce radionucléide. Ces essais, principalement russes et américains (britanniques, français et chinois dans une moindre mesure), auraient libéré 650 kg de tritium dans l'atmosphère ($2,34 \cdot 10^{20}$ Bq), dont 520 kg dans l'hémisphère Nord (UNSCEAR, 2000a). Plus récemment, la quantité produite a été réévaluée à $1,86 \cdot 10^{20}$ Bq (UNSCEAR, 2016).

Celui-ci a été formé par les deux types d'explosions nucléaires :

- Par des engins de type « fission » par l'interaction des neutrons rapides avec les constituants de l'air ayant ainsi produit 7×10^{-5} kg/Mt au cours des essais nucléaires (Belot et al., 1996).
- Par des engins de type « fusion » par les réactions se produisant au moment de l'explosion du type : $a_1^6Li + a_2^2H \rightarrow a_3^4He + a_4^3He + a_5^1H + a_6^1n + a_7^3H$ (Calf, 1988).

Le HT initialement produit est converti en HTO (taux de conversion proche de 100%) par réaction d'oxydation ($HT + H_2O \rightarrow HTO + H_2$) catalysée à 600 °C par du sulfate de calcium ou d'autres sels oxygénés (Bond, 1962). Une des causes de production de méthane tritié lors des essais nucléaires atmosphériques serait liée aux échanges troposphériques du méthane avec de l'hydrogène tritié provenant de la stratosphère (Jacobs, 1968).

Le pic des concentrations en tritium mesurées dans les précipitations par les différentes stations européennes est enregistré en 1963 (664 Bq/L mesuré dans l'eau de pluie à Vienne, soit près de

trois ordres de grandeur au-dessus du bruit de fond naturel) malgré la mise en place progressive des essais souterrains à partir de 1961 (cf. Figure 2 a, b et c).

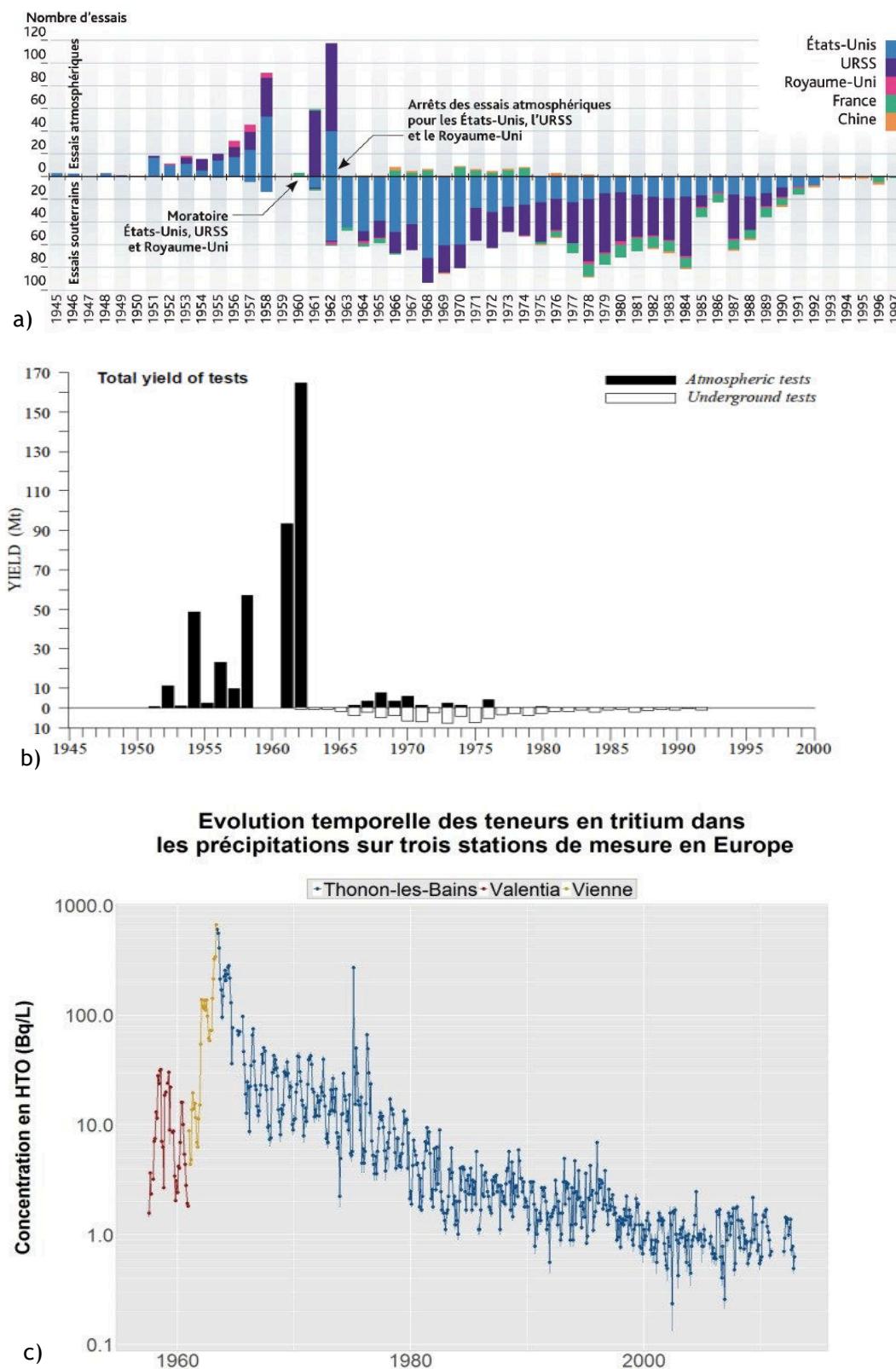


Figure 2 : (a) Evolution du nombre d'essais nucléaires atmosphériques et souterrains par pays et en fonction du temps (IRSN, 2008). (b) Représentation de la puissance totale des tests (Mt) par an (UNSCEAR, 2000a). (c) Evolution temporelle des teneurs en tritium dans les précipitations entre 1957 et 2012 (données issues de IAEA/WMO (2018)).

Compte tenu de la décroissance radioactive du tritium, il ne restait en 2009 dans l'environnement qu'environ 30 kg sur les 560 kg émis par les tirs, dont environ 90 % seraient stockés dans les océans, 10 % dans les eaux continentales et 1 % dans l'atmosphère (Guétat et al., 2008).

1.2.2.2 *Installations nucléaires et industrielles*

Le tritium est l'un des deux principaux radionucléides (avec le ^{14}C) rejetés par les installations nucléaires françaises en fonctionnement normal. Les rejets par voie liquide sont essentiellement dus aux fonctionnements des CNPE et centres de retraitement du combustible à l'inverse des rejets sous forme gazeuse, produit essentiellement par des activités liées aux applications militaires. A l'échelle du territoire français métropolitain, les Installations Nucléaires de Base classées Secrètes (INBS) de Marcoule et Valduc sont les contributeurs majeurs en termes de rejets gazeux totaux (80%), et le centre de retraitement du combustible de Hague est le contributeur principal des rejets sous forme liquide (89%) (Roussel-Debet, 2014). A l'échelle mondiale, les rejets annuels moyens dans l'atmosphère sont de l'ordre de $1,17 \cdot 10^{16}$ Bq et sont estimés à $1,6 \cdot 10^{16}$ Bq dans les milieux aquatiques continentaux et marins, pour l'ensemble des installations nucléaires (UNSCEAR, 2016).

1.2.2.2.1 *Centres Nucléaires de Production d'Electricité (CNPE)*

Le tritium rejeté par les CNPE en fonctionnement normal est un sous-produit issu de divers processus survenant dans les réacteurs nucléaires, dont l'importance dépend du type de réacteur et de sa conception. Il peut s'agir de production de tritium par fission ternaire, de réaction d'activation des neutrons avec les isotopes du lithium et du bore ou avec le deutérium présent dans le caloporteur primaire. Parmi les principaux types de réacteurs utilisés, les réacteurs à eau lourde produisent et rejettent le plus de tritium (CCSN, 2009). Le tritium généré par les réactions de fission est en grande partie contenu dans le combustible (87%) avec un dégagement associé compris entre 0,1 et 1% du tritium ainsi produit. Les quantités totales rejetées par les CNPE en France en 2008 étaient de l'ordre de $1 \cdot 10^{15}$ Bq/an, majoritairement sous forme HTO (95%) par voie liquide (IRSN, 2009).

1.2.2.2.2 *Centres de retraitement du combustible usé*

La majorité du tritium rejeté par les centres de retraitement du combustible usé est liée aux processus de formation du tritium dans les CNPE (l'essentiel du tritium produit dans les CNPE étant fixé dans le combustible et les gaines de zircaloy). Ces rejets ont pour origine la dissolution du combustible sous forme d'oxyde et sont évacués sous forme d'eau tritée essentiellement dans les effluents liquides (99% dans le cas de l'usine de La Hague en France) (IRSN, 2009). Les installations

de La Hague et de Sellafield (Royaume-Uni) rejettent respectivement $1,0 \cdot 10^{16}$ Bq/an et $1,5 \cdot 10^{15}$ Bq/an environ (UNSCEAR, 2016).

1.2.2.3 *Réacteurs nucléaires à fusion contrôlée*

Différents réacteurs thermonucléaires contrôlés sont en cours d'élaboration dans le monde. C'est notamment le cas de l'installation ITER en France. Ce type de réacteur contiendra des inventaires importants de tritium, de l'ordre de 10^{19} Bq, en tant que constituant élémentaire de la réaction de fusion (Eisenbud et al., 1979; IRSN, 2009). Par exemple pour ce type de réacteur d'une puissance nominale de 1000 MW(e), la production de ^3H serait d'environ $5 \cdot 10^{17}$ Bq par jour (Crowson, 1973; Häfele et al., 1977; Coyle, 1978). Les rejets atmosphériques en tritium sont estimés à $9,0 \cdot 10^{13}$ Bq/an, après filtration et détritiation alors que les rejets liquides devraient être de l'ordre de quelques TBq (10^{12} Bq) (IRSN, 2009).

1.2.2.4 *Centres d'études*

En France, différents centres d'études utilisent le tritium à des fins de recherche comme pour le marquage de molécules organiques ou la production de faisceaux de neutrons (CEA Saclay). C'est également le cas pour des programmes de recherche dédiés aux réacteurs à eau pressurisée (CEA de Cadarache), à la neutronographie et à la structure de la matière (ILL de Grenoble). Plus largement, différentes Installations Nucléaires de Base (INB) et INBS utilisent et produisent du tritium à des fins de recherche et de production. Les rejets des INBS de Valduc et Marcoule étaient de l'ordre de $7,5 \cdot 10^{14}$ Bq en 2010.

1.2.2.5 *Réacteurs de production de tritium*

En tant qu'élément rare à l'état naturel, il est produit artificiellement dans des réacteurs par l'irradiation du métal, d'alliages ou de sels de lithium (CCSN, 2009) ou à plus petite échelle dans des accélérateurs (Zerriffi, 1996). A titre d'exemple, l'usine de Savannah River, principale source de tritium aux États-Unis, rejetait en moyenne entre 1954 et 1988 $4,1 \cdot 10^{16}$ Bq/an dans l'atmosphère (Murphy Jr et al., 1991; CCSN, 2009). De plus, d'importants rejets incidentels, provenant de cette installation ont été rapporté entre 1974 et 1984 ($2,8 \cdot 10^{16}$ Bq au total) (UNSCEAR, 2016).

1.2.2.6 *Horlogerie et autres productions technogéniques industrielles*

Divers procédés industriels manipulant notamment des molécules de synthèse peuvent conduire à des rejets de tritium technogénique. Ces composés, généralement hautement tritiés, peuvent être produits par des industries pharmaceutiques (McCubbin et al., 2001; Croudace et al., 2012) ou de

fabrication de lampes de sécurité (IRSN, 2017). C'est également le cas des industries et ateliers d'horlogerie pouvant rejeter des résidus de peinture luminescente. De plus, les rejets de tritium issus de l'industrie horlogère, représentent chaque année une proportion non négligeable (environ 5% du tritium total rejeté pouvant atteindre jusqu'à 1.10^{14} Bq/an) (Krejci and Zeller, 1979; CCSN, 2009). Des particules tritiées provenant des peintures luminescentes utilisées dans les domaines aéronautique et militaire ou lors de la fabrication de lampes de sécurité peuvent également être diffusées dans l'environnement (Eyrolle et al., 2018a).

Enfin, les installations d'Amersham en Grande-Bretagne, spécialisées dans la production et l'utilisation de molécules marquées pour des applications médicales ou dans le cadre de recherches scientifiques, rejettent environ 1.10^{14} Bq/an (Guétat et al., 2008; Bacchetta, 2014).

Les multiples origines de ces particules et leur impact dans le temps et l'espace sur les composantes environnementales ne sont pas identifiées, en particulier en France (IRSN, 2017).

Une synthèse des principaux rejets produits, en France et au niveau mondial, par ces différentes sources est présentée dans le Tableau 2 ci-dessous :

Tableau 2 : Récapitulatif des différentes sources de tritium dans l'environnement, des activités rejetées ainsi que de l'échelle associée (les « * » correspondent à l'année de publication).

Sources	Quantités rejetées (Bq)	Echelle	Références
Production naturelle	$7,2.10^{16}$ Bq/an	Globale	(UNSCEAR, 2000b; CCSN, 2009; IRSN, 2009)
Essais nucléaires atmosphériques	$1,86.10^{20}$ Bq	Globale (essentiellement hémisphère Nord)	(UNSCEAR, 2016)
Savannah River (entre 1954 et 1988)	$4,1.10^{16}$ Bq	Locale	(Murphy Jr et al., 1991; CCSN, 2009)
Installations nucléaires (Monde)	$2,8.10^{16}$ Bq/an	Globale	(UNSCEAR, 2016)
Centre de retraitement du combustible usé de La Hague (France)	1.10^{16} Bq/an	Locale	(IRSN, 2010; UNSCEAR, 2016)
Installation nucléaire de Sellafield (Royaume-Uni)	$1,5.10^{15}$ Bq/an	Locale	(UNSCEAR, 2016)
CNPE (France en 2008)	1.10^{15} Bq/an	Locale	(IRSN, 2009)
INBS de Valduc et Marcoule (France en 2010)	$7,5.10^{14}$ Bq/an	Locale	(ASN, 2010; Roussel-Debet, 2014)
Industrie horlogère (Monde en 1979*)	1.10^{14} Bq/an	Locale	(Krejci and Zeller, 1979)
Amersham (2008*)	1.10^{14} Bq/an	Locale	(Guétat et al., 2008; Bacchetta, 2014)
ITER (France - rejets prévus)	9.10^{13} Bq/an	Locale	(IRSN, 2009)

1.3 Radiotoxicité du tritium

A l'inverse d'autres radionucléides, le tritium ne présente pas de toxicité chimique du fait de sa substitution à l'hydrogène stable, naturellement présent dans l'organisme. Caractérisé par une faible énergie d'émission ($E_{moy} = 5,7$ keV) et donc un faible pouvoir pénétrant, le ^3H est classé parmi les radionucléides les moins radiotoxiques (Delacroix et al., 2006).

Cette énergie entraîne un parcours moyen dans l'eau et les tissus humains de l'ordre de 6 μm . A titre de comparaison, l'épaisseur de la peau varie entre 0,1 et 5 mm, ce qui implique l'absence de risque radiologique par désintégration radioactive à l'extérieur du corps (Okada and Momoshima, 1993). La situation est cependant différente dans le cas d'une exposition interne.

Le code de la santé publique fixe la référence de qualité à 100 Bq/L pour le tritium (HTO) contenu dans les eaux destinées à la consommation humaine. Cette référence ne représente pas une limite sanitaire mais un seuil au-delà duquel une investigation complémentaire est mise en place pour caractériser la radioactivité contenue dans l'eau (IRSN, 2011). Pour une consommation permanente (730 L/an), l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande une valeur guide de 10 000 Bq/L pour le tritium contenu dans l'eau de boisson (WHO, 2008).

Concernant le TOL, le Codex Alimentarius fixe, à titre indicatif, une limite de 10 000 Bq/kg dans les denrées alimentaires, au-delà de laquelle les produits ne devraient pas être acceptés dans le commerce international après un rejet radioactif accidentel (IRSN, 2011).

1.3.1 Les voies d'incorporation du tritium

La vitesse de pénétration dans les tissus, organes et fluides biologiques est plus ou moins rapide en fonction de la forme de tritium considérée. Il existe trois voies d'incorporation internes et externes du tritium dans un organisme humain :

- **L'inhalation**, notamment de l'eau tritiée, qui parmi les différentes formes susceptibles d'être inhalées, est transférée dans le sang de façon significative (99%) (Bacchetta, 2014),
- **L'ingestion** de l'eau tritiée et des composés organiques tritiés par l'intermédiaire d'aliments et d'eau de consommation est rapide et complète. Elle représente le mode d'exposition dominant pour le public (ASN, 2010),
- **L'absorption cutanée** se produit très facilement pour l'eau tritiée (HTO) sous forme liquide ou gazeuse qui est rapidement transférée dans le sang. Dans une atmosphère tritiée, un tiers de l'absorption se fait par voie cutanée et deux tiers par inhalation. Des particules de tritium technogénique (huiles organiques, peintures tritiées et tritiures métalliques) peuvent aussi être intégrées par voie cutanée (Hill and Johnson, 1993; Belot et al., 1996; NCRP, 2007).

1.3.2 Effets du tritium sur l'homme

Comme pour la plupart des radionucléides, les radiations ionisantes émises par le tritium peuvent provoquer diverses lésions de l'ADN qui constituent un point crucial lors de l'analyse des effets et de l'évaluation du risque lié à l'exposition (les dommages causés peuvent provoquer des coupures simple brin, des coupures double brin, ou des altérations de bases). Celles-ci sont associées à un large spectre de conséquences biologiques possibles (cancers, effets génétiques, anomalies du développement et effets sur la reproduction) (Straume and Carsten, 1993; ASN, 2010).

La faible énergie du rayonnement peut conduire à un facteur multiplicateur des conséquences biologiques en cas d'incorporation dans la matière vivante car le dépôt d'énergie se concentre localement (IRSN, 2009). Sur le plan biologique, les facteurs de risques liés au tritium sont dus à sa très grande mobilité et à sa capacité d'échange avec les hydrogènes labiles de composés organiques tels que les acides nucléiques (ADN et ARN) ou les protéines.

Les effets biologiques et les risques radiologiques dus au tritium ont fait l'objet de multiples études épidémiologiques sur différents types de populations. Les seuls effets significatifs relevés sont liés à la chute du nombre de cellules sanguines chez des utilisateurs professionnels de peintures tritierées (Boyer, 2009). A cette exception près, aucun effet n'a été observé chez l'homme.

1.3.3 Effets du tritium sur les animaux

De nombreuses études ont été menées pour comprendre les effets du tritium sur les organismes invertébrés et vertébrés aquatiques, notamment sur le développement et la reproduction de ces organismes pour des débits de dose allant de 29 nGy/jour (très faibles doses) à 29 Gy/jour (très fortes doses). Il s'avère que les invertébrés sont plus sensibles aux effets du tritium que les vertébrés, cependant la génotoxicité induite par ce radionucléide n'a été que peu étudiée (Adam-Guillermin et al., 2012). D'autres expériences menées en laboratoire sur des cultures cellulaires et des animaux ont mis en évidence des excès de tumeurs, leucémies, malformations fœtales et mutations génétiques pouvant être induits chez des rongeurs exposés à de fortes doses, bien au-dessus des concentrations environnementales (Okada and Momoshima, 1993; Straume, 1993; Belot et al., 1996).

1.3.4 Bio-cinétique du tritium dans l'organisme

Les cinétiques d'épuration du ${}^3\text{H}$ dans l'organisme dépendent de la forme chimique de celui-ci. L'eau tritierée qui suit les voies de transfert et d'épuration de l'eau dans l'organisme est caractérisée par une période biologique d'une dizaine de jours chez un individu humain adulte (à l'exception de 3% du HTO contenu dans le sang qui est intégré dans des molécules organiques) (ICRP, 1989; Boyer,

2009). Une faible proportion du tritium contenu dans les composés organiques ingérés est incorporée aux tissus sous forme organique tandis que le reste suit la dynamique d'épuration de l'eau cellulaire. La période biologique du TOL dans le corps humain est d'environ 30 à 40 jours et peut atteindre 450 jours pour certaines molécules organiques tritiées (Okada and Momoshima, 1993; Belot et al., 1996).

1.4 Niveaux contemporains en tritium dans l'environnement français hors influence des rejets d'installations nucléaires

Un grand nombre d'échantillons de différentes matrices terrestres et aquatiques ont été prélevés par l'IRSN sur le territoire français métropolitain, essentiellement sous l'influence de rejets d'installations nucléaires. La mesure des concentrations en tritium contenu dans des échantillons prélevés hors de l'influence de ces installations permet de mesurer le degré d'anthropisation (marquage) et de définir l'impact de ces rejets sur l'homme et l'environnement. Malgré le manque important de mesures dans ces zones non impactées, les principales gammes de valeurs, mesurées pour diverses matrices dans les différents compartiments environnementaux (bruit de fond) en France, sont présentées ci-dessous.

1.4.1 Compartiment atmosphérique

Récemment, des programmes ont été lancés pour mesurer les teneurs des différentes formes de tritium dans l'environnement. C'est le cas du projet SPECTRA (SPECiation du TRitium dans l'Atmosphère) axé sur l'étude des formes physicochimiques du tritium dans l'atmosphère, notamment dans des zones situées hors influence de rejets. Les concentrations mesurées en 2016 sont comprises entre $0,19 \pm 0,01$ et $0,45 \pm 0,01$ Bq/L pour la vapeur d'eau (HTO), entre $6,0 \pm 0,8$ et $13 \pm 0,9$ mBq/m³ pour l'hydrogène tritié (HT) et inférieures à 3 mBq/m³ pour le méthane tritié (CH₃T) (Connan et al., 2017). La mesure des teneurs en tritium (HTO) dans les eaux de pluie sur les dernières années montre des concentrations comprises entre 1 et 2 Bq/L (IRSN, 2016a). De plus, les mesures compilées par IAEA/WMO (2018) entre 2007 et 2012 indiquent une concentration moyenne de 1,08 Bq/L. Cependant ces données restent ponctuelles et il n'existe que peu de chroniques de concentrations à l'échelle du territoire métropolitain.

1.4.2 Compartiment terrestre

Les concentrations en tritium dans divers échantillons de végétaux et de denrées alimentaires (vin, viande, lait) ont été mesurées entre 2007 et 2012. La détermination du bruit de fond, déterminé par le biais de ces données, est stable sur la période étudiée. Il est en moyenne de $1,4 \pm 1,2$ Bq/L d'Eau de Combustion (Bq/L_{EC}) pour le TOL et du même ordre de grandeur pour le TED (Eyrolle-Boyer

et al., 2015). Pointurier et al. (2003) ont mesuré des échantillons de feuilles de chênes et de fougères prélevés en 1999 dans une zone non influencée par des rejets d'installations nucléaires du Sud-Ouest de la France. Les concentrations mesurées sont comprises entre $0,53 \pm 0,52$ et $4,01 \pm 0,72$ Bq/L_(EC) avec une moyenne de 1,38 Bq/L_(EC) (n=54). Jean-Baptiste et al. (2007) ont également mesuré les teneurs en tritium sous forme libre et liées pour diverses matrices terrestres entre 2002 et 2005, prélevées dans des zones similaires. Les concentrations moyennes en TOL et TED étaient respectivement de 5,2 et 3,2 Bq/L_(EC) dans l'herbe, 2,3 et 1,7 Bq/L_(EC) dans la salade, 3,4 et 1,5 Bq/L_(EC) dans les mousses et 1,8 et 1,3 Bq/L_(EC) dans le lait. La concentration moyenne en TOL dans des échantillons de sol de prairie et de sols cultivés est d'environ 11 Bq/L_{EC}.

1.4.3 Compartiment aquatique continental

Les concentrations en tritium sous forme libre entre 2007 et 2010, mesurées dans différents cours d'eau, étaient en moyenne de $1,4 \pm 0,4$ Bq/L (Eyrolle-Boyer et al., 2013; Eyrolle-Boyer et al., 2015). Les concentrations en TOL dans des matières en suspension prélevées entre 1998 et 2005 en amont de la CNPE de Belleville étaient en moyenne de 18 Bq/L_{EC} (comprises entre 5 et 31 Bq/L_{EC} sur 11 échantillons prélevés) (Gontier and Siclet, 2011). Dans les sédiments, la concentration moyenne en TOL entre 2007 et 2012 sur 31 échantillons était de $2,4 \pm 0,6$ Bq/L_{EC} (Eyrolle-Boyer et al., 2015).

1.4.4 Compartiment marin

A l'échelle mondiale, le bruit de fond en HTO dans les eaux de surface océanique est compris entre 0,02 et 0,15 Bq/L (IRSN, 2017).

En 2010 au large de l'Atlantique, les concentrations d'eau de mer mesurées variaient entre $0,10 \pm 0,01$ et $0,21 \pm 0,01$ Bq/L (Fiévet et al., 2013). En Atlantique Nord-Est et en Mer Celtique, celles-ci variaient entre $0,11 \pm 0,01$ et $0,40 \pm 0,01$ Bq/L et entre $0,20 \pm 0,01$ et $0,35 \pm 0,01$ à l'entrée de la Manche pour la période 1994-2000 (Bailly du Bois et al., 2002; Bailly du Bois and Dumas, 2005). Plus récemment, dans le golfe de Gascogne, les concentrations mesurées étaient comprises entre $0,07 \pm 0,01$ à $0,40 \pm 0,01$ Bq/L (IRSN, 2017).

En Méditerranée, hors influence des apports continentaux, les concentrations en HTO sont stables et inférieures à 0,1 Bq/L, alors qu'à proximité de l'embouchure des fleuves côtiers français, les valeurs peuvent atteindre $0,50 \pm 0,01$ Bq/L. Dans les sédiments, les teneurs en TOL sont comprises entre $0,5 \pm 0,4$ à $1,5 \pm 1,4$ Bq/kg de matière sèche (Bq/kgS) et entre $0,43 \pm 0,08$ et $3,45 \pm 0,18$ Bq/L_{EC} dans les organismes marins (poissons, crustacés et moules) (IRSN, 2017).

1.5 Revue actualisée des connaissances sur le tritium dans l'environnement

1.5.1 Résumé de l'article publié

Le tritium, seul radioisotope de l'hydrogène est caractérisé par une demi-vie de 12,3 ans et par un rayonnement B de faible énergie. C'est aujourd'hui le radionucléide le plus rejeté par les CNPE et les centres de retraitement du combustible en fonctionnement normal. Il est également produit de façon naturelle, essentiellement dans l'atmosphère, et fut massivement introduit dans le passé par les essais nucléaires atmosphériques puis ramené sur les surfaces terrestres par les précipitations en marquant l'ensemble des compartiments biosphériques. D'autres sources peuvent rejeter du tritium dans l'environnement, de façon plus sporadique et localisée, sous forme de molécules marquées ou des composés solides, produits par des processus technologiques, notamment dans l'industrie lumineuse et horlogère, dans le domaine médical et dans des laboratoires de recherche.

D'importantes concentrations de TOL ont été mesurées dans les années 2000 dans différentes espèces marines présentes dans la baie de Cardiff, une zone soumise depuis des dizaines d'années à des rejets de molécules organiques marquées en tritium. Des études ont alors montré que le TOL formé à partir de ces rejets dans l'environnement serait potentiellement accumulé dans les organismes marins, allant à l'encontre des hypothèses associées aux méthodes de calcul d'impact du ${}^3\text{H}$ sur l'homme.

L'augmentation attendue des rejets de tritium dans un futur proche par des installations nucléaires telles qu'ITER a engendré une multiplication des projets de recherche ces dernières années permettant d'améliorer les connaissances sur le devenir du tritium dans l'environnement.

Afin de mieux comprendre sa dynamique et son comportement, sa spéciation doit être connue. De façon générale, le tritium peut être bio-intégré dans les organismes sous forme de TOL, puis éliminé en suivant des cinétiques plus ou moins longues via des réactions métaboliques par dilution dans l'eau tissulaire avant d'être rejeté dans le milieu ambiant. Ainsi, l'identification des formes physico-chimiques du tritium et des processus liés à sa persistance dans les compartiments environnementaux pourraient expliquer la plupart des concentrations en TOL mesurées dans les organismes. Cette publication vise à synthétiser les connaissances dans ces deux domaines en s'appuyant sur de nouvelles données présentées.

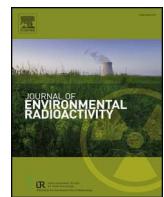
Les formes physico-chimiques du tritium, naturelles et technogéniques, observées dans la géosphère sont tout d'abord présentées (HTO, HT, CH_3T , TOL, molécules ou particules technogéniques). L'importance du phénomène de fractionnement isotopique (issu de la différence de masse molaire entre le protium et le tritium) pouvant survenir au cours de processus physico-chimiques (changement d'état) et biologiques (certaines réactions enzymatiques), discuté notamment par Le Goff et al. (2014), est également évoqué. Ce phénomène est en particulier mis en lumière lors de l'incorporation du tritium dans la matière organique végétale pour former du TOL-NE. En effet, une sous-estimation de ce fractionnement peut être faite, notamment sur la fraction échangeable du

TOL identifiée à tort comme non échangeable. Ce phénomène demeure néanmoins modéré, et ne peut en aucun cas conduire à une accumulation significative du tritium au sein des organismes vivants (IRSN, 2017).

La persistance du tritium sous ses formes liées dans les différents compartiments environnementaux et son transfert dans la chaîne alimentaire est ensuite discutée, notamment concernant les processus d'intégration du tritium au sein de la biomasse, pour différentes espèces. La persistance du tritium dans les sols puis dans les sédiments est également mise en évidence. Ce phénomène, appelé « rémanence » peut facilement être représenté par le déséquilibre du rapport TOL/HTO. Différentes études faisant état de ce déséquilibre et les hypothèses associées pour l'expliquer sont mises en avant pour différentes matrices aquatiques.

Pour conclure, le transfert du tritium sous forme libre vers les plantes est aujourd'hui mieux compris. Le devenir du TOL semble être gouverné par les cinétiques des processus métaboliques et de dégradation de la matière organique détritique dans les compartiments terrestres et aquatiques, ce qui permettrait d'expliquer la rémanence observée. Le comportement et le devenir des différentes formes technogéniques ainsi que leurs transferts au sein de la chaîne alimentaire sont, quant à eux, très peu connus.

1.5.2 Publication : “An updated review on tritium in the environment”



An updated review on tritium in the environment

Frédérique Eyrolle^{a,*}, Loïc Ducros^a, Séverine Le Dizès^a, Karine Beaugelin-Seiller^a, Sabine Charmasson^a, Patrick Boyer^a, Catherine Cossonnet^b

^a Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV, SRTE, BP 3, 13115 Saint-Paul-lez-Durance, France

^b Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV, SAME, Bois des Rames, Bat 501, 91400 Orsay, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Tritium
Disequilibrium
Environmental compartments
Speciation
OBT
Persistence

ABSTRACT

Various studies indicated more or less recently that organically bound tritium (OBT) formed from gaseous or liquid tritium releases into the environment potentially accumulates in organisms contradicting hypotheses associated to methods used to assess the biological impact of tritium on humans (ASN, 2010). Increasing research works were then performed during the last decade in order to gain knowledge on this radionuclide expected to be increasingly released by nuclear installations in the near future within the environment. This review focusses on publications of the last decade. New unpublished observations revealing the presence of technogenic tritium in a sedimentary archive collected in the upper reaches of the Rhône river and findings from the Northwestern Mediterranean revealing in all likelihood the impact of terrigenous tritium inputs on OBT levels recorded in living organisms are also presented. Identifying and understanding the physicochemical forms of tritium and the processes leading to its persistence in environmental compartments would explain most observations regarding OBT concentrations in organisms and definitively excludes that tritium would “bio accumulate” within living organisms.

1. Introduction

Tritium (T) is a rare isotope of hydrogen and its only radioactive form. Tritium is a low-energy beta emitter, which disappears from the environment relatively quickly (physical half-life of 12.31 years). Despite the difference in mass between tritium and hydrogen (H), they occur in the same physicochemical forms. Although the most common form of tritium in the natural environment is tritiated water (HTO), tritium is also found in gaseous form in the atmosphere (e.g. tritiated hydrogen or HT and to a lesser extend tritiated methane) and in forms bonded to organic matter in the biosphere (organically bound tritium or OBT). Hydrogen is the lightest of the known elements and, in terms of number of atoms, makes up most of our universe. Hydrogen and its isotopes are therefore ubiquitous in the environment, particularly mobile and highly exchangeable both within and between the different abiotic and biotic components of the environment.

Tritium is continually produced in the upper layers of the atmosphere (as a cosmogenic radionuclide) and enters the troposphere then the hydrosphere due to its rapid interaction with oxygen in the air to form tritiated hydroxide (HTO), i.e. tritiated water. The global equilibrium content of tritium of natural origin is around 1 EBq. Past atmospheric nuclear tests introduced around 200 EBq of tritium into the atmosphere and increased the tritium concentration of rainwater

throughout the Northern hemisphere by a factor of nearly 1000 at the maximum fallout levels in 1963 (IAEA/WMO, 2001; Michel, 1976; Miskel, 1971; Schell et al., 1974; Weiss et al., 1979), labelling all compartments of the biosphere. Traces of this fallout are recorded in the cellulose of tree rings in various part of the Northern hemisphere. This evidences that biomass has been labelled at large scale and that tritium persists for years at least in some refractory organic compounds such as lignin and cellulosic matrices (Brown, 1979; Fuma and Inoue, 1995; Kozak et al., 1993). Recent research has shown that tritium incorporated in organic matter during this stage has gradually been transferred to rivers as the organic matter has decomposed and the soil has eroded, causing the sediment in rivers to be marked with organically bound tritium for several decades (Eyrolle-Boyer et al., 2014a; Gontier and Siclet 2011). In the oceans, traces of tritium from past atmospheric fallout are still being recorded today and are being used in particular to gain a better understanding of ocean circulation at regional and global scales (e.g. Broecker et al. (1986); Povinec et al. (2011); Roether et al. (2013); Van Scoy et al. (1991)).

Tritium is the dominant radionuclide in releases from nuclear plants. It is currently estimated that 0.1 EBq is released each year by nuclear facilities throughout the world (UNSCEAR, 2000, 2016). As the nuclear power plant park is updated, fuel management methods evolve, and new facilities that produce tritium are introduced (ITER project), it

* Corresponding author.

E-mail address: frédérique.eyrolle-boyer@irsn.fr (F. Eyrolle).

seems likely that tritium releases into the environment will increase in the future.

In addition, other artificial sources of tritium, which are more diffuse and therefore perhaps less known, are also sporadically observed in the environment, locally or regionally. These must be related to effluents or residues containing labelled molecules or solid compounds produced by industrial technology processes (i.e. technogenic tritium). Humans started using tritium's luminescent properties midway through the last century to replace the radium-226 used since the 1920s, particularly in watchmaking for illuminating watch and compass dials (Krejci and Zeller, 1979), and in the luminizing industry to produce permanent warning lights. Tritium is also used in hospitals for diagnostic or therapeutic purposes, in research laboratories, as a tracer in oil and gas exploration studies and in hydrology (Galeriu et al., 2005; Thompson et al., 2011; WHO, 1983).

The radiotoxicity of this radionuclide, as low beta emitter (mean 5,685 keV, maximum energy 18 keV), is limited. Its predominant form within the environment is tritiated water thus the most common exposure pathway for humans is ingestion. Dosimetric impact calculations indicate that tritium releases from French NPP's contribute only marginally to exposure to the public. Indeed, in the vicinity of these facilities, the contribution of tritium to the dose varies between ten nano-sievert and a few hundred nano-sievert per year depending on site and year (Le Guen, 2008; Le Guen et al., 2009). This exposition rate is far lower than the regulatory dose limit of 1 milli-sievert per year for the public and the mean exposition rate due to natural radioactivity estimated to 2,9 milli-sievert per year in France (IRSN, 2016).

In 2006 and 2007, British environmental and health agency publications (HPA, 2007; RIFE, 2005) reported high concentrations for OBT in several marine species (flatfish, crustaceans, molluscs) in Cardiff Bay, an area subject to industrial releases of organic molecules labelled with tritium. Similar though less pronounced observations were made in the Irish Sea, an area affected for decades by tritiated releases from the spent fuel reprocessing plant at Sellafield. These studies indicated that OBT formed from tritium released into the environment potentially accumulates in organisms contradicting hypotheses associated to methods used to assess the biological impact of tritium on humans (ASN, 2010).

The physicochemical and biological processes governing tritium fate as a radioactive isotope of hydrogen are broadly known; no phenomena are likely to cause significantly greater concentrations of tritium in organic matter than of stable hydrogen, which behaves in the same way. To understand properly what happens to tritium in the environment, its physicochemical form (i.e. its speciation) must first be known. The analysis of observations relies heavily on this knowledge. For example, the characterization of the physicochemical forms of tritium in the atmosphere in the surrounding of the La Hague reprocessing plant allows the derivation of a robust dataset and its interpretation (Maro et al., 2017) for modeling tritium transfer in a grassland ecosystem (Le Dizès et al., 2017). Another example lies in the high concentrations observed in marine organisms sampled in Cardiff Bay and the Severn Estuary (HPA, 2007; RIFE, 2005) which in all likelihood reflect the persistence of tritium at high concentrations in organic molecules ingested by those organisms, rather than the bioaccumulation in the organisms of tritium from seawater. Tritium is biointegrated, i.e. organically bound at high concentrations in the organism's tissues, before being recycled by the organism's metabolism and gradually diluted in the stable pool of hydrogen of the organism's own water content or of the seawater. This singular example of the behavior of tritium, the source of a controversy about the possible existence of tritium bioaccumulation, shows the importance of gaining a better understanding of the physicochemical forms of tritium and of their behavior. This is required particularly in seawater, and especially for tritium bound to organic molecules, so that concentration factors, i.e., the ratio between tritium concentration in an organism and tritium concentration in surrounding water, can be interpreted correctly. Concentration

factors determined for tritium bound to organic matter should not be seen as equivalent to bioaccumulation factors, as conventionally defined. Indeed, « bioaccumulation » designs processes among which a pollutant accumulates within a living organism or a part of it and can become harmful (ASN, 2010). If an organism has been exposed in the past to higher environmental concentrations than at present, this past contamination may persist in some tissues, causing an apparent imbalance in relation to the current environmental concentration of the contaminant, which might be lower than in the past. Persistence can also be observed in abiotic components (soils or sediments) when physicochemical processes cause a substance to be fixed in the environment for a long period (ASN, 2010; Eyrolle-Boyer et al., 2014a; Kim et al., 2012).

Identifying and understanding the physicochemical forms of tritium and the processes leading to its persistence in environmental compartments would explain most observations regarding OBT concentrations in organisms. This review aims to summarize the knowledge acquired to date in these two fields. Some new data will also be presented in this paper to support certain statements: those revealing the presence of large quantities of technogenic tritium in a sedimentary archive collected in the upper reaches of the Rhône river; and findings from the Northwestern Mediterranean revealing in all likelihood the impact of terrigenous tritium inputs on OBT levels recorded in living organisms.

2. Physicochemical forms of tritium and their behavior in the environment

In the environment, tritium, like hydrogen, is present in all compartments of the geosphere, including atmosphere, hydrosphere and lithosphere, the biosphere and the anthroposphere. Numerous physicochemical forms of tritium are distributed among those compartments and exchange among themselves (Fig. 1).

2.1. Tritiated water (HTO) in the hydrosphere

The predominant form HTO tends to remain conservatively in water mass and is potentially found throughout the whole hydrosphere i.e., water from precipitation, natural surface water, groundwater, seawater,

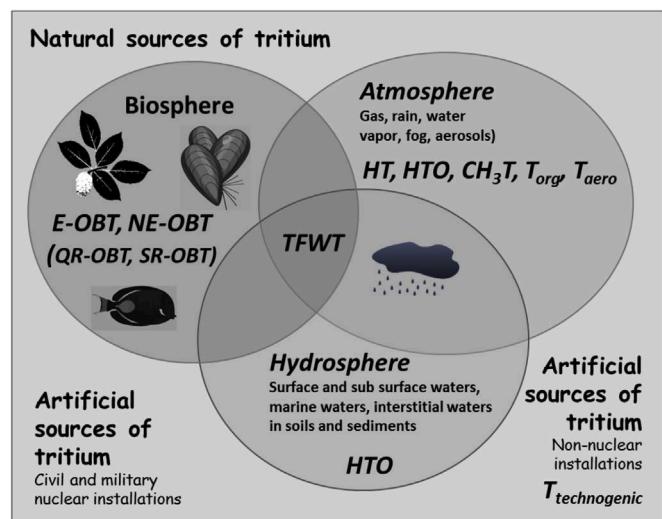


Fig. 1. Physicochemical forms of tritium in the environment; HT (tritiated hydrogen), HTO (tritiated water), CH_3T (tritiated methane), T_{org} (gaseous organic tritium), T_{aero} (tritiated aerosols), TFWT (Tissue Free Water Tritium), $\text{T}_{\text{technogenic}}$ (technogenic tritium), E-OBT (Exchangeable Organically Bound Tritium), NE-OBT (Non Exchangeable Organically Bound Tritium), QR-OBT (Quickly Recycled Organically Bound Tritium), SR-OBT (Slowly Recycled Organically Bound Tritium). Images from courtesy of the Integration and Application Network, University of Maryland Center for Environmental Science (ian.umces.edu/symbols/).

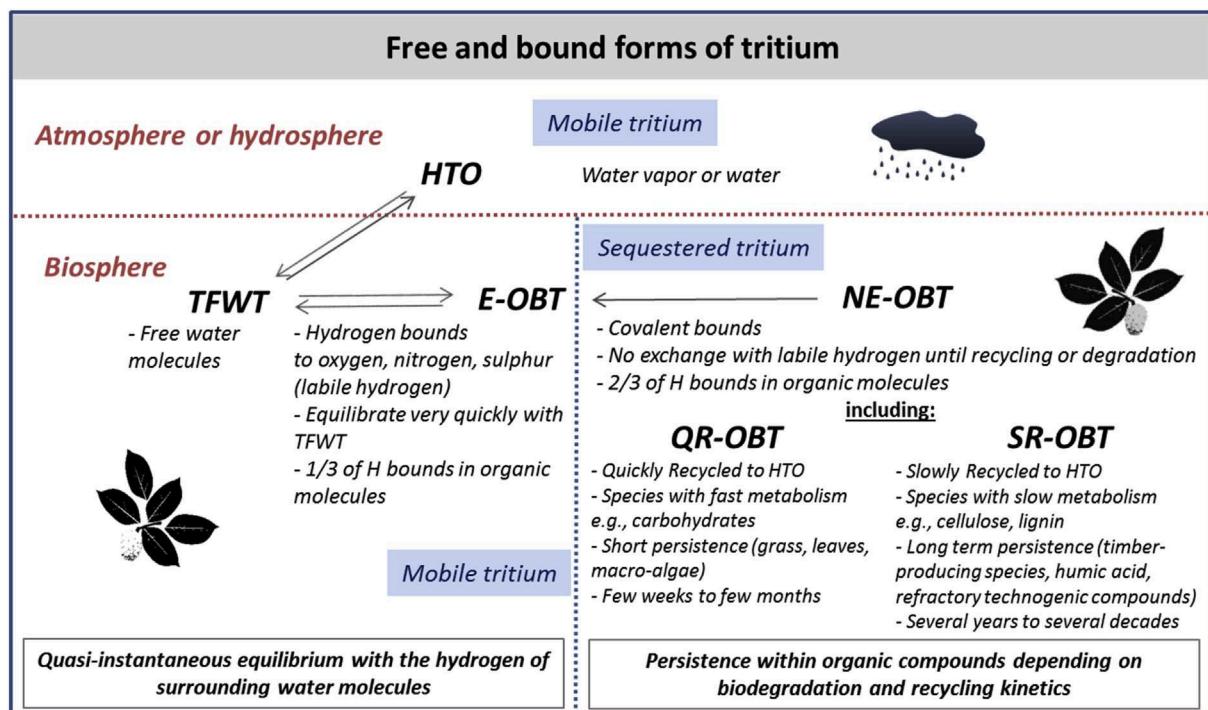


Fig. 2. Exchange between free (mobile) and bound forms (sequestered) of tritium within the environment; HTO (tritiated water), TFWT (Tissue Free Water Tritium), T_{technogenic} (technogenic tritium), E-OBT (Exchangeable Organically Bound Tritium), NE-OBT (Non Exchangeable Organically Bound Tritium), QR-OBT (Quickly Recycled Organically Bound Tritium), SE-OBT (Slowly Recycled Organically Bound Tritium). Images from courtesy of the Integration and Application Network, University of Maryland Center for Environmental Science (ian.umces.edu/symbols/).

interstitial water in soils and sediments, evapotranspiration water (Connan et al., 2015). It is a form widely used in hydrology to determine transfer times between surface water and groundwater (Bowen and Roether, 1973) and to determine the dispersion of industrial tritiated releases at sea (Bailly du Bois et al., 2002; Bailly du Bois et al., 2011). Concentrations in the hydrosphere vary according to many parameters including latitude, season, age of the water mass, hydrology, drainage basin size, precipitation rate, altitude, etc (Hadžišehović et al., 1978, 1982; Momoshima et al., 1991; Palomo et al., 2007; Radwan et al., 2001). River waters generally present HTO concentrations that are significantly lower than those of rainwaters due to radioactive decay during water mass transfer from atmosphere to the hydrosphere (Ducros et al., 2018). The variations in HTO concentrations in the hydrosphere are generally extremely dynamic, linked to rapid transfers of hydrogen and water molecules within different components of the environment.

2.2. Tritiated water vapor (HTO), gaseous forms and aerosols in the atmosphere

Tritium is present in the atmosphere in the form of water vapor (HTO), as well as in the form of tritiated hydrogen (HT), tritiated methane and other organic gases (CH_3T , other T_{org}); it is also present in the form of tritiated aerosol particles.

In the case of nuclear facilities being dismantled and spent fuel reprocessing plants, the HT forms are often the most common in atmospheric releases. For example, sodium degradation operations (dismantling the Creys-Malville facility, France) generate tritium release mainly in HT form (Clavel et al., 2015). These forms are suspected of causing an increase in tritium transfers through leaves (Cline, 1953; Inoue et al., 1988; Momoshima et al., 1999; Yamada et al., 1989). Due to its low solubility when compared to HTO, HT is not directly assimilated by leaves by the way of foliar absorption. The transfer of HT towards leaves occur indirectly via adsorption of HTO by the root system. It is now widely accepted that the oxidation by microorganisms

in the soil of gaseous forms brought by the atmosphere increases tritium concentrations in these environments (Garland and Cox, 1980; Ichimasa et al., 1988; McFarlane et al., 1978; Ota et al., 2007; Yokoyama et al., 2004). The oxidized form of tritium (HTO) produced by the microbial oxidation of HT in soil then accumulates in the interstitial water in the soil or is partially re-emitted into the atmosphere in the form of tritiated water vapor. Part of this production is incorporated into organic molecules (plant production, soil organic matter) during metabolic activity (Paul et al., 2016). Water vapor near the soil surface is expected to have significantly different tritium concentrations from those of rivers or precipitation, depending on tritium initially accumulated in soils and on water fluxes and exchanges. Relatively recent work shows, for example, that the tritium concentration of water vapor in the air above the Indian Ocean (first ten metres) is 10 times higher than that measured at sampling points in surface seawater (Kakiuchi et al., 1999). This is explained by the downward movement of tritium from the stratosphere, where it is produced, to the troposphere.

The presence of tritium in the form of aerosols is poorly documented. When tritium is measured associated with this form, it may correspond to re-suspensions of labelled soil particles, bioaerosols composed of bacteria or emitted from terrestrial biomass, or aerosols produced by industrial operations handling tritium (case of the SRB Technologies factory in Pembroke, Canada). Little observation of tritiated aerosol particles has been carried out so far (IRSN, 2014). In the near field of the AREVA NC La Hague spent fuel reprocessing plant, the aerosol form of tritium was investigated by liquid scintillation analysis of atmospheric filters (IRSN, 2014). However, this form has not been detected (detection limits around 0.02 Bq/m^3). Some studies have suggested that airborne fine particles deposit to leaf surfaces and contaminants contained in the fine particles may be absorbed by plants via stomatal penetration (Uzu et al., 2010; Xiong et al., 2014).

2.3. Organically bound tritium (OBT) in the biosphere

In organic molecules, tritium is bound by strong covalent bonds, i.e. C-bound tritium tightly held to the organic structure, or is retained through weak hydrogen bonds (hydrogen bridge), i.e. labile hydrogen. In plants, animals and in most environmental compartments, labile hydrogen (hydrogen bonded with atoms of oxygen, nitrogen or sulphur, accounting for approximately a third of the hydrogen in organic molecules) reach a quasi-instantaneous equilibrium with the hydrogen of surrounding water molecules (Le Goff et al., 2014). This theoretical concept has been widely used to differentiate between the exchangeable and non-exchangeable forms of organically bound tritium (E-OBT and NE-OBT, respectively; e.g. Baglan et al. (2011); Jean-Baptiste and Fourré (2013); Kim and Korolevych (2013)). It is generally accepted that E-OBT equilibrates very quickly with Tissue Free Water Tritium (TFWT), which is itself at equilibrium with the water molecules in the surrounding environment (water or water vapor) (e.g., Brudenell et al. (1997)) and can be extracted by collecting water from freeze drying (Fig. 2).

Experimental protocols have been developed to separate these two forms of OBT (Cossonnet et al., 2009; Pointurier et al., 2004), particularly by extracting the E-OBT from powdered freeze-dried sample through successive mixing and rinsing with tritium-free water. The distinction between these two forms can depend heavily on the nature of the organic molecules found in the different environmental matrices (Bacchetta, 2014) and can be extremely sensitive to chemical separation operations. A new French standard gives protocols and recommendations to analyze TFWT and OBT in environmental matrices (AFNOR, 2016). The document deals with OBT analysis but not with the analysis of its different forms, E-OBT and NE-OBT.

It is thought that, on average, around 70% of the tritium bound to the organic matter of plants is in a non-exchangeable form, with the remainder (30%) equilibrating with the tritiated water to which the organic molecules are exposed to Belot et al. (1996). However, the relative amount of this exchangeable organic fraction varies according to different authors: Pointurier et al. (2004) give bibliographical values ranging from 11% for cellulose to 22% for potatoes and grapes. Renard et al. (2017) estimate exchangeable fractions of tritium in ryegrass leaves and seeds ranging from 27% to 38%. Modeling approaches show that the proportion of the fast kinetic compartment (TFWT, E-OBT) necessary to improve the estimation of the total OBT concentrations in grass referring to observations should range from 25% to 30% (Le Dizès et al., 2017).

Meanwhile, NE-OBT causes tritium to persist in organic matter, the fate of which depends on the reaction kinetics, particularly the decomposition and recycling dynamics of the organic compounds. Greater OBT concentrations than the HTO concentrations of the surrounding environment have been widely observed in terrestrial plants (Daillant, 2004; Jean-Baptiste et al., 2011; Kim and Korolevych, 2013) or aquatic plants (Eyrolle-Boyer et al., 2015; Fiévet et al., 2013), soil (Kim et al., 2012; Thompson et al., 2015) and in river sediments collected away from the influence of releases from nuclear facilities (Eyrolle-Boyer et al., 2014a). This shows the persistence of tritium initially integrated into the organic matter within these matrices. These findings merely confirm the results of the many experimental studies on the formation and translocation of OBT in plants (e.g. Choi et al. (2002); Diabaté and Strack (1997); Garland and Ameen (1979); Guenot and Belot (1984); Melintescu and Galeriu (2017)). It is worth pointing out that terrestrial plants keep a historical record of contamination. Indeed although tree leaves seem to be good indicators of mean environmental current ambient levels (Baglan et al., 2011) lichens are better long-term bio-integrators because of their slow metabolism (Daillant, 2004). This suggests that, following chronic tritium releases, timber-producing species will sequester tritium for longer than species with fast metabolism.

In the case of biodegradable organic molecules, there is not strictly any non-exchangeable organically bound tritium. Some organic

compounds, such as lignin, cellulose and humic acids in soil, are residues from the decomposition of organic matter and persist in the environment for several years. Others, like carbohydrates, are rapidly recycled and broken down. A recent study shows that in the soil organic matter studied, 70% of C-H bonds were broken after one year during decomposition processes, releasing the hydrogen in its H₂O form (Paul et al., 2016). On this basis, it now seems appropriate to propose a distinction within the so called NE-OBT by defining two new forms that take account of how easily the organic compounds decompose: quickly recycled OBT (OBT-QR) and slowly recycled OBT (OBT-SR). These forms would take account of the different residence times of tritium in organic molecules and would make it possible to determine how long the tritium would persist in these compounds (Fig. 2). That did not necessarily mislead to develop new techniques or protocols for measuring these forms, but rather to define key parameters that would be useful to measure in order to estimate the biodegradability of organic compounds carrying tritium. Early thoughts include elemental carbon and nitrogen analyzes, ¹³C and ¹⁵N analyzes to determine the isotopic signatures of organic compounds ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$), cellulose or lignin analyzes. This approach has been used to develop a mass recovery model at the watershed scale for estimating, from the tritium activities inputs from precipitation, the quantities of tritium that accumulate in biomass as organically bound tritium, and the quantities transferred to rivers due to terrestrial organic matter degradation (Eyrolle-Boyer et al., 2014a).

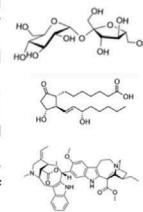
Tritiated water vapor or tritiated water released from nuclear industries in the atmosphere or in rivers, respectively, is easily incorporated as tissue-free water tritium into living organisms and may label organic tissues as organically-bound tritium forms through metabolic processes, especially photosynthesis in the case of plants. Fast equilibrium is reached between HTO in biological matrices and tritiated water in the surrounding environment while long residence time characterizes OBT dynamics (Boyer, 2009; Choi et al., 2002; IAEA, 2014; Kim et al., 2013b; Murphy, 1990; Thompson et al., 2015; Vichot et al., 2008) leading to tritium persistence within living organisms of the environment.

2.4. Technogenic tritium from the anthroposphere

In addition to the bio-integration of tritium into “natural” organic molecules, industrial processes using synthetic molecules and various materials can lead to the production of “technogenic” tritium (Table 1). These generally highly tritiated molecules or particles are produced either by pharmaceutical industries, as observed in the Bristol Channel and Cardiff Bay (UK) (Croudace et al., 2012; McCubbin et al., 2001; Williams et al., 2001), or with luminous paint residues by the watch industry (e.g., Schonhofer and Pock, 1995) as seen in the sedimentary archives of the upper reaches of the Rhône and the surface sediments of rivers in the upper Rhône area (Krejci and Zeller, 1979; Jean-Baptiste et al., 2007; IRSN, 2016; Gontier and Siclet 2011), and with residues from factories manufacturing luminous safety lighting (SRB Technologies factory, Pembroke, Canada) (CNSC, 2016). As in the last two examples, it is now expected that barely biodegradable (i.e. refractory) tritiated submicrometer particles will have been dispersed in the environment. These sources, probably numerous and widespread, are not well identified and their impact in time and space on the components of the environment is not known either. Note that these forms are difficult to analyze when they are in water because the samples are generally distilled before scintillation analyses (only the water and tritiated water molecules are extracted), and their contribution could be difficult to discern in solid matrices such as soils and sediments, being heavily diluted with coarser particles.

No studies of the uptake of these particles by living organisms, their persistence and their potential accumulation throughout the food chain have been conducted to date by the scientific community in the specific case of tritium.

Table 1
Description of some known sources and nature of technogenic tritium.

Sources and nature of technogenic tritium	
Tritiated molecules	<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). 
Tritiated solid compounds	<p>Luminous 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. 
Fusion reactors	<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. Tritium isotopic fractionation (T/H)

Tritium is heavier than its stable counterpart hydrogen, which increases dipole moment of tritiated water molecules (HTO) from 105° to 120° and causes isotope fractionation T/H by altering the kinetic and thermodynamic properties of the water molecule. These processes are involved at each phase change (evaporation, condensation, solidification, melting) (e.g. Baumgärtner and Kim (1990)) and are used particularly for the electrolytic enrichment of water, a method that concentrates tritium contained in a very small quantity in a freshwater or seawater sample before precise measurements can be made by using liquid scintillation (e.g., Kumar et al. (2016)). With deuterium (D), a non-radioactive isotope of hydrogen that is also heavier than hydrogen itself, isotopic fractionation (D/H) is observed and is used for example for the study of plant growth (e.g. Baumgärtner and Kim (1997); Epstein et al. (1976)), for the differentiation of C3 plants (like meadow grass and wheat) from C4 plants (like maize and sugar cane) (e.g. White (1989)). C4 plants are organisms that have adapted their photosynthetic activity to constraining surrounding environments (e.g. hot and dry climate, soil with low water potential, water stress). C4 plants display an efficiency to fix CO_2 present in the atmosphere (carboxylation) which allows them to have a photosynthetic yield superior to the plants in C3 (the most prevalent). The photorespiratory activities in the C4 plants are also more restricted compared to the C3 plants. This last property implies enrichment of the heaviest isotopes of carbon and hydrogen within these organisms ($^{14}\text{C}/^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^3\text{H}/^2\text{H}/^1\text{H}$). Isotopic fractionation is used for the study of climate change (Schiegl, 1972). In particular, the natural D/H ratio of plants and sediments has been used as a proxy to reconstruct past climate and paleoenvironmental conditions, by providing additional information on water cycle (Epstein et al., 1976; Gleixner and Mügler, 2007; Ruppenthal et al., 2010; Sessions et al., 1999).

It is now widely accepted that tritium in a non-exchangeable form is incorporated into plant organic matter with little isotope fractionation; i.e. from 0.3 to 3% during metabolic processes (e.g. ASN (2010); Baumgärtner and Kim (1997); Belot et al. (1996); Boyer (2009); Kim

and Baumgärtner (1991); McFarlane (1976); Renard et al. (2017)). Recently authors underline sources of uncertainties associated with the empirical values of isotopic fractionation (Jean-Baptiste et al., 2011; Le Goff et al., 2014; Melintescu and Galeriu, 2017). In particular, Le Goff et al. (2014) underline that T/H ratios are too often evaluated, with limited liability, on the basis of the OBT/HTO information. This approach leads to underestimating the fractionation in the NE-OBT compartment of 5–50% because OBT may potentially include a fraction of labile exchangeable tritium. The same authors indicate that fractionation is nonetheless moderate, and in no way can lead to a significant accumulation of tritium within living organisms.

4. Persistence of tritium in the environment and transfer to the food chain

The persistence of tritium in its organically bound form in terrestrial plants (grass) or in the marine domain (macro algae) is from a few weeks to a few months and it can be much longer in the case of woody plants and in sediments containing detrital organic matter from soils (several years to several decades) (Eyrolle-Boyer et al., 2014a; Fiévet et al., 2013; Le Dizès et al., 2017). The periods of persistence within the various environmental components are not precisely established.

If the radioactive decay of tritium leads to a residual activity of less than 1% of the activity introduced after about 85 years, the degradation of the organic matter leads to reduce the residence time of OBT in biological components or compartments containing organic matter (soils and sediments).

4.1. Sequestration of tritium in biomass

As mentioned above, tritium is incorporated into organic matter in the form of organically-bound tritium and a large proportion of it (around 70%) appears to be sequestered in a manner that is difficult to reverse (it is not readily exchangeable with the TFWT or the surrounding environment). This is observed in terrestrial plants (grass, lichens, the cellulose of trees, pine cones, leaves, fruit, soybean,

peanuts, vegetables) (e.g., Akata et al. (2015); Baglan et al. (2011); Daillant (2004); Diabaté and Strack (1997); Hisamatsu et al. (1998); Jean-Baptiste et al. (2011); Kim and Korolevych (2013); Korolevych et al. (2014); Le Dizès et al. (2017); Momoshima et al. (1999); Renard et al. (2017); Roussel-Debet (2014); Stark et al. (2005); Svetlik et al. (2014); Takashima et al. (1987); Vichot et al. (2008)), aquatic plants in continental (Eyrolle-Boyer et al., 2014a) and marine environments (e.g., Fiévet et al. (2013); Jaeschke and Bradshaw (2013)), soils (e.g. Kim et al. (2012)), sediments (Ducros et al., 2015; Eyrolle-Boyer et al., 2014a), suspended matter in estuaries (Turner et al., 2009) and mollusks or fishes (e.g. Jaeschke and Bradshaw (2013); Kim et al. (2013a, 2016)). It thus appears that all compartments of the biosphere act as reservoirs of organically bound tritium over some period of time, though the residence time is shortened by the relatively rapid radioactive decay of tritium ($T_{1/2}$ 12.3 years). Terrestrial and oceanic biomass, living then detrital organisms, soils and sediments where the organic matter of the biosphere accumulates, are all compartments that store these forms of tritium. The behavior of tritium in terrestrial plants mainly depends on the plant's use of water, which determines water absorption by their roots, and on photosynthesis and the ensuing (daytime or nighttime) metabolic processes; in particular, photosynthesis is the main pathway of incorporation of tritium in organic form into vegetation and is the leading source of OBT production.

It was long ago demonstrated that tritiated water (water or water vapor) is incorporated into autotrophic plants (Belot et al., 1996; Boyer, 2009) through exchange with tritiated water vapor from the atmosphere, via the stomata of the aerial parts of the plant and through the root system, from tritiated water in the soil. Some models show (1) a good fit between the model's predictions and the variability of the TFWT concentrations observed, and (2) the need to add a component with rapid kinetics to improve the OBT predictions (Le Dizès et al., 2017). However efforts are still required to a better understanding of the root and air pathway balance on TFWT dynamics subject to various environmental conditions and to the potential role of OBT production at night (Melinescu and Galeriu, 2017).

Tritium labelling of terrestrial plants subject to chronic atmospheric releases from nuclear facilities is observed in the leaves of trees, which provide a record of environmental levels (Baglan et al., 2011; Roussel-Debet, 2014), in different plants (e.g., Koříková et al. (2016)), and particularly in plants with slow metabolism (Daillant, 2004). Among the many studies on tritium uptake by plants, the recent experimental work by Shen and Liu (2016) shows for example that there is greater persistence in soybeans than in soybean leaves, especially at night. The same authors also highlight a variation in the rates of tritium (OBT/TFWT) persistence between peanuts and peanut leaves, and between daytime and night-time (Shen et al., 2015), confirming the need for models to take these different parameters into consideration to differentiate tritium accumulation in the various part of the plant, in particular in beans and leaves. Choi et al. (2005) had already shown that, because of tritium's persistence in vegetables such as Chinese cabbage and radish plants, the bound (OBT) fraction made a greater contribution to the ingestion dose than the tissue free water tritium (TFWT) fraction.

In the case of longer-lived plant species (Fuma and Inoue, 1995), show that trees have kept a record of tritium fallout introduced by atmospheric weapons testing. These reservoirs constitute significant stocks on a global level, feeding into soil as they decompose, then into river sediments through soil erosion from drainage basins.

4.2. Persistence of tritium in soils

Persistence of tritium in soils due to OBT forms were observed by various authors. Momoshima et al. (1999) show an accumulation and enrichment of OBT in soil humus due to the decomposition of old pine needles since fresh pine needles do not present such OBT levels. Kim et al. (2012) demonstrate from the study of 25 cm soil cores sampled

near the Chalk River Laboratories nuclear facilities (CRL, Canada), that these systems retain the signature of historical releases. Whereas HTO concentrations in the soil are not significantly different from the background levels recorded in Ontario (background levels for Canada), OBT concentrations are significantly higher, particularly in the 5 cm top soils where organic matter accumulates. In addition, the same authors show that unlike with HTO concentrations, there is no seasonal variability in OBT concentrations. Even more recently, Mihok et al. (2016) show the persistence of tritium in soil in the vicinity of the SRBT factory in Pembroke (Canada). The authors associate those OBT levels with historical releases from the factory. So do Du et al. (2016), who studied OBT in the soils around a nuclear facility. These last authors show that tritium concentrations in those soils are extremely disparate and that OBT/HTO ratios vary significantly, both spatially and as a function of depth, demonstrating the persistence of tritium from historical releases in this compartment. The data set obtained by Mihok et al. (2016) from soil irrigation experiments show clearly that the OBT/HTO ratio is mostly much higher than the theoretical equilibrium value of 0.7 reported by the authors, but it is close to equilibrium when the irrigation water is highly contaminated with tritium. For tap and rain irrigation experiments, the OBT/HTO ratio increases during the development stage of plants. The SRBT factory is also characterized by the emission of other forms of tritium than HTO and HT, such as aerosols or organic tritium. The potential presence of these airborne tritiated aerosols (or organic tritium) forms might affect the OBT/HTO ratios observed in those specific Canadian environments.

4.3. Persistence of tritium in river sediments

Little research was performed on sediments, whether in continental or marine environments. Croudace et al. (2012); McCubbin et al. (2001) and Williams et al. (2001) studied sediments from the Severn Estuary and Cardiff Bay contaminated by labelled tritiated organic molecules released by the pharmaceutical industry. Le Guen (2008) highlighted the contamination of the Rhône River and the Rhine River with technogenic tritium from the watch industry. The persistence of OBT was recently discovered in a sedimentary archive collected in the upper reaches of the Rhône River (France) (to be published). This archive that records sedimentary deposits accumulated since the middle of the last century has residual OBT concentrations of more than 5000 Bq/L of combustion water at a depth of around 1 m (Fig. 3). Reconstruction of the OBT concentrations in suspended particles originally deposited by taking into account the radioactive decay (red dots) reveals that, between 1960 and 1990, OBT concentrations in suspended matter transferred by the Rhône River in this area were more than 10,000 Bq/L of combustion water. These levels indicate clearly a technogenic origin for this organic form of tritium (from the watch industry Gontier and Siclet (2011)). These tritium-labelled particles, introduced into the very upper reaches of the Rhône River, have been flowing down the river to its outlet at the sea for more than half a century. This historical persistence of technogenic tritium in Rhône sediments probably plays a non-negligible role in the tritium labelling of the ecosystem in the Gulf of Lion, since most of the water, particles and nutrients on this part of the Mediterranean coast come from the Rhône River.

To our knowledge, only Kim et al. (2016) and Périon et al. (2016) report the persistence of tritium in lake or river sediments due to chronic releases by the nuclear industry, along with Eyrolle-Boyer et al. (2014a); Ducros et al. (2015) and Gontier and Siclet (2011). These last authors revealed the persistence of tritium from atmospheric fallout in river sediments from a synthesis of data acquired in the last few decades for OBT concentrations in sediments, suspended matter and fish from rivers not affected directly by industrial releases. The data analysis showed the persistence of tritium from historic atmospheric weapons test fallout in terrestrial biomass (Eyrolle-Boyer et al., 2014a). These researches attribute to the stocks of OBT constituted during this period of time the likely cause of imbalance of OBT/HTO ratios observed in

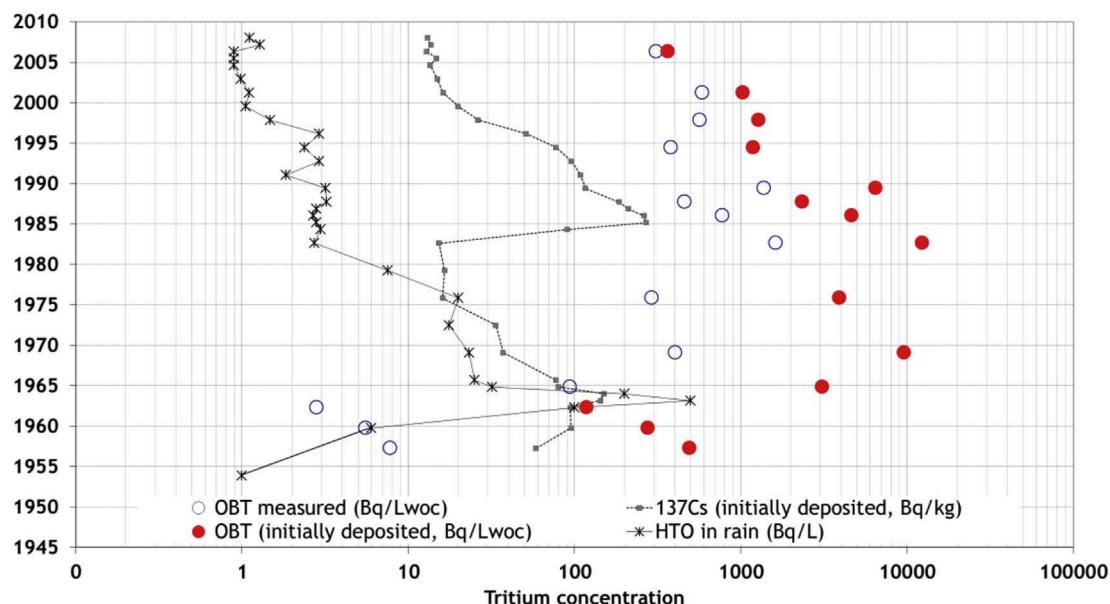


Fig. 3. OBT concentrations (Bq/L of water of combustion, Bq/L_{woc}) measured, white points, in a sedimentary archive collected by J. Bedell and B. Mourier (ENTPE, Lyon, France) in the upper reaches of the Rhône River in April 26, 2008 (45.701558 N, 5.55405 E), and calculated for the year of sediment deposited taking into account the radioactive decay (Bq/L_{woc}), red points; Tritium concentrations (Bq/L) in rains (Thonon-les-Bains, France) of the same year, black crosses; ¹³⁷Cs concentrations were used for datation, small grey points; unpublished data. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

these aquatic systems. Most of naturally occurring organic compounds in rivers come from soil erosion (allopathic compounds). The authors suggest that the progressive transfer towards rivers of organic compounds labelled by past nuclear atmospheric fallout would explain the breadth of variation in OBT concentrations in rivers, and the imbalances observed between the free and bound forms of tritium in natural aquatic environments including marine coastal areas fed by coastal rivers. In particular, terrestrial inputs of HTO and OBT through water and suspended particles deliveries to marine environments would explain unexpected high OBT concentrations observed in filter-feeders around the perimeter of the western Mediterranean Sea. Indeed, the vast majority of these organisms, collected between 2010 and 2013 from beyond the influence of the nuclearized Rhône River, display OBT concentrations ranging from 1 to 5 Bq/L of combustion water, i.e., much higher than the HTO concentrations in waters of the Mediterranean sea (0.1 Bq/L) (to be published). Furthermore, Turner et al. (2009) state that suspended matter and dissolved organic ligands in rivers and estuaries in the southwest of England, which are very little affected by nuclear industry releases, retain a bound form of tritium. These authors demonstrate that “Protein”-type organic compounds are particularly concerned, offering a pool of “potentially tritiated food” for living organisms. They emphasize that significant consideration should be given to this transfer pathway to organisms, particularly in areas affected by industrial effluents.

It is expected that chronological or accidental tritium contamination of terrestrial biomass by the atmospheric pathway print a signature for several decades in perennial plants and their degradation products, i.e., detrital organic matter in soils, suspended particles transferred by rivers towards oceans due to erosion of the watersheds, river sediments, and finally living organisms in aquatic environment. OBT concentrations and fluxes in rivers should depend on the amount of OBT stocks formed at the scale of the drainage basin, decomposition kinetics of contaminated biomass, and soil erosion rates.

4.4. OBT/HTO imbalances in living organisms

OBT/HTO ratios are likely expressing tritium persistence in organic components of environmental compartments. Such disequilibrium are observed in aquatic plants in coastal areas in the English Channel,

where seaweed sporadically signals discrete releases from the La Hague spent fuel reprocessing plant leading to a temporal shift between OBT concentrations in living organisms (e.g., algae) and the HTO concentrations in the surrounding environment (Fiévet et al., 2013). Therefore in these environments OBT/HTO ratios deviate from equilibrium for kinetic reasons. Sudden changes in HTO concentration in seawater combined with the long biological half-life of OBT (of the order of months) lead to a kinetic imbalance during which the OBT/HTO ratio is transiently different from 1.

Jaeschke and Bradshaw (2013) demonstrate the persistence of tritium in phytoplankton and its trophic transfer to filter-feeders based on OBT/HTO ratios disequilibrium. In particular, the authors show the transfer of OBT initially contained in plankton to filter-feeding organisms and its persistence in these organisms even when they are no longer in an aquatic environment containing tritium (Jaeschke and Bradshaw, 2013). The study concludes that, in a marine environment, the dispersal with the current of phytoplankton blooms formed in the vicinity of industrial releases can lead to contamination of filter-feeding organisms even in areas where the water is not contaminated.

As regards to fish, recent experimental research made on rainbow trout by Kim et al. (2015) states that, contrary to the authors' expectations, OBT concentrations were higher in slow-growing fish than in fast-growing fish of the same species. They also observe that fish fed with tritium-spiked food had higher tritium uptake rates than fish living in tritiated water only (only exposed via contaminated water). Finally, they note that OBT concentrations in the viscera and other organs of the fish are significantly higher than in their muscles both higher than the TFWT levels in all fish tissues which rapidly equilibrate with water in the surrounding environment. The persistence of OBT in fish could therefore depend particularly on their physiology (growth rate) and their diet. In further recent research, Kim et al. (2016) studying the Perch Lake (Canada) which had been subject to industrial tritium releases for many years find that tritium persist in different environmental components including birds reared on the shores of the lake. All those studies are based on OBT/HTO or OBT/TFWT disequilibrium observations.

In the Mediterranean Sea, OBT measurements in filter-feeders show that, beyond the influence of the releases from nuclear facilities (far from the Rhône River deliveries), levels are fairly uniform, from ca

0.3–1.4 Bq/L of combustion water. However, these levels are 3–10 times higher than HTO concentrations in the surface waters of the Mediterranean Sea (ca 0.1 Bq/L) leading to significant apparent OBT/HTO disequilibrium. Surprisingly, these OBT levels in filter-feeders are of the same order of magnitude as those recorded in water and sediments or suspended matter at the mouths of coastal rivers (0.08 ± 0.01 to 0.50 ± 0.01 Bq/L for HTO and 1 ± 1 to 29 ± 17 Bq/L for the OBT in sediments; to be published). In this context, OBT/HTO disequilibrium in addition to express tritium persistence in living organisms could help identifying the origin of organic particles.

For sites under the influence of the Rhône River, OBT levels in filter-feeders are more variable, with values up to 6 Bq/L of combustion water (Eyrolle-Boyer et al., 2015). Those levels are likely explained by both HTO concentrations in estuarine waters at the river mouth (0.2–2 Bq/L) and OBT concentrations in suspended particles transferred in the lower reaches of the Rhône River (around 40 Bq/L of combustion water).

These results suggest that, in the Mediterranean Sea, where HTO concentration in surface waters is low (ca 0.1 Bq/L), tritium inputs from the Rhône River and other small coastal rivers would explain OBT contamination in various marine organisms in coastal areas, even though transfer pathways along the food chain have not yet been established. Tritium concentrations in these organisms also suggest significant transfer of tritium in an organically bound form either by the suspended particles delivered by rivers or by autogenic compounds (phytoplankton) produced near the river mouths, as stated by Jaeschke and Bradshaw (2013). It cannot be excluded that tritium associated with dissolved organic molecules (particularly nutrients) or sub-micrometric particles (technogenic tritium) exported by the Rhône river could also be transferred to these organisms.

OBT levels measured in fish in the Mediterranean Sea show concentrations varying from 0.4 to 3.5 Bq/L of combustion water, similar to concentrations recorded in filter-feeders collected away from the influence of nuclear facilities. Higher concentrations are recorded for samples taken in areas affected by the deliveries of the Rhône River (Gulf of Lion). Contrary to observations made in the English Channel, where OBT concentrations in living organisms are equilibrated with HTO concentrations in the seawater (Fiévet et al., 2013), organisms living in the Mediterranean Sea (an oligotrophic sea) seem to present a much greater dependence on the influence of terrigenous inputs (nutrients). HTO concentrations in the English Channel are in the order of 10 Bq/L, i.e. ca 100 times higher than those in the Mediterranean's waters, and 10 times higher than those of the nutrients provided by the river deliveries and those of river fresh waters themselves (Ducros et al., 2018; Eyrolle-Boyer et al., 2014b). Inputs of allogenic tritium from rivers into the marine environment need to be taken into consideration particularly in coastal areas to credibly explain high OBT concentrations in living organisms.

5. Conclusions and research outlook

Tritium is found in many physicochemical forms in the different environmental compartments. Although its HTO form is the most common, and therefore the most widely studied, much research has been done more recently on gaseous forms and on forms bound to naturally occurring organic matter which were not so well understood. Concentrations of these various physicochemical forms in the environment, either under influence of releases from different nuclear facilities (NPPs/reprocessing/dismantling), or far from these influences, are now being ascertained. The direct or indirect transfer to plants of the different gaseous forms of tritium is also better understood. As far as OBT is concerned, although the vast majority of the observed environmental concentrations are explained by HTO concentrations in the surrounding environment, the compartments that store organic matter (aquatic plants, plants that are long-lived or have slow metabolism, soils and sediments) may show significantly higher OBT concentrations

than expected, evidence for the persistence of tritium emitted by historical releases or inputs. The fate of these forms in the environment seems to depend on the kinetics of the metabolic processes and of the decomposition rate of organic matter. Uptake of these forms by living organisms is directly linked to the use that organisms make of organic compounds.

In aquatic environments, although OBT forms associated with sedimentary particles have been studied, OBT forms associated with dissolved organic molecules have not, apart from recent research by Turner et al. (2009). Yet these dissolved organic forms could play an important role in tritium transfer to living organisms, for example particularly in the case of Cardiff Bay. It should be noted that these dissolved forms cannot be quantified, or at least only partially, since water sample distillation usually performed before liquid scintillation counting analyses may remove most of dissolved organic molecules depending on their volatility.

Moreover, observations have revealed the existence of aerosol forms in the atmospheric compartment, and technogenic forms (tritiated organic sub-micro particles) in the aquatic compartment. Tritiated nanoparticles of different kinds are also expected to be produced by certain future processes (ITER: El-Kharbachi et al. (2014)) or by specific nuclear facilities (such as SRBT facility in Canada). The behavior and fate of these forms in the environment, and their consequences for tritium transfer to the food chain, are unknown at present.

The persistence of tritium in the environment in its form bound to naturally occurring or synthetic organic material (e.g. technogenic tritium in the Rhône River) is unequivocally observed in all compartments of the biosphere. In many cases this persistence causes imbalances in OBT/HTO ratios, depending on the kinetics associated with the cycle of the organic compounds into which the tritium is incorporated. Terrestrial and aquatic biomass, soils and sediments constitute compartments where organic matter stores, then consequently, environments where organically bound tritium persists. Organic matter content of soils and sediments is generally low and in most cases OBT does not accumulate in those compartments in large amounts. However OBT in such compartments is expected to persist for decades depending on the degradation rate of organic compounds. That implies that soils and sediments may be used as environmental finger-printing to reveal past tritium contamination. The transfer of OBT stocks in soils and sediments towards the water cycle during HTO production through biological degradation of organic compounds then potentially towards living organisms is not established.

OBT concentrations in living organisms in the marine environment would be explained by the different physicochemical forms present in that ecosystem (dissolved organic molecules, detritic or fresh organic particles, and fine technogenic particles), tritiated phytoplankton uptake being a much more prevalent uptake pathway than water uptake. Transfer and uptake pathways and rates of each of these forms of tritium can be very different. Because these forms have different origins (autogenic/allogenic), they are expected to present different OBT concentrations and cause different signature levels in organisms from those in the surrounding environment (e.g. in the Mediterranean Sea). The discrimination in the environment of these different organic forms of tritium has not been studied to date as well as the consequences on tritium uptake pathways to living organisms, particularly in the case of sub-microparticles (e.g. at the mouth of the Rhône River).

Competing financial interests

There is no competing Financial Interests statement.

References

- AFNOR, 2016. Méthode d'essai pour l'analyse du tritium de l'eau libre et du tritium organiquement lié dans les matrices environnementales Energie nucléaire - Mesure de la radioactivité dans l'environnement.

- Akata, N., Kakiuchi, H., Tamari, T., Tanaka, M., Kawano, T., Miyake, H., Uda, T., Nishimura, K., 2015. FWT and OBT concentrations in pine needle samples collected at Toki, Japan (1998–2012). *Radiat. Prot. Dosim.* 167, 210–214.
- ASN, 2010. Livre blanc du tritium. Autorité de Sécurité Nucléaire.
- Bacchetta, A., 2014. Analyse et spéciation du tritium dans des matrices environnementales. Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- Baglan, N., Alanic, G., Le Meignen, R., Pointurier, F., 2011. A follow up of the decrease of non exchangeable organically bound tritium levels in the surroundings of a nuclear research center. *J. Environ. Radioact.* 102, 695–702.
- Bailly du Bois, P., Dumas, F., Solier, L., Voiseux, C., 2011. Controlled tritium liquid releases from Areva-NC reprocessing plant, in supplement to: Bailly du Bois, P. et al. (2012): in-situ database toolbox for short-term dispersion model validation in macro-tidal seas, application for 2D-model. *Cont. Shelf Res.* 36, 63–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2012.01.011.PANGAEA>.
- Bailly du Bois, P., Germain, P., Rozet, M., Solier, L., 2002. Water masses circulation and residence time in the Celtic Sea and English Channel approaches, characterisation based on radionuclides labelling from industrial releases. In: Proc. International Conference on Radioactivity in Environment, pp. 395–399.
- Baumgärtner, F., Kim, M.-A., 1990. Isotope effects in the equilibrium and non-equilibrium vaporization of tritiated water and ice. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part A. Appl. Radiat. Isotopes* 41, 395–399.
- Baumgärtner, F., Kim, M.-A., 1997. Hydrogen isotope partitioning during plant growth. *Appl. Radiat. Isotopes* 48, 721–725.
- Belot, Y., Roy, M., Métévier, H., 1996. Le tritium de l'environnement à l'Homme, Les éditions de physique. In: Les éditions de physique.
- Bowen, V.T., Roether, W., 1973. Vertical distributions of strontium 90, cesium 137, and tritium near 45 north in the Atlantic. *J. Geophys. Res.* 78, 6277–6285.
- Boyer, C., 2009. Étude des transferts du tritium atmosphérique chez la laitue: étude cinétique, état d'équilibre et intégration du tritium sous forme organique lors d'une exposition atmosphérique continue. Université de Franche-Comté.
- Broecker, W., Peng, T., Ostlund, G., 1986. Distribution of bomb tritium in the ocean. *J. Geophys. Res.* 91, 14,331–314,344.
- Brown, R., 1979. Environmental Tritium in Trees. International Atomic Energy Agency (IAEA) Behaviour of Tritium in the Environment. STI/PUB/498. IAEA, Vienna, pp. 405–418.
- Brudenell, A., Collins, C.D., Shaw, G., 1997. Dynamics of tritiated water (HTO) uptake and loss by crops after short-term atmospheric release. *J. Environ. Radioact.* 36, 197–218.
- Choi, Y., Lim, K., Lee, W., Diabaté, S., Strack, S., 2002. Tissue free water tritium and organically bound tritium in the rice plant acutely exposed to atmospheric HTO vapor under semi-outdoor conditions. *J. Environ. Radioact.* 58, 67–85.
- Choi, Y.H., Lim, K.M., Lee, W.Y., Park, H.G., Choi, G.S., Keum, D.K., Lee, H., Kim, S.B., Lee, C.W., 2005. Tritium levels in Chinese cabbage and radish plants acutely exposed to HTO vapor at different growth stages. *J. Environ. Radioact.* 84, 79–94.
- Clavel, B., Fremau, H., Jaco, P., 2015. Les rejets radioactifs des installations nucléaires en déconstruction : du dimensionnement aux rejets réels, Evolution en matière de suivi de rejets et de surveillance de la radioactivité de l'environnement. Journées SFRP, Paris (UIC).
- Cline, J., 1953. Absorption and metabolism of tritium oxide and tritium gas by bean plants. *Plant physiol.* 28, 717.
- CNSC, 2016. In: Commission, C.N.S. (Ed.), Workshop on Current Uncertainties in Tritium Research, Ottawa.
- Connan, O., Maro, D., Hébert, D., Solier, L., Laguionie, P., St-Amant, N., 2015. In situ measurements of tritium evapotranspiration (3 H-ET) flux over grass and soil using the gradient and eddy covariance experimental methods and the FAO-56 model. *J. Environ. Radioact.* 148, 1–9.
- Cossonnet, C., Marques, A.N., Gurriaran, R., 2009. Experience acquired on environmental sample combustion for organically bound tritium measurement. *Appl. Radiat. Isotopes* 67, 809–811.
- Croudace, I.W., Warwick, P.E., Morris, J.E., 2012. Evidence for the preservation of technogenic tritiated organic compounds in an estuarine sedimentary environment. *Environ. Sci. Technol.* 46, 5704–5712.
- Daillant, O., 2004. Les lichens, intégrateurs de tritium et de carbone14. In: Compte Rendu d'un Article ou d'une Conférence.
- Diabaté, S., Strack, S., 1997. Organically bound tritium in wheat after short-term exposure to atmospheric tritium under laboratory conditions. *J. Environ. Radioact.* 36, 157–175.
- Du, L., Zhang, Q., Xia, Z.-h., Ma, Y.-h., Wang, L., Qin, L.-l., Deng, K., Wu, S.-w., Wang, G.-h., Liu, W., 2016. Occurrence of HTO and NE-OBT in soil in the vicinity of the qinshan nuclear power plant. *Nucl. Sci. Tech.* 27, 1–6.
- Ducros, L., Eyrolle, F., Vedova, C.D., 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. *Sci. Total Environ.* 612, 672–682.
- Ducros, L., Eyrolle-Boyer, F., Charmasson, S., Cossonnet, C., 2015. Variability of trace organically bound tritium concentrations in Mediterranean coastal continental water systems. In: ICBTE (Ed.), 13th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Fukuoka (Japan).
- El-Kharbachi, A., Chêne, J., Garcia-Argote, S., Marchetti, L., Martin, F., Miserque, F., Vrel, D., Redolfi, M., Malard, V., Grisolía, C., Rousseau, B., 2014. Tritium absorption/desorption in ITER-like tungsten particles. *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 10525–10536.
- Epstein, S., Yapp, C.J., Hall, J.H., 1976. The determination of the D/H ratio of non-exchangeable hydrogen in cellulose extracted from aquatic and land plants. *Earth Planet. Sci. Lett.* 30, 241–251.
- Eyrolle-Boyer, F., Antonelli, C., Renaud, P., Tournieux, D., 2015. Origins and trend of radionuclides within the lower Rhône River over the last decades. *Radioprotection* 50, 27–34.
- Eyrolle-Boyer, F., Boyer, P., Claval, D., Charmasson, S., Cossonnet, C., 2014a. Apparent enrichment of organically bound tritium in rivers explained by the heritage of our past. *J. Environ. Radioact.* 136, 162–168.
- Eyrolle-Boyer, F., Claval, D., Cossonnet, C., Zebracki, M., Gairoard, S., Radakovitch, O., Calmon, P., Leclerc, E., 2014b. Tritium and 14C background levels in pristine aquatic systems and their potential sources of variability. *J. Environ. Radioact.* 139, 24–32.
- 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, 6696–6703.
- Fuma, S., Inoue, Y., 1995. Simplified and sensitive analysis of organically bound tritium in tree rings to retrospect environmental tritium levels. *Appl. Radiat. Isotopes* 46, 991–997.
- Galeriu, D., Heling, R., Melintescu, A., 2005. The dynamics of tritium-including OBT-in the aquatic food chain. *Fusion Sci. Technol.* 48, 779–782.
- Garland, J., Ameen, M., 1979. Incorporation of tritium in grain plants. *Health Phys.* 36, 35–38.
- Garland, J., Cox, L., 1980. The absorption of tritium gas by English soils, plants and the sea. *Water Air Soil Pollut.* 14, 103–114.
- Gleixner, G., Mügler, I., 2007. Compound-specific hydrogen isotope ratios of biomarkers: tracing climatic changes in the past. *Terr. Ecol.* 1, 249–265.
- Gontier, G., Siclet, F., 2011. Le tritium organique dans les écosystèmes d'eau douce: évolution à long terme dans l'environnement des Centres Nucléaires de Production d'Électricité français. *Radioprotection* 46 (4), 457–491.
- Guenot, J., Belot, Y., 1984. Assimilation of 3H in photosynthesizing leaves exposed to HTO. *Health Phys.* 47, 849–855.
- Hadžišehović, M., Milojević, A., Buraei, K., Ristić, M., Tončev, N., Spasova, D., Paligorić, D., 1978. Determination of tritium in natural waters. *J. Radioanal. Chem.* 44, 301–306.
- Hadžišehović, M., Spasova, D., Milojević, A., Buraei, K., Župancić, M., Urosević, V., Ristić, M., Ponigrac, S., 1982. Characteristics of the tritium distribution in the Danube basin region in Yugoslavia. *J. Radioanal. Chem.* 74, 239–248.
- Hisamatsu, S.I., Katsumata, T.I., Takizawa, Y., 1998. Tritium concentrations in pine needle, litter and soil samples. *J. Radiat. Res.* 39, 129–136.
- HPA, 2007. Review of risks from tritium. In: R.o.t.i.A.G.o.R (Ed.), Health Protection Agency, Radiation, Chemical and Environmental Hazards. AGIR, United Kingdom.
- IAEA, 2014. Transfer of tritium in the environment after accidental releases from nuclear facilities. In: Agency, I.A.E. (Ed.), TECDOC 1738. Report of Working Group 7, Tritium Accidents, Vienna (Austria).
- IAEA/WMO, 2001. Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database.
- Ichimasa, M., Ichimasa, Y., Azuma, Y., Komuro, M., Fujita, K., Akita, Y., 1988. Oxidation of molecular tritium by surface soils. *J. Radiat. Res.* 29, 144–151.
- Inoue, Y., Miyamoto, K., Iwakura, T., Jin, S., 1988. Long-term Observation of Tritium in Pine Needles Near Nuclear Facilities, Radiation Protection Practice.
- IRSN, 2014. Evaluation des formes physico-chimiques du tritium susceptibles d'être présentes dans l'atmosphère au niveau de la plateforme technique de l'atelier nord, Fiche GGPE VATO V1.101.3. Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire.
- IRSN, 2016. Bilan de l'état radiologique de l'environnement français de juin 2011 à décembre 2014. In: IRSN (Ed.), Rapport de mission. IRSN.
- Jaeschke, B.C., Bradshaw, C., 2013. Bioaccumulation of tritiated water in phytoplankton and trophic transfer of organically bound tritium to the blue mussel, *Mytilus edulis*. *J. Environ. Radioact.* 115, 28–33.
- Jean-Baptiste, P., Baumier, D., Fourré, E., Dapoigny, A., Clavel, B., 2007. The distribution of tritium in the terrestrial and aquatic environments of the Creys-Malville nuclear power plant (2002–2005). *J. Environ. Radioact.* 94, 107–118.
- Jean-Baptiste, P., Fourré, E., 2013. The distribution of tritium between water and suspended matter in a laboratory experiment exposing sediment to tritiated water. *J. Environ. Radioact.* 116, 193–196.
- Jean-Baptiste, P., Fourré, E., Baumier, D., Dapoigny, A., 2011. Environmental OBT/TFWT ratios revisited. *Fusion Sci. Technol.* 60, 1248–1251.
- Kakiuchi, H., Momoshima, N., Okai, T., Maeda, Y., 1999. Tritium concentration in ocean. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 239, 523–526.
- Kim, M., Baumgärtner, F., 1991. Tritium fractionation in biological systems and in analytical procedures. *Radiochim. Acta* 54, 121–128.
- Kim, S., Farrow, F., Bredlaw, M., Stuart, M., 2016. Changes in HTO and OBT activity concentrations in the Perch Lake aquatic ecosystem. *J. Environ. Radioact.* 165, 280–285.
- Kim, S., Shultz, C., Stuart, M., Festarini, A., 2015. Tritium uptake in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): HTO and OBT-spiked feed exposures simultaneously. *Appl. Radiat. Isotopes* 98, 96–102.
- Kim, S., Shultz, C., Stuart, M., McNamara, E., Festarini, A., Bureau, D., 2013a. Organically bound tritium (OBT) formation in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): HTO and OBT-spiked food exposure experiments. *Appl. Radiat. Isotopes* 72, 114–122.
- Kim, S.B., Baglan, N., Davis, P.A., 2013b. Current understanding of organically bound tritium (OBT) in the environment. *J. Environ. Radioact.* 126, 83–91.
- Kim, S.B., Bredlaw, M., Korolevych, V.Y., 2012. HTO and OBT activity concentrations in soil at the historical atmospheric HT release site (Chalk River Laboratories). *J. Environ. Radioact.* 103, 34–40.
- Kim, S.B., Korolevych, V., 2013. Quantification of exchangeable and non-exchangeable organically bound tritium (OBT) in vegetation. *J. Environ. Radioact.* 118, 9–14.
- Koříková, T., Svetlik, I., Fejgl, M., Povinec, P.P., Simek, P., Tomaskova, L., 2016. Occurrence of organically bound tritium in the Mohelno lake system. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 307, 2295–2299.
- Korolevych, V., Kim, S., Davis, P., 2014. OBT/HTO ratio in agricultural produce subject to routine atmospheric releases of tritium. *J. Environ. Radioact.* 129, 157–168.
- Kozak, K., Rank, D., Biro, T., Rajner, V., Golder, F., Staudner, F., 1993. Retrospective

- evaluation of tritium fallout by tree-ring analysis. *J. Environ. Radioact.* 19, 67–77.
- Krejci, K., Zeller Jr., A., 1979. Tritium Pollution in the Swiss Luminous Compound Industry, Behaviour of Tritium in the Environment. pp. 65–77.
- Kumar, B., Han, L.-F., Wassenaar, L., Klaus, P., Kainz, G., Hillegons, D., Brummer, D., Ahmad, M., Belachew, D., Araguás, L., 2016. A compact tritium enrichment unit for large sample volumes with automated re-filling and higher enrichment factor. *Appl. Radiat. Isotopes* 118, 80–86.
- Le Dizès, S., Aulagnier, C., Maro, D., Rozet, M., Vermorel, F., Hébert, D., Voiseux, C., Solier, L., Godinot, C., Fievet, B., 2017. The VATO project: development and validation of a dynamic transfer model of tritium in grassland ecosystem. *J. Environ. Radioact.* 171, 83–92.
- Le Goff, P., Fromm, M., Vichot, L., Badot, P.-M., Guétat, P., 2014. Isotopic fractionation of tritium in biological systems. *Environ. Int.* 65, 116–126.
- Le Guen, B., 2008. Impact du tritium autour des centrales nucléaires EDF. *Radioprotection* 43, 467.
- Le Guen, B., Chrétien, V., Hémidy, P.-Y., Sagot, M.-J., 2009. Rejets de tritium et impact autour des CNPE d'EDF. *Journées SFRP sur le tritium*. pp. 23.
- Maro, D., Vermorel, F., Rozet, M., Aulagnier, C., Hébert, D., Le Dizès, S., Voiseux, C., Solier, L., Cossonnet, C., Godinot, C., 2017. The VATO project: an original methodology to study the transfer of tritium as HT and HTO in grassland ecosystem. *J. Environ. Radioact.* 167, 235–248.
- 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 severn Estuary/Bristol Channel (UK). *Mar. Pollut. Bull.* 42, 852–863.
- McFarlane, J., 1976. Tritium fractionation in plants. *Environ. Exp. Bot.* 16, 9–14.
- McFarlane, J.C., Rogers, R.D., Bradley Jr., D.V., 1978. Environmental tritium oxidation in surface soil. *Environ. Sci. Technol.* 12, 590–593.
- Melintescu, A., Galeriu, D., 2017. Uncertainty of current understanding regarding OBT formation in plants. *J. Environ. Radioact.* 167, 134–149.
- Michel, R.L., 1976. Tritium inventories of the world oceans and their implications. *Nature* 263, 103–106.
- Mihok, S., Wilk, M., Lapp, A., St-Amant, N., Kwamena, N.-O., Clark, I., 2016. Tritium dynamics in soils and plants grown under three irrigation regimes at a tritium processing facility in Canada. *J. Environ. Radioact.* 153, 176–187.
- Miskel, J.A., 1971. Production of Tritium by Nuclear Weapons. California Univ., Livermore. Lawrence Radiation Lab.
- Momoshima, N., Kaji, T., Poppy, I.T., Inoue, N., Takashima, Y., 1991. Tritium concentrations of river water on northern and southern islands of Japan. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 150, 163–169.
- Momoshima, N., Kakiuchi, H., Okai, T., Maeda, Y., 1999. Variation of tritium concentration in the course of the degradation of fresh pine needles on a forest floor. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 242, 173–175.
- Murphy, C.E.J., 1990. The Transport, Dispersion, and Cycling of Tritium in the Environment. [Contains Bibliography], p. Medium: ED; Size: Pages: (70 p.).
- Ota, M., Yamazawa, H., Morizumi, J., Iida, T., 2007. Measurement and modeling of oxidation rate of hydrogen isotopic gases by soil. *J. Environ. Radioact.* 97, 103–115.
- Palomo, M., Peñalver, A., Aguilar, C., Borrull, F., 2007. Tritium activity levels in environmental water samples from different origins. *Appl. Radiat. Isotopes* 65, 1048–1056.
- Paul, A., Hatté, C., Pastor, L., Thiry, Y., Siclet, F., Balesdent, J., 2016. Hydrogen dynamics in soil organic matter as determined by ^{13}C and ^2H labeling experiments. *Biogeosciences* 13, 6587.
- Péron, O., Gégot, C., Reeves, B., Rousseau, G., Montavon, G., Landesman, C., 2016. Anthropogenic tritium in the loire river estuary, France. *J. Sea Res.* 118, 69–76.
- Pontiurier, F., Baglan, N., Alanic, G., 2004. A method for the determination of low-level organic-bound tritium activities in environmental samples. *Appl. Radiat. Isotopes* 61, 293–298.
- Povinec, P., Breier, R., Coppola, L., Groening, M., Jeandel, C., Jull, A., Kieser, W., Lee, S.-H., Kwong, L.L.W., Morgenstern, U., 2011. Tracing of water masses using a multi isotope approach in the Southern Indian Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 302, 14–26.
- Radwan, I., Pietrzak-Flis, Z., Wardaszk, T., 2001. Tritium in surface waters, tap water and in precipitation in Poland during the 1994–1999 period. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 247, 71–77.
- Renard, H., Maro, D., Le Dizès, S., Escobar-Gutiérrez, A., Voiseux, C., Solier, L., Hébert, D., Rozet, M., Cossonnet, C., Barillot, R., 2017. Tritium forms discrimination in ryegrass under constant tritium exposure: from seed germination to seedling auto-trophy. *J. Environ. Radioact.* 177, 194–205.
- RIFE, 2005. Radioactivity in Food and the Environment. Report. Scottish Environment Protection Agency (SEPA), United kingdom, pp. 274.
- Roether, W., Jean-Baptiste, P., Fourré, E., Sütlenfuß, J., 2013. The transient distributions of nuclear weapon-generated tritium and its decay product ^3He in the Mediterranean Sea, 1952–2011, and their oceanographic potential. *Ocean Sci.* 9, 837.
- Roussel-Debet, S., 2014. Bruit de fond du tritium en milieu terrestre. *Radioprotection* 49, 139–142.
- Ruppenthal, M., Oelmann, Y., Wilcke, W., 2010. Isotope ratios of nonexchangeable hydrogen in soils from different climate zones. *Geoderma* 155, 231–241.
- Schell, W., Sauzay, G., Payne, B., 1974. World Distribution of Environmental Tritium. Physical Behaviour of Radioactive Contaminants in the Atmosphere. IAEA, Vienna, pp. 375–395.
- Schiegl, W., 1972. Deuterium content of peat as a paleoclimatic recorder. *Science* 175, 512–513.
- Schonhofer, F., Pock, K., 1995. Incorporation of tritium from wrist watches. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 197 (1), 195–202 Articles.
- Sessions, A.L., Burgoyne, T.W., Schimmelmann, A., Hayes, J.M., 1999. Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis. *Org. Geochem.* 30, 1193–1200.
- Shen, H.-F., Liu, W., 2016. Tritium concentration in soybean plants exposed to atmospheric HTO during nighttime and daytime. *Nucl. Sci. Tech.* 27, 39.
- Shen, H.F., Yan, J.Y., Yang, H.L., Huang, S., Xin, C.T., Yao, R.T., 2015. Study on tritium concentration in peanut after short-term exposure to atmospheric HTO at nighttime and daytime. *Yuanzinen Kexue Jishu/Atomic Energy Sci. Technol.* 49, 1722–1728.
- Stark, S., Statham, P., Stanley, R., Jenkins, W., 2005. Using tree ring cellulose as a tool to estimate past tritium inputs to the ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 237, 341–353.
- Svetlik, I., Fejgl, M., Malátová, I., Tomaskova, L., 2014. Enhanced activities of organically bound tritium in biota samples. *Appl. Radiat. Isotopes* 93, 82–86.
- Takashima, Y., Momoshima, N., Inoue, M., Nakamura, Y., 1987. Tritium in pine needles and its significant sources in the environment. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part A. Appl. Radiat. Isotopes* 38, 255–261.
- Thompson, P., Hamlat, M., Lane, R., Mihok, S., Reinhardt, P., Bundy, K., 2011. Revue de l'état des connaissances des effets du tritium sur la santé et l'environnement au Canada—un outil pour orienter la surveillance réglementaire. *Radioprotection* 46, 511–531.
- Thompson, P., Kwamena, N.-O., Ilin, M., Wilk, M., Clark, I., 2015. Levels of tritium in soils and vegetation near Canadian nuclear facilities releasing tritium to the atmosphere: implications for environmental models. *J. Environ. Radioact.* 140, 105–113.
- Turner, A., Millward, G.E., Stemp, M., 2009. Distribution of tritium in estuarine waters: the role of organic matter. *J. Environ. Radioact.* 100, 890–895.
- UNSCEAR, 2000. Sources and Effects of Ionizing Radiation, Exposures to the Public from Man-made Sources of Radiation. Annexe C, Comité scientifique des Nations Unies pour l'étude des effets des rayonnements ionisants UNSCEAR, pp. 134.
- UNSCEAR, 2016. Sources, effects and risks of ionizing radiation. In: Annex C, Biological Effects of Selected Internal Emitters—tritium, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. UNSCEAR, pp. 122.
- Uzu, G., Sobanska, S., Sarret, G., Munoz, M., Dumat, C., 2010. Foliar lead uptake by lettuce exposed to atmospheric fallout. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1036–1042.
- Van Scoy, K.A., Fine, R.A., Östlund, H.G., 1991. Two decades of mixing tritium into the North Pacific ocean. *Deep Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* 38, S191–S219.
- Vichot, L., Boyer, C., Boissieux, T., Losset, Y., Pierrat, D., 2008. Organically bound tritium (OBT) for various plants in the vicinity of a continuous atmospheric tritium release. *J. Environ. Radioact.* 99, 1636–1643.
- Weiss, W., Bullacher, J., Roether, W., 1979. Evidence of pulsed discharges of tritium from nuclear energy installations in Central Europe precipitation. In: Behaviour of Tritium in the Environment. IAEA-SM-232/18, pp. 17–30.
- White, J., 1989. Stable Hydrogen Isotope Ratios in Plants: a Review of Current Theory and Some Potential Applications, Stable Isotopes in Ecological Research. Springer-Verlag, New York, pp. 142–161.
- WHO, 1983. In: Organization, W.H. (Ed.), Environmental Health Criteria 25. International Programme On Chemical Safety.
- Williams, J., Russ, R., McCubbin, D., Knowles, J., 2001. An overview of tritium behaviour in the Severn Estuary (UK). *J. Radiol. Prot.* 21, 337.
- Xiong, T.-T., Leveque, T., Austruy, A., Goix, S., Schreck, E., Dapte, V., Sobanska, S., Foucault, Y., Dumat, C., 2014. Foliar uptake and metal (loid) bioaccessibility in vegetables exposed to particulate matter. *Environ. Geochem. Health* 36, 897–909.
- Yamada, Y., Itoh, M., Kiriya, N., Komura, K., Ueno, K., 1989. Measurement of tritium in tree rings: relationship between tritium concentrations in pine tree rings and environmental samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 132, 59–65.
- Yokoyama, S., Noguchi, H., Ichimasa, Y., Ichimasa, M., 2004. Re-emission of heavy water vapour from soil to the atmosphere. *J. Environ. Radioact.* 71, 201–213.

CHAPITRE 2

METROLOGIE

2 METROLOGIE

2.1 Méthode

2.1.1 Conditionnement des échantillons in-situ et stockage

Pour les diverses matrices solides prélevées, les échantillons sont identifiés puis conditionnés dans des sacs plastiques étanches de type « ziploc » et stockés en glacière afin de limiter au maximum les échanges avec le milieu atmosphérique. Au laboratoire les échantillons sont placés en chambre froide puis pesés et conditionnés dans des barquettes en aluminium, elles-mêmes mises dans des sacs plastiques, afin d'être congelées dans les plus brefs délais. En effet, Baglan et al. (2017) ont montré que les concentrations en TOL et en TED (ou TFWT) restent stables durant au moins une année si les échantillons sont congelés dans des conditions de stockage adaptées.

Les échantillons d'eau sont prélevés à l'aide d'une canne de prélèvement, à mi-hauteur dans la colonne d'eau et à une distance suffisante des berges pour éviter d'éventuelles remises en suspension. Ils sont alors filtrés à 0,20 µm puis conditionnés dans des flacons en verre ambré (préalablement étuvés à 40°C pour supprimer toutes traces d'humidité) tout en limitant la présence de bulles d'air (Belot et al., 1996). Au laboratoire les flacons sont placés dans des sacs aluminisés, scellés sous un vide peu poussé et stockés en chambre froide.

L'objectif principal et de limiter au maximum les échanges avec l'atmosphère ambiant et les risques de contaminations associés.

2.1.2 Traitement des échantillons

2.1.2.1 *Lyophilisation*

Une fois les échantillons congelés (durée minimale de congélation de 48 heures), ils sont lyophilisés afin de séparer la matière sèche, de l'eau contenue dans la matrice. Un lyophilisateur est constitué de deux parties : une chambre étanche composée d'étagères supportant les échantillons (partie supérieure) et d'un condenseur (ou piège froid) qui est maintenu durant le cycle de lyophilisation à une température comprise entre -50 et -90°C selon les modèles (partie inférieure). Le lyophilisateur est relié à une pompe à vide, utilisée pour faire chuter la pression dans le système et engendrer la lyophilisation. Les lyophilisateurs utilisés sont de type Cryotec Cosmos 20K, Thermo Powerdry PL3000 et Heto DryWinner.

Le processus est constitué de différentes étapes : la première, appelée lyophilisation primaire, utilise le phénomène de sublimation grâce à la chute de pression. L'eau de l'échantillon (sous forme solide) est libérée dans la chambre étanche sous forme de vapeur d'eau, aspirée dans le condenseur où elle est piégée une nouvelle fois sous forme de glace. La seconde phase consiste à éliminer les résidus d'eau contenus dans l'échantillon en chauffant les plateaux supportant les échantillons, produisant ainsi une désorption qui permet l'évaporation des molécules d'eau encore liées à

l'échantillon et leur piégeage dans le condenseur. En fin de lyophilisation, un flux d'azote est envoyé dans les deux parties jusqu'à ce que la pression atmosphérique soit atteinte, permettant la récupération des échantillons solides. La dernière phase consiste à augmenter la température dans le condenseur pour faire fondre la glace et récupérer la fraction liquide des échantillons, appelée « eau de déshydratation » (ED). Cette technique de déshydratation a été privilégiée car elle permet une préservation de la structure des sédiments (notamment les plus argileux), à l'inverse d'autres méthodes de séchage (Keiser et al., 2014).

2.1.2.2 *Préparation des échantillons*

Une fois lyophilisés, les échantillons sont traités pour être envoyés au laboratoire d'analyses. Pour les échantillons abiotiques (sol et sédiment), la première étape consiste à tamiser les échantillons à 2 mm afin d'enlever les débris grossiers (cailloux, bois...). La fraction granulométrique inférieure à 2 mm est alors broyée (Vorwerk thermomix 3000) puis conditionnée dans les géométries adaptées aux analyses envisagées. Pour les mesures du TOL, chaque échantillon est conditionné dans un sac plastique puis dans un sac aluminisé, respectivement mis sous vide. Les échantillons de litière et l'ensemble des échantillons biologiques tels que les mousses aquatiques, feuilles d'arbres, arbrisseaux, fruits, etc. sont directement broyés (Retsch Grindomix GM 200) puis conditionnés de la même façon.

2.1.3 Surveillance du bruit de fond et précautions

2.1.3.1 *Objectifs*

Afin de préserver les échantillons d'une contamination liée à un dépôt et à une fixation du HTO provenant de l'atmosphère du laboratoire (lui-même en équilibre avec le milieu extérieur), diverses expériences ont été menées afin d'étudier cet impact sur les échantillons au cours du traitement et du conditionnement avant l'envoi au laboratoire d'analyse.

2.1.3.2 *Estimation de la réhydratation des échantillons secs*

La première étape consistait à estimer la réhydratation de matrices sèches. Pour cela des échantillons de salades broyées et non broyées ont été lyophilisées puis immédiatement pesées sur différents pas de temps durant 101 heures. L'humidité relative mesurée (entre 24 et 45 % avec une moyenne de 36 %) était légèrement en deçà de l'humidité relative moyenne (43 %) mesurée entre juillet et octobre 2016 (valeurs comprises entre 18 et 62 %). La réalisation de cette expérience a permis de mettre en évidence une évolution variable de la réhydratation en fonction de l'état de l'échantillon (plus importante pour un échantillon broyé), ainsi qu'une réhydratation partielle mais importante au cours des deux premières heures d'exposition (représentant 1/3 de la réhydratation totale des échantillons sur la durée de l'expérience) (Figure 3).

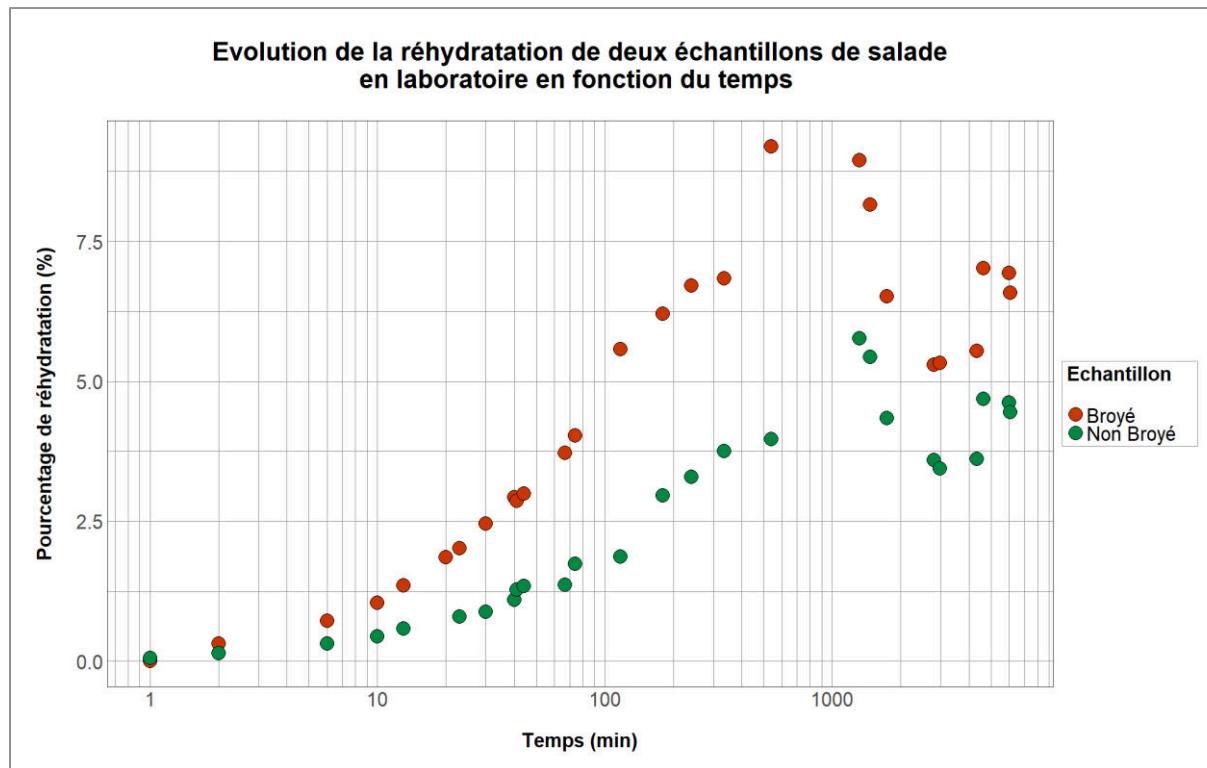


Figure 3 : Représentation de l'évolution de la réhydratation (%) de deux échantillons de salade lyophilisés, durant leur exposition à l'air ambiant du laboratoire sur une durée de 6060 minutes (101 heures).

Une vigilance est donc nécessaire en ce qui concerne la durée d'exposition à l'air ambiant lors de l'étape de traitement et de conditionnement, en particulier après l'étape de broyage et par temps humide. Habituellement, le temps d'exposition à l'air ambiant d'un échantillon broyé, avant son conditionnement est de l'ordre de quelques dizaines de secondes à quelques minutes.

2.1.3.3 *Surveillance des teneurs en tritium dans l'atmosphère du laboratoire*

Les teneurs en tritium dans l'atmosphère du laboratoire ont été surveillées de façon régulière entre le 23 mars 2015 et le 5 juin 2015 afin d'estimer l'impact d'un éventuel rejet pouvant engendrer une contamination des échantillons faiblement tritiés. La réalisation de ces mesures a mis en évidence des teneurs équivalentes à celles mesurées dans l'environnement, hors influence d'installations nucléaires, avec des valeurs significatives comprises entre $0,7 \pm 0,6$ Bq/L et $1,9 \pm 0,7$ Bq/L, pour une humidité relative moyenne comprise entre 20 et 50 % (cf. Figure 4)

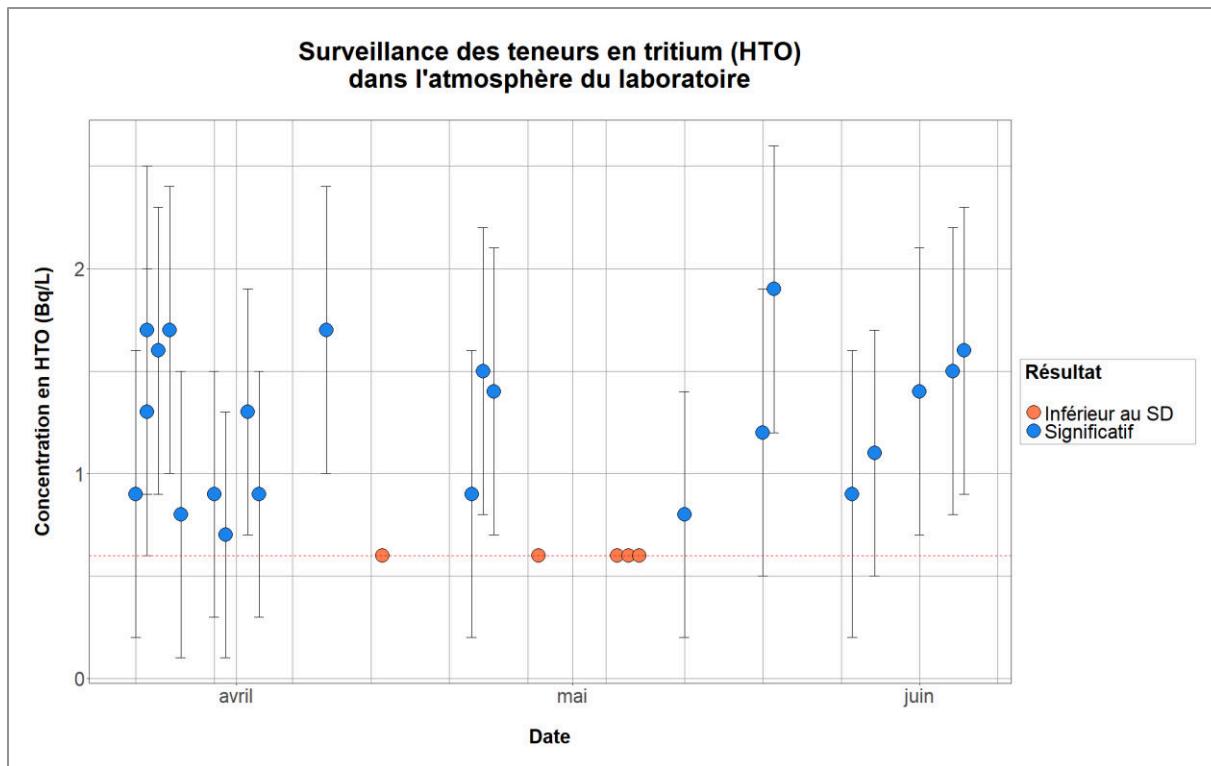


Figure 4 : Représentation des concentrations en tritium sous forme HTO mesurées dans l'atmosphère du laboratoire de préparation des échantillons. La ligne rouge correspond au Seuil de Décision (SD) fixé à 0,6 Bq/L.

Aucune des mesures faites dans l'atmosphère du laboratoire n'a permis de mettre en évidence des concentrations représentatives d'un rejet et susceptibles de contaminer de façon significative les échantillons préparés. En effet, cette gamme de valeurs correspond aux plus faibles concentrations en TOL mesurées dans des matrices solides au cours de ce travail.

Cependant, les prélèvements étant ponctuels, l'absence complète de rejets susceptibles de contaminer les échantillons ne peut être établie.

2.1.3.4 Traitement des échantillons en boite à gants

Afin d'éviter tout risque de contamination, le choix a été fait de traiter l'ensemble des échantillons présentant de faibles concentrations en TOL dans un milieu clos et non tritier. Pour cela, une boîte à gants étanche et saturée en azote déshydraté a été conçue et utilisée pour le traitement des échantillons prélevés hors influence d'installations nucléaires (cf. Figure 5).

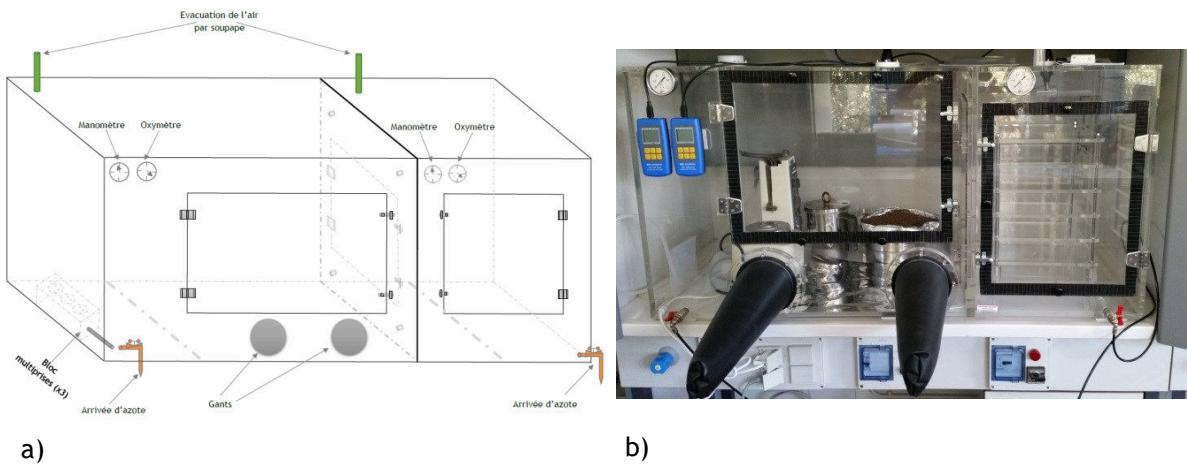


Figure 5 : Plan de conception (a) et photo (b) de la boîte à gants utilisée sous azote déshydratée pour le traitement et le conditionnement des échantillons au laboratoire.

Celle-ci est constituée de deux compartiments clos, séparés par une « fenêtre ». Le compartiment de droite est utilisé pour le stockage des échantillons déshydratés dès la sortie du lyophilisateur jusqu'à leurs traitements respectifs. Le compartiment de gauche, plus grand, est équipé d'une alimentation électrique permettant le traitement (tamisage si nécessaire et broyage) et le conditionnement des échantillons avant la mise sous vide.

Avant l'introduction des échantillons et jusqu'à leur sortie, un flux d'azote déshydraté, par l'intermédiaire d'une cartouche de dessicant contenant 200 grammes de tamis moléculaire, est injecté dans les deux compartiments pour saturer le volume disponible. L'air contenu dans la boîte, de densité plus faible, est chassé par des soupapes anti-retour situées sur les faces supérieures. La présence d'oxymètres dans chaque compartiment permet de contrôler la saturation en azote et des manomètres permettent de vérifier l'absence de surpressions trop importantes.

2.2 Analyses

Dans le cadre de ce travail, les mesures de tritium réalisées par scintillation liquide bas bruit de fond ont été produites par le Laboratoire de Mesure Nucléaire (LMN) de l'IRSN. Les mesures de tritium très bas bruit de fond faites par scintillation liquide après enrichissement électrolytique ont été réalisées par le laboratoire d'hydrogéologie de l'Université d'Avignon (UMR EMMAH - UAPV). Les mesures de pourcentage de carbone et d'hydrogène (CH) ont été réalisées au sein du Laboratoire de Recherche sur les Transferts de radionucléides dans les écosystèmes Terrestres (LR2T/SRTE) de l'IRSN. L'ensemble des autres mesures du tritium (notamment du TOL) a été fait par le Laboratoire de Mesure de la Radioactivité dans l'Environnement (LMRE) de l'IRSN.

2.2.1 Mesure du tritium sous forme libre (HTO)

2.2.1.1 *Mesure par scintillation liquide dite « classique »*

2.2.1.1.1 *Principe de fonctionnement et assurance qualité*

La technique de mesure par scintillation liquide est utilisée pour déterminer la teneur en tritium d'échantillons d'eau de boisson, de précipitations, de cours d'eau, de lyophilisation ainsi que d'eau recueillie après combustion ou distillation (AFNOR, 2016). Elle consiste à mélanger un solvant contenant une ou plusieurs substances fluorescentes, excitables par un rayonnement β -, à l'échantillon. Les photons émis sont captés par un photomultiplicateur, transformés en signal, et mesurés par le compteur.

Les différentes techniques analytiques sont régulièrement testées dans les circuits de comparaisons inter-laboratoires nationaux et internationaux. Pour la mesure du HTO, la technique par scintillation liquide a été testée en 2016 et 2017 dans les exercices d'inter-comparaisons internationales IARMA-ETRIT sur une large gamme de concentrations avec des résultats satisfaisants. Concernant la mesure du TOL, les deux méthodes d'analyses présentées ont été testées et validées dans les circuits de comparaisons inter-laboratoires nationaux et internationaux (IRSN 140V300 en 2015, circuit CETAMA et groupe OBT international) avec des résultats satisfaisants.

2.2.1.1.2 *Matériel et mesure des échantillons*

Les échantillons sont placés dans des flacons de 20 ml en polyéthylène téflonné, antistatiques (permettant l'élimination des flashes lumineux dus à l'électricité statique en début de mesure) et spécialement conçus pour le comptage bas niveau. Le réactif est un liquide scintillant ULTIMA GOLD LLT (PACKARD).

Les échantillons sont répartis par groupes de comptage, dont chacun est composé de 10 cycles de mesures de 100 minutes par échantillon. Chaque groupe est constitué d'un « blanc » (eau des abatilles), de 6 échantillons au maximum ainsi que d'un échantillon de référence.

- L'eau des abatilles (puisée à 472 mètres de profondeur dans le bassin d'Arcachon) est une eau de référence couramment utilisée par les laboratoires de mesures pour sa très faible teneur en tritium, en moyenne de l'ordre de 0,05 Bq/L (Fourré et al., 2014).
- L'échantillon de référence est composé de liquide scintillant et d'une solution étalon, complété si besoin à 10 ml avec de l'échantillon « blanc ». La teneur en tritium de cet échantillon est de 1 Bq.

Deux types de compteurs à scintillation liquide sont utilisés par le laboratoire de mesure (LMRE) (cf. Figure 6) :

- Compteurs PACKARD, modèles Tri-Carb 2770TR et Tri-Carb 3170TR (PERKIN-ELMER)

- Compteurs QUANTULUS, modèle 1220 (PERKIN-ELMER)

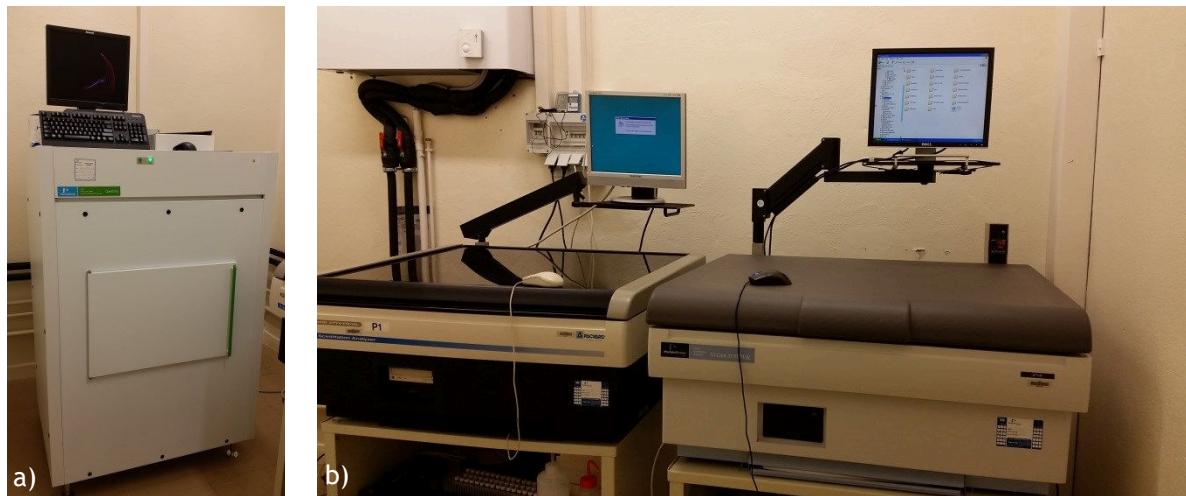


Figure 6 : Compteurs à scintillation liquide a) QUANTULUS, modèle 1220 et b) PACKARD, modèles Tri-Carb 2770TR et Tri-Carb 3170TR.

La mesure des échantillons est faite à température constante (entre 14 et 15 °C).

2.2.1.1.3 *Calculs et expression des résultats*

2.2.1.1.3.1 *Principe*

Le calcul de l'activité en tritium d'un échantillon est fait lors de l'analyse du spectre de mesure du compteur par soustraction du signal de l'échantillon « blanc » (représentant le bruit de fond) au signal brut de l'échantillon pour un même temps de comptage et pour une même fenêtre d'énergie. Le nombre de coups par minute est obtenu par la moyenne des 10 comptages réalisés pour chaque échantillon, le rendement du comptage est quant à lui déterminé par la mesure de l'échantillon de référence.

2.2.1.1.3.2 *Quenching de fluorescence*

Les échantillons liquides étant filtrés et distillés, les phénomènes de quenching, sont très peu variables (ensemble des processus engendrant une diminution de l'intensité de la fluorescence dans un échantillon). Le rendement du comptage est donc déterminé par étalonnage à « quenching constant ». Une vérification est cependant faite pour s'affranchir de toute erreur.

2.2.1.1.3.3 *Calcul*

L'activité en tritium contenu dans l'échantillon est calculée à la date de prélèvement selon l'équation 7 :

$$A_e = \frac{N_g}{m \times R \times t_g} \times e^{-\ln(2) \times \frac{(t_1-t_2)}{T_{1/2}}} \times 1000 \quad \text{Equation 7}$$

avec :

A_e : l'activité en tritium à la date de prélèvement (Bq/L)

N_g = nombre de coups nets de l'échantillon mesurés par le compteur

m : la masse d'échantillon dans le flacon (g)

R : le rendement de comptage

t_g : le temps de comptage de l'échantillon (s)

$(t_1 - t_2)$: le temps entre la date de fin de mesure et la date de prélèvement (s)

$T_{1/2}$: la période radioactive du tritium (s)

L'incertitude associée à l'activité calculée est déterminée selon l'équation 8.

$$\begin{aligned} \frac{U_{A_e}}{A_e} &= 2 \times \sqrt{\left(\frac{u_{N_g}}{N_g}\right)^2 + \left(\frac{u_R}{R}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m}\right)^2} \\ &= 2 \times \sqrt{\left(\frac{u_{N_g}}{N_g}\right)^2 + \left(\frac{u_{Nref}}{Nref}\right)^2 + \left(\frac{u_{A_{source}}}{A_{source}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_1}}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m}\right)^2} \end{aligned} \quad \text{Equation 8}$$

avec :

$Nref$: le nombre de coups nets de l'échantillon « REFERENCE »

A_{source} : l'activité de la source à la date de sa préparation, en Bq.g⁻¹

m_1 : la masse de la source ajoutée dans le flacon « REFERENCE », en g

La mesure de cette activité est associée à un seuil de décision (SD) calculé de la façon suivante :

$$SD = k_{1-\alpha} \times w \times \sqrt{\frac{r_0}{n} \times \left(\frac{1}{t_g} + \frac{1}{t_0} \right) \times e^{-\ln(2) \times \frac{(t_1-t_2)}{T}}}$$

Equation 9

avec :

SD : le seuil de décision (Bq/L)

$k_{1-\alpha}$: 1,96 pour un risque $\alpha = 2,5\%$

w : $\frac{1000}{m \times R}$

r_0 : le taux de comptage moyen du blanc sur les 10 répétitions

n : le nombre de répétitions

t_0 : le temps de comptage « blanc » (s)

La mesure du tritium par scintillation liquide classique d'un échantillon d'eau est associée à un seuil de décision (SD) théorique de 0,65 Bq/L. Sur l'ensemble des échantillons mesurés, l'incertitude moyenne est de 0,86 Bq/L. Ainsi, seuls les échantillons susceptibles de présenter des teneurs en tritium plus importantes que celles du bruit de fond ont été mesurés par cette technique.

2.2.1.2 *Mesure par scintillation liquide bas bruit de fond (Hitashi-Aloka LSC-LB7)*

La technique et le principe de mesure de l'activité en tritium sont identiques à ceux développés dans la partie précédente (cf.2.2.1.1). Cependant, le compteur à scintillation liquide Hitashi-Aloka LSC-LB7 permet, pour des temps de comptage identiques, de mesurer des activités quatre fois plus faibles que celles mesurées par la méthode de scintillation liquide classique. Pour la mesure d'un échantillon d'eau, le seuil de décision (SD) théorique est de 0,15 Bq/L. Sur l'ensemble des échantillons mesurés dans le cadre de ce travail, l'incertitude moyenne est de 0,21 Bq/L. La diminution de l'incertitude de mesure est essentiellement due au volume de prise d'essai de 70 ml au lieu de 10 ml. Une importante partie des échantillons d'eau de cours d'eau, de pluies, de lyophilisation et de combustion, provenant de zones non influencées par des rejets d'installations nucléaires ont été mesurées par cette technique.

2.2.1.3 *Mesure par scintillation liquide après enrichissement électrolytique*

Cette méthode d'enrichissement du tritium permettant la mesure de très faibles concentrations est largement utilisée depuis de nombreuses années (Kaufman and Libby, 1954; Östlund and Werner, 1962; Sauzay and Schell, 1972; Favreau et al., 2002; Plastino et al., 2007; Gröning et al., 2009;

Morgenstern and Taylor, 2009; Kumar et al., 2016), notamment par le laboratoire d'hydrogéologie de l'Université d'Avignon (UMR EMMAH - UAPV).

La phase d'enrichissement électrolytique repose sur le principe de l'électrolyse de l'eau qui consiste à décomposer une molécule d'eau en dihydrogène et dioxygène gazeux grâce à un courant électrique circulant entre la cathode et l'anode d'une électrode. Ainsi, de par leurs poids moléculaires différents, l'électrolyse d'une solution d'eau tritiée conduit à un dégagement du HT (hydrogène tritié) plus lent que celui de l'hydrogène (protium). Le facteur permettant de calculer l'enrichissement électrolytique est déterminé pour chaque série par la mesure d'un étalon dans une cellule d'électrolyse. Le calcul de l'enrichissement électrolytique est déterminé par l'intermédiaire de l'équation 10 :

$$EE = \left(\frac{m_{\text{début}}}{m_{\text{finale}}} \right)^{\beta - \frac{1}{\beta}} \quad \text{Equation 10}$$

Avec :

EE : L'Enrichissement Electrolytique

$m_{\text{début}}$: La masse d'échantillon initiale

m_{finale} : La masse d'échantillon après la phase d'enrichissement

β : Facteur β représentant la $\frac{\text{moyenne des comptages de l'étalon après enrichissement}}{\text{moyenne des comptages de l'étalon sans enrichissement}}$

Si le volume d'eau contenu dans l'électrode diminue d'un facteur 10, l'enrichissement est d'environ un facteur 9 (90 % du tritium restant dans l'électrode) (IHP, 2000; ASN, 2010). Le principe de mesure repose sur la technique par scintillation liquide (développée dans la partie 2.2.1.1) pour des échantillons ayant été « enrichis » en tritium au préalable.

L'utilisation de cette technique (Figure 7) permet d'obtenir des mesures avec des SD associés théoriques de 0,01 Bq/L. L'incertitude moyenne sur l'ensemble des échantillons mesurés dans cette étude est de 0,08 Bq/L.

Le volume d'échantillon doit donc être suffisamment important (environ 500 ml) pour obtenir, après enrichissement, un volume supérieur à 10 ml (cf. 2.2.1.1.2).

Les échantillons d'eau sont distillés pendant 48 heures puis reminéralisés par du peroxyde de sodium (Na_2O_2) afin d'augmenter la conductivité du distillat. Pour contrôler les phénomènes d'ébullition et d'évaporation, les électrodes sont placées dans une enceinte réfrigérée. La phase d'enrichissement électrolytique est de 9 jours à l'issue de laquelle les échantillons enrichis sont

neutralisés par une solution de chlorure de plomb ($PbCl_2$) puis distillés afin d'éliminer l'électrolyte (Na_2O_2) qui s'est concentré au cours de l'électrolyse.

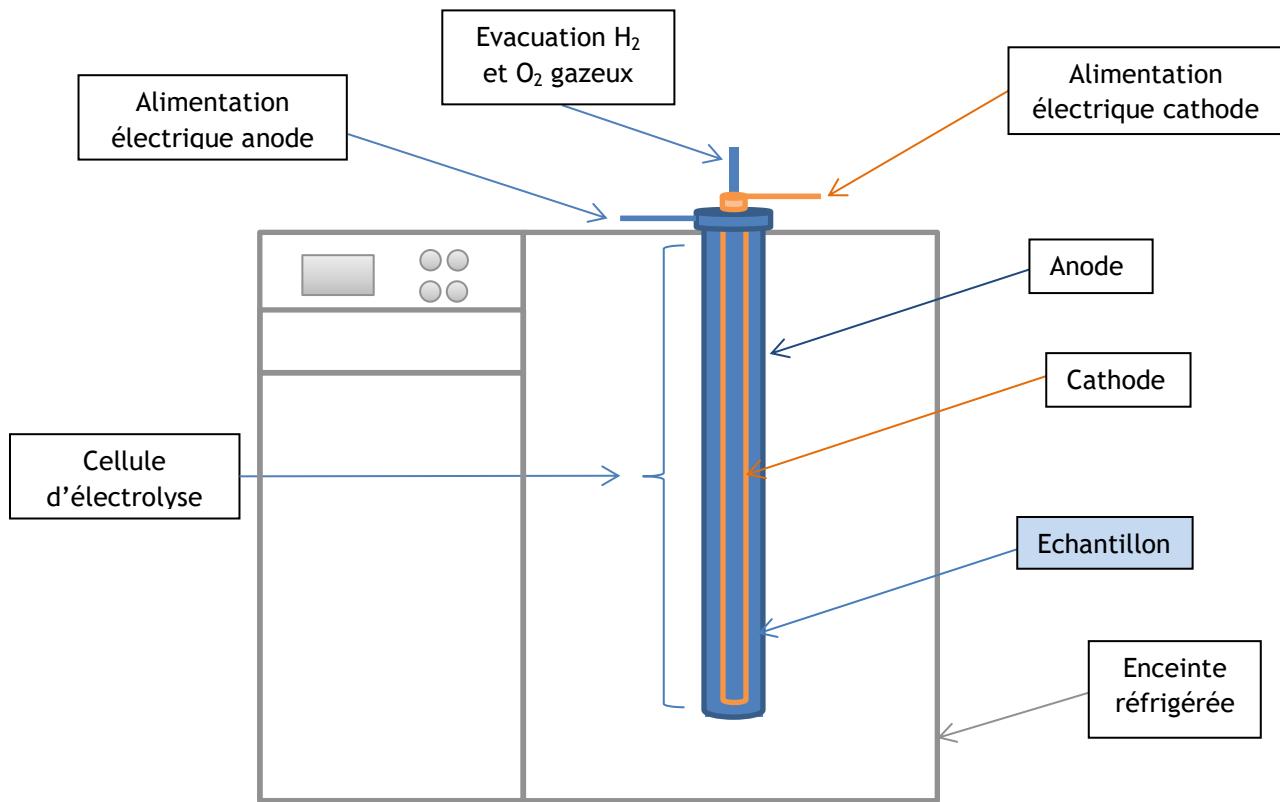


Figure 7 : Schéma représentatif du dispositif d'enrichissement électrolytique.

Les échantillons distillés sont alors mesurés par un compteur à scintillation de type Tricarb 3180 TR/SL (PERKIN-ELMER) après ajout de liquide scintillant (Ultimagold uLLT) comme décrit dans la partie 2.2.1.1.2.

2.2.2 Mesure du tritium sous forme liée à la matière organique (TOL)

Différentes techniques ont été développées dans le monde pour mesurer le tritium organiquement lié (Fuma and Inoue, 1995; Pointurier et al., 2003; Pointurier et al., 2004; Cossonnet et al., 2009; Du et al., 2016; Baglan et al., 2018). De la réception des échantillons jusqu'à l'analyse du tritium, les échantillons sont pesés avant chaque étape et la verrerie est rincée à l'eau, à l'éthanol et séchée à l'étuve à 90°C.

2.2.2.1 *Technique de combustion en four tubulaire*

L'utilisation d'un Pyroxidiseur (Figure 8) permet d'extraire le TOL dans un échantillon déshydraté, par oxydation catalytique des gaz provenant de la combustion afin de récupérer en bout de chaîne l'Eau issue de la Combustion (EC) analysée, par la suite, par scintillation liquide classique. Cette technique est notamment utilisée pour la mesure d'échantillons organiques, notamment des végétaux, présentant des teneurs en hydrogène supérieures à 1,5% afin de collecter un volume d'EC suffisamment important pour être mesuré en scintillation liquide (> 12 ml).

2.2.2.1.1 *Etapes de combustion*

La ligne de combustion, contenant un tube de quartz, est composée de deux unités, chacune chauffée par un four. La première contient l'échantillon et la seconde un catalyseur composé d'un mélange d'alumine, de platine et de quartz, maintenu dans le four par de la laine de quartz.

La masse d'échantillon introduite dans la nacelle dépend de la quantité disponible, de la nature de l'échantillon et du % d'atomes d'hydrogène composant la matrice. Elle est déterminée par l'équation 11 :

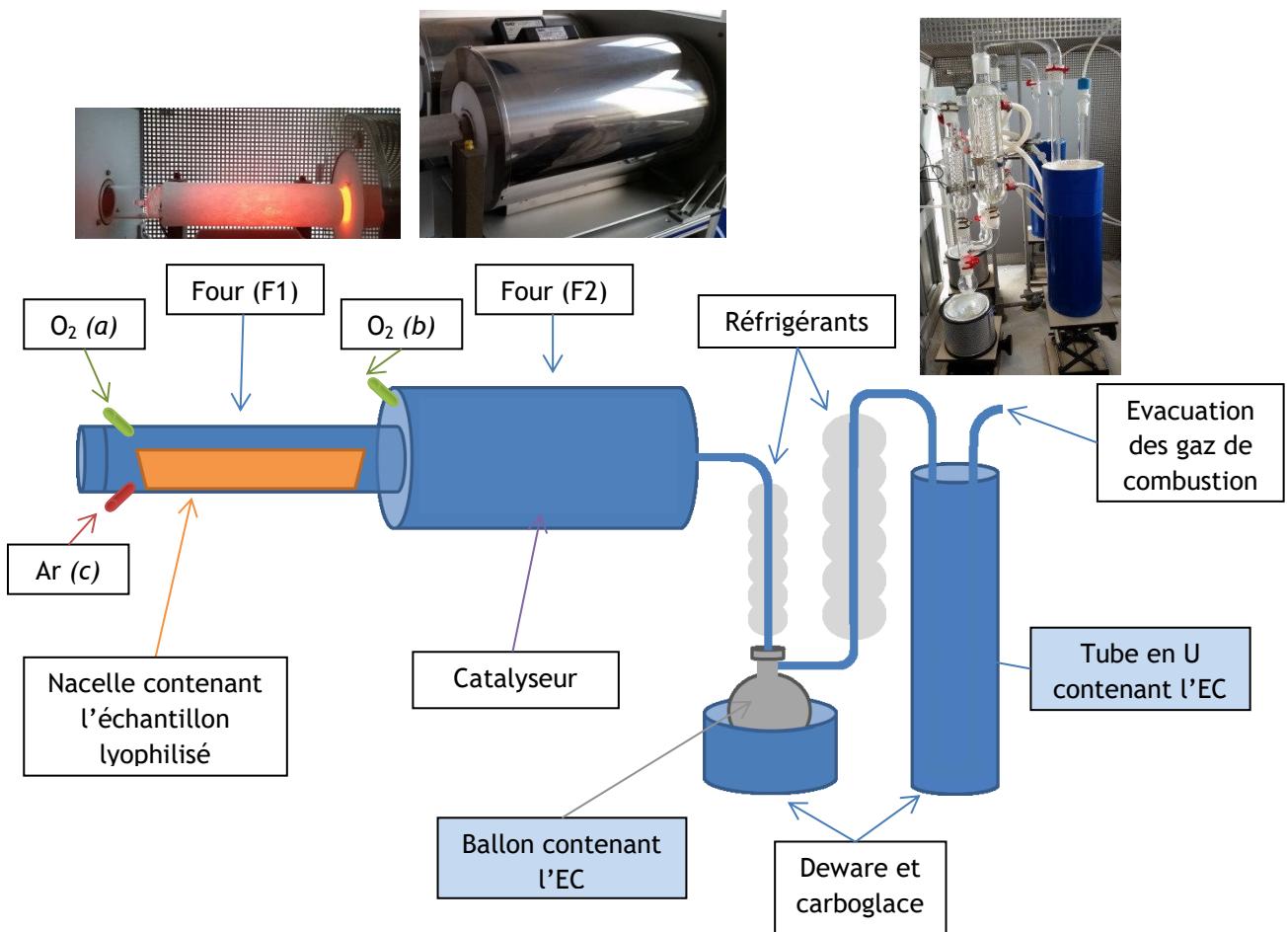
$$m_{\text{échantillon à mesurer}} = 12 * \frac{\left(\frac{2}{18}\right)}{\% H} \quad \text{Equation 11}$$

Avec :

- $m_{\text{échantillon à mesurer}}$: Masse d'échantillon à mesurer pour obtenir 12 ml d'EC

- % H : Pourcentage d'hydrogène contenu dans l'échantillon

- $\left(\frac{2}{18}\right)$: Masse molaire de l'hydrogène dans une molécule de H_2O



La combustion se déroule en deux étapes successives :

- La pyrolyse consiste à injecter un flux d'argon (c), dans le four (F1), pour entraîner les gaz de combustion tandis qu'un flux d'oxygène (b), *plus faible*, alimente le catalyseur (F2) et permet de contrôler la combustion. La température du four augmente par séquence jusqu'à atteindre 850 °C en fin de combustion.
- L'oxydation, dans le four (F2), consiste à envoyer un flux d'oxygène (a) *plus important* à travers l'échantillon et le catalyseur pour engendrer une oxydation totale des gaz tout en maintenant un *faible flux d'argon (c)*. La température du four passe de 850 °C à 1000 °C au cours de cette phase.

La phase finale en sortie de four consiste à condenser la vapeur d'eau issue de la combustion à travers un système de refroidissement. L'eau produite est ensuite piégée dans le ballon et dans le tube en U, tous deux également refroidis.

2.2.2.1.2 Distillation de l'eau de combustion

L'eau produite par la combustion est tout d'abord distillée dans le but d'éliminer d'éventuelles impuretés pouvant générer, lors de la mesure, des effets de quenching. Afin de réaliser la mesure de l'échantillon dans les mêmes conditions que celle du blanc et de la référence, une neutralisation de l'acidité de l'eau de combustion est faite par l'ajout de CaCO_3 jusqu'à l'obtention d'un pH compris entre 6 et 7. L'échantillon est ensuite filtré pour éliminer le surplus de CaCO_3 puis distillé. Les échantillons d'eau de combustion sont alors mesurés par scintillation liquide (cf.2.2.1.1).

2.2.2.2 Mesure par recroissance de l'hélium 3

2.2.2.2.1 Principe de fonctionnement

La technique de mesure dite par recroissance de l'hélium 3 a été initialement développée par Clarke et al. (1976) pour les échantillons liquides et adaptée en France par Jean-Baptiste et al. (1992); Jean-Baptiste et al. (2010). Elle consiste à déterminer l'activité d'un échantillon en tritium par la mesure de son produit de désintégration l'hélium 3 (${}^3\text{He}$).

2.2.2.2.2 Préparation et stockage des échantillons

Afin d'assurer une déshydratation complète, les échantillons sont répartis dans des pots en acier et lyophilisés durant 15 jours. Les pots sont ensuite soudés à l'étain (cf. Figure 9) puis placés dans la chaîne de mise sous vide sur un banc de pompage pendant 15 jours afin d'atteindre une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-6} mbar. Les pots sont ensuite scellés et stockés pour une durée comprise entre 4 à 12 mois en fonction de la concentration estimée dans l'échantillon et du type de matrice mesurée.

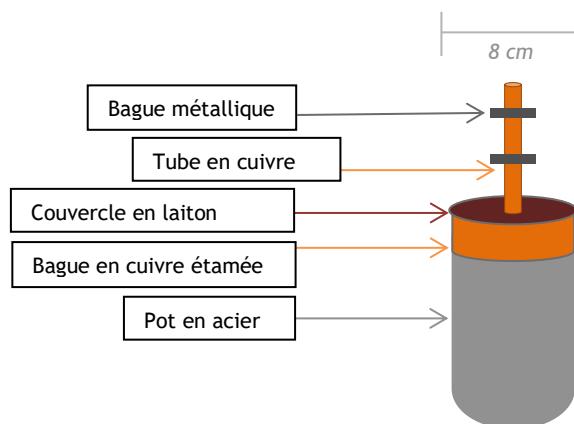


Figure 9 : Schéma d'un pot en acier utilisé pour la mesure du tritium par la méthode de recroissance hélium 3.

2.2.2.2.3 Mesure par spectromètre de masse gazeuse

Après stockage, les pots contenant les échantillons sont connectés au système d'analyse. Les gaz présents sont transportés progressivement par simple mise à l'équilibre des volumes disponibles à travers le système composé de vannes et pièges successifs. Dans une première étape, la vapeur d'eau résiduelle est éliminée par un piège à l'azote liquide, tandis qu'un charbon actif froid fixe les plus gros gaz (l'argon, le krypton ou encore le xénon) suivi d'un piège par adsorption de surface captant les autres gaz tels que le CO₂ ou l'O₂. Les trois gaz restants (³He, ⁴He et ²⁰Ne) sont alors isolés et figés dans une tête cryogénique à une température d'environ 15K (-258 °C). La température de celle-ci augmente alors progressivement jusqu'à la libération de l'³He et de l'⁴He qui sont ionisés par la suite puis mesurés par un multiplicateur d'électrons (³He) et une cage de faraday (⁴He).

La mesure de l'⁴He permet de déterminer le taux de fuite (taux d'échange avec l'atmosphère en raison d'une étanchéité imparfaite) pouvant survenir au cours de la phase de dégazage, de stockage ou lors de la mesure. La quantité d'³He correspondant à cette quantité d'⁴He dit de « pollution » est soustraite de la quantité de ³He mesurée pour obtenir in fine la quantité de ³He tritiogénique¹.

La mesure d'un étalon (échantillon d'air), dont le rapport isotopique (³He/⁴He) est connu, constant dans l'atmosphère et de l'ordre de 1.10⁶ (Aldrich and Nier, 1948; Clarke et al., 1969), est faite pour étalonner le rendement du système et calculer le taux de fuite. Celle-ci est réalisée à partir d'un volume d'air calibré permettant de connaître le nombre d'atomes de ³He et ⁴He dans l'atmosphère.

2.2.2.2.4 Expression des résultats

Les mesures d'³He et d'⁴He exprimées en femtoampère (fA) permettent la détermination de la teneur en tritium de l'échantillon. La quantité d'³He produit par la désintégration du tritium au cours de la période de stockage est calculée par la formule :

$${}^3He_{tritiogénique} = RA \times {}^4He_{Etal} \times \left[\left(\frac{fA^3He_{Ech}}{fA^3He_{Etal}} \right) - \left(\frac{fA^4He_{Ech}}{fA^4He_{Etal}} \right) \right] \quad \text{Equation 12}$$

Avec :

- ${}^3He_{tritiogénique}$: La quantité totale d'³He produit par la désintégration du tritium durant la période de stockage (mole)
- RA : Rapport isotopique ³He/⁴He de l'étalon
- ${}^4He_{Etal}$: Teneur en hélium 4 contenu dans l'étalon (mole)
- fA^3He_{Ech} : Mesure de l'³He en Femtoampère (fA) dans l'échantillon
- fA^3He_{Etal} : Mesure de l'³He en Femtoampère (fA) dans l'étalon
- fA^4He_{Ech} : Mesure de l'⁴He en Femtoampère (fA) dans l'échantillon

¹ ³He produit par la désintégration radioactive du tritium

- fA^4He_{Etal} : Mesure de l' 4He en Femtoampère (fA) dans l'étalon

La concentration en TOL dans l'échantillon est alors déterminée après correction de la période de stockage.

2.2.2.2.5 Difficultés de mesure des échantillons de sol et sédiments « bas niveau »

2.2.2.2.5.1 Constat

Bien qu'intrinsèquement plus longue car nécessitant plusieurs mois de stockage, cette dernière technique permet de mesurer certains types d'échantillons avec des seuils de décision pouvant être 70 fois inférieurs à ceux obtenus par scintillation liquide après combustion. Par exemple, pour un échantillon de 100 g d'herbe mesuré après 5 mois de stockage, des concentrations jusqu'à 0,05 Bq/L sont mesurables avec une incertitude associée inférieure à 10 %.

Cependant, la mesure des teneurs en TOL dans les échantillons de sol et de sédiments prélevés dans le cadre de ce travail s'est avérée particulièrement complexe. En effet, des incertitudes de l'ordre de 100 %, après un temps de stockage de 5 à 6 mois minimum, étaient associées aux résultats de mesures pour la grande majorité de ces échantillons (cf. Figure 10). Les échantillons présentant les plus fortes incertitudes étaient caractérisés par de faibles teneurs en tritium et en matière organique (faibles % H).

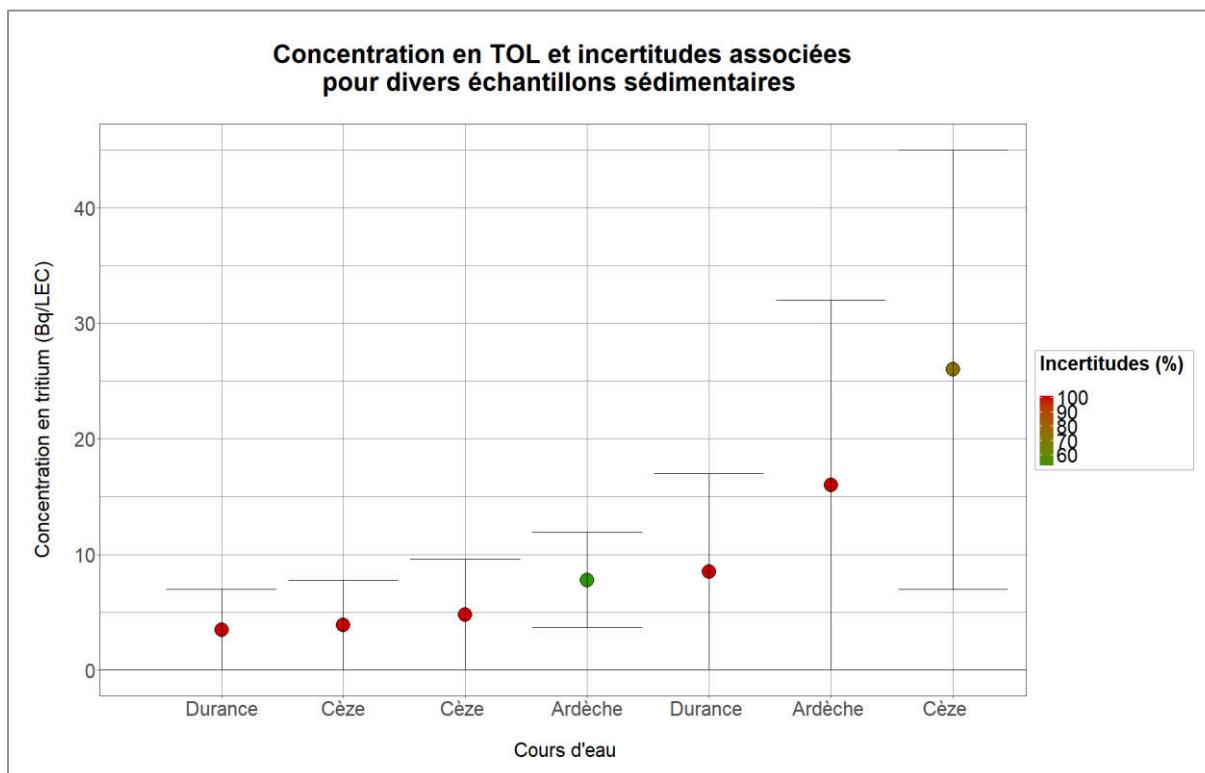


Figure 10 : Concentrations en TOL et incertitudes associées pour divers échantillons sédimentaires mesurées par la technique de recroissance de l'hélium 3 avant l'application de mesures correctives.

Ces incertitudes sont liées à la présence d'importantes teneurs en hélium 4 lors de l'analyse par spectrométrie de masse gazeuse, émanant des échantillons mesurés.

2.2.2.2.5.2 Impact de l' ${}^4\text{He}$ radiogénique sur le calcul des incertitudes

Après l'hydrogène, l'hélium est le deuxième élément le plus abondant dans l'Univers. Formé en grande partie par la nucléosynthèse primordiale, ce gaz rare est caractérisé par deux isotopes stables : l' ${}^3\text{He}$ et l' ${}^4\text{He}$. Le plus abondant est l'Hélium 4, produit sur Terre par la désintégration radioactive α d'éléments lourds (${}^4\text{He}$ radiogénique), principalement des atomes d'uranium 238 (${}^{238}\text{U}$), d'uranium 235 (${}^{235}\text{U}$) et de thorium 232 (${}^{232}\text{Th}$). En effet, chaque désintégration complète de ces éléments produit respectivement 8, 7 et 6 atomes de ${}^4\text{He}$ (cf. Figure 11).

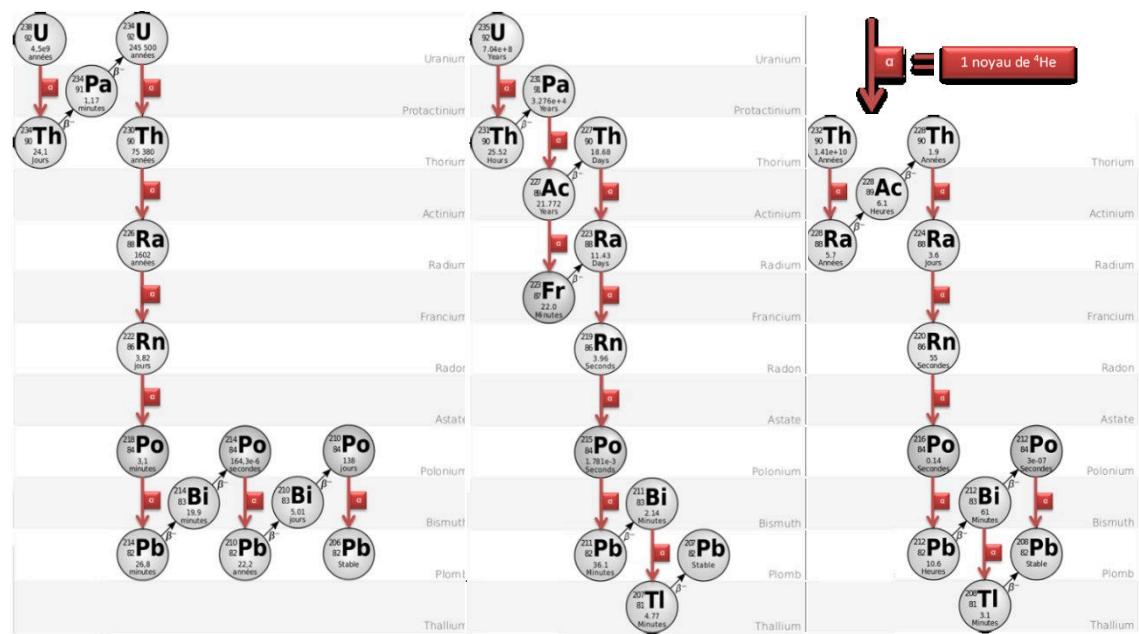


Figure 11 : Chaînes de désintégration de l' ${}^{238}\text{U}$, de l' ${}^{235}\text{U}$ et du ${}^{232}\text{Th}$ et production d' ${}^4\text{He}$ associée, adapté de Wikipédia

La source de production principale de l' ${}^4\text{He}$ radiogénique est issue de la croûte terrestre, particulièrement riche en uranium et thorium. Dans le milieu atmosphérique, la présence d' ${}^4\text{He}$ serait liée à son émission progressive depuis la croûte par des processus de dégazage (effluents volcaniques...) ou par des processus lents d'érosion et d'altération des roches. Une partie de cette production est éjectée vers l'espace à partir des hautes couches de l'atmosphère, ce qui permet d'atteindre un équilibre entre production et pertes (Morrison and Pine, 1955). Les teneurs en uranium et thorium les plus élevées sont généralement rencontrées dans les granites (dont les activités massiques en ${}^{238}\text{U}$ sont de l'ordre 50 Bq/kg sec et parfois plus). À l'opposé, les roches

volcaniques et sédimentaires sont globalement plus pauvres en uranium (15 Bq/kg sec environ) (IRSN, 2014). En France, les teneurs en uranium les plus élevées dans les roches sont localisées dans le Massif Central (caractérisé par des granites hercyniens carbonifères à permiens) ainsi que dans le Massif Armorique (Figure 12).

A l'intérieur des massifs granitiques, les radioéléments seraient contenus dans des couches intergranulaires très minces ou dans des cristaux d'inclusion tels que les zircons, la biotite, la chlorite, etc. (Morrison and Pine, 1955; Jurain and Renard, 1970). Les basaltes peuvent également présenter de fortes teneurs en ${}^4\text{He}$, notamment dans des inclusions gazeuses formées lors de la croissance des cristaux d'olivine ou de clinopyroxène dans le magma. Si la roche ainsi que les minéraux qui la composent restent à une température inférieure à une gamme limite appelée « zone partielle de rétention », les atomes de ${}^4\text{He}$ restent piégés dans les inclusions cristallines, dans le cas contraire, ils se diffusent à l'extérieur du cristal (Gautheron et al., 2014). Cette rétention dans les inclusions gazeuses des phénocristaux peut être antérieure à la formation du magma ou bien s'accumuler après la formation de la roche dans des inclusions cristallines (Scarsi, 2000).

A l'inverse du ${}^4\text{He}$ radiogénique présent en grande quantité dans la croûte terrestre, le ${}^3\text{He}$ est principalement localisé dans le manteau terrestre. Il a également une origine radiogénique liée à la décroissance radioactive du tritium (${}^3\text{He}$ tritiogénique), une origine cosmogénique par bombardement des rayons cosmiques ainsi qu'une origine météoritique plus marginale.

Largement utilisé en géochimie et géologie, notamment pour ses propriétés de traçage, le rapport isotopique de l'hélium (${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$) (utilisé lors de la mesure du tritium (cf. 2.2.2.2)) varie naturellement d'un échantillon à l'autre (plus que pour tout autre élément stable) à l'inverse des compartiments marin et atmosphérique (Sayles and Jenkins, 1982; Emsley, 2011). Les mesures d'hélium provenant des roches ou de gisements de gaz naturel présentent des rapports isotopiques environ 10 fois plus faibles et sont considérés comme représentatifs du ratio isotopique de la croûte terrestre (BoulLOUD et al., 1972; Andrews, 1985). Enfin pour des minéraux radioactifs, les rapports peuvent être compris entre 1.10^{-10} et 1.10^{-8} (Aldrich and Nier, 1948; Khlopin and Gerling, 1948). A l'inverse, des minéraux tel que le spodumène, riche en lithium (et en tritium radiogénique), présentent des rapports compris entre 2.10^{-6} et 1.10^{-5} environ (Aldrich and Nier, 1948).

Les fortes teneurs en ${}^4\text{He}$ observées dans les échantillons sédimentaires étudiés ont engendré des rapports isotopiques (${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$) particulièrement faibles et significativement différents du rapport isotopique de l'étalement (air). La détermination du taux de fuite a donc été plus complexe, et a engendré de telles incertitudes sur le résultat d'analyse.

Afin de comprendre l'origine du ${}^4\text{He}$ mesuré en excès dans les échantillons, l'abondance de roches uranifères pour chaque bassin versant a été étudiée par SIG. La Figure 12, adaptée d'une publication de Ielsch et al. (2017), montre d'une part les teneurs en uranium estimées dans les roches sur la zone d'étude (gradient de couleur bleue) et d'autre part la teneur en ${}^4\text{He}$ mesurée

dans les échantillons sédimentaires par spectromètre de masse gazeuse (gradient jaune-rouge). Pour chaque bassin versant, les teneurs moyennes en ${}^4\text{He}$ mesurées dans les sédiments ont été extrapolées à l'ensemble du linéaire de chaque cours d'eau situé en amont du point de prélèvement.

L'origine radiogénique du ${}^4\text{He}$ semble être un paramètre explicatif des teneurs en excès mesurées dans les échantillons. Afin de vérifier cette hypothèse, la recherche de corrélations monotones entre la teneur en uranium estimée dans les roches des bassins versants et la teneur en ${}^4\text{He}$ mesurée dans les échantillons sédimentaires a été faite par l'utilisation du test de Spearman, après vérification des hypothèses de normalité et d'homogénéité des résidus, à l'aide du logiciel RStudio[®] (cf. Tableau 3). Pour chaque bassin versant hydrographique étudié, le pourcentage de roches contenant moins de 2, 4-5, 8, 10 et plus de 10 ppm d'Uranium, en amont du point de prélèvement, a été déterminé.

Tableau 3 : Résultats obtenus par l'utilisation d'un test de Spearman permettant d'étudier la corrélation entre la teneur en uranium estimée dans les roches (pour des teneurs inférieures ou égales à 4-5 ppm et comprises entre 4-5 et 8 ppm) et la teneur en ${}^4\text{He}$ mesurée dans les échantillons sédimentaires. Le seuil de significativité de la corrélation est défini pour une p-value = 0,05.

Test de Spearman	Rho	p-value
4He<=4-5ppm	-0,6623	0,0010
4-5ppm <= 4He <= 8ppm	0,5794	0,0047

Le test de Spearman permet de mettre en évidence une corrélation négative et significative entre le pourcentage de roches contenant de faibles teneurs en Uranium (inférieures à 4-5 ppm) et la teneur en ${}^4\text{He}$ mesurée (p-value = 0,001). Une corrélation positive et significative a également été mise en évidence entre le pourcentage de roches contenant des teneurs d'Uranium élevées (comprises entre 5 et 8 ppm) et la teneur en ${}^4\text{He}$ dans l'échantillon (p-value = 0,0047). Ces deux résultats montrent donc une augmentation significative de la teneur en ${}^4\text{He}$ dans les échantillons sédimentaires avec l'augmentation des teneurs en Uranium dans les roches du bassin versant.

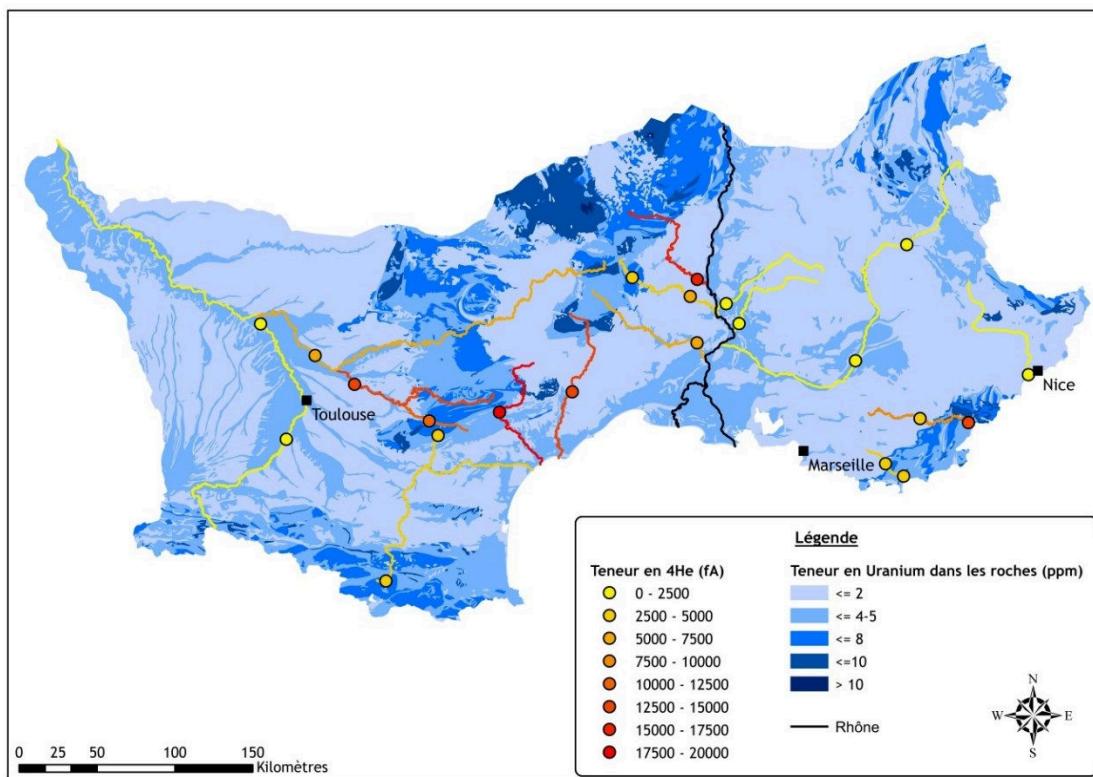


Figure 12 : Carte représentant les stations de prélèvement sur la zone d'étude, les teneurs en uranium estimées dans les roches (gradient de couleur bleue) ainsi que la teneur en ${}^4\text{He}$ mesurée dans les échantillons sédimentaires (gradient jaune- rouge).

Cependant, la réalisation de ces tests n'a pris en compte qu'un seul paramètre. Afin d'affiner cette corrélation, il serait intéressant de prendre en compte d'autres paramètres comme le pourcentage de matières minérales dans les échantillons, la porosité, la masse d'échantillon mesurée ou encore l'estimation du taux de fuite lors de la mise sous vide et du stockage de l'échantillon en laboratoire. Ces informations permettraient de mieux estimer le ratio isotopique ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ propre aux échantillons ciblés. Néanmoins ces investigations dépassent le cadre de cette thèse.

2.2.2.2.5.3 Mesures correctives engagées

Afin de diminuer les incertitudes générées par la présence d' ${}^4\text{He}$ en excès, différentes méthodes ont été explorées par le laboratoire de mesure. Théoriquement, la détermination du taux de fuite pourrait être faite par la mesure du ${}^{20}\text{Ne}$. Cependant, le spectromètre de masse gazeuse utilisé est calibré pour la mesure des isotopes de l'hélium et le recalibrage de l'appareil pour chaque échantillon mesuré n'est pas envisageable. Des méthodes d'optimisation du dégazage lors de la

mise sous vide des échantillons ont également été testées mais la solution la plus efficace consiste à réaliser un double mesurage des échantillons. Ainsi, malgré l'allongement de la durée analytique (de stockage et de mesure, comprise entre 12 et 16 mois) les incertitudes associées ont été divisées par deux, permettant une meilleure interprétation des résultats.

2.2.2.3 Mesure des teneurs en carbone et hydrogène

La technique de mesure du tritium par hélium 3 permet de déterminer des concentrations exprimées en Bq/kg sec, unité d'intérêt pour diverses études radioécologiques, notamment pour des calculs de dose. Cependant, cette unité ne permet pas de comparer les concentrations mesurées pour des échantillons de natures différentes, dont les teneurs en matière organique sont variables. Ainsi, pour prendre en compte ces différences entre les matrices, une conversion est faite en Bq/L_{EC} (Equation 13) :

$${}^3H_{(Bq/L_{EC})} = {}^3H_{(Bq/kg_{sec})} \times \left(\frac{\%H_{eau}}{\%H_{échantillon}} \right)$$

Equation 13

L'incertitude relative associée au Bq/L_{EC} est alors déterminée et utilisée.

La détermination du %H au sein des échantillons de sol et sédiments a été réalisée en utilisant un analyseur élémentaire (ELEMENTAR Vario EL Cube). Chaque échantillon lyophilisé est placé dans une feuillette en étain puis inséré dans la chaîne d'analyse constituée d'un four (1000 °C) et d'un tube de réduction (600 °C). Un détecteur électrique TCD permet de qualifier la différence de conductibilité et de déterminer les teneurs des éléments mesurés.

Des mesures de %H réalisées par deux laboratoires sur plusieurs aliquotes d'un même échantillon ont montré des résultats cohérents pour la majorité des tests malgré quelques différences parfois importantes et probablement liées à la faible prise d'essai non représentative de l'hétérogénéité de l'échantillon (Figure 13).

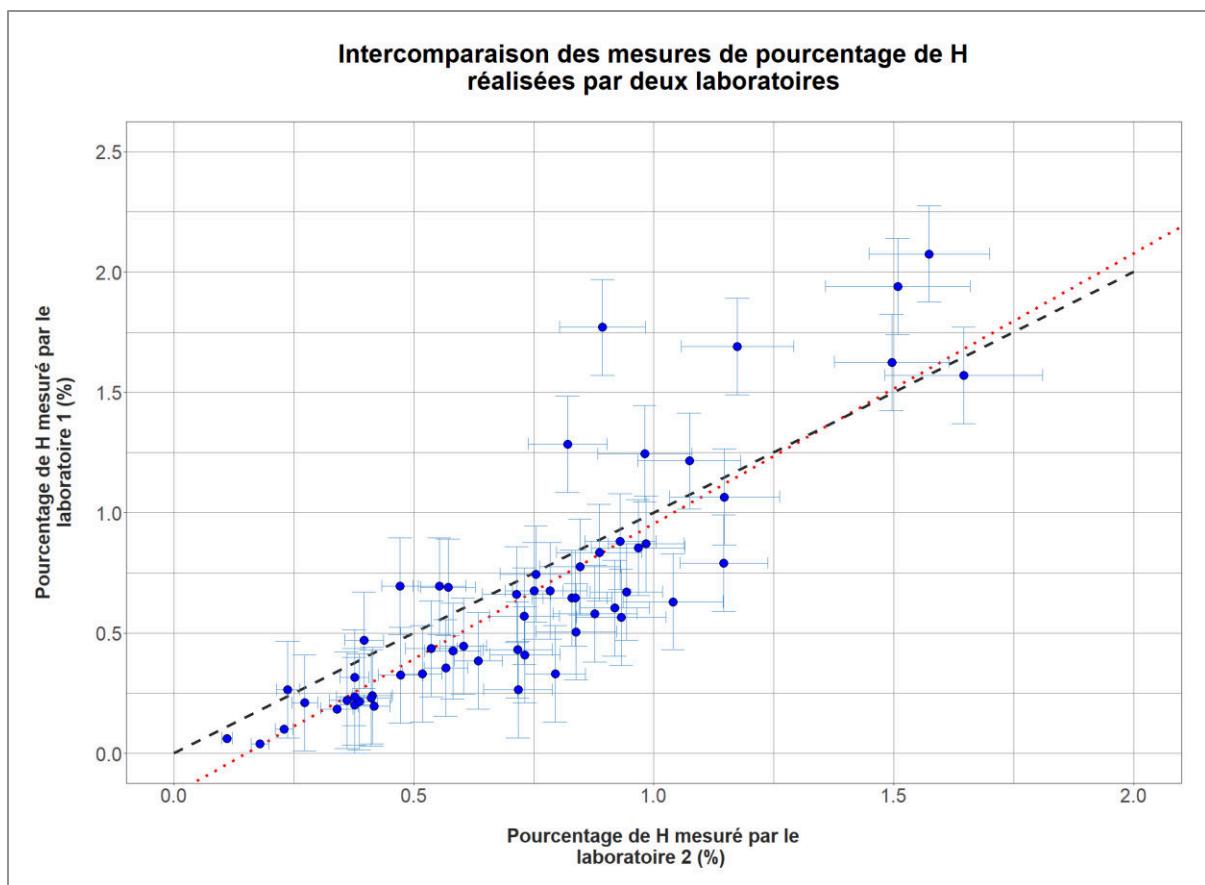


Figure 13 : Comparatif des mesures du pourcentage d'hydrogène (%) contenu dans les échantillons de sol et de sédiments, réalisées par deux laboratoires. Les résultats représentent la moyenne des valeurs mesurées et les incertitudes représentent l'écart type. La ligne en pointillés rouges représente la droite de régression et celle en tirets noirs la droite d'équation $y = x$.

Afin d'y remédier, le nombre d'ali quotes et la prise d'essai par échantillon ont été augmentés et des valeurs d'incertitudes préconisées ont été utilisées (cf. Tableau 4).

Tableau 4 : Gamme de mesure du pourcentage d'hydrogène et valeurs d'incertitudes associées (% absolu), utilisées dans le cadre de ce travail.

Gamme de mesure du % d'hydrogène (%)	Incertitude de mesure à appliquer (% absolu)
0,30 - 3	0,20
3 - 15	0,30

2.2.3 Expression des incertitudes

Pour l'ensemble du manuscrit, les incertitudes sur les résultats de mesure sont les incertitudes analytiques précédemment définies, celles sur les moyennes correspondent à l'écart type (1σ), et

celles sur les grandeurs calculées correspondent au cumul des incertitudes relatives associées aux différents paramètres mesurés.

CHAPITRE 3

TENEURS EN TRITIUM LIBRE (HTO) DANS LES COURS D'EAU MEDITERRANEENS FRANÇAIS : NIVEAUX DE REFERENCES ET VARIABILITE

3 TENEURS EN TRITIUM LIBRE (HTO) DANS LES COURS D'EAU MEDITERRANEENS FRANÇAIS : NIVEAUX DE REFERENCES ET VARIABILITE

3.1 Résumé de l'article publié

Les teneurs en tritium sous forme HTO dans les hydrosystèmes situés hors influence des rejets d'installations nucléaires, représentent des niveaux de référence, appelés aussi bruit de fond environnemental. La connaissance de ces concentrations est indispensable afin d'évaluer, en particulier dans le cadre d'expertises environnementales, l'impact potentiel d'installations nucléaires sur l'homme et l'environnement. Ces niveaux de référence sont particulièrement attendus pour le compartiment aquatique où l'essentiel des rejets des CNPE sont effectués. Plus généralement, les hydrosystèmes constituent le réceptacle majeur des molécules d'eau tritiée émises dans l'environnement, y compris lorsque le tritium est rejeté sous forme gazeuse par les installations nucléaires. Outre les finalités radioécologiques, la connaissance des niveaux de référence en eau tritiée est essentielle pour l'étude des dynamiques de transfert des différentes formes de tritium, en particulier vis-à-vis de la forme organiquement liée (TOL). En effet, l'analyse des déséquilibres entre les formes libre et liée (représentés par les rapports TOL/HTO), permet d'apprécier la rémanence du tritium dans l'environnement au sein des composantes biologiques et des compartiments de stockage de la matière organique.

L'étude des niveaux de références a fait l'objet d'une publication, incluse ci-après, sur laquelle repose ce chapitre. Les points marquants de cette publication sont les suivants :

- Hormis la détermination du bruit de fond (HTO) à l'échelle du pourtour méditerranéen français, cette étude avait pour objectif principal d'identifier les principaux paramètres environnementaux influençant les concentrations en eau tritiée dans les 17 cours d'eau investigués, situés hors influence de rejets d'installations nucléaires. En effet, une variabilité significative des teneurs en HTO, mesurées entre 2014 et 2016, a été mise en évidence dans les 41 échantillons prélevés, avec des valeurs comprises entre $0,12 \pm 0,11$ et $0,86 \pm 0,15$ Bq/L.
- Les concentrations en HTO dans les précipitations, modélisées sur la période d'étude (2015-2016) à partir de séries temporelles acquises entre 1963 et 2014 à Thonon-les-Bains (France) indiquent que les teneurs en HTO dans les eaux des cours d'eau sont, en moyenne, deux fois plus faibles que dans les eaux des précipitations. La variabilité saisonnière naturelle des concentrations en HTO dans les précipitations, due aux circulations atmosphériques à l'échelle globale, a été observée via la chronique des teneurs prédictes dans les pluies.

- Afin d'identifier les paramètres environnementaux impliqués dans la variabilité des concentrations en HTO observée dans l'eau des rivières étudiées, une approche statistique intégrant une régression linéaire multiple a été utilisée. Pour cela, des flux de tritium, déposés par les précipitations sur chaque bassin versant (« Inputs »), et exportés par les cours d'eau (« Outputs ») ont été calculés afin de considérer les bilans hydrologiques à l'échelle des différents bassins versants étudiés. Les liens entre les flux d'eau exportés (« Outputs ») et divers paramètres environnementaux ont été investiguées. Des relations positives, linéaires et significatives (ou proche de la significativité) ont été mise en évidence entre la variable à expliquer (« Outputs ») et les « Inputs », la superficie du bassin versant, ou encore l'altitude.
- Dans une dernière partie, les flux de tritium (HTO) délivrés par les principaux fleuves côtiers méditerranéens français ont été estimés et comparés à ceux délivrés par le Rhône. Cette comparaison a mis en évidence que ce dernier, exporte à l'échelle du domaine côtier méditerranéen français, environ 90 % des flux liquides et 99 % des flux d'eau tritée, principalement dus aux rejets par voie liquide émis par des différentes CNPE présentes sur le linéaire Rhodanien.

3.2 Publication : “*Tritium in river waters from French Mediterranean catchments: Background levels and variability*”



Tritium in river waters from French Mediterranean catchments: Background levels and variability



Loïc Ducros ^{a,*}, Frédérique Eyrolle ^a, Claire Della Vedova ^a, Sabine Charmasson ^a, Marc Leblanc ^c, Adriano Mayer ^c, Milanka Babic ^c, Christelle Antonelli ^b, David Mourier ^a, Franck Giner ^a

^a Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV, SRTE/LRTA, BP 3, 13115 Saint-Paul-lez-Durance, France

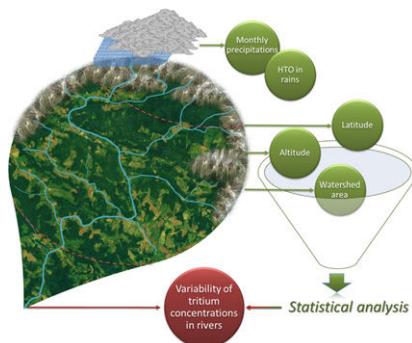
^b Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV, SEREN/LEREN, BP 3, 13115 Saint-Paul-lez-Durance, France

^c Hydrogeology Group, UMR EMMAH, University of Avignon, 84000 Avignon, France

HIGHLIGHTS

- Tritium contents in river waters are lower than in rain waters.
- Contrarily to rain waters no seasonality is demonstrated for river waters.
- Variation of tritium concentrations in rivers depends on various parameters.
- Tritium inputs by rainfall, altitude, basin surface are the main parameters involved.
- Tritium fluxes delivered to the Mediterranean Sea are estimated.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 May 2017

Received in revised form 2 August 2017

Accepted 2 August 2017

Available online 1 September 2017

Editor: D. Barcelo

Keywords:

³H

River

HTO

Rainfalls

Tritium fluxes

ABSTRACT

Tritium background levels in various environmental compartments are deeply needed in particular to assess radiological impact, especially in river systems where most of releases from nuclear facilities are performed. The present study aims to identify the main environmental factors that influence tritium background levels in rivers at the regional scale. 41 samples were collected from 2014 to 2016 along 17 small rivers in the south of France. All were located out of the influence of direct releases from nuclear facilities. Tritiated water (HTO) concentrations measured in water samples ranged from 0.12 ± 0.11 to $0.86 \pm 0.15 \text{ Bq L}^{-1}$ and HTO concentrations in rains were modelled between 2015 and 2016 over the study period referring to time series acquired from 1963 to 2014 at Thonon-les-Bains monitoring station. The results of tritium concentrations in rivers studied present a significant variability and are more than twice lower than forecasted values in rain. Multiple linear regressions allowed identifying that HTO concentration in rains, watershed area and altitude were the main tested parameters that are linked to the variability of HTO concentrations in the studied rivers. Finally, HTO fluxes delivered to the Mediterranean Sea by French coastal rivers out of influence of nuclear releases were estimated. The results highlight that those account for around 1% of HTO exported while 99% are transferred by the nuclearized Rhone River.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Tritium is the radioactive hydrogen isotope characterized by a half-life of 12.32 years, a low energy beta emitter (average energy of

* Corresponding author.

E-mail address: loic.ducros@irsn.fr (L. Ducros).

5.7 keV) decaying to the stable element ${}^3\text{He}$. Tritium is naturally produced in the environment mainly by nitrogen (${}^{14}\text{N}$) atoms absorbing neutrons from cosmic rays in the upper atmosphere, a production significantly higher than its telluric production. These natural processes lead to a rather constant amount of 1EBq at equilibrium at the global scale (Eisenbud et al., 1979; Zerriffi, 1996). Tritium had been also artificially produced since the middle of the last century by the atmospheric nuclear weapon testings from 1945 to 1980, with peaking releases in 1958 and 1962. Explosions from nuclear tests led to tritium emissions in the atmosphere as tritiated hydrogen (HT) and methyl tritium gas (CH_3T) that were rapidly oxidized and converted into tritiated water molecules (HTO). Those inputs generated tritium concentrations in rains more than one hundred times above natural levels during the peaking emissions in 1963 (UNSCEAR, 2000).

Among contemporary anthropic sources of tritium, reprocessing plants release most quantities. For example, nuclear discharges of AREVA NC La Hague (France) are about 10 times larger than releases of all French Nuclear Power Plants (NPP) (IRSN, 2009). Currently, tritium is the major radionuclide, with ${}^{14}\text{C}$, to be released in both liquid and gaseous effluents by Nuclear Power Plants (Gontier and Siclet, 2011). Tritium is additionally released to a lesser extent by tritium production facilities and other plants using tritiated compounds regarding their luminescent properties or for medical research purposes. At the global scale about 0.1 EBq per year are released by the nuclear installations (UNSCEAR, 2000); i.e., 10 fold less than the natural production at equilibrium.

Tritium exchanges very quickly with hydrogen or water molecules and is thus extremely mobile and ubiquitous in all compartments of the environment. It is encountered in gaseous forms (HT, CH_3T), liquid form (HTO), as well as associated with naturally-occurring organic compounds (Organically Bound Tritium - OBT), or with man-made organic molecules (Croudace et al., 2012; Krejci and Zeller, 1979) or refractory sub micrometric particles (El-Kharbachi et al., 2014). HTO is by far the predominant form in the environment and thus closely follows the whole water cycle and the water mass dynamics. Consequently, it is generally encountered in various components of the hydrosphere including atmosphere, rivers, marine waters, underground waters, interstitial water in soils and sediments and tissue free water within organic compounds.

Tritium was widely used in the field of hydrogeology for its tracing properties enabling to estimate origin, residence time, dynamic, mixing, storage volumes of groundwater and their zone of discharge in surface waters (Gusyev et al., 2016; Mayer et al., 2014; Michel, 1992; Michel, 2004; Mundschenk and Krause, 1991; Ravikumar and Somashekhar, 2011; Subbotin et al., 2013). Tritium was also widely used like tracer in the frame of marine studies (Andrie and Merlivat, 1988; Baily du Bois et al., 2002; Broecker et al., 1986; Bush, 1988; Butzin and Roether, 2004; Göte Östlund, 1994; Göte Östlund et al., 1974). Finally, various studies were performed in order to investigate the radiological impact of tritium releases from nuclear facilities on the environment referring to pre-testing baseline levels (Dinçer and Davis, 1984; Eyrolle-Boyer et al., 2014; Mundschenk and Krause, 1991; Vakulovskii et al., 1978). Tritium behavior and fate were often studied close to military, industrial or nuclear research center areas such as Semipalatinsk Nuclear Test Site (Mitchell et al., 2008; Subbotin et al., 2013), NPP (Ciffroy et al., 2006; Gontier and Siclet, 2011; Kotzer and Workman, 1999; Mundschenk and Krause, 1991; Péron et al., 2016) or more rarely after the Fukushima Dai-ichi NPP accident (Kakiuchi et al., 2012; Matsumoto et al., 2013; Ueda et al., 2015). Some studies contributed to establish long time series for tritium concentrations in various hydrosystems and generally allowed to determine tritium activity in the nearest influenced zone close to those sites, i.e., the amount of anthropogenic tritium at the downstream part of nuclearized rivers (Bondareva and Rubailo, 2016; Ciffroy et al., 2006; Marang et al., 2011; Pujol and Sanchez-Cabeza, 2000; Tomášek and Wilhelmová, 1996; Varlam et al., 2012).

In this context, tritium baseline levels are deeply needed in the various environmental compartments in order to characterize the environmental impact of nuclear releases and to identify potential sources of tritium other than nuclear facility discharges. It is known that tritium baseline (HTO form) in rivers varies according to physical, climatic and geographic parameters spreading from regional to global scales within the hydrosphere. Therefore, in order to assess to the variability of tritium concentrations in rivers, water samples were collected among various French Mediterranean catchment located out of the influence of atmospheric and liquid nuclear releases. Statistical approaches were performed in order to identify the most sensitive parameters accounting for the variability of HTO concentrations in rivers. Finally, tritium fluxes delivered from these different rivers to the northwestern part of the Mediterranean Sea were estimated and compared to those calculated for the nuclearized Rhône River.

2. Materials and methods

2.1. Location of sampling areas

Sampling stations were mainly selected in South-Eastern France, in rivers out of influence of atmospheric or liquid radioactive releases from nuclear facilities in agreement with Eyrolle-Boyer et al. (2014) (Fig. 1). All nuclear power plants and a reprocessing plant (Marcoule) were taken into account in order to avoid any impact of direct atmospheric and liquid releases.

In order to identify these areas, GIS software (ARCGIS) were used to target rivers. Various upstream and downstream stations were selected and sampled to study variations of tritium concentrations in freshwater.

2.2. Sampling

This step was manually carried out using a sampling rod to sample in the center of the river (in the middle of the water column after the depth has been estimated) in order to enhance the representativeness and limit remobilization of particles from bottom sediments and banks. All samples were taken after at least 7 days without rainfalls and flood events. Samples were filtered directly in-situ with GVS® filters (0.22 μm). The filtered water was immediately stored in previously dried (40 °C) amber glass vials then stocked in a cooler to the laboratory. Then, samples were packaged in aluminized bags under vacuum in order to avoid any exchange with the surrounding atmosphere and stored at 4 °C until analysis.

2.3. Analytical method

Two analytical methods were used to quantify tritium concentrations in river water samples.

- Samples filtered in the field then distilled in laboratory. 70 mL of water sample with 70 mL of scintillation cocktail (Ultimagold LLT – PerkinElmer) in a polythene antistatic vial before scintillation counting with Hitachi ALOKA LSC-LB7. The mean uncertainty is equal to 57%.
- 500 mL of water sample distilled then concentrated by electrolytic enrichment during 9 days to obtain an average enrichment factor of 25. In a second part, added 12 mL of scintillation cocktail (Ultimagold uLLT – PerkinElmer) with 8 mL of the sample enriched and neutralized with lead chloride in a polythene antistatic vial before scintillation counting with Tricarb 3180 TR/SL. The mean uncertainty is equal to 7%.

2.4. Other data sets

Tritium concentrations in rainfall in Thonon-les-Bains (France) near Geneva (Switzerland) (altitude: 385 m; latitude: 46.3708°) (Fig. 1) are produced for the International Atomic Energy Agency (IAEA) and available in the Wiser Data base (Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP)) from 1953 until 2012. Rain water samples measured between

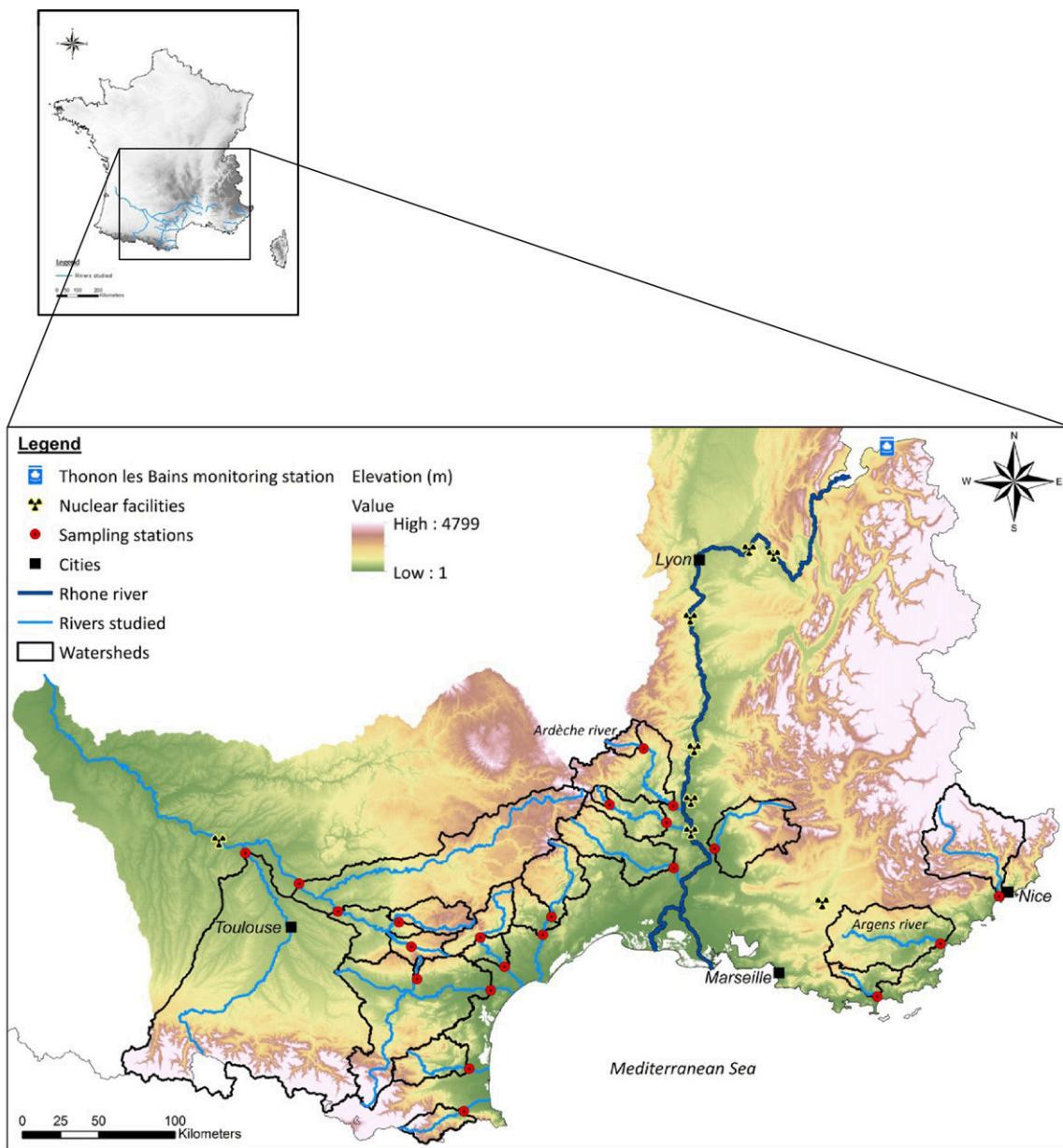


Fig. 1. Location of the study area. Sampling stations are represented by red points. Rivers investigated are symbolized in light blue and the Rhône River in dark blue. Watersheds are demarcated by black lines. The background colors show the elevation.

2012 and 2014 were provided by the Laboratory of Hydrogeology of Avignon University (UMR EMMAH). Tritium concentrations in rainfall after 2014 were established by forecasting. Rainfall intensity and altitude data sets arise from Météo-France and are available on "Publithèque" (<https://publithèque.meteo.fr>). Hydrological data set for all rivers come from the "Banque HYDRO - MEEDDAT/DGPR/SRNH" (<http://www.hydro.eaufrance.fr/indexd.php>).

Surface areas of drainage basins were calculated with GIS software (ARCGIS) and a Digital Elevation Model (DEM).

2.5. Statistical analysis

2.5.1. Modelling rain tritium concentration time series in Thonon-les-Bains (France)

Monthly tritium concentrations measured in rainwater in Thonon (France) between January 2000 and December 2014 (i.e. 180 measurements) were modelled using autoregressive-moving-average (ARMA)

model. The original time series contained 18 missing measurements. As a seasonal trend was present, missing values were imputed using average between monthly measurement of the previous and following year. For instance June 2005's monthly measurement was imputed using an average of monthly measurement in June 2004 and June 2006.

Since the imputed time series was stationary and contained a seasonal trend, it was modelled using a seasonal ARMA model with a 12 months' period, more precisely a SARMA (0,1)(1,1)₁₂. Choices concerning parameters were done visualising the Autocorrelation Function (ACF) and Partial Autocorrelation Function (PACF), and final model selection was done using Akaike information criterion (AIC), as recommended by (Aragon, 2011). This final model was then used to forecast tritium concentration in rains in Thonon-les-Bains in 2015 and 2016. These forecasted concentrations were then used as a predictive variable in a multiple linear regression in order to assess the impact of various parameters onto rivers tritium concentrations.

2.5.2. Impact assessment of multiple variables on monthly tritium activity exported by rivers

A multiple linear regression was used in order to assess the impact of different factors onto monthly tritium activity exported by rivers. The explanatory variables were: forecasted monthly tritium activity deposited by rains, drainage area, monthly cumulated precipitations, altitude and latitude at the sampling station in rivers. For this aim we fitted a linear mixed effect model (LMM), where explanatory variables were considered as fixed effect, and monthly tritium activity in rivers as the response variable. Rivers were included as random effect on the intercept, in order to take into account that the measurement performed in the same river would exhibit more similarity than with other rivers. Moreover, we weighted the multiple linear regression according to the inverse of the uncertainty of the rivers tritium concentration, giving weight to more precise response.

Rains and rivers monthly tritium activities, and drainage area were \log_{10} transformed in order to improve the relationships linearity as well as residuals normality and homogeneity. Residuals normality assumption was assessed visually using a “quantile quantile plot”, and residuals homogeneity assumption was assessed using a “residuals vs fitted plot”. Multicollinearity between explanatory variables was checked deriving Variance Inflation Factor (VIF), they all were <5 . Moreover, this absence of multicollinearity is confirmed by a Pearson correlation matrix plot (Fig. 2). Absence of spatial correlation was assessed visually using a bubble plot on residuals (Zuur et al., 2009a), and lack of time

correlation was assessed using an Autocorrelation Function plot on residuals too (Zuur et al., 2009b).

LMM was fitted using REML (Restricted Maximum Likelihood method). The significances were assessed using *t*-test with Satterwaite approximations to degree of freedom, after adjustment of p-values by single step method because of the multiple comparisons. Significance level was fixed at 5%.

All the analyses were carried out with R software (R Core Team, 2016) (version 3.3.2) and R studio environment (R Studio Team, 2015) (version 0.99.484). Time series modelling was done using *Arima* function of the *forecast* package (Hyndman, 2016). This package was also used to forecast rain tritium concentration. LMM were fitted using *lmer* function of the *lme4* package (Bates et al., 2015). p-Values were adjusted using the *glht* function of *multcomp* package (Hothorn et al., 2008).

3. Results and discussion

3.1. Reconstruction of tritium concentrations in rains

Data of tritium concentrations in rains over our sampling period i.e. March 2014 to September 2016 are not available on the Wiser Database of IAEA (GNIP). Therefore tritium concentrations in rains have been modelled over this period (Fig. 3) during which they varied from 0.59 Bq L^{-1} in the first two months of 2014 to 1.55 Bq L^{-1} in July

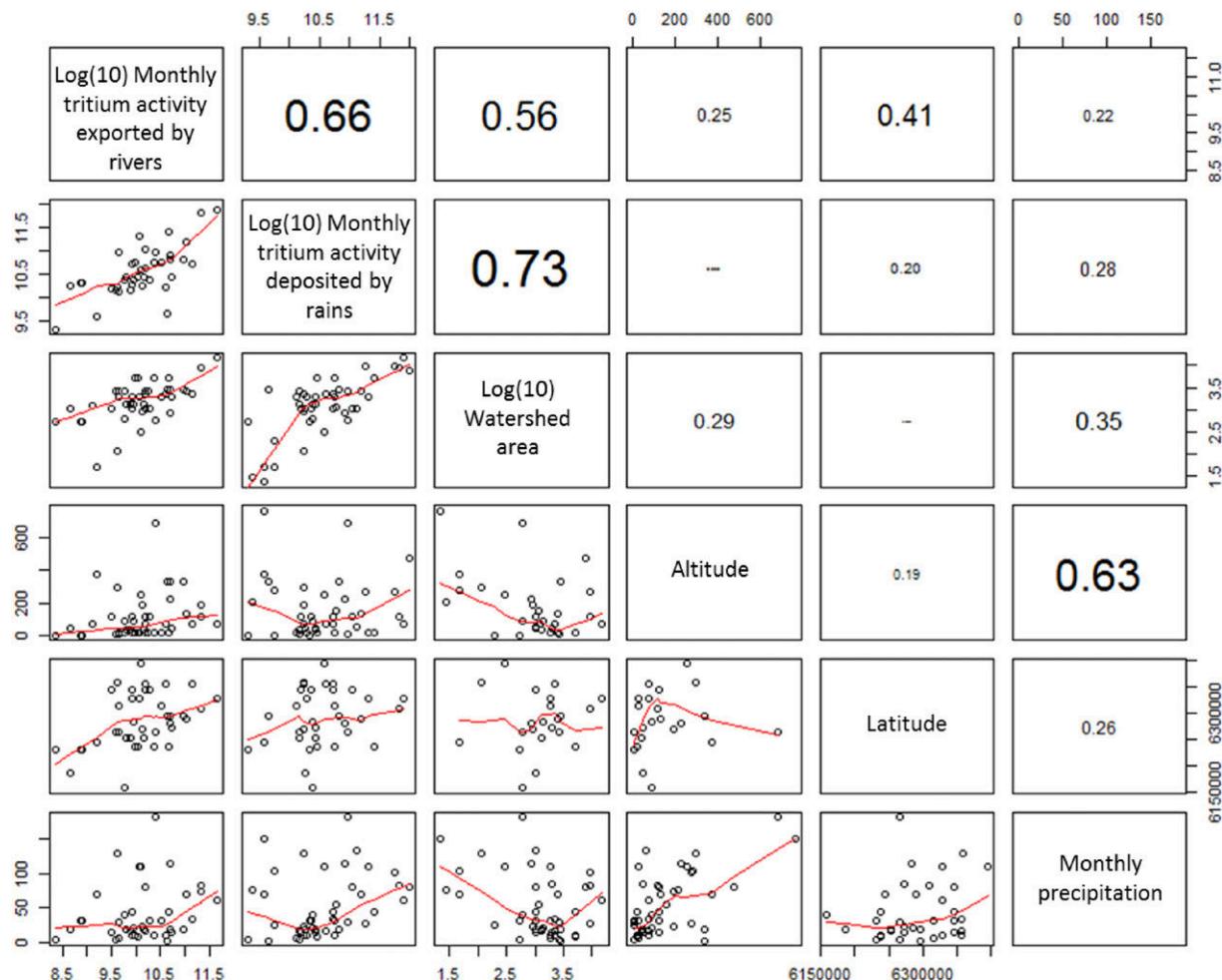


Fig. 2. This scatterplot correlation matrix displays the Pearson correlation coefficients between paired explanatory variables: monthly tritium activity deposited by rains, watershed area, altitude, latitude and monthly precipitation at the sampling station in rivers. On the bottom of the diagonal, the bivariate scatter plots with a fitted red line are presented and on the top of the diagonal, the values of the correlations are displayed.

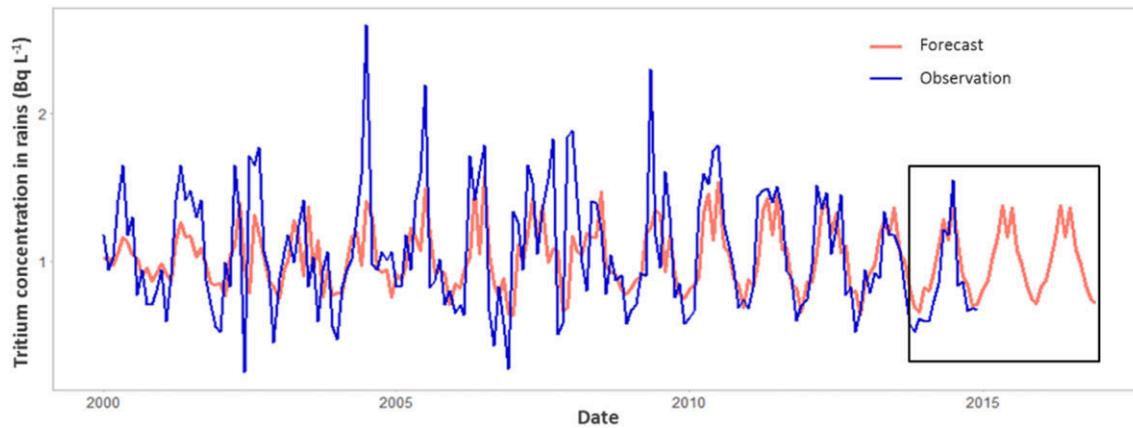


Fig. 3. Monthly tritium concentrations in rains in Thonon-les-Bains from January 2000 to December 2016. The blue line represents tritium concentrations measured and the red line depicts tritium concentrations forecasted. The black frame represents the period in which data are used in this study.

2014 in Thonon-les-Bains, the nearest sampling station to our study area with close altitude (385 m) and latitude (46.3708°) values and an important time series of tritium concentrations in rains.

It clearly appears in Fig. 3 that there has been a good agreement between modelled and measured data, especially since January 2010.

In the Northern hemisphere, where tritium releases from atmospheric nuclear weapon tests were the highest, current studies show that tritium concentrations in rainfall had been decreasing since 1963 (Varlam et al., 2012) and have been stabilising for a few years. This stabilisation has been observed since 1992 in the USA by Eastoe et al. (2012) and the concentrations registered were estimated in 2013 to be representative of pre-nuclear concentrations in rains (Harms et al., 2016) in agreement with concentrations reported by Craig and Lal (1961) and Roether (1968) respectively ranged from 0.07 Bq L⁻¹ (for Hawaian rains) to 1.46 Bq L⁻¹ (for Greenland snow) and 0.6 Bq L⁻¹. The same trend is highlighted in the Southern hemisphere with a stabilisation of tritium concentration in Australia at lower concentrations i.e. around 0.3 Bq L⁻¹ (Cartwright and Morgenstern, 2015; Tadros et al., 2014). The reason of this contrast between Australian and mid-latitude tritium concentrations is mainly due to less historical atmospheric nuclear weapon testing and could be explained by other parameters such as lower latitude or a greater oceanic influence containing less tritium for precipitations in Australia. In this way, the current concentrations in rains measured in our sampling area, are representative of natural input over the study period.

Moreover, seasonal and natural variations due to cosmogenic production of tritium in the upper atmosphere are clearly perceptible on the measures of tritium concentration in rains in Thonon-les-Bains (Fig. 3) (Araguás-Araguás and Diaz Teijeiro, 2005; Cauquoin et al., 2015; Hayashi et al., 1999). Several mechanisms of tritium transfer from the stratosphere to the troposphere are established to understand these seasonal variations. First of all, tritium concentrations in the stratosphere are higher by several orders of magnitude than the natural tritium concentrations in precipitation (Cauquoin et al., 2015). The most important phenomenon is the “spring leak”, an increase in tritium concentrations in the troposphere on the Northern hemisphere each year at that season. This mechanism is classically explained by the exchange of tropospheric and stratospheric air masses occurring predominantly during late winter and spring in the region of baroclinic zones and tropopause discontinuities located at the mid-latitudes (Jordan et al., 2003; Newell, 1963; Pedro et al., 2011; Rozanski et al., 1991). The other identified mechanisms are the eddy diffusion across the tropopause, roughly uniform over the whole Earth surface and the tritium injections by jet streams as well as the role of the Hadley cells (Ehhalt, 1971). The Hadley cell circulation would then govern tropospheric tritium concentrations in January in the Northern tropical belt, and in July in

the Southern one. However, in our study, seasonal variations are characterized by highest tritium concentrations in spring (essentially from April to June), not only during summer, in accordance with tritium variations measured in Spain Araguás-Araguás and Diaz Teijeiro (2005). In addition, Radwan et al. (2001) and Cauquoin et al. (2015) showed similar seasonal variations, respectively in Warsaw in Poland (from 1994 to 1999) and in Vienne in Austria (from 2000 to 2008) with a spring-summer maximum. This peak can be explained by the importance of the spring leak which is particularly important for mid-latitudes.

3.2. Data sets

Tritium concentrations in rivers out of influence of nuclear releases are compiled in the Table 1, with other parameters used to investigate relations such as monthly precipitations, hydrological data, watershed area, altitude and latitude.

Based on 41 water samples collected between March 2014 and September 2016, the environmental background for tritium concentrations (HTO) ranged from 0.12 ± 0.11 Bq L⁻¹ for the Argens River to 0.86 ± 0.15 Bq L⁻¹ for the Ardèche River (Fig. 1). In this study, HTO concentrations are close to those measured by Harms et al. (2016) in US surface water ranging from around 0.2 Bq L⁻¹ to 0.4 Bq L⁻¹ from 2013 to 2014. Measured or estimated HTO concentrations in rains in Thonon-les-Bains over the same period were almost always significantly higher and ranged from 0.71 to 1.38 Bq L⁻¹. On these 41 analysed samples, the average HTO concentration in rivers ($\mu = 0.41$ Bq L⁻¹ $\sigma = 0.17$ Bq L⁻¹) was more than twice lower than in rains ($\mu = 1.05$ Bq L⁻¹ $\sigma = 0.20$ Bq L⁻¹). The lowest value for tritium concentrations in precipitations was observed in December 2015 while the highest referred to May 2016. The data sets showed that generally HTO concentrations in rains display a seasonal trend characterized with lower concentrations in winter than at the late spring and summer as discussed earlier.

In order to visualise the density distribution for each parameter, data are represented under the form of violin plots (Fig. 4). This kind of graph is interesting to view the homogeneity or heterogeneity of results.

The surface of the studied watersheds and the mean monthly water discharges varied over a large range of values, i.e., from 48.52 to 15,044.50 km² ($\sigma = 1684.75$ km²) and from 0.23 to 441 m³ s⁻¹ ($\sigma = 75.95$ m³ s⁻¹) respectively. Monthly precipitation, ranged from 1.20 to 182.60 cm ($\mu = 39.34$ cm and $\sigma = 30.34$ cm) and altitude ranged from 2 to 683 m ($\mu = 112.41$ m and $\sigma = 99.84$) also rather heterogeneous even though most samples (88%) were collected at an altitude below 300 m. On the contrary, the latitude values are relatively homogeneous (ranged from 42.5231 to 44.6448) since the location of the study area is limited to the south of France. Furthermore, these values are close to the latitude in Thonon-les-Bains (46.3708).

Table 1

List of 41 water samples for the 17 rivers investigated (in the case of two sample stations on a given river, ^(a) represents the upstream station and ^(b) the downstream station) with environmental parameters (name of rivers, latitude, sampling date, tritium concentration in rivers, average monthly discharge, tritium concentration in rains, monthly precipitation, altitude and watershed area) for each sampling station used during the statistical analyse. * represents forecasted results for tritium concentrations in rains. Minimum, maximum, average and standard deviation are also presented.

Rivers	Sampling date	Latitude	Watershed area (km ²)	Altitude (m)	Monthly precipitation (cm)	Average monthly discharge (m ³ s ⁻¹)	Tritium concentration in rivers (Bq L ⁻¹)	Tritium concentration in rains (Bq L ⁻¹)
Agly	Sep-16	42.7736	1047.85	42	17.5	0.39	0.45 ± 0.02	0.98*
Agout ^(a)	Feb-15	43.6379	849.354	222	114	33.9	0.58 ± 0.17	0.87*
Agout ^(b)	Feb-15	43.7011	2555.6	131	69.1	105	0.40 ± 0.16	0.87*
Ardèche ^(a)	Apr-15	44.6448	303.202	250	110.5	9.82	0.47 ± 0.15	1.16*
Ardèche ^(b)	Dec-15	44.3025	2270.34	71	10.6	27.5	0.55 ± 0.02	0.71*
Ardèche ^(b)	Aug-16	44.3025	2270.34	71	16.9	7.98	0.76 ± 0.08	1.08*
Ardèche ^(b)	Mar-14	44.3025	2270.34	71	32.4	63.2	0.86 ± 0.15	0.73
Argens	Jul-16	43.4235	2697.95	7	4	3.32	0.44 ± 0.06	1.37*
Argens	May-14	43.4235	2697.95	7	28.3	14.2	0.12 ± 0.11	1.22
Argens	May-14	43.4235	2697.95	7	28.3	14.2	0.12 ± 0.11	1.22
Aude	Dec-15	43.2355	5138.73	19	7.7	10.3	0.41 ± 0.01	0.71*
Aude	Dec-15	43.2355	5138.73	19	7.7	10.3	0.41 ± 0.01	0.71*
Aude	Jun-16	43.2355	5138.73	19	9.4	18.6	0.20 ± 0.15	1.16*
Aude	Apr-15	43.2355	5138.73	19	43.7	61	0.29 ± 0.15	1.16*
Aude	Jun-16	43.2355	5138.73	19	9.4	18.6	0.47 ± 0.05	1.16*
Cèze ^(a)	Apr-15	44.3193	113.765	291	129.5	6.31	0.25 ± 0.16	1.16*
Cèze ^(b)	Jun-16	44.2051	1020.48	120	43.8	4.77	0.65 ± 0.05	1.16*
Cèze ^(b)	May-16	44.2051	1020.48	120	79.2	11.4	0.51 ± 0.06	1.38*
Cèze ^(b)	Aug-16	44.2051	1020.48	120	14.5	1.87	0.63 ± 0.07	1.08*
Cèze ^(b)	Mar-14	44.2051	1020.48	120	31.1	13.4	0.56 ± 0.13	0.73
Clamoux	Apr-15	43.3029	48.5193	371	68.7	2.83	0.22 ± 0.15	1.16*
Gapeau	Jul-16	43.1311	544.85	2	2.8	0.23	0.38 ± 0.04	1.37*
Gapeau	May-14	43.1311	544.85	2	32.1	1.98	0.14 ± 0.11	1.22
Gapeau	May-14	43.1311	544.85	2	32.1	1.98	0.15 ± 0.11	1.22
Gardon	Sep-15	43.9361	1882.44	22	31.5	28.7	0.44 ± 0.01	0.98*
Gardon	Aug-16	43.9361	1882.44	22	6.5	3.52	0.47 ± 0.04	1.08*
Garonne	Feb-15	44.0290	15,044.5	72	60	441	0.39 ± 0.16	0.87*
Hérault ^(a)	Feb-15	43.6630	1346.29	86	20.9	12.3	0.28 ± 0.16	0.87*
Hérault ^(b)	Sep-15	43.5583	1963.95	46	14	68.7	0.29 ± 0.15	0.98*
Orb ^(a)	Feb-15	43.5467	911.003	191	22.5	18.4	0.28 ± 0.16	0.87*
Orb ^(b)	Dec-15	43.3728	1336.64	39	15.4	8.43	0.34 ± 0.01	0.71*
Orb ^(b)	Jun-16	43.3728	1336.64	39	17.4	14.5	0.17 ± 0.15	1.16*
Orb ^(b)	Jun-16	43.3728	1336.64	39	17.4	14.5	0.39 ± 0.03	1.16*
Ouvèze	Sep-15	44.0421	1905.15	23	110.1	8.58	0.52 ± 0.02	0.98*
Ouvèze	Aug-16	44.0421	1905.15	23	9.6	6.11	0.53 ± 0.04	1.08*
Tarn	Feb-15	43.8636	9141.47	115	81.5	215	0.38 ± 0.15	0.87*
Tech	Sep-16	42.5231	611.204	88	40.7	3.7	0.61 ± 0.05	0.98*
Thoré	Feb-15	43.4944	586.828	683	182.6	26.1	0.36 ± 0.16	0.87*
Var	Jul-16	43.6826	2818.15	333	1.2	28.4	0.60 ± 0.04	1.37*
Var	May-14	43.6826	2818.15	333	19.2	87.9	0.22 ± 0.15	1.22
Var	May-14	43.6826	2818.15	333	19.2	87.9	0.42 ± 0.32	1.22
Min value	Mar-14	42.52	48.52	2	1.2	0.23	0.12	0.71
Max value	Sep-16	44.64	15,044.50	683	182.6	441.0	0.86	1.38
Average (μ)	Jan-16	43.65	2460.44	112	39.3	37.0	0.41	1.05
Standard deviation (σ)		0.47	2717.05	140	40.7	76.0	0.17	0.20

The difference between HTO concentrations in rains and rivers reflects both the residence time of water masses at the scale of the watershed and the mixing of river waters with groundwater most generally depleted in tritium when compared to superficial waters (Gusyev et al., 2013). Within the study area, groundwater is often the predominant water component in rivers, especially during base flow conditions (Solder et al., 2016; Uhlenbrook et al., 2002; Ward and Robinson, 1967).

3.3. Potential relationship between tritium concentrations in rains and rivers

In order to study the relationship between tritium concentrations in rains and rivers, observed concentrations in all the rivers for a given month were averaged to obtain the same time step as the rain series. The result is presented in Fig. 5.

In Fig. 5, tritium concentrations are clearly higher in rains compared to rivers investigated. The strong seasonality observed in rains is not reflected in the river series contrary to several studies (Hadžišehović et al., 1978; Michel et al., 2013). Different processes lead to smooth the

amplitude of the seasonality in rivers such as mixing and storage processes such as those that occur in lakes, reservoirs, and groundwater (Halder et al., 2015). The influx of younger water or recent rains poor in tritium combined to base flow for most Northern Hemisphere rivers also conducted to decrease the seasonality (Michel et al., 2013; Rank et al., 1998) (young groundwater is younger than 100 years old, while groundwater recharged past 50 years, since the nuclear weapon tests, is considered modern (Bethke and Johnson, 2008; Gleeson et al., 2016; Kazemi et al., 2006)). Furthermore, Harms et al. (2016) have not found a clear relation between seasonal variation of tritium in rainfall and tritium concentrations in river water. In our study, the lack of seasonality could be explained by the Mediterranean climatic context which is characterized by mild wet winters and warm and dry summers and more particularly by very uneven distribution of precipitation throughout the year (Lionello et al., 2006). The impact of atmospheric moisture on tritium concentrations in rivers (or rains) is particularly important for coastal systems because the marine compartment is least concentrated in tritium (tritium concentrations are most of the time lower than 0.12 Bq L⁻¹) (Povinec et al., 2017). Indeed, rain dilution by marine moisture characterized by

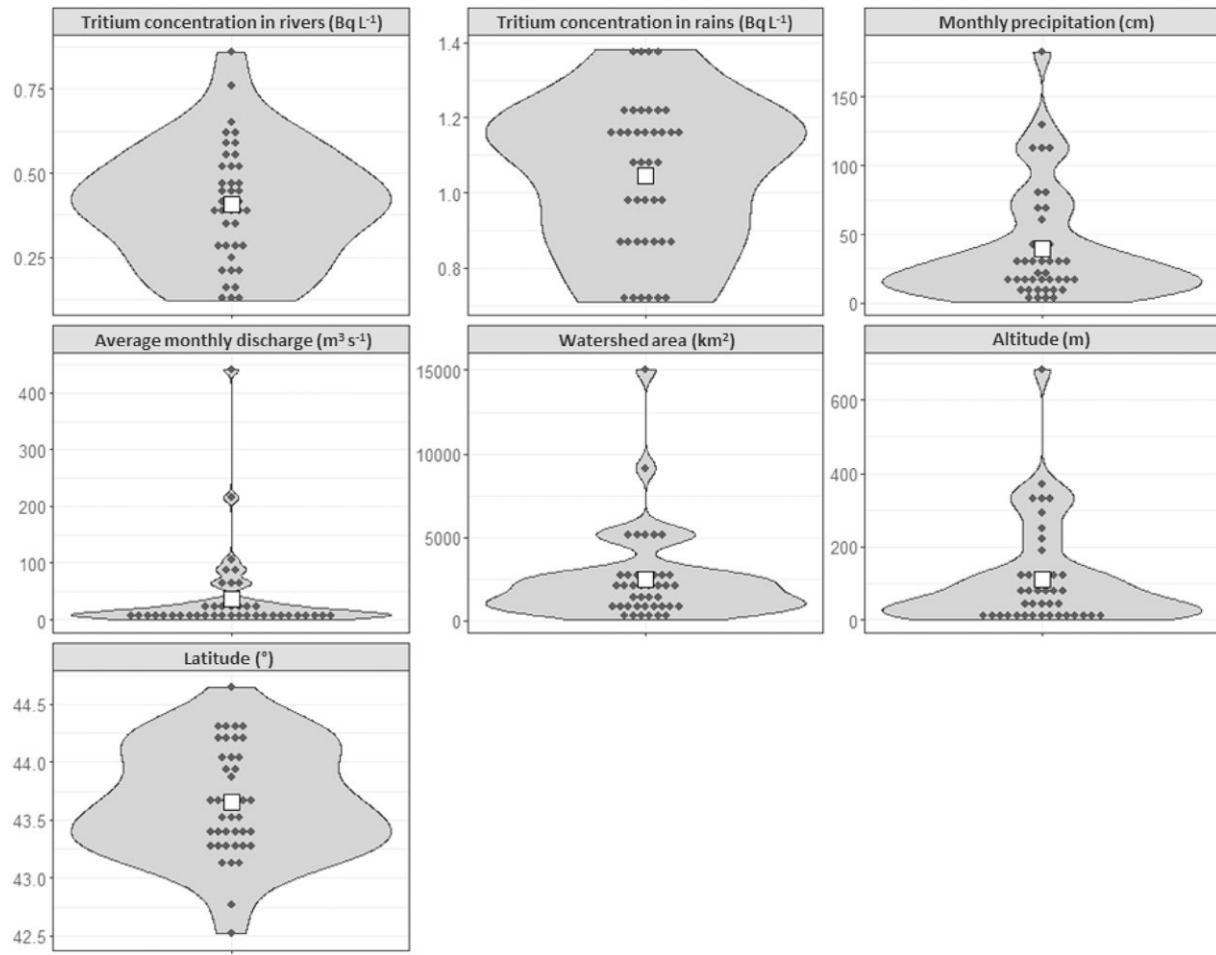


Fig. 4. These violin plots represent the density distribution. Points represent the results for each variable and grey surfaces the distribution density by value. The white square represents the average for each parameter.

low tritium concentrations has been observed in several places around the world such as islands (e.g., Japan, Ireland) (Okai et al., 1999; Radwan et al., 2001; Weiss et al., 1979), places under monsoon phenomenon (Bhattacharya et al., 2003) or seashore region (Bhattacharya et al., 2003; Radwan et al., 2001).

The hydrogeological context is an important factor due to its complexity with a high heterogeneity (different kinds of lithology) sometimes within a same watershed generating very different groundwater residence times.

Tritium concentrations in rains and rivers were standardized for each watershed in order to provide a monthly activity of tritium for each sampling station with the aim of establishing potential relationships between tritium concentration in rivers and environmental parameters identified i.e. tritium concentrations in rains, watershed area, altitude, latitude and monthly precipitation.

- For tritium concentrations in rains, a monthly tritium activity deposited by rains was estimated and defined as an “Input” (Eq. (1)).

$$Input = [{}^3H]_{rains} \times MP \times WA \quad (1)$$

with $[{}^3H]_{rains}$ is the monthly tritium concentration in rains (Bq m^{-3}), MP is the monthly precipitation (m), WA is the Watershed area (m^2). $Input$ is expressed in Bq .

- For tritium concentrations in river water, a monthly tritium activity exported by rivers was estimated and defined as an “Output” (Eq. (2)).

$$Output = [{}^3H]_{rivers} \times (Q_{Monthly} \times 1000 \times (3600 \times 24 \times 30)) \quad (2)$$

with $[{}^3H]_{rivers}$ is the monthly tritium concentration in rivers (Bq L^{-1}), $Q_{Monthly}$ is the average monthly discharge ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$). $Output$ is expressed in Bq .

In this way, the tritium activity $Input$ within the watershed by rainfalls and $Output$ by the river can be compared (Fig. 6).

The calculation of $Input$ and $Output$ allows the use of multiple linear regression without having to worry about spatialisation of rains and climate properties own to Mediterranean context. This approach of monthly activity enables the calculation of tritiated water balance between $Input$ and $Output$.

Starting from this part, tritium concentrations in rains and rivers are expressed as $Input$ and $Output$ respectively.

3.4. Impact assessment of multiple variables on monthly tritium activity in rivers

The results of the multiple linear regression led to identify the main parameters which are correlated with $\log_{10} (Output)$ are presented in Table 2. The right hand column represents the results of the multiple linear regression after adjustment of the p-value to maintain an overall alpha risk of 5%. The relation is linear and significant if the p-value is fall short of 0.05.

These statistical analyses highlight that two parameters ($\log_{10} (Input)$ and Altitude) have been clearly identified to be positively and significantly correlated with monthly tritium activity exported by rivers

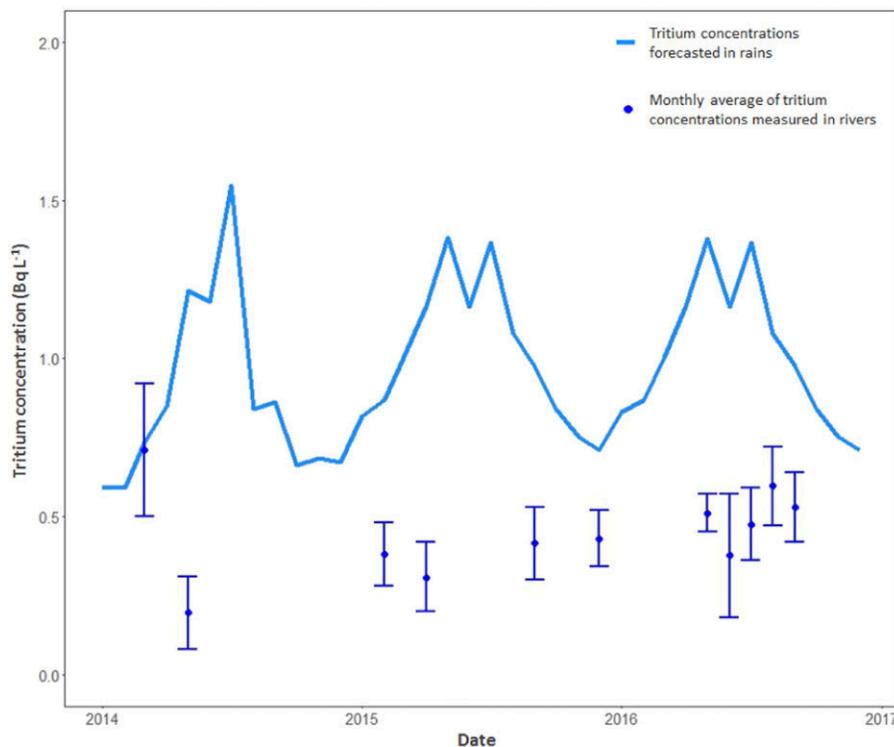


Fig. 5. Comparison between monthly tritium concentrations forecasted in rains in Thonon-les-Bains (blue line) and monthly average of tritium concentrations measured in all the rivers investigated (blue points) (blue error bars represent standard deviation).

(Output). In addition, a positive linear relationship approaching the significance has been found between \log_{10} (Watershed area) and Output. Concerning random effect, intra-class correlation coefficient (i.e., correlation between measurements of the same river) is weak, about 0.1 ($0.1185/(0.1185 + 1.0401)$) (Table 2).

Among the results of the statistical analysis, the linear positive relationship between \log_{10} (Output) and \log_{10} (Input) is the most significant (with a p-value equal to 0.0124). The study of Danube Tisa and Sava Rivers (Europe) led by Hadžišehović et al. (1978) and Hadžišehović et al. (1982) showed concomitant variations of tritium concentration in

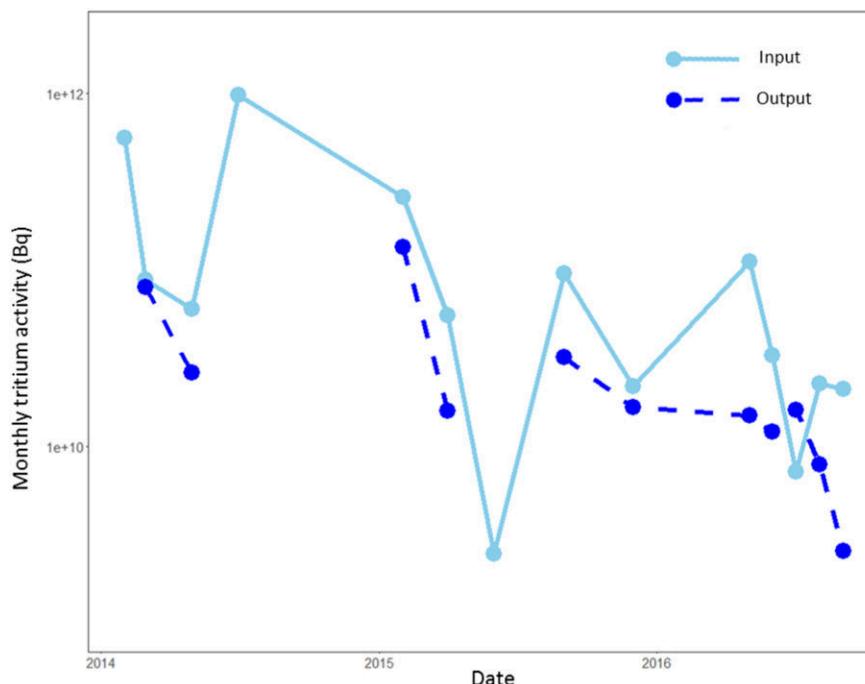


Fig. 6. Comparison between the monthly tritium activity deposited by rains (Input) depicted by the light blue curve line and the monthly tritium activity exported by all rivers (Output) represented by the dark blue dotted line.

river and precipitations even though less pronounced amplitude for river water. Variations of tritium concentrations in river waters were most likely rather due to impact of tritium concentrations in groundwater than snowmelt according to climatic conditions in these areas.

The altitudes of sampling stations ranged from 2 m to 683 m. Most of the sampling stations were near sea level, however a significant, positive and linear relationship appeared between *Output* and altitude (with a p-value equal to 0.0191). No studies have been led to investigate clearly the influence of altitude on tritium concentrations in rivers. Nonetheless, Harms et al. (2016) highlighted the expected increasing trend of tritium concentrations on the one hand with inland distance due to the decreasing of moisture coming from ocean and on the other hand with altitude due to lower mixing between water surface and groundwater in higher elevation. Jouzel et al. (1977) have observed an altitude effect in the distribution of deuterium and tritium in the precipitation in the Mont Blanc area (culminating at 4809 m) with tritium concentrations in the Mont Blanc snow 2.2 times higher than in Thonon-les-Bains precipitation (altitude of 385 m) for the period extending from winter 1971 to June 1973. These observations were explained on the one hand by the clouds penetration at the higher altitudes throughout the higher layers of the troposphere and the incorporation of enriched tritium moisture and on the other hand, by the isotopic exchanges between liquid water and atmospheric moisture depleted in tritium in the low tropospheric layers (Jouzel et al., 1977).

In addition, a positive linear relationship approaching the significance appeared between \log_{10} (*Outputs*) and \log_{10} (Watershed area) with an adjusted p-value < 0.1. In contrast with Cartwright and Morgenstern (2015) who not observed any positive correlation between an Australian catchment area and tritium concentrations (but a correlation with the runoff coefficient), a positive relationship was mentioned by Radwan et al. (2001) showing lower annual average tritium concentrations in rivers characterized by smaller drainage areas (around 10% of other watershed investigated). For Momoshima et al. (1991), the larger area of islands studied would cause longer residence time of groundwater due to larger size of the reservoir and could explain, with the hydrogeological background, the differences observed in tritium concentrations in various rivers of different islands. Indeed, the base flow of a river is generally composed of water that was retained in the basin at timescales in the order of a decade, labelled by global fallout and reflect the higher tritium concentrations found during the earlier part of the tritium transient (Michel et al., 2013).

Table 2

Results of the multiple linear regression between \log_{10} of *Output* and other environmental parameters: \log_{10} of *Input*, \log_{10} of Watershed area, Altitude, Latitude and Monthly precipitations. Results of the river random effect are presented at the top of the table. Adjusted p-value are displayed in bold. Concerning fixed effects, *** highlights a significant, positive and linear relationship between output and explanatory variable, whereas ** shows a positive linear relationship approaching the significance. "Intercept" represents the expected mean value of *Output* (\log_{10} transformed) when all explanatory variables are equal to zero.

Random effects					
Groups	Variance		Std. dev.		
River	0.1185			0.3443	
Residual	1.0401			1.0199	
Fixed effects					
	Estimate	Std. error	Degree of freedom	t value	Adjusted p-value
Intercept	-2.310e+01	1.154e+01	1.252e+01	-2.002	0.1751
\log_{10} (<i>Inputs</i>)	5.963e-01	1.996e-01	2.678e+01	2.988	0.0124**
\log_{10} (Watershed area)	6.486e-01	2.790e-01	3.307e+01	2.325	0.0834*
Altitude	2.309e-03	8.105e-04	2.465e+01	2.849	0.0191**
Latitude	3.929e-06	1.855e-06	1.242e+01	2.118	0.1363
Monthly precipitation	-3.173e-03	3.104e-03	3.028e+01	-1.022	0.7608

In this work, no significant relationship appeared between \log_{10} (*Output*) and monthly precipitation in agreement with the observations of Radwan et al. (2001), Tadros et al. (2014) and Hadžišehović et al. (1978). Besides, Tonosaki et al. (2000) noticed that tritium concentrations in water of a Japanese lagoon (Obuchinuma Lake) were not significantly influenced by precipitation but depend generally on other parameters such as the ratio of seawater and river influx.

Similarly, no significant relationship appeared between \log_{10} (*Output*) and Latitude. The lack of correlation was expected in our case because all sampling stations were closed in terms of latitude, i.e. located in the southern part of France with values ranging from 42.5231 to 44.6448. However, this is a key parameter and lots of studies have demonstrated the relationship between tritium concentrations in rains and latitude. Indeed, Stewart and Farnsworth (1968), Momoshima et al. (1991) and Rozanski et al. (1991) showed increasing tritium concentration in precipitations at an exponential rate from the equator to the pole, which double about every 13° of latitude. The same phenomenon, linked to the origin and dynamic of air masses, has been highlighted by Tadros et al. (2014) in precipitation across Australia and by Hadžišehović et al. (1982) when the air masses from higher latitudes penetrate in Europe often by western and north-western air streams.

3.5. Estimation of tritium fluxes exported by French coastal rivers to the Mediterranean Sea

A rough estimate of tritium fluxes exported by major French coastal rivers to the Mediterranean Sea were performed in order to compare them with those delivered by the Rhône River which is the main River in this area. Mean annual flow values for the coastal rivers located to the west of the Rhône river were extracted from (Bourrin et al., 2006; Marion, 2010) and for the Rhône River, flow rates were measured in Arles (IRSN-SORA monitoring station). Flow rates in Argens, Var and Gapeau Rivers were extracted from Banque HYDRO - MEEDDAT/DGPR/SRNH.

Annual fluxes were calculated by the following equation (Eq. (3)).

$$F_{\text{tritium}} = [{}^3\text{H}] \times 1000 \times Q_{\text{annually}} \quad (3)$$

where $[{}^3\text{H}]$ is the tritium concentration in rivers (Bq L^{-1}) and Q_{annually} is the mean annual flowrate ($\text{m}^3 \text{year}^{-1}$). F_{tritium} , the annual flux of tritium is expressed in Bq year^{-1} .

In order to present a range of tritium fluxes exported only by coastal rivers, minimum and maximum concentrations measured during the sampling period were used (respectively equal to 0.12 and 0.61 Bq L^{-1}) and are presented in the Table. 3.

Liquid fluxes delivered by the main French coastal rivers to the Mediterranean Sea represent 11.3% of total fluxes against 88.7% delivered by the Rhône River (liquid discharges around $55.8 \times 10^9 \text{ m}^3 \text{year}^{-1}$). However, tritium fluxes exported by all the small coastal rivers ranged from 0.85 TBq (0.29% of total fluxes) to 4.34 TBq (around 1.5% of total fluxes). Those delivered by the Rhône River are largely prevailing and represent around 293 TBq per year (between 98.5 and 99.7% of total fluxes of liquid tritium mainly from anthropogenic sources). The proportions of naturally occurring tritium in this latter river is estimated at <5%, with the remaining amount arising from nuclear facilities (Eyrolle-Boyer et al., 2015).

These global estimations highlight the importance of the amount of tritiated water delivered by the Rhône River towards the Mediterranean Sea, due to large amount of tritium controlled discharges, in comparison to other French coastal rivers. It seems interesting to estimate fluxes for other forms of tritium (Organically Bound Tritium, tritiated luminous compound and other tritiated molecules) in order to compare them with fluxes of tritiated water.

Table 3

List of coastal rivers used to estimate fluxes of tritium delivered to the Mediterranean Sea. Mean annual flowrate used for each river and minimum and maximum fluxes of tritium associated.

Rivers	Mean annual flowrate ($10^6 \text{ m}^3 \text{ year}^{-1}$)	Minimum tritium flux exported by rivers (Bq year^{-1})	Maximum tritium flux exported by rivers (Bq year^{-1})
Tech	301.5	3.62e + 10	1.84e + 11
Têt	341.5	4.10e + 10	2.08e + 11
Agly	193.4	2.32e + 10	1.18e + 11
Aude	1197.6	1.44e + 11	7.31e + 11
Orb	841.6	1.01e + 11	5.13e + 11
Hérault	1281.6	1.54e + 11	7.82e + 11
Lez	68.7	8.24e + 09	4.19e + 10
Vidourle	215.4	2.59e + 10	1.31e + 11
Argens	781.0	9.37e + 10	4.76e + 11
Var	1698.7	2.04e + 11	1.04e + 12
Gapeau	199.0	2.39e + 10	1.21e + 11
Total	7120.14	8.54e + 11	4.34e + 12

4. Conclusion

Throughout the sampling period from March 2014 to September 2016, tritiated water concentrations were measured in 17 rivers located in the Southern part of France that were not directly influenced by the releases from nuclear facilities. Tritium concentrations in river waters ranged from $0.12 \pm 0.11 \text{ Bq L}^{-1}$ for the Argens River to $0.86 \pm 0.15 \text{ Bq L}^{-1}$ for the Ardèche River. A significant variability of tritium concentrations in river waters studied was highlighted. Those concentrations were more than twice lower than forecasted values in rain waters which ranged from 0.73 to 1.22 Bq L^{-1} in Thonon-les-Bains during the same period. These differences are closely linked to both the residence time of groundwater bodies at the scale of the watershed and their mixing with river waters. Tritium concentrations in rivers do not demonstrate any seasonality contrary to tritium in rain in Thonon-les-Bains. However, a relationship between tritium activity *Input* (monthly tritium activity deposited by rains) and *Output* (monthly tritium activity exported by rivers) was obtained. Additionally, in order to explain both temporal and spatial variability of tritium concentrations in river waters, a multiple linear regression approach was used and highlighted a significant, positive and linear relationship between the \log_{10} of *Output* and two environmental parameters: the \log_{10} of *Input* and altitude, but also a positive linear relationship approaching the significance between *Outputs* and the \log_{10} of the catchment area. Furthermore, this statistical analysis showed a lack of relationship between \log_{10} *Output* and both latitude and monthly precipitation. The characterization of those parameters will allow predicting tritium concentrations in other river waters provided all affecting parameters including groundwater are known gaining access to improve radiological impact studies anywhere at the global scale.

Finally, tritium fluxes exported towards the Mediterranean Sea by the main French non nuclearized coastal rivers, ranged from 0.85 to 4.34 TBq per year which represent only 0.29 to 1.5% of total tritium fluxes delivered in this area though these rivers contribute to $>10\%$ of the liquid fluxes. Indeed, the Rhône River exports up to 293 TBq per year (i.e., 98.5 to 99.7%) mainly due to the releases from nuclear facilities which confirm that the Rhône River is the main tritium land-based source for the Northwestern Mediterranean Sea.

Acknowledgements

This work was supported by the Provence Alpes Côte d'Azur Region for fundings, Météo France for rainfall and altitude data, International Atomic Energy Agency (IAEA) for tritium concentrations data in rains, and Banque HYDRO (MEEDDAT/DGPR/SRNH) for hydrological data.

References

- Andrie, C., Merlivat, L., 1988. *Tritium in the western Mediterranean Sea during 1981 Phycomed cruise*. Deep Sea Res. Part A 35, 247–267.
- Aragon, Y., 2011. *Séries temporelles non stationnaires. Séries temporelles avec R: Méthodes et cas*. Springer Paris, Paris, pp. 97–120.
- Araguás-Araguás, L., Diaz Teijeiro, M., 2005. Isotope composition of precipitation and water vapour in the Iberian Peninsula: first results of the Spanish Network of Isotopes in Precipitation. International Atomic Energy Agency Technical Report vol. 1453, pp. 173–190.
- Bailly du Bois, P., Germain, P., Rozet, M., Solier, L., 2002. Water masses circulation and residence time in the Celtic Sea and English Channel approaches, characterisation based on radionuclides labelling from industrial releases. Proc. International Conference on Radioactivity in Environment, pp. 395–399.
- Bates, D., Mächler, M., Bolker, B., Walker, S., 2015. Fitting linear mixed-effects models using lme4. *J. Stat. Softw.* 67, 1–48.
- Bethke, C.M., Johnson, T.M., 2008. *Groundwater age and groundwater age dating*. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 36, 121–152.
- Bhattacharya, S.K., Froehlich, K., Aggarwal, P.K., Kulkarni, K.M., 2003. Isotopic variation in Indian Monsoon precipitation: records from Bombay and New Delhi. *Geophys. Res. Lett.* 30 (n-a/n-a).
- Bondareva, L.G., Rubailo, A.I., 2016. New data on the level of contamination with tritium aerosol fallout in the nearest influence zone of the mining–chemical combine of the Rosatom State Corporation. *Dokl. Earth Sci.* 467, 255–258.
- Bourrin, F., Durrieu De Madron, X., Ludwig, W., 2006. Contribution to the study of coastal rivers and associated prodeltas to sediment supply in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *Vie et milieu - Life and Environment* 56, 307–314.
- Broecker, W., Peng, T., Ostlund, G., 1986. Distribution of bomb tritium in the ocean. *J. Geophys. Res.* 91, 14,331–14,344.
- Bush, K.A., 1988. Identification of Savannah river water on the South Atlantic Bight shelf using tritium. *J. Geophys. Res. Oceans* 93, 9315–9331.
- Butzin, M., Roether, W., 2004. Tritium budget of the South Atlantic. *J. Geophys. Res. Oceans* 109.
- Cartwright, I., Morgenstern, U., 2015. Transit times from rainfall to baseflow in headwater catchments estimated using tritium: the Ovens River, Australia. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 19, 3771–3785.
- Cauquoin, A., Jean-Baptiste, P., Risi, C., Fourré, É., Stenni, B., Landais, A., 2015. The global distribution of natural tritium in precipitation simulated with an Atmospheric General Circulation Model and comparison with observations. *Earth Planet. Sci. Lett.* 427, 160–170.
- Ciffroy, P., Siclet, F., Damois, C., Luck, M., 2006. A dynamic model for assessing radiological consequences of tritium routinely released in rivers. Application to the Loire River. *J. Environ. Radioact.* 90, 110–139.
- Craig, H., Lal, D., 1961. The production rate of natural tritium. *Tellus* 13, 85–105.
- Croudace, I.W., Warwick, P.E., Morris, J.E., 2012. Evidence for the preservation of technogenic tritiated organic compounds in an estuarine sedimentary environment. *Environ. Sci. Technol.* 46, 5704–5712.
- Dinçer, T., Davis, C., 1984. Application of environmental isotope tracers to modeling in hydrology. *J. Hydrol.* 68, 95–113.
- Eastoe, C., Watts, C., Plough, M., Wright, W., 2012. Future use of tritium in mapping pre-bomb groundwater volumes. *Ground Water* 50, 87–93.
- Ehhalt, D., 1971. Vertical profiles and transport of HTO in the troposphere. *J. Geophys. Res.* 76, 7351–7367.
- Eisenbud, M., Bennett, B., Blanco, R., 1979. *Tritium in the environment*. NCRP Report No. 62. *Behaviour of Tritium in the Environment*.
- El-Kharbachi, A., Chêne, J., García-Argote, S., Marchetti, L., Martin, F., Misserque, F., et al., 2014. Tritium absorption/desorption in ITER-like tungsten particles. *Int. J. Hydrog. Energy* 39, 10525–10536.
- Eyrôle-Boyer, F., Boyer, P., Claval, D., Charmasson, S., Cossonnet, C., 2014. Apparent enrichment of organically bound tritium in rivers explained by the heritage of our past. *J. Environ. Radioact.* 136, 162–168.
- Eyrôle-Boyer, F., Antonelli, C., Renaud, P., Tournieux, D., 2015. Origins and trend of radionuclides within the lower Rhône River over the last decades. *Radioprotection* 50, 27–34.
- Gleeson, T., Befus, K.M., Jasechko, S., Luijendijk, E., Cardenas, M.B., 2016. The global volume and distribution of modern groundwater. *Nat. Geosci.* 9, 161–167.
- Gontier, G., Siclet, F., 2011. Organic tritium in freshwater ecosystems: long-term trends in the environment of French nuclear power plants. *Radioprotection* 46, 457–491.
- Göte Östlund, H., 1994. Isotope tracing of Siberian river water in the Arctic Ocean. *J. Environ. Radioact.* 25, 57–63.
- Göte Östlund, H., Gorman Dorsey, H., Rooth, C.G., 1974. Geosecs North Atlantic radiocarbon and tritium results. *Earth Planet. Sci. Lett.* 23, 69–86.
- Gusyev, M., Toews, M., Morgenstern, U., Stewart, M., White, P., Daughney, C., et al., 2013. Calibration of a transient transport model to tritium data in streams and simulation of groundwater ages in the western Lake Taupo catchment, New Zealand. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 17, 1217.
- Gusyev, M.A., Morgenstern, U., Stewart, M.K., Yamazaki, Y., Kashiyawa, K., Nishihara, T., et al., 2016. Application of tritium in precipitation and river water in Japan: a case study of groundwater transit times and storage in Hokkaido watersheds. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*
- Hadžišehović, M., Milojević, A., Buraić, K., Ristić, M., Tončev, N., Spasova, D., et al., 1978. Determination of tritium in natural waters. *J. Radioanal. Chem.* 44, 301–306.
- Hadžišehović, M., Spasova, D., Milojević, A., Buraić, K., Župancić, M., Urosević, V., et al., 1982. Characteristics of the tritium distribution in the Danube basin region in Yugoslavia. *J. Radioanal. Chem.* 74, 239–248.

- Halder, J., Terzer, S., Wassenaar, L.I., Araguás-Araguás, L.J., Aggarwal, P.K., 2015. The Global Network of Isotopes in Rivers (GNIR): integration of water isotopes in watershed observation and riverine research. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 19, 3419–3431.
- Harms, P.A., Visser, A., Moran, J.E., Esser, B.K., 2016. Distribution of tritium in precipitation and surface water in California. *J. Hydrol.* 534, 63–72.
- Hayashi, Y., Momoshima, N., Maeda, Y., Kakiuchi, H., 1999. Relation between tritium concentration and chemical composition in rain at Fukuoka. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 239, 517–522.
- Hothon, T., Bretz, F., Westfall, P., 2008. Simultaneous inference in general parametric models. *Biom. J.* 50, 346–363.
- Hyndman, R.J., 2016. forecast: Forecasting Functions for Time Series and Linear Models. IRSN, 2009. Le tritium dans l'environnement - Synthèse des connaissances. 2009-05 RD. Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), p. 126.
- Jordan, C., Dibb, J.E., Finkel, R., 2003. ^{10}Be tracer of atmospheric transport and stratosphere-troposphere exchange. *J. Geophys. Res. Atmos.* 108.
- Jouzel, J., Merlivat, L., Pouchet, M., 1977. Deuterium, tritium, and β activity in a snow core taken on the summit of Mont Blanc (French Alps). Determination of the accumulation rate. *J. Glaciol.* 18, 465–470.
- Kakiuchi, H., Akata, N., Hasegawa, H., Ueda, S., Tokonami, S., Yamada, M., et al., 2012. Concentration of ^{3}H in plants around Fukushima Dai-ichi nuclear power station. *Sci. Report. Nat.* 2, 947.
- Kazemi, G., Lehr, J., Perrochet, P., 2006. *Groundwater Age*. Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey (325 pp).
- Kotzer, T.G., Workman, W., 1999. Measurements of Tritium (HTO, TFWT, OBT) in Environmental Samples at Varying Distances From a Nuclear Generating Station. Environmental Technologies Branch, Chalk River Laboratories.
- Krejci, K., Zeller Jr., A., 1979. Tritium pollution in the Swiss luminous compound industry. *Behaviour of Tritium in the Environment*, pp. 65–77.
- Lionello, P., Malanotte-Rizzoli, P., Boscolo, R., 2006. *Mediterranean Climate Variability*. vol. 4. Elsevier.
- Marang, L., Siclet, F., Luck, M., Maro, D., Tenailleau, L., Jean-Baptiste, P., et al., 2011. Modeling tritium flux from water to atmosphere: application to the Loire River. *J. Environ. Radioact.* 102, 244–251.
- Marion, C., 2010. *Dynamique et bilans des transferts particulaires de radioéléments d'origine anthropique et naturelle dans le Golfe du Lion: cas particulier des apports rhodaniens*. Université de Perpignan Via Domitia.
- Matsumoto, T., Maruoka, T., Shimoda, G., Obata, H., Kagi, H., Suzuki, K., et al., 2013. Tritium in Japanese precipitation following the March 2011 Fukushima Daiichi nuclear plant accident. *Sci. Total Environ.* 445, 365–370.
- Mayer, A., Sütlenfuß, J., Travi, Y., Rebeix, R., Purtzschert, R., Claude, C., et al., 2014. A multi-tracer study of groundwater origin and transit-time in the aquifers of the Venice region (Italy). *Appl. Geochem.* 50, 177–198.
- Michel, R.L., 1992. Residence times in river basins as determined by analysis of long-term tritium records. *J. Hydrol.* 130, 367–378.
- Michel, R.L., 2004. Tritium hydrology of the Mississippi River basin. *Hydrol. Process.* 18, 1255–1269.
- Michel, R., Aggarwal, P., Araguas Araguas, L., Newman, B., Kurttas, T., 2013. Use of isotopic data to determine influence of seasonal effects in rivers. *Isotopes in Hydrology, Marine Ecosystems and Climate Change Studies*. Vol. I. Proceedings of an International Symposium.
- Mitchell, P.J., Vintró, L.I., Howlett, J.G., Burkittayev, M., Priest, N.D., Strilchuk, Y.G., 2008. Tritium in streams, well waters and atomic lakes at the Semi-Palatinsk Nuclear Test Site: present status and future perspectives. In: Salbu, B., Skipperud, L. (Eds.), *Nuclear Risks in Central Asia*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 41–60.
- Momoshima, N., Kaji, T., Poppy, I.T., Inoue, N., Takashima, Y., 1991. Tritium concentrations of river water on northern and southern islands of Japan. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 150, 163–169.
- Mundschenk, H., Krause, W.J., 1991. Behaviour and radiological significance of tritium from nuclear power plants and other sources in the Rhine River basin. *J. Environ. Radioact.* 14, 341–360.
- Newell, R.E., 1963. Transfer through the tropopause and within the stratosphere. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 89, 167–204.
- Okai, T., Momoshima, N., Takashima, Y., 1999. Variation of atmospheric tritium concentrations in three different chemical forms in Fukuoka, Japan. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 239, 527–531.
- Pedro, J., Heikkilä, U., Klekociuk, A., Smith, A., Ommen, T., Curran, M., 2011. Beryllium-10 transport to Antarctica: results from seasonally resolved observations and modeling. *J. Geophys. Res. Atmos.* 116.
- Péron, O., Gégout, C., Reeves, B., Rousseau, G., Montavon, G., Landesman, C., 2016. Anthropogenic tritium in the Loire River estuary, France. *J. Sea Res.* 118, 69–76.
- Povinec, P., Kwong, LLW., Kaizer, J., Molnár, M., Nies, H., Palcsu, L., et al., 2017. Impact of the Fukushima accident on tritium, radiocarbon and radiocesium levels in seawater of the western North Pacific Ocean: a comparison with pre-Fukushima situation. *J. Environ. Radioact.* 166, 56–66.
- Pujol, L., Sanchez-Cabeza, J.A., 2000. Natural and artificial radioactivity in surface waters of the Ebro river basin (Northeast Spain). *J. Environ. Radioact.* 51, 181–210.
- R StudioTeam, 2015. RStudio: Integrated Development for R. RStudio, Inc., Boston, MA.
- Radwan, I., Pietrzak-Flis, Z., Wardaszko, T., 2001. Tritium in surface waters, tap water and in precipitation in Poland during the 1994–1999 period. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 247, 71–77.
- Rank, D., Adler, A., Araguás Araguás, L., Froehlich, K., Rozanski, K., Stichler, W., 1998. Hydrological parameters and climatic signals derived from long-term tritium and stable isotope time series of the River Danube. *Isotope Techniques in the Study of Environmental Change*, pp. 191–205.
- Ravikumar, P., Somashekhar, R.K., 2011. Environmental tritium (^{3}H) and hydrochemical investigations to evaluate groundwater in Varahi and Markandeya river basins, Karnataka, India. *J. Environ. Radioact.* 102, 153–162.
- Roether, W., 1968. Estimating the Tritium Input to Groundwater From Wine Samples: Groundwater and Direct Run-off Contribution to Central European Surface Waters. Heidelberg Univ.
- Rozanski, K., Gonfiantini, R., Araguás Araguás, L., 1991. Tritium in the global atmosphere - distribution patterns and recent trends. *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* 17, S523–S536.
- Solder, J.E., Stolp, B.J., Heilweil, V.M., Susong, D.D., 2016. Characterization of mean transit time at large springs in the Upper Colorado River Basin, USA: a tool for assessing groundwater discharge vulnerability. *Hydrogeol. J.* 24, 2017–2033.
- Stewart, G., Farnsworth, R., 1968. United States tritium rainout and its hydrologic implications. *Water Resour. Res.* 4, 273–289.
- Subbotin, S.B., Aidarkhanov, A.O., Dubasov, Y.V., 2013. Migration of tritium with underground waters on the former Semipalatinsk test site. *Radiochemistry* 55, 557–565.
- Tadros, C.V., Hughes, C.E., Crawford, J., Hollins, S.E., Chisari, R., 2014. Tritium in Australian precipitation: a 50 year record. *J. Hydrol.* 513, 262–273.
- Team RC, 2016. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria URL <http://www.R-project.org> (2015).
- Tomášek, M., Wilhelmová, L., 1996. Tritium volume activity in natural waters of the NPP Temelín region. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 209, 387–390.
- Tonosaki, K., Kudoh, H., Kimura, H., 2000. Tritium concentrations of natural waters in Rokkasho-Mura. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 243, 579–585.
- Ueda, S., Hasegawa, H., Kakiuchi, H., Ochiai, S., Akata, N., Si, Hisamatsu, 2015. Nuclear accident-derived ^{3}H in river water of Fukushima Prefecture during 2011–2014. *J. Environ. Radioact.* 146, 102–109.
- Uhlenbrook, S., Frey, M., Leibundgut, C., Maloszewski, P., 2002. Hydrograph separations in a mesoscale mountainous basin at event and seasonal timescales. *Water Resour. Res.* 38.
- UNSCEAR, 2000. Sources and effects of ionizing radiation. Exposures to the Public From Man-made Sources of Radiation, Annexe C. Comité scientifique des Nations Unies pour l'étude des effets des rayonnements ionisants 1 – Sources. UNSCEAR, p. 134.
- Vakulovskii, S.M., Vorontsov, A.I., Katrich, I.Y., Koloskov, I.A., Rovinskii, F.Y., Roslyi, E.I., 1978. Tritium in atmospheric precipitations, rivers, and the seas in and around the USSR territory. *Sov. At. Energy* 44, 497–501.
- Varlam, C., Stefanescu, I., Soare, A., Faurescu, I., 2012. Tritium concentration in different European surface waters. 21st International Conference Nuclear Energy for New Europe, pp. 5–7 (September).
- Ward, R.C., Robinson, M., 1967. *Principles of Hydrology*. McGraw-Hill, New York.
- Weiss, W., Bullacher, J., Roether, W., 1979. Evidence of pulsed discharges of tritium from nuclear energy installations in Central European precipitation. Behaviour of Tritium in the Environment.
- Zerriffi, H., 1996. Tritium: The Environmental, Health, Budgetary, and Strategic Effects of the Department of Energy's Decision to Produce Tritium. IEER (January).
- Zuur, A.F., Ieno, E.N., Walker, N.J., Saveliev, A.A., Smith, G.M., 2009a. *Violation of Independence–Part II. Mixed Effects Models and Extensions in Ecology With R*. Springer, pp. 161–191.
- Zuur, A.F., Ieno, E.N., Walker, N.J., Saveliev, A.A., Smith, G.M., 2009b. *Violation of Independence – Part I. Mixed Effects Models and Extensions in Ecology With R*. Springer New York, New York, NY, pp. 143–160.

CHAPITRE 4

**PERSISTANCE DU TRITIUM SOUS LA
FORME ORGANIQUEMENT LIEE DANS
L'ENVIRONNEMENT - CAS DES
*RETOMBEES DES ESSAIS NUCLEAIRES
ATMOSPHERIQUES***

4 PERSISTANCE DU TRITIUM SOUS LA FORME ORGANIQUEMENT LIEE DANS L'ENVIRONNEMENT - CAS DES RETOMBEES DES ESSAIS NUCLEAIRES ATMOSPHERIQUES

4.1 Approche à l'échelle régionale du pourtour méditerranéen

4.1.1 Objectifs

Le chapitre précédent s'est attaché à décrire les concentrations en tritium sous forme libre (HTO) dans les cours d'eau, leurs gammes de variabilité, puis à identifier les paramètres environnementaux influents. Cette étape était fondamentale pour l'étude des déséquilibres potentiels entre les formes liée et libre du tritium au sein de l'environnement. Ce chapitre est dédié principalement à l'étude du tritium organiquement lié (TOL) et à la mise en perspective avec la forme libre (HTO) afin d'apprécier les états d'équilibre en lien avec les retombées atmosphériques des essais nucléaires.

Pour expliquer les déséquilibres observés entre ces deux formes du tritium (traduit par des rapports TOL/HTO $\neq 1$) au sein de différents compartiments environnementaux, l'étude de la rémanence du TOL, issus des retombées des essais nucléaires atmosphériques, a été conduite dans ce chapitre. Pour cela, des matrices aquatiques (sédiments et mousses aquatiques) et terrestre (différents horizons de sol) ont été prélevées dans un certain nombre d'hydrosystèmes non influencés par des rejets d'installations nucléaires. L'objectif principal était d'apporter des éléments de connaissance et de compréhension concernant la rémanence du tritium sous sa forme lié dans l'environnement, plusieurs décennies après une perturbation significative des teneurs atmosphériques.

Pour rappel, le livre blanc sur le tritium produit par l'ASN (2010) et mis à jour en 2014 définit la rémanence comme tel : « si un organisme vivant a été exposé dans son passé à des concentrations ambiantes plus importantes qu'actuellement, il peut exister une rémanence de cette contamination passée dans certains de ses tissus, induisant un déséquilibre apparent par rapport à la concentration actuelle du contaminant dans l'environnement, plus faible qu'autrefois. Ce phénomène se produit lorsqu'une substance se fixe dans l'organisme, à une concentration inférieure ou égale à celle de la source d'origine, et y reste plus ou moins durablement selon la vitesse d'élimination de la substance. La rémanence peut également être observée dans des milieux abiotiques (sols ou sédiments) lorsque des processus physicochimiques conduisent à fixer durablement une substance dans le milieu ».

Si aucune étude, à notre connaissance, n'a été conduite pour le tritium, des recherches visant à évaluer la rémanence des radionucléides dans l'environnement, en particulier du ^{137}Cs , ont été menées par l'IRSN donnant lieu notamment au constat radiologique « Rémanence de la radioactivité d'origine artificielle » (IRSN, 2016b).

Le ^{137}Cs est un radionucléide d'origine artificielle introduit en quantité dans l'environnement lors des essais nucléaires, à la suite de l'accidents de Tchernobyl et dans une moindre mesure de celui de Fukushima Daiichi (les retombés à la suite de ce dernier ont été insignifiantes en France). Il constitue, avec le ^{90}Sr ou encore le $^{239+240}\text{Pu}$, un traceur emblématique de ces évènements, présent encore aujourd'hui dans l'environnement en particulier dans les sols au sein desquels il est adsorbé principalement sur les particules minérales, principalement les argiles (de type illite). Les retombées radioactives issues des tests nucléaires ont été les plus importantes dans la zone située entre le 40^{ème} et le 50^{ème} degré de latitude nord, intervalle dans lequel se trouve la France (IRSN, 2008). La rémanence de la forme liée du tritium au sein de la matière organique fraîche et détritique, introduit lors des essais nucléaires atmosphériques, pourrait à l'instar du ^{137}Cs , expliquer les gammes de variabilités des concentrations en TOL, observées entre différentes matrices tant terrestres qu'aquatiques. Cette hypothèse a donc été testée.

4.1.2 Méthode

4.1.2.1 Sélection des sites

La plupart des dépôts atmosphériques issus des essais nucléaires atmosphériques sont caractérisés par de nombreux radionucléides ayant des périodes de décroissance radioactive variant de quelques jours (^{131}I) à plusieurs dizaines de milliers d'années (^{239}Pu), incluant le ^{137}Cs . Parmi les diverses études réalisées pour étudier la rémanence du ^{137}Cs issu de ces deux évènements, Mitchell et al. (1990), Le Roux et al. (2008) et Le Roux et al. (2010) ont montré que les dépôts de ^{137}Cs provenant des essais nucléaires sont corrélés avec les précipitations moyennes annuelles et l'altitude. En effet, les dépôts humides constituent l'essentiel du dépôt total (Renaud and Louvat, 2004). Le tritium sous forme HTO, produit en grande quantité lors de ces explosions, s'est également déposé sur la surface terrestre par l'intermédiaire des précipitations. Dans cette étude, les zones de dépôts préférentiels en tritium ont été considérées comme étant similaires à celles déterminées pour le ^{137}Cs .

L'influence des précipitations annuelles moyennes sur l'intensité des retombées de ^{137}Cs a été étudiée par Roussel-Debet et al. (2007). Les dépôts ont ainsi été estimés à partir d'une relation spécifique « précipitations-dépôts », entre la pluviométrie moyenne annuelle et les dépôts cumulatifs de ^{137}Cs pour la période 1945 à 1982.

A l'échelle de notre zone d'étude, la sélection des surfaces de dépôts préférentiels a été faite à partir des résultats obtenus par Roussel-Debet et al. (2007), en utilisant la méthode développée par Mitchell et al. (1990) et basée sur l'équation 14 :

$$D\ 137_{Cs,1988} = (631 \pm 128) + (2,7 \pm 0,11) \times 10^{-1} \times P_A \quad \text{Equation 14}$$

Avec :

$D_{137Cs,1988}$: l'inventaire de ^{137}Cs en 1988 déposé par les retombées des essais atmosphériques en Bq/m^2 (1988 correspond à l'année de mesures des échantillons présentées par Mitchell et al. (1990))

P_A : les précipitations annuelles moyennes en m/an .

Les concentrations résiduelles en ^{137}Cs ont été réévaluées en 2008 par l'IRSN pour tenir compte de sa décroissance radioactive. Des seuils ont été associés aux valeurs de 3000, 2500 et 2000 Bq/m^2 IRSN (2016b) pour la délimitation des zones impactées par les retombées des essais nucléaires (Figure 14 b). Ces zones, représentatives de dépôts significatifs, se trouvent essentiellement en altitude et sont marquées par des précipitations annuelles importantes (Figure 14 a). Cependant, la cartographique utilisée ne prenant pas en compte les taux d'érosion des sols (le ^{137}Cs étant essentiellement stocké dans les premiers cm), la présence de rémanence en ^{137}Cs n'est pas assurée sur l'ensemble des zones délimitées. Ce zonage a néanmoins permis d'identifier et de sélectionner les sites à investiguer afin de rechercher la présence de rémanence en tritium qui y serait associée (Figure 14 a et b). Des stations de prélèvement dites « témoins », ou « contrôles », ont également été identifiées et investiguées dans des zones où les dépôts ont été les plus faibles (Figure 14 a et b).

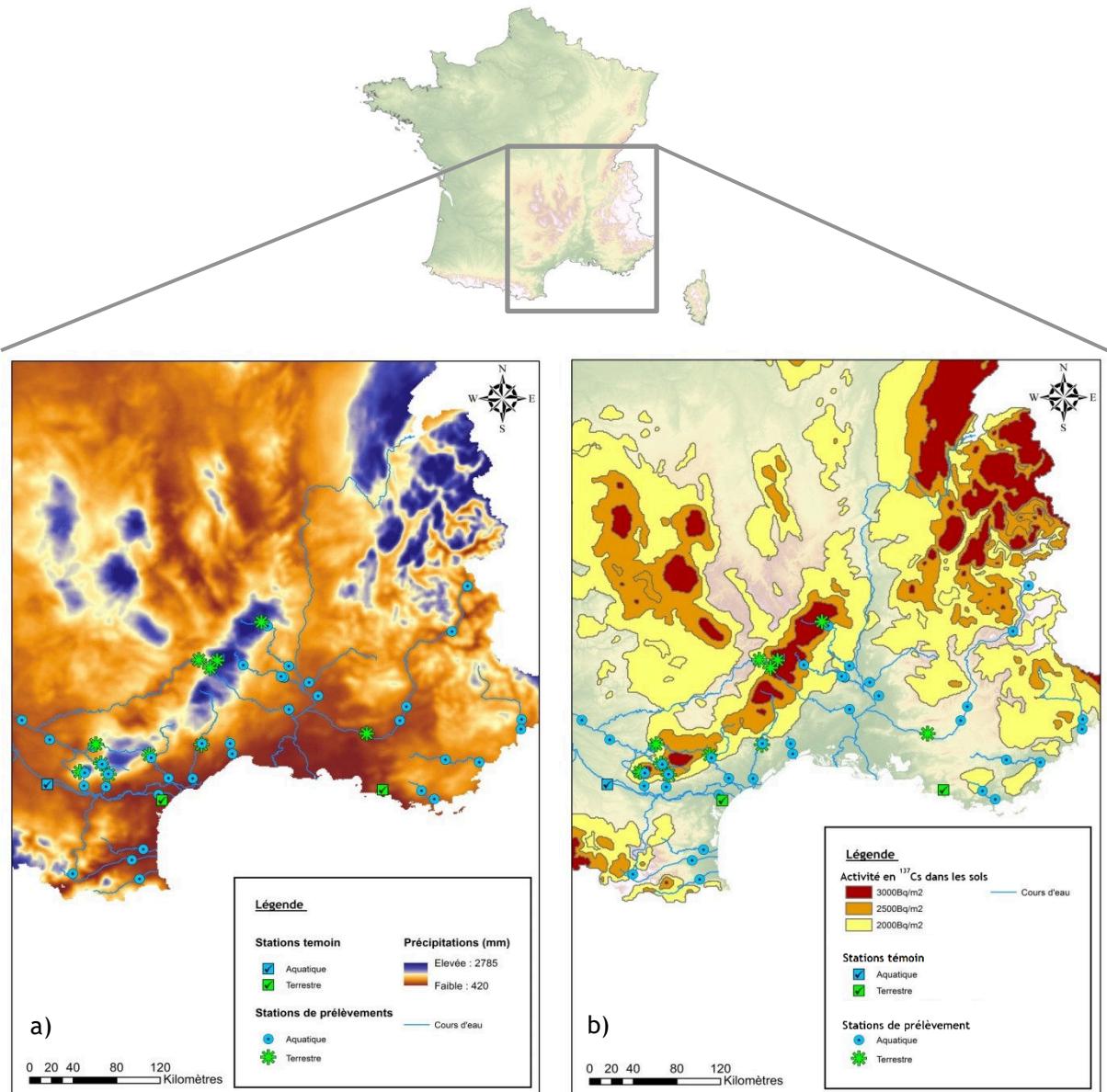


Figure 14 : Répartition des précipitations annuelles moyennes sur 37 ans (entre 1945 et 1982) (a), cartographie des zones de dépôts préférentiels en ¹³⁷Cs (b) et représentation des stations de prélèvements (a et b).

4.1.2.2 Matrices étudiées

Au sein de la zone d'étude, les divers bassins versants comprenant des surfaces de dépôts préférentiels (<2000 Bq/m²) ont fait l'objet de campagnes de prélèvements. Des matrices aquatiques et terrestres ont été sélectionnées, selon leurs propriétés en lien avec les objectifs de cette étude, et prélevées sur différentes stations de prélèvements localisées dans des zones de dépôts préférentiels en ¹³⁷Cs et en aval de celles-ci. De plus, les matrices étudiées ont également

été ciblées en fonction des prélèvements déjà réalisés, dans le cadre de la stratégie de surveillance de l'IRSN, afin de bénéficier de données historiques complémentaires pour certains sites.

4.1.2.2.1 *Compartiment aquatique*

Les matrices aquatiques prélevées sont en grande partie des laisses de crues et plus précisément la partie superficielle de ces dépôts en cas d'accumulation importante, afin de privilégier les apports récents. L'échantillonnage a été fait par l'intermédiaire d'une pelle de prélèvement ou plus rarement d'un cône de Berthois pour collecter des sédiments de fond des cours d'eau en l'absence de laisses de crues. Les sédiments fins et visuellement riches en matière organique, susceptibles de contenir les concentrations en TOL les plus élevées, ont été préférés aux matrices sableuses². Des mousses aquatiques ont également été prélevées en fonction de leur présence sur les sites investigués. Des échantillons d'eau de rivières ont aussi été prélevés et filtrés à 0,20 µm sur filtres GVS afin d'avoir une valeur de référence en HTO pour le milieu ambiant au moment du prélèvement. Le même protocole a été appliqué pour l'eau interstitielle des matrices sédimentaires (sédiments et laisses de crue) lors du traitement en laboratoire par lyophilisation.

4.1.2.2.2 *Compartiment terrestre*

Afin d'identifier la présence de zones de rémanence en tritium, des échantillons de différents horizons superficiels de sols ont été prélevés. L'objectif était également de cibler les fractions labiles et récalcitrantes qui seraient préférentiellement marquées par les retombées des tests nucléaires atmosphériques et associées à des taux de dégradation différents. Les horizons présentés dans la Figure 15 ont donc fait l'objet de prélèvements, dans la mesure du possible pour chaque site d'étude, en fonction de leurs présences sur le terrain.

² Dans un souci de simplification, les laisses de crues et les sédiments de fond seront nommés sous l'appellation commune de « sédiments » dans la suite de ce chapitre

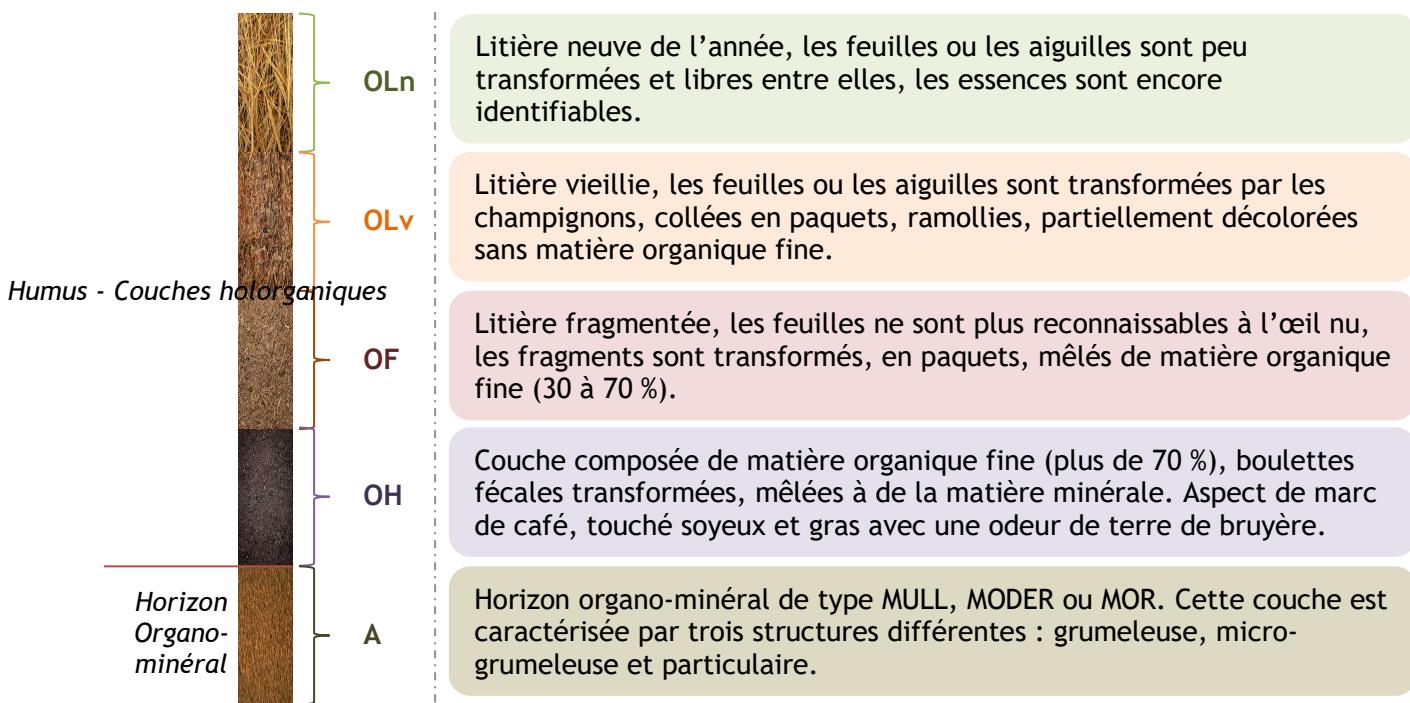


Figure 15 : Typologie des horizons et couches de sols ciblés au cours des campagnes de prélèvements

4.1.2.2.3 Conditionnement

Une fois prélevés, les échantillons ont été conditionnés dans des barquettes en aluminium, isolés du milieu ambiant dans des sacs de type « ziploc » et stockés en glacière jusqu'au retour au laboratoire. Les échantillons ont ensuite été pesés et congelés en un minimum de temps afin de limiter les échanges avec le milieu atmosphérique ambiant. La métrologie utilisée est détaillée dans le Chapitre 2.

4.1.2.3 Analyses statistiques

Des analyses statistiques ont été menées séparément sur les compartiments terrestre et aquatique afin de rechercher les variables environnementales, telles que l'horizon du sol, le groupe végétal présent sur le site de prélèvement, ou encore les précipitations, susceptibles d'influer sur les concentrations en tritium. Ces analyses permettraient d'identifier les mécanismes de rémanence impliqués. Dans un souci d'homogénéité, les approches employées ont été quasiment identiques sur les deux compartiments.

Dans un premier temps, des analyses statistiques descriptives ont été réalisées afin de préciser les caractéristiques des échantillons prélevés.

Dans un second temps, des analyses statistiques inférentielles ont été menées pour identifier les variables liées aux concentrations en TOL.

Ces analyses inférentielles reposent sur des modèles de Régression Linéaire Multiple (RLM) parcimonieux. La RLM permet d'évaluer les liens linéaires ajustés entre les concentrations en TOL et chacune des variables explicatives incluses. Les liens linéaires ainsi estimés sont dits ajustés car leur estimation est réalisée en prenant en compte les autres variables, qui sont alors fixées à leur niveau moyen. Pour parvenir à des modèles de RLM explicatifs et parcimonieux (c'est-à-dire limité en nombre de paramètres environnementaux), les variables environnementales candidates ont été sélectionnées selon 3 étapes. La première a consisté à rejeter celles qui étaient les moins corrélées aux concentrations en TOL. Pour cela, des modèles de régression linéaire simple ont été employés en utilisant une p -value $> 0,36$ comme critère de rejet. La seconde étape avait pour but d'écartier les variables fortement corrélées entre elles afin d'éviter tout problème de multicolinéarité³ perturbant les estimations des paramètres du modèle. Une matrice de corrélation de Pearson a été utilisée pour détecter ces fortes corrélations. Le seuil de décision a été fixé à 0.85 pour exclure une des deux variables mises en cause. La troisième étape a consisté à ajuster le modèle de régression linéaire multiple avec l'ensemble des variables conservées (modèle dit complet), puis à opérer une sélection "backward" des variables, en utilisant une p -value $< 0,25$ comme critère de sélection. Cette procédure consiste à retirer successivement les variables ayant les p -values les plus fortes et supérieures au seuil défini. Les seuils de sélection employés ici (0,36 et 0,25) sont des compromis entre les différentes valeurs utilisées dans la littérature (comprises classiquement entre 0,05 et 0,5) (Zuur et al., 2009b; Harrell, 2011).

Les incertitudes métrologiques pouvant être importantes, les ajustements des modèles linéaires (simples et multiples) ont tous été pondérés par l'inverse de l'incertitude sur la concentration afin d'accorder d'avantage d'importance aux données les plus précises.

Par ailleurs, pour l'ensemble des modèles de régression, la variable à expliquer (« Concentration en TOL ») a été transformée en \log_{10} afin d'améliorer la normalité et l'homogénéité des résidus. Ces hypothèses de normalité et d'homogénéité des résidus sont nécessaires à la validité des résultats ; elles ont été évaluées de façon visuelle, respectivement à l'aide de « diagramme Quantile-Quantile » et de « graphique des résidus en fonction des valeurs prédictes ».

Pour le compartiment aquatique les modèles de régression linéaires utilisés étaient à effets mixtes. Un effet aléatoire sur la station de prélèvement a été inclus pour prendre en considération le fait que les caractéristiques d'échantillons prélevés sur des stations différentes diffèrent davantage que celles d'échantillons prélevés sur une même station. Cet effet aléatoire n'étant pas significatif pour le compartiment terrestre (probablement du fait du faible nombre de données), il n'a donc pas été inclus. Ces modèles à effets mixtes ont été ajustés à l'aide du package lme4 (Bates et al., 2015).

Enfin, l'autocorrélation spatiale des résidus du modèle de régression linéaire multiple final, pour le compartiment aquatique, a été évaluée par bubble plots, variogrammes et corrélogrammes (Zuur

³ On parle de multicolinéarité lorsqu'une variable est une fonction linéaire d'autres variables

et al., 2009a). Cette évaluation n'a pas été réalisée pour le compartiment terrestre compte tenu du faible nombre de données disponibles.

Pour chaque modèle multivarié final, le seuil de significativité est défini classiquement à hauteur de 5 %.

L'ensemble des modèles statistiques utilisés ont été réalisés à l'aide du logiciel « R » (version 3.4.2) (R Core Team, 2016) et de l'environnement « RStudio » (version 1.1.383) (R StudioTeam, 2015).

4.1.3 Résultats et discussion

Dans ce chapitre, l'ensemble des concentrations en TOL présentées, mesurées dans le cadre de ce travail ou issues de la littérature, proviennent d'échantillons prélevés hors influence de rejets tritiés d'installations nucléaires.

4.1.3.1 *Compartiment terrestre - Echantillons de sol*

L'ensemble des résultats de mesure des concentrations en tritium dans les échantillons de sol (n=17) prélevés sur les zones ciblées est présenté dans l'Annexe 1.

4.1.3.1.1 *Résultats des mesures de tritium sous forme libre (TED) dans les différents échantillons de sol prélevés*

Les concentrations en TED mesurées dans les échantillons de sol, prélevés sur différents bassins versants, varient entre $0,36 \pm 0,15$ et $1,01 \pm 0,17$ Bq/L (moyenne (μ) = 0,61 Bq/L et écart type (σ) = 0,20) lorsque les valeurs sont significatives (4 résultats de mesures sont inférieurs aux SD (0,15 Bq/L)) (Figure 16). La concentration en TED mesurée ne semble pas corrélée à la typologie de l'horizon associé au prélèvement. Comme observé par Paunescu et al. (1999), le tritium contenu dans l'eau interstitielle des sols est en équilibre avec les teneurs atmosphériques (cf. Chapitre 3). Les concentrations en HTO dans les sols ont également tendance à augmenter avec la diminution de l'humidité ambiante. Celles-ci augmentent également par l'intermédiaire des phénomènes d'oxydation microbienne du HT et du CH_3T atmosphérique (Momoshima et al., 1999; Momoshima, 2007) et diminuent par dilution avec les précipitations (Hisamatsu et al., 1998). L'impact de l'activité microbienne sur les concentrations en tritium n'a pas été observé sur ces résultats. Les concentrations mesurées correspondent aux ordres de grandeurs attendues hors influence des rejets d'installations nucléaires et sont proches des valeurs mesurées par Hisamatsu et al. (1998). La variabilité observée pour ces résultats est vraisemblablement liée aux conditions climatiques au cours de la période de prélèvement, aux fluctuations naturelles et saisonnières des concentrations en tritium dans les précipitations ou encore aux types de populations microbiennes in-situ. Les concentrations mesurées pour la station témoin sont globalement du même ordre de grandeur. A

titre de comparaison, la concentration moyenne modélisée dans les précipitations au cours de la période de prélèvement est de $0,89 \pm 0,19$ Bq/L.

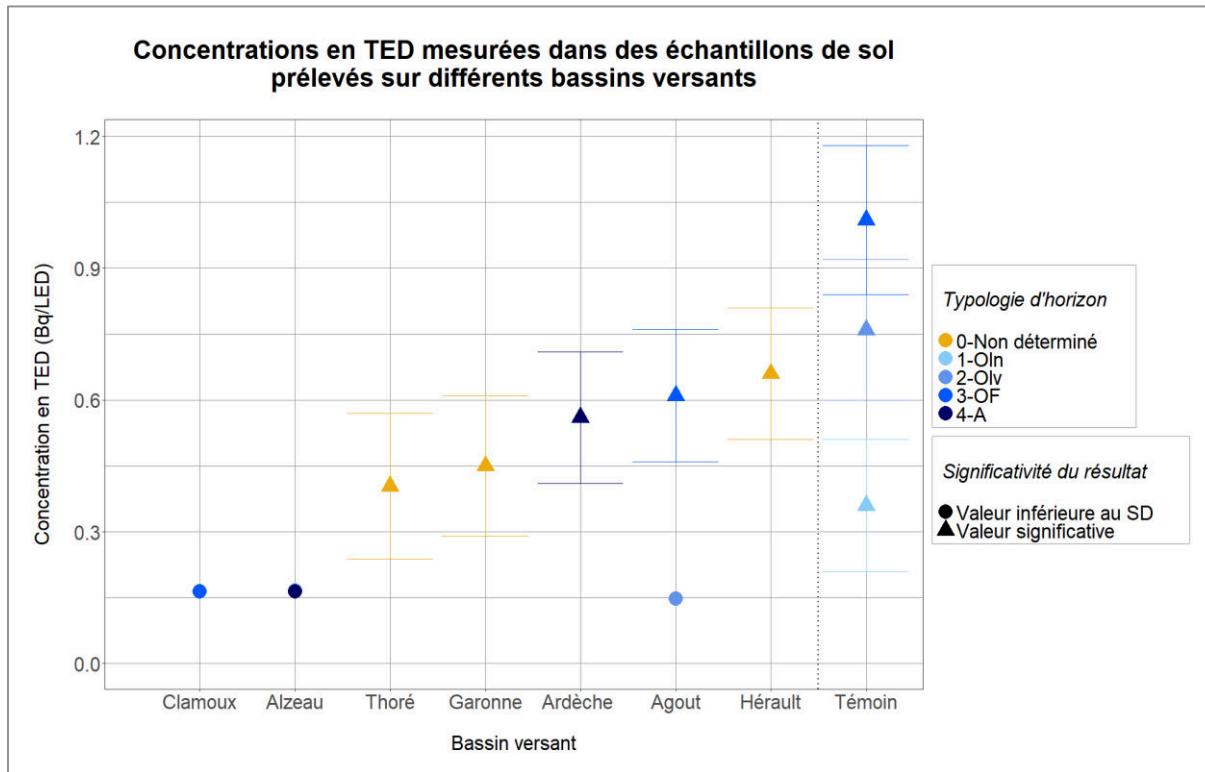


Figure 16 : Concentrations en TED mesurées dans des échantillons de sol prélevés sur différents bassins versants hors influence de rejets nucléaires contemporains. La typologie de l'horizon de sol correspondant et la significativité du résultat sont également représentées. Les incertitudes sur les résultats sont associées à un facteur d'élargissement $k = 2$ ($n = 13$).

4.1.3.1.2 Résultats des mesures de tritium sous forme liée (TOL) dans les différents échantillons de sol prélevés

La concentration moyenne en TOL est de $1,5$ Bq/L_{EC}, associée à un écart type de $0,7$ (valeurs comprises entre $0,7 \pm 0,6$ et $3,18 \pm 0,5$ Bq/L_{EC}) (Figure 14). La concentration moyenne mesurée dans les échantillons de litière (Oln et Olv) ($\mu = 1,01$ Bq/L_{EC} ; $\sigma = 0,34$) est plus faible que celle mesurée dans ceux de l'horizon organo-minéral (A) ($\mu = 2,32$ Bq/L_{EC} ; $\sigma = 0,85$). Les horizons de sol les plus dégradés et donc plus anciens (cf. Figure 15) semblent présenter les concentrations en TOL les plus importantes. Enfin, les concentrations mesurées pour les différents horizons de sol de la station témoin sont légèrement inférieures à celles mesurées pour les stations situées dans des zones de dépôts préférentiels.

Parmi les quelques études réalisées en dehors de l'influence des installations nucléaires, Hisamatsu et al. (1998) ont mis en évidence des résultats similaires avec notamment la présence de

concentrations en TOL plus importantes dans les horizons de sol superficiels (0-20 cm) que dans les litières, prélevées dans des forêts de pins sur l'île d'Honshū au Japon. A l'inverse, Momoshima et al. (2000) n'ont pas observé de différences significatives entre ces deux composantes prélevées en 1991 dans la forêt de Toki au Japon, composée de bambous et de pins. Enfin, les concentrations en TOL mesurées dans la présente étude pour l'ensemble des échantillons sont inférieures à celles mesurées par Thompson et al. (2015) en 2008 et 2009 dans la province de Saskatchewan, au Canada (10,4 et 19,9 Bq/L_{EC}). Cette différence peut être due au fait que les concentrations en HTO dans les précipitations sont légèrement supérieures au Canada, la concentration moyenne à Ottawa ($\mu = 2,06$ Bq/L ; $\sigma = 0,88$) étant 2 fois supérieure à celle estimée à Thonon-les-Bains ($\mu = 1,08$ Bq/L ; $\sigma = 0,41$), entre 2000 et 2012 (IAEA/WMO, 2018) (cf. Chapitre 3).

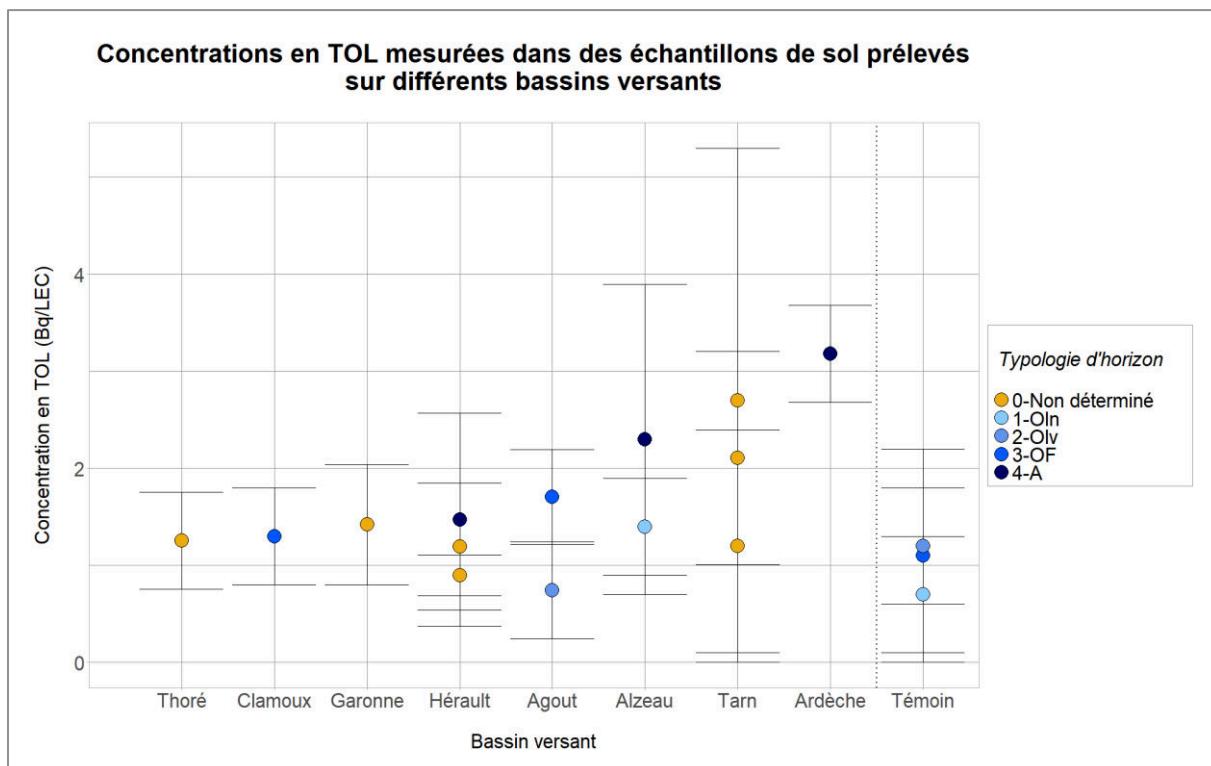


Figure 17 : Concentrations en TOL mesurées pour différents horizons de sol dans les zones ciblées et hors influence de rejets nucléaires contemporains. La typologie de l'horizon de sol est présentée sous la forme d'un gradient de couleur. Les incertitudes sur les résultats sont associées à un facteur d'élargissement $k = 2$ ($n = 17$).

4.1.3.1.3 Déséquilibre entre les formes libre (TED) et liée (TOL)

Le rapport TOL/TED est un indicateur de l'état d'équilibre dans un système lorsque celui-ci se situe autour de 1 (Kim et al., 2012). Cependant, comme expliqué précédemment, un déséquilibre entre formes libre (HTO ou TED) et liée (TOL) est observé dans un grand nombre d'études que ce soit sur

des sites impactés par des rejets d'installations nucléaires ou non impactés (Jean-Baptiste et al., 2011; Kim et al., 2012; Eyrolle-Boyer et al., 2014; Thompson et al., 2015; Mihok et al., 2016).

L'estimation du déséquilibre entre les concentrations mesurées pour le TOL et le TED a été faite sur l'ensemble des échantillons prélevés (cf. Figure 18). Ainsi, les rapports TOL/TED calculés montrent des valeurs comprises entre $1,36 \pm 0,63$ et $7,01 \pm 7,01$ ($\mu = 3,10 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$; $\sigma = 1,75$) pour les échantillons prélevés dans des zones de dépôts préférentiels et comprises entre $1,09 \pm 1,09$ et $1,94 \pm 1,94$ pour les échantillons prélevés sur la station témoin. Ces valeurs mettent en avant le déséquilibre existant entre, d'une part le tritium fixé à la matière organique lors de sa production, et d'autre part, le tritium (TED) sous forme d'eau interstitielle, en équilibre avec le compartiment atmosphérique au moment du prélèvement.

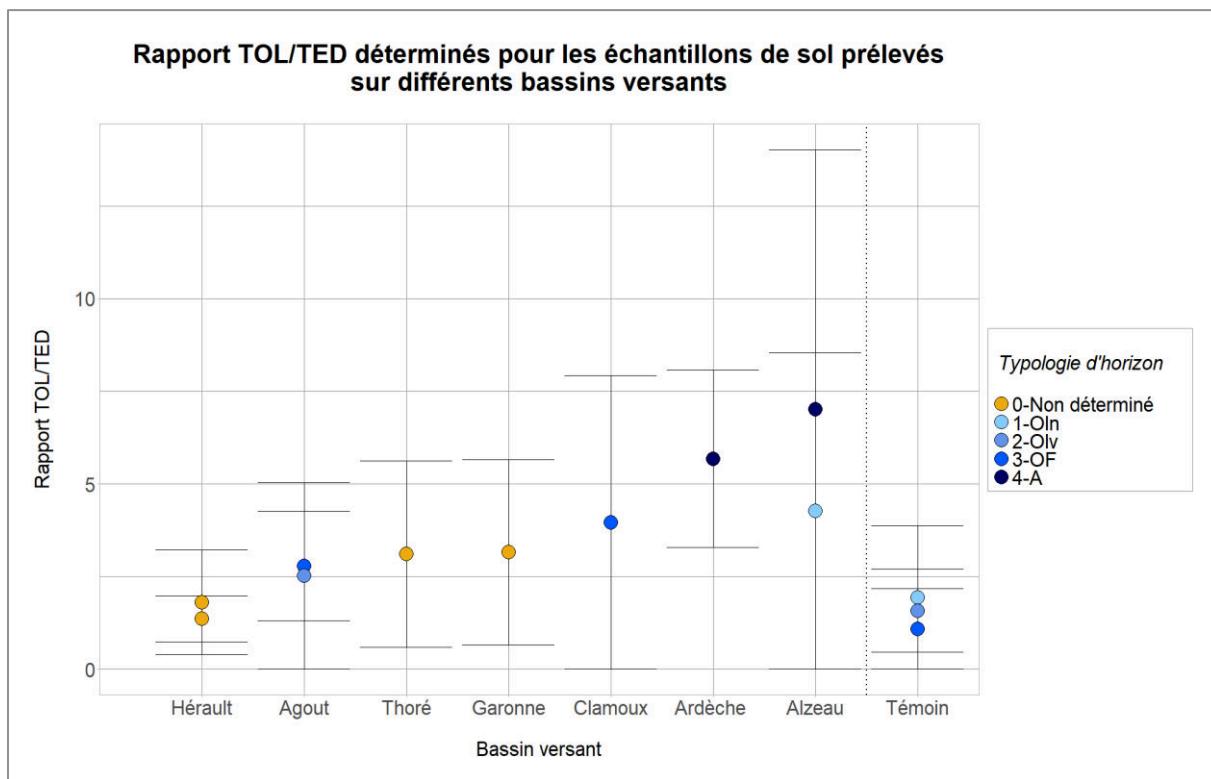


Figure 18 : Représentation du déséquilibre mesuré entre formes libres et liées par l'intermédiaire du rapport TOL/TED en fonction des bassins versants investigués, selon les deux méthodes proposées. Les incertitudes affichées correspondent aux incertitudes relatives pour les rapports ($n = 13$). La ligne rouge sous forme de tirets est égale à un rapport TOL/TED = 1, représentant l'état d'équilibre entre les deux formes.

Ces différentes valeurs témoignent d'un déséquilibre marqué et systématique (compris entre $1,09 \pm 1,09$ et $7,01 \pm 7,01$) entre le TOL et le TED pour les différents horizons de sol prélevés et pour les différents sites ciblés. Ce déséquilibre semble d'autant plus important lorsque la matière

organique est dégradée. En effet, le rapport TOL/TED est plus faible ($\mu = 3,10$; $\sigma = 1,05$; $n = 2$) pour l'horizon Oln que pour l'horizon A ($\mu = 6,34$; $\sigma = 0,94$; $n = 2$). Ces résultats vont dans le sens de ceux présentés par Thompson et al. (2015) montrant des rapports compris entre 2,7 et 15 pour des échantillons de sol prélevés au Canada en 2008 et 2009 sur des sites non influencés. Momoshima et al. (2000) ont mis en évidence des résultats similaires avec des rapports supérieurs à 3 dans des échantillons prélevés en 1991 au Japon.

4.1.3.1.4 *Evaluation des variables susceptibles d'expliquer les concentrations en TOL*

4.1.3.1.4.1 *Variables environnementales candidates*

Afin de consolider l'hypothèse de la rémanence en tritium, issu des essais nucléaires atmosphériques, et d'expliquer les concentrations en TOL mesurées, six variables présentées dans l'Annexe 1 ont été étudiées :

- **L'horizon du sol**, correspondant à l'échantillon étudié. Ce paramètre environnemental a été choisi en tant qu'indicateur du stade de dégradation de la matière organique détritique. Il s'agit d'une variable catégorielle ordonnée à 4 modalités : Oln < Olv < OF < A (cf. 4.1.2.2.2).
- **Le dépôt de ^{137}Cs** estimé au point de prélèvement afin de tester la relation entre la concentration en TOL dans le sol, tous horizons confondus, et le dépôt de ^{137}Cs estimé à la station de prélèvement (cf. partie 4.1.2). Il s'agit d'une variable catégorielle ordonnée à 4 modalités : <2000, 2000, 2500 et 3000 Bq/m² (cf. 4.1.2.1).
- **La moyenne des précipitations annuelles** sur une période de 37 ans (entre 1945 et 1982, d'après le jeu de données Aurelhy de Météo-France (Benichou and Le Breton, 1987)) estimée à la station d'échantillonnage (« *Précipitations* »). Ce paramètre environnemental est choisi car il représente le principal mécanisme de transfert du tritium, généré par les essais nucléaires atmosphériques, vers les surfaces terrestres. Il s'agit d'une variable numérique continue.
- **Le groupe végétal** présent au point de prélèvement. Celui-ci contient trois catégories : Feuillus, Conifères et Prairies. A travers cette variable, il s'agit de tester les relations entre la concentration en TOL et trois modes de productions de biomasse distincts, caractérisés par des dynamiques de dégradations différentes.
- **La latitude** de la station de prélèvement (°), identifiée comme variable explicative des concentrations en HTO dans les cours d'eau (cf. Chapitre 3). Elle est de type numérique continue.
- **La longitude** de la station de prélèvement (°), choisie essentiellement dans l'optique de vérifier l'absence de corrélations spatiales dans le jeu de données. Celle-ci est également de type numérique continue.

4.1.3.1.4.2 Description des variables environnementales relatives aux échantillons prélevés

Les caractéristiques des échantillons prélevés pour le compartiment terrestre, concernant les variables environnementales candidates (précipitations moyennes mensuelles, latitude, longitude, horizon du sol, groupe végétal et dépôt de ^{137}Cs) sont reportées dans le Tableau 5 (variables numériques) et Tableau 6 (variables catégorielles) ci-dessous :

Tableau 5 : Paramètres statistiques descriptifs de la variable à expliquer (« Concentration en TOL ») et des variables numériques continues relatives aux échantillons terrestres prélevés. Avec « n » : le nombre de valeurs existantes, « NA » : le nombre de valeurs manquantes, « CV » : le coefficient de variation, « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l'« Histogramme » représente la répartition des effectifs pour chaque variable.

Variable	n	NA	Moyenne	Ecart type	CV (%)	Min	p25	Médiane	p75	Max	Histogramme
Concentration en TOL (Bq/L _{EC})	17	0	1,52	0,68	44,74	0,7	1,2	1,3	1,7	3,18	
Précipitations (mm)	17	0	1071,12	337,56	31,51	626	712	1054	1419	1552	
Latitude (°)	17	0	43,73	0,46	1,05	43,19	43,4 ₃	43,65	44,0 ₃	44,6 ₈	
Longitude (°)	17	0	2,95	0,81	27,46	1,04	2,35	3,1	3,55	4,27	

Tableau 6 : Paramètres statistiques descriptifs de la variable à expliquer et des variables catégorielles relatives aux échantillons terrestres prélevés. Avec « n » : le nombre de valeurs existantes, « NA » : le nombre de valeurs manquantes, « * » : le nombre d'observation et « ** » : le pourcentage associé, l'« Histogramme » représente la répartition des effectifs pour chaque variable.

Variable	n	NA	Nombre de modalités	Modalités			
				1 - Oln	2 - Olv	3 - OF	4 - A
Horizon du sol	10	7	4	2* (20)**	2 (20%)	3 (30%)	3 (30%)
Groupe végétal	17	0	3	Conifère	Feuillus	Prairie	
				6 (35,3%)	9 (52,9%)	2 (11,8%)	
Dépôt de ^{137}Cs	17	0	4	<2000	2000	2500	3000
				6 (35,3%)	5 (29,4%)	4 (23,5%)	2 (11,8%)

4.1.3.1.4.3 Sélection des variables candidates pour le modèle de régression linéaire multivarié

4.1.3.1.4.3.1 Etape 1 : sélection par modélisations univariées

Afin d'opérer une première sélection des variables à inclure dans le modèle de régression linéaire multiple permettant d'évaluer les liens ajustés entre les paramètres environnementaux et la

concentration en TOL, des modèles de régressions linéaires univariées ont été réalisés dans un premier temps. Des régressions linéaires simples ont été employées lorsque la variable descriptive était numérique continu (Précipitations, Latitude, Longitude). Des analyses de tendances ont été réalisées, en employant des contrastes polynomiaux (Crawley, 2012), lorsque les variables étaient catégorielles et ordonnées (horizon du sol, et dépôt de ^{137}Cs estimé). Enfin une ANOVA a été employée pour évaluer le lien entre le groupe végétal (variable catégorielle non ordonnée) et la concentration en TOL.

Les résultats de ces analyses univariées relatives aux variables numériques sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Résultats des analyses univariées visant à réaliser une première sélection des variables numériques continues. « Estimate » correspond au coefficient et « t value » à la statistique du test de Student.

Variables candidates numériques continues		Estimate	Erreur-type	t value	p-value
Précipitations	(Intercept)	-0,17085	0,14727		
	pente	0,00026	0,00013	1,937	0,0718
Longitude	(Intercept)	0,01570	0,17007		
	pente	0,03009	0,05605	0,537	0,599
Latitude	(Intercept)	-11,75288	3,67037		
	pente	0,27143	0,08402	3,231	0,00560

La régression linéaire simple met en évidence la présence d'une relation positive, linéaire et proche de la significativité (p-value $\approx 0,07$) entre la concentration en TOL mesurée dans les échantillons de sol, la moyenne des précipitations annuelles estimées et la latitude au site de prélèvements.

Les résultats des analyses univariées relatives aux variables catégorielles ordonnées sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 8 : Résultats des analyses univariées visant à réaliser une première sélection des variables catégorielles ordonnées. « Estimate » correspond au coefficient et « t value » à la statistique du test de Student.

Variables candidates catégorielles ordonnées		Estimate	Erreur-type	t value	p-value
Horizon du sol	(Intercept)	0,12901	0,04848		
	Tendance linéaire	0,29716	0,09996	2,973	0,0249
	Tendance quadratique	0,14259	0,09695	1,471	0,1918
	Tendance cubique	-0,03727	0,09385	-0,397	0,7050

Dépôt de ^{137}Cs	(Intercept)	0,16589	0,04279		
	Tendance linéaire	0,23590	0,09421	2,504	0,02639
	Tendance quadratique	0,12484	0,08557	1,459	0,16832
	Tendance cubique	-0,03854	0,07596	-0,507	0,62035

L'analyse univariée met en évidence une tendance linéaire, positive et significative entre la concentration en TOL mesurée et l'horizon de sol échantillonné ($p\text{-value} \approx 0,02$).

Une tendance linéaire et significative est également mise en évidence entre la concentration en TOL dans les échantillons et le dépôt de ^{137}Cs estimé à la station de prélèvements ($p\text{-value} \approx 0,03$). Ainsi, les concentrations en TOL dans les sols, tous horizons confondus, augmentent de façon linéaire et significative avec la quantité estimée de ^{137}Cs déposé.

Les résultats de l'ANOVA conduite sur la variable groupe végétal sont rapportés dans le Tableau 9 ci-dessous :

Tableau 9 : Résultats de l'ANOVA visant à évaluer l'existence d'un lien entre les concentrations en TOL et le groupe végétal. « Df » correspond au degré de liberté et « F value » à la valeur de la statistique de Fisher

	Df	Somme des carrés	Carré moyen	F value	p-value
Groupe végétal	2	0,02185	0,01092	0,1907	0,8285
Residuals	14	0,80190	0,05728		

L'ANOVA ne met pas en évidence de relation entre la concentration en TOL dans les échantillons et le groupe végétal présent au niveau du prélèvement.

Ainsi, la réalisation des analyses univariées a mis en évidence quatre variables associées à des $p\text{-values} < 0,36$ (cf. 4.1.2.3). Ces quatre paramètres environnementaux (précipitations moyennes annuelles, horizon du sol, latitude et dépôt de ^{137}Cs) ont été retenus pour le modèle de régression linéaire multiple.

4.1.3.1.4.3.2 Etape 2 : sélection par évaluation de la multicolinéarité

La présence d'une éventuelle multicolinéarité entre les quatre variables descriptives sélectionnées a été évaluée, dans un premier temps, à l'aide d'une matrice de corrélations de Pearson (Figure 19). Pour ce faire les variables catégorielles ordonnées (horizon du sol et dépôt de ^{137}Cs) ont été mises au format numérique.

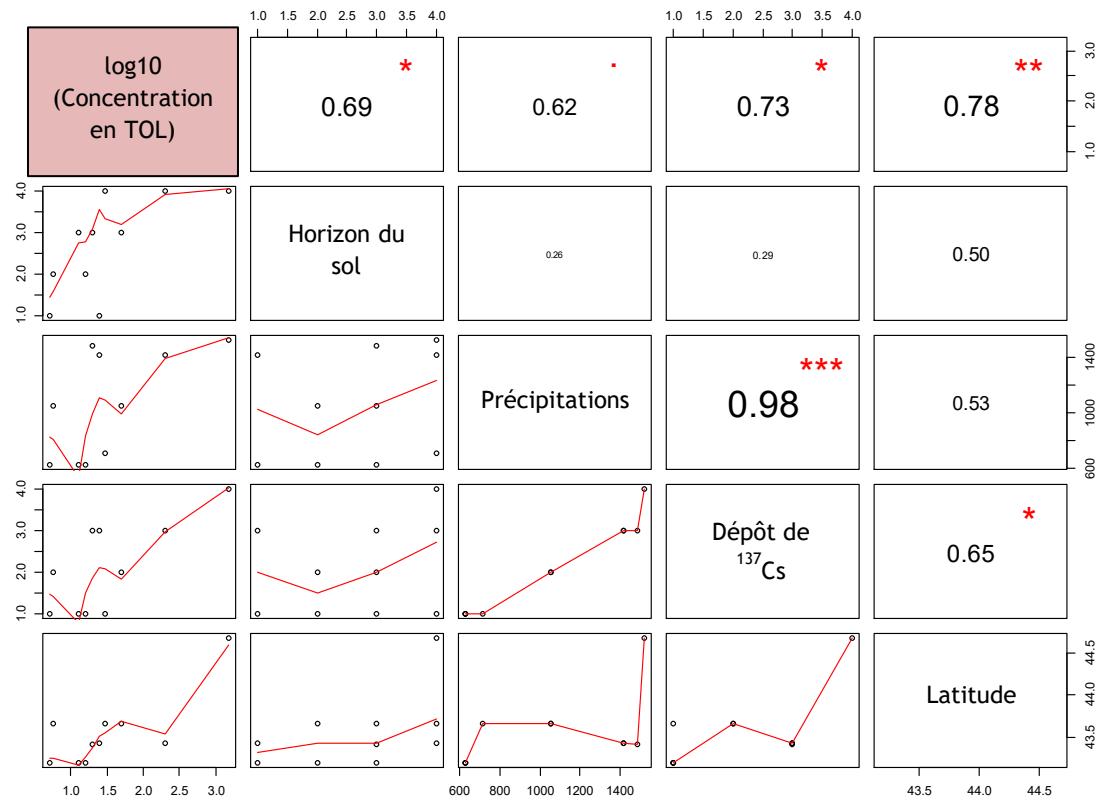


Figure 19 : Représentation d'une matrice des corrélations de Pearson entre les différentes variables étudiées deux à deux et présentées dans la diagonale. La partie supérieure droite représente les coefficients de corrélations entre les variables deux à deux et la partie inférieure gauche les nuages de points et courbes de régression associées.

Cette matrice est composée de deux parties, séparées par les différentes variables testées. Les coefficients de corrélations représentent la force de la relation entre les variables deux à deux. Ils sont présentés sur la partie supérieure droite et sont associés à une ou plusieurs étoiles (en fonction de l'importance de la significativité du résultat). Les nuages de points bivariés sont présents sur la partie inférieure droite et sont associés à une courbe de régression locale.

La matrice des corrélations met en évidence, comme attendu, une forte relation significative entre les « Précipitations » et les « Dépôts de ¹³⁷Cs » (coefficient de corrélation = 0,98) (les précipitations étant prises comme seule variable dans le calcul du Dépôt de ¹³⁷Cs (cf. Equation 14)). Afin d'éviter cette colinéarité, la variable « Dépôts de ¹³⁷Cs » a été retirée du modèle. La variable « Précipitations » a été conservée car elle est quantitative et donc plus informative.

La présence de multicolinéarité a également été évaluée après l'ajustement du modèle de régression multiple incluant les 3 variables restantes (Précipitation, horizon du sol et latitude) en

calculant les VIF (Variance Inflation Factor). Le plus élevé étant égal à 3, aucune colinéarité n'a donc été suspectée (les seuils généralement utilisés se situent entre 3 et 10) (Zuur et al., 2010).

4.1.3.1.4.3.3 Etape 3 : sélection backward des variables du modèle de RLM complet

Le modèle de régression linéaire multiple complet a été ajusté sur les 3 variables précédemment sélectionnées. Une sélection backward de ces variables a été opérée dans le but d'obtenir un modèle parcimonieux final, permettant d'expliquer de façon simple les variations des concentrations en TOL. Pour cela les variables associées aux p-values les plus fortes ont été retirées une à une du modèle jusqu'à ne contenir que des variables ayant un lien significatif ou proche de la significativité avec les concentrations en TOL. Un seuil associé à une p-value de 0,25 a été employé.

Les résultats du modèle de RLM complet sont rapportés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Résultats du modèle de régression multiple complet utilisé pour le compartiment terrestre. « Estimate » correspond au coefficient et « t value » à la statistique du test de Student.

	Estimate	Erreur-type	t value	p-value
(Intercept)	-4,47773	7,99431		
Horizon du sol -> Tendance linéaire	0,20582	0,13802	1,491	0,210
Horizon du sol -> Tendance quadratique	0,08849	0,10802	0,819	0,459
Horizon du sol -> Tendance cubique	-0,03610	0,10757	-0,336	0,754
Latitude	0,10222	0,18571	0,550	0,611
Précipitations	0,00014	0,00018	0,768	0,485

La sélection backward a abouti à l'exclusion de la variable latitude dans le modèle de régression linéaire multiple final, dont les résultats sont rapportés dans le Tableau 11.

Deux variables explicatives ont donc été conservées : L'horizon du sol et Précipitations, pour ajuster le modèle de RLM final.

Tableau 11 : Résultats du modèle de régression final utilisé pour le compartiment terrestre. « Estimate » correspond au coefficient et « t value » à la statistique du test de Student.

	Estimate	Erreur-type	t value	p-value
(Intercept)	-0,07848	0,15774		
Horizon du sol -> Tendance linéaire	0,25446	0,09835	2,587	0,049
Horizon du sol -> Tendance quadratique	0,10968	0,09362	1,172	0,294

Horizon du sol -> Tendance cubique	-0,01027	0,08979	-0,114	0,913
Précipitations	0,00019	0,00014	1,373	0,228

Parmi les deux variables explicatives incluses dans le modèle multivarié final, « l'Horizon du sol » est la seule ayant un lien linéaire significatif avec les concentrations mesurées. En effet, les résultats de ce modèle ne permettent pas de conclure à la présence de cette relation entre la « Concentration en TOL » et les « Précipitations » (p-value = 0,228).

4.1.3.1.4.4 Synthèse et discussion des résultats

La synthèse des principaux résultats des différents modèles utilisés est présentée dans le Tableau 12 ci-dessous.

Tableau 12 : Récapitulatif des p-values produites par les analyses univariées et les modèles de régression multiple complet et final. La présence d'une « * » exprime la significativité d'une relation linéaire et celle d'un « # » exprime une tendance proche de la significativité

	p-values Analyses univariées	p-values Modèle de régression multiple complet	p-values Modèle de régression multiple final
Horizon du sol - Linéaire	0,0249 *	0,210	0,049 *
Précipitations	0,0718 #	0,485	0,228
Latitude	0,00560 *	0,611	
Longitude	0,599		
Dépôt de ¹³⁷ Cs estimé - Linéaire	0,02639 *		
Groupe végétal	0,8285		

Le modèle final de RLM met en évidence une relation linéaire significative et positive entre la « Concentration en TOL » et « l'Horizon du sol » (p-value = 0,049). Ces résultats, qui confirment ceux de l'analyse univariée, témoignent de l'augmentation des teneurs en TOL dans le sol en fonction du stade de dégradation de la matière organique. Ainsi les concentrations en TOL sont plus importantes dans la matière organique dégradée que dans celle plus fraîche, contenue dans les litières. Les processus de dégradation de la matière organique sont régulés par trois groupes de facteurs (Swift et al., 1979) :

- Les **organismes** (micro-organismes et invertébrés du sol)
- La **composition chimique du substrat**
- Les **conditions environnementales** (notamment le climat ayant un rôle clé sur la température et l'humidité).

D'après Fioretto et al. (2007), l'alternance saisonnière des périodes sèches et humides est le principal facteur influençant l'activité biologique des sols dans la zone méditerranéenne. D'autres phénomènes comme les modifications de la structure des feuilles pour résister aux contraintes hydriques par exemple peuvent influencer les cinétiques de dégradation des litières (Gallardo and Merino, 1993; Gillon et al., 1994). Ainsi, le devenir de l'hydrogène non échangeable (et du TOL) dans le sol est complexe et dépendant de ces processus qui gouvernent les dynamiques de ces composés organiques. Paul et al. (2016) ont montré que la préservation de l'hydrogène dérivé du substrat après 1 an d'incubation est plus faible (5%) que celle du carbone (30%). De plus, 70 % des liaisons C-H sont cassées au cours de la dégradation de la molécule permettant un échange avec l'eau interstitielle.

La relation linéaire entre la concentration en TOL et l'horizon du sol mise en évidence va donc dans le sens d'un marquage ancien des structures végétales par les retombées des essais atmosphériques, caractérisées par des concentrations en HTO dans les précipitations bien plus élevées qu'aujourd'hui.

Ces résultats vont à l'encontre de ceux publiés par Momoshima et al. (2000) qui ne montrent pas de différences significatives entre les teneurs en TOL mesurées dans des échantillons de litière et d'humus. A l'inverse, ceux-ci ont observé des concentrations en TOL plus élevées dans des échantillons détritiques (litière et humus) que dans des végétaux vivants (aiguilles de pins et bambous), qu'ils attribuent à l'oxydation microbienne de l'hydrogène tritié et du méthane tritié atmosphériques. Cependant, Papke and Foerstel (1991) ont montré lors d'expériences d'incubation que l'oxydation du HTO en TOL dans le sol est négligeable. En effet, en fonction du type de sol, le taux moyen de formation de matière organique tritiée est de 0,03% (sols bruns lessivés et sols forestiers) à 0,05% (rendzine et sols bruns) par semaine. De plus, Bunnenberg et al. (1986) ont mis en évidence un très faible taux de conversion de HT vers le TOL, de l'ordre de 0,1 %, au cours d'expériences de courtes expositions. Thompson et al. (2015) soulignent quant à eux le rôle potentiel de la rémanence du tritium, incorporé dans la biomasse à la suite des essais nucléaires atmosphériques, pour expliquer le déséquilibre des rapports TOL/TED observé dans les sols.

Le modèle final de RLM ne met pas en évidence de relation linéaire significative entre les concentrations en TOL et les précipitations. Ces résultats peuvent sembler contradictoires avec ceux obtenus par l'analyse univariée qui tendaient à montrer l'impact de ce paramètre environnemental, primordial dans les processus de dépôts des retombées des essais nucléaires atmosphériques et donc sur les concentrations en TOL mesurées dans les sols. Néanmoins, la relation évaluée par la RLM est ajustée (cf 4.1.2.3), l'effet de l'horizon du sol sur la variation des concentrations en TOL étant pris en compte. Il est donc probable qu'une partie de la variation des concentrations en TOL expliquée par les précipitations dans le modèle univarié, soit en réalité due à la variable "horizon du sol".

Il en est de même pour la latitude, pour laquelle les résultats du modèle complet de RLM ne mettent plus en évidence de lien avec les concentrations en TOL (cette variable ayant été écartée

par la sélection backward). L'analyse descriptive (Tableau 5) montre que le coefficient de variation de cette variable, représentant une mesure relative de la variation ($\frac{\text{Ecart type}}{\text{Moyenne}}$), est seulement de 1%. Il parait donc étonnant que les variations de concentration en TOL puissent être expliquées par un paramètre environnemental variant si peu. Des analyses complémentaires (non rapportées) ont montré que la relation linéaire significative mise en évidence par l'analyse univariée était dépendante d'un point extrême qui possède à la fois les valeurs de concentration en TOL et de latitude les plus élevées. Le caractère extrême de ce point est visible sur la matrice de corrélation (partie inférieure gauche de la Figure 19).

Enfin, il est à noter que les résultats produits par l'analyse univariée relative au groupe végétal ne montrent pas de lien entre ce paramètre environnemental et les concentrations en TOL mesurées. Ceux-ci vont dans le sens des observations faites par Baglan et al. (2011) concernant l'absence d'influence des espèces végétales sur l'intégration du TOL dans des feuilles d'arbres fraîches, à l'inverse des conditions climatiques et pédologiques conditionnant l'activité microbienne du sol. Pointurier et al. (2003) ont également montré des concentrations en TOL identiques dans des fougères et des feuilles de chênes, hors influence d'installations nucléaires. Cependant, des écarts de concentrations en TOL peuvent survenir entre différentes espèces du fait, essentiellement, de la translocation des molécules tritiées dans les différents organes des plantes, notamment dans les fruits et les tubercules et de la présence de processus métaboliques différents caractérisés par des vitesses variables selon les espèces (Spencer, 1984; Amano et al., 1995; Diabaté and Strack, 1997; Boyer, 2009; Boyer et al., 2009; Kim et al., 2009). En effet, ces organes concentrent de nombreuses molécules carbonées agissant ainsi comme des puits de TOL (Atarashi-Andoh et al., 2002).

Pour finir, les résultats de RLM obtenus doivent être considérés avec précaution, compte tenu du faible nombre d'observations sur lesquels ils reposent ($n = 10$ car l'horizon du sol n'a pu être identifié pour 7 échantillons). Néanmoins, ceux-ci sont analysés ici, dans une optique exploratoire.

4.1.3.2 Compartiment aquatique

L'ensemble des résultats de mesure des concentrations en tritium ainsi que les paramètres environnementaux utilisés dans les différents modèles statistiques sont présentés dans l'Annexe 2.

4.1.3.2.1 Détermination des concentrations en TOL dans les matrices aquatiques échantillonnées

Les concentrations en TOL mesurées dans les échantillons de Matières En Suspension (MES), sédiments et mousses aquatiques sont présentées dans la Figure 20.

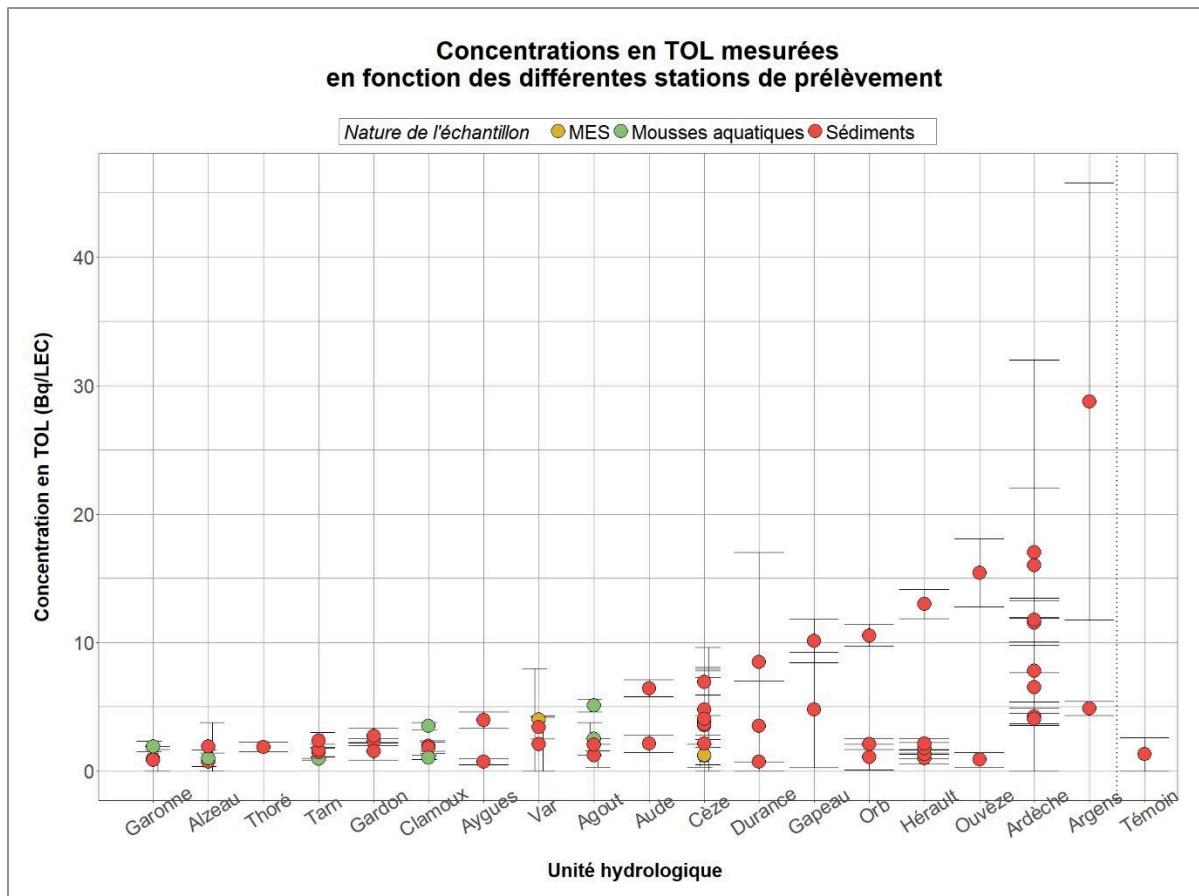


Figure 20 : Concentrations en TOL pour les différentes matrices aquatiques prélevées en fonction des unités hydrologiques investiguées. Les incertitudes sur les résultats sont associées à un facteur d'élargissement $k = 2$ ($n = 64$).

La concentration moyenne en TOL dans les sédiments est d'environ 4,8 Bq/L_{EC} associée à un écart type de 5,33 Bq/L_{EC} ($n = 55$) alors que dans l'échantillon prélevé en zone témoin, la concentration mesurée est égale à $1,3 \pm 1,3$ Bq/L_{EC}. Dans les matières en suspension, la concentration moyenne en TOL est de 2,6 Bq/L_{EC} associée à un écart type de 1,98 Bq/L_{EC} ($n = 2$). Concernant les 7 échantillons de mousses aquatiques prélevés, la concentration moyenne en TOL est de 2,28 Bq/L_{EC} et l'écart type associé est de 1,56 Bq/L_{EC}.

4.1.3.2.2 Déséquilibre entre les formes libres et liées

De la même façon que pour le compartiment terrestre (cf. section 4.1.3.1.3), le déséquilibre estimé entre formes libre (TOL) et liée (TED dans l'eau interstitielle) dans les échantillons aquatiques prélevés est illustré sur la Figure 21.

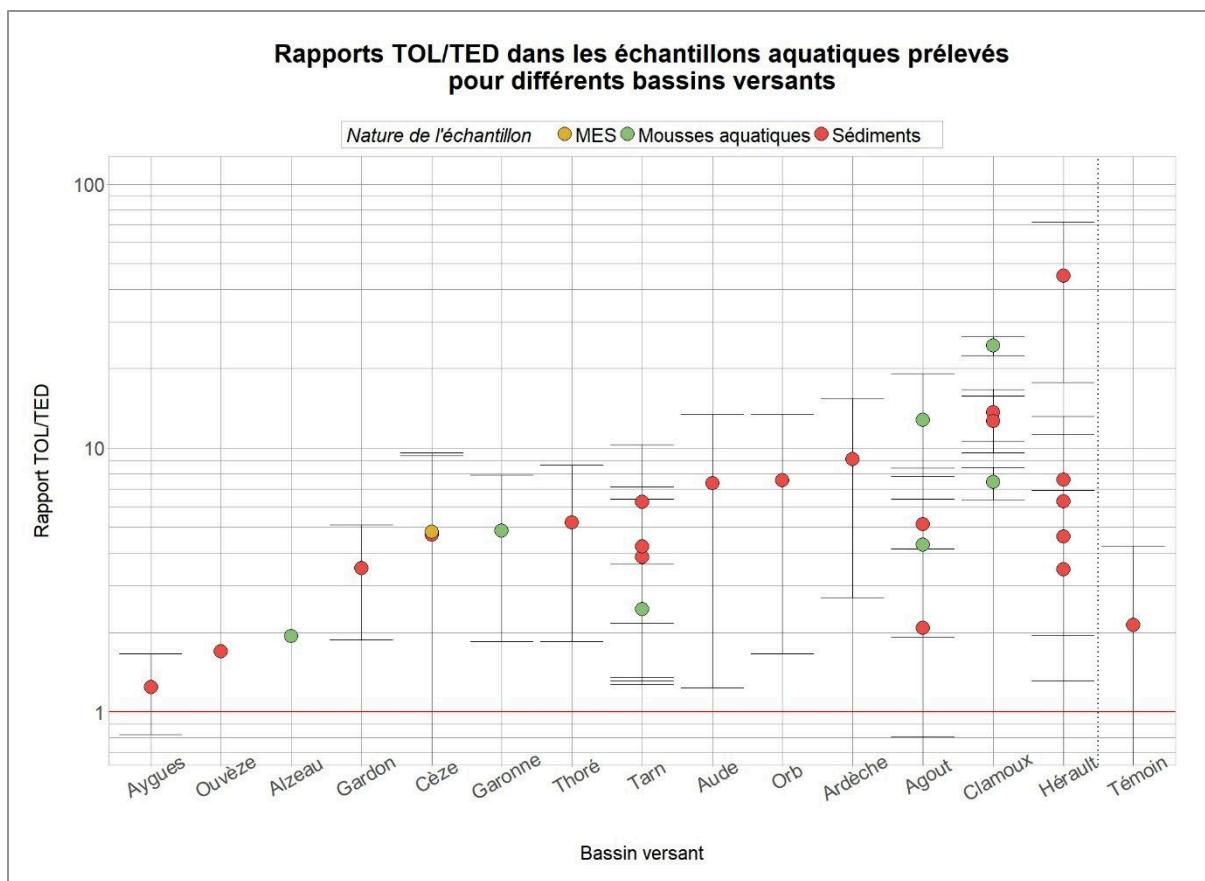


Figure 21 : Déséquilibre entre les formes lié (TOL) et libre (TED) pour l'ensemble des échantillons aquatiques prélevés selon les deux formes de rapport utilisés. Les incertitudes affichées correspondent aux incertitudes relatives pour les rapports ($n = 64$). La ligne rouge sous forme de tirets est égale à un rapport $TOL/TED = 1$, représentant l'état d'équilibre entre les deux formes.

Pour l'ensemble des échantillons aquatiques, le rapport TOL/TED est en moyenne de 7,78 ($\sigma = 8,69$) sur 28 valeurs comprises entre 1,24 et 44,83 alors qu'il est de $2,13 \pm 2,13$ pour l'échantillon prélevé sur la station témoin. Ce rapport est globalement deux fois supérieur à celui estimé pour les échantillons de sol.

4.1.3.2.3 *Evaluation des variables susceptibles d'expliquer les concentrations en TOL*

4.1.3.2.3.1 *Variables environnementales candidates*

Afin d'expliquer les déséquilibres observés précédemment, des analyses statistiques ont été réalisées pour évaluer les relations entre les concentrations en TOL mesurées dans les échantillons et treize variables environnementales décrites ci-dessous :

- La **moyenne des précipitations annuelles** sur le bassin versant en amont de la station de prélèvement entre 1945 et 1982 (« *Précipitations* »). De la même façon que pour l'étude

du compartiment terrestre, ce paramètre environnemental a été choisi comme vecteur de transfert des dépôts de tritium issus des essais nucléaires atmosphériques.

- Le dépôt moyen de ^{137}Cs estimé sur le BV en kBq/m² (« *Dépôt_{137Cs}* »). Cet indice a été déterminé de la façon suivante :

$$\text{Dépôt}_{137\text{Cs}} = \frac{s_{3000} * 3000}{SBV} + \frac{s_{2500} * 2500}{SBV} + \frac{s_{2000} * 2000}{SBV} + \frac{s_{1000} * 1000}{SBV} \quad \text{Equation 15}$$

Avec :

$\text{Dépôt}_{137\text{Cs}}$: Le dépôt moyen de ^{137}Cs estimé sur le BV en amont du point de prélèvement (kBq/m²)

s_{XXXX} : Les surfaces (exprimées en km²) pour lesquelles les dépôts ont été déterminés sous forme de paliers (3000, 2500, 2000 et <2000 Bq/m²), par l'intermédiaire de l'équation 14, représentés sur la Figure 14(a)

SBV : La superficie totale du bassin versant au point de prélèvement (km²)

- Le pourcentage de surfaces végétales naturelles sur le BV ciblé (%) (« *% Surfaces végétales naturelles* »). Ce paramètre environnemental représente un indice du stock potentiel de TOL, lié à la biomasse végétale vivante et détritique.
- Le pourcentage de surfaces agricoles sur le BV (%) (« *% Surfaces agricoles* »). Caractérisées comme étant des zones naturelles anthropisées, les surfaces agricoles présentent des taux d'érosion et de recyclage plus importants que les surfaces végétales naturelles
- En l'absence de données de densités et des dynamiques de production de biomasse qui représenteraient un indice direct du stock potentiel de tritium sur les zones étudiées, des catégories d'espèces végétales, caractérisées par des taux de production distincts, ont été utilisées pour s'en rapprocher :
 - o Le pourcentage d'espèces de type feuillu sur le BV en amont du point de prélèvement (« *% Feuillus* »)
 - o Le pourcentage de conifères (« *% Conifères* »)
 - o Le pourcentage de landes (« *% Landes* »)
 - o Le pourcentage de pelouses (« *% Pelouses* »)
 - o Le pourcentage de prairies (« *% Prairies* »)

- La **latitude** de la station de prélèvement ($^{\circ}$), est intégrée dans ce modèle car identifiée comme une variable explicative des concentrations en HTO dans les cours d'eau (cf. Chapitre 3) (*« Latitude »*).
- La **longitude** de la station de prélèvement a notamment été choisie pour vérifier l'absence de corrélations spatiales entre des stations de prélèvements proches géographiquement (*« Longitude »*) ($^{\circ}$).
- La **situation de la station** par rapport au BV investigué (*« Situation BV »*). Cette variable catégorielle classe chaque site de prélèvement comme étant en amont ou en aval de l'unité hydrologique étudiée. Les zones de dépôts préférentiels des retombées des essais nucléaires se trouvant majoritairement en altitude, cette variable représente un indice de présence plus ou moins importante de ces surfaces de dépôts pour chaque BV.
- La **nature de l'échantillon** prélevé (*« Nature échantillon »*). Celle-ci comprend les mousses aquatiques et les sédiments. (les deux échantillons de MES étant catégorisés pour ces modèles en tant que sédiments). Bien que les mousses aquatiques piègent naturellement les MES, la teneur en tritium mesurée dans la matière sèche de ces végétaux est à l'équilibre avec le milieu aquatique au cours de leur croissance. Les concentrations en TOL dans les mousses aquatiques non rincées devraient correspondre à une moyenne des teneurs en tritium dans les cours d'eau et dans les MES.

Toutes les variables décrites ci-dessus sont de type numérique continu, à l'exception de la situation de la station ainsi que de la nature de l'échantillon, qui sont toutes deux de type catégoriel à 2 modalités.

4.1.3.2.3.2 Description des variables environnementales relatives aux échantillons aquatiques prélevés

Les distributions des variables de type continu, associées aux échantillons prélevés sont représentées sous la forme de diagrammes en violons dans la Figure 22. Cette visualisation permet d'apprécier la dispersion de chaque variable ainsi que la présence d'éventuelles valeurs extrêmes.

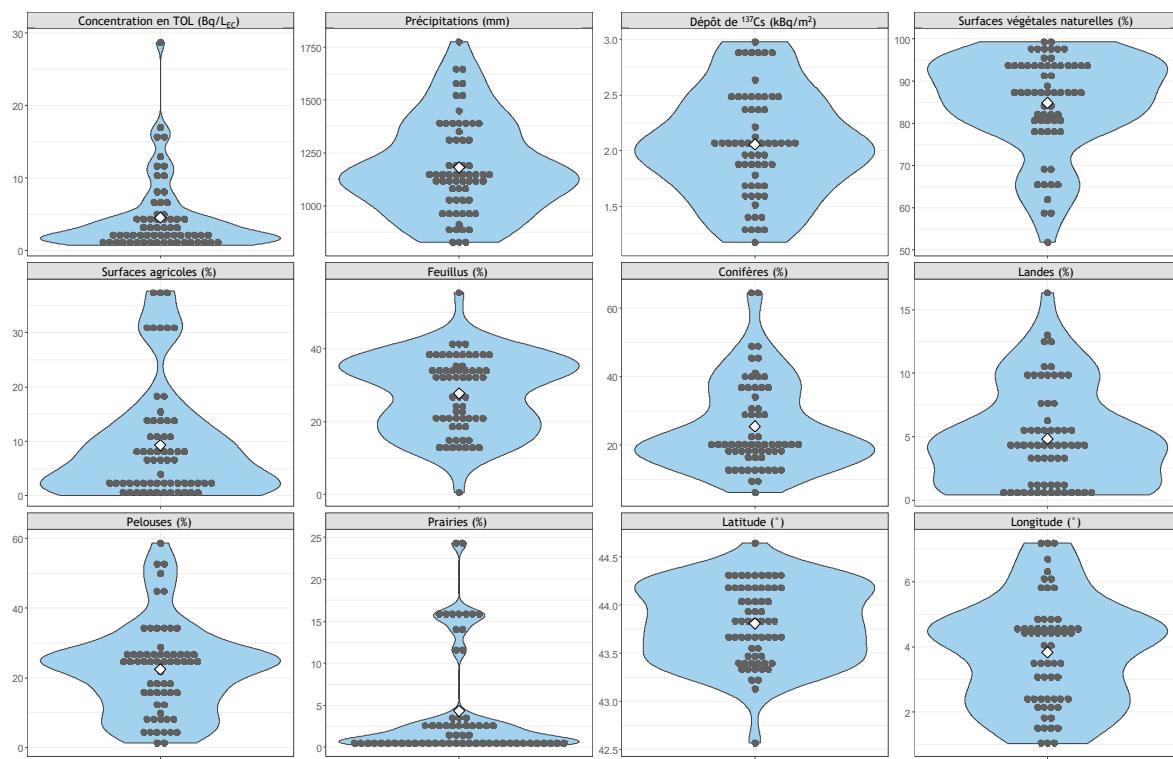


Figure 22 : Visualisation des distributions des variables explicatives continues utilisées dans les analyses statistiques à l'aide de diagrammes en violons. Les points représentent les valeurs de chaque variable, les losanges blancs la moyenne associée et la surface bleue représente la densité de distribution ($n = 63$), pour le compartiment aquatique.

Les distributions de certaines variables apparaissent clairement asymétriques. C'est notamment le cas des « Landes », des « Prairies » ou encore des « Surfaces agricoles », qui montrent que les échantillons prélevés sont davantage caractérisés par des valeurs faibles. A l'inverse, la variable « Surfaces végétales naturelles » présente des valeurs essentiellement élevées.

De même, les distributions des variables catégorielles étudiées (situation sur le BV, et nature des échantillons prélevés) sont représentées sur la Figure 23 ci dessous :

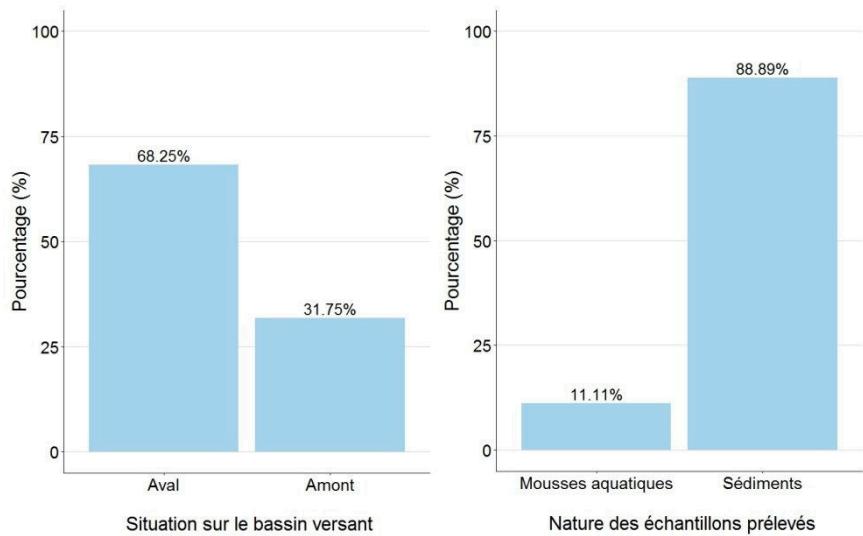


Figure 23 : Distributions des échantillons en fonction de la situation sur le bassin versant ($n = 63$) et de la nature des échantillons prélevés ($n = 64$), pour le compartiment aquatique.

La Figure 23 montre un déséquilibre dans la répartition des échantillons, particulièrement marqué en ce qui concerne leur nature. En effet, près de 90 % d'entre eux correspondent à des sédiments.

4.1.3.2.3.3 Sélection des variables candidates pour le modèle de régression linéaire multivarié

4.1.3.2.3.3.1 Etape 1 : sélection par modélisations univariées

Afin d'opérer une première sélection des variables à inclure dans le modèle de régression linéaire multiple permettant d'évaluer les liens ajustés entre les paramètres environnementaux et la concentration en TOL, des modèles de régressions linéaires univariés ont été réalisés dans un premier temps. Ces modèles sont à effets mixtes. Ainsi, pour prendre en considération le fait que les caractéristiques d'échantillons prélevés sur des stations différentes diffèrent davantage que celles d'échantillons prélevés sur une même station, un effet aléatoire sur la station de prélèvements a été inclus.

Lorsque la variable descriptive est de type numérique continu, les analyses univariées sont assimilables à des régressions linéaires simples. Lorsque la variable descriptive est de type catégoriel, les tests utilisés sont conceptuellement homologues à ceux des tests de Student, les deux variables concernées ne comportant que 2 modalités.

Les résultats des analyses univariées, relatives aux variables numériques continues sont présentés dans le Tableau 13. Il est à noter que seuls les résultats des effets fixes y sont reportés.

Tableau 13 : Résultats des analyses univariées visant à réaliser une première sélection des variables numériques continues associées aux paramètres environnementaux, pour le compartiment aquatique. La

présence d'une «*» exprime la significativité d'une relation linéaire. « Estimate » correspond au coefficient, « df » au degré de liberté et « t value » à la statistique du test de Student.

Variables candidates numériques continues		Estimate	Erreur-type	df	t value	p-value
Précipitations	(Intercept)	2,00E-01	3,01E-01			
	pente	1,05E-04	2,51E-04	2,78E+01	0,419	0,679
Dépôt de ¹³⁷ Cs	(Intercept)	0,21259	0,24748			
	pente	0,05448	0,11794	25,941	0,462	0,648
% Surfaces végétales naturelles	(Intercept)	-0,220163	0,401948			
	pente	0,006423	0,004697	26,746	1,368	0,183
% Surfaces agricoles	(Intercept)	0,379609	0,078248			
	pente	-0,005603	0,005359	25,272	-1,046	0,306
% Feuillus	(Intercept)	0,188465	0,152648			
	pente	0,004946	0,005256	27,95	0,941	0,355
% Conifères	(Intercept)	3,27E-01	1,28E-01			
	pente	-4,57E-05	4,32E-03	2,26E+01	-0,011	0,9917
% Landes	(Intercept)	0,19306	0,08421			
	pente	0,03176	0,01554	33,45	2,043	0,0490 *
% Pelouses	(Intercept)	0,281818	0,109916			
	pente	0,001935	0,004089	27,998	0,473	0,6397
% Prairies	(Intercept)	0,371866	0,072709			
	pente	-0,009826	0,00907	25,192	-1,083	0,289
Latitude	(Intercept)	4,8321	6,4369			
	pente	-0,1031	0,1473	30,988	-0,7	0,489
Longitude	(Intercept)	0,17777	0,14585			
	pente	0,0422	0,03782	27,048	1,116	0,274

Pour l'ensemble des variables continues testées, la réalisation de ces modèles mixtes univariés n'a permis de mettre en évidence qu'une relation linéaire positive et significative entre la concentration en TOL dans les échantillons aquatiques et le pourcentage de landes sur le bassin versant. Cette relation est associée à une p-value égale à 0,0490.

Les résultats des analyses univariées, relatives aux variables catégorielles, sont présentés dans le Tableau 14. De même que précédemment, seuls les résultats des effets fixes y sont reportés.

Tableau 14 : Résultats des analyses univariées réalisées entre la « Concentration en TOL » d'une part et la « nature de l'échantillon » et la « situation sur le BV » d'autre part, pour le compartiment aquatique. « Estimate » correspond au coefficient, « df » au degré de liberté et « t value » à la statistique du test de Student.

Variables candidates catégorielles		Estimate	Erreur-type	df	t value	p-value
Situation sur le BV	(Intercept)	0,43365	0,08663			

	Aval	-0,19511	0,11508	26,20300	-1,695	0,102
Nature de l'échantillon	(Intercept)	0,26467	0,09090			
	Sédiments	0,06869	0,08519	49,77000	0,806	0,42390

La réalisation de ces analyses univariées a permis de mettre en évidence que les concentrations en TOL dans les échantillons prélevés en amont des bassins versants ont tendance à être plus importantes que dans ceux prélevés en aval (p-value = 0,102). Cependant, aucune relation n'a été mise en évidence entre la concentration en TOL et la nature de l'échantillon (sédiments et mousses). Cela pourrait être lié, du moins en partie, aux forts déséquilibres des effectifs mis en évidence dans la Figure 23 ($n_{\text{sédiments}} = 57$ et $n_{\text{mousses aquatiques}} = 7$).

A l'issu de ces dernières analyses, sept variables sont associées à des p-values < 0,36 (cf. 4.1.2.3). Celles-ci (% Surfaces végétales naturelles, % Surfaces agricoles, % Feuillus, % Landes, % Prairies, Longitude et Situation BV) ont donc été sélectionnées pour le modèle de régression linéaire multiple. Bien qu'associé à une p-value supérieure au seuil fixé de 0,36, le dépôt moyen de ^{137}Cs estimé sur le BV a également été retenu car cette variable, liée aux concentrations en TOL dans le sol, demeure la variable explicative d'intérêt principal.

4.1.3.2.3.3.2 Etape 2 : sélection par évaluation de la multicolinéarité

De la même façon que pour le modèle terrestre, une matrice de corrélation de Pearson a été créée afin de rechercher la présence d'éventuelles colinéarités entre les variables explicatives continues sélectionnées (cf. Figure 24).

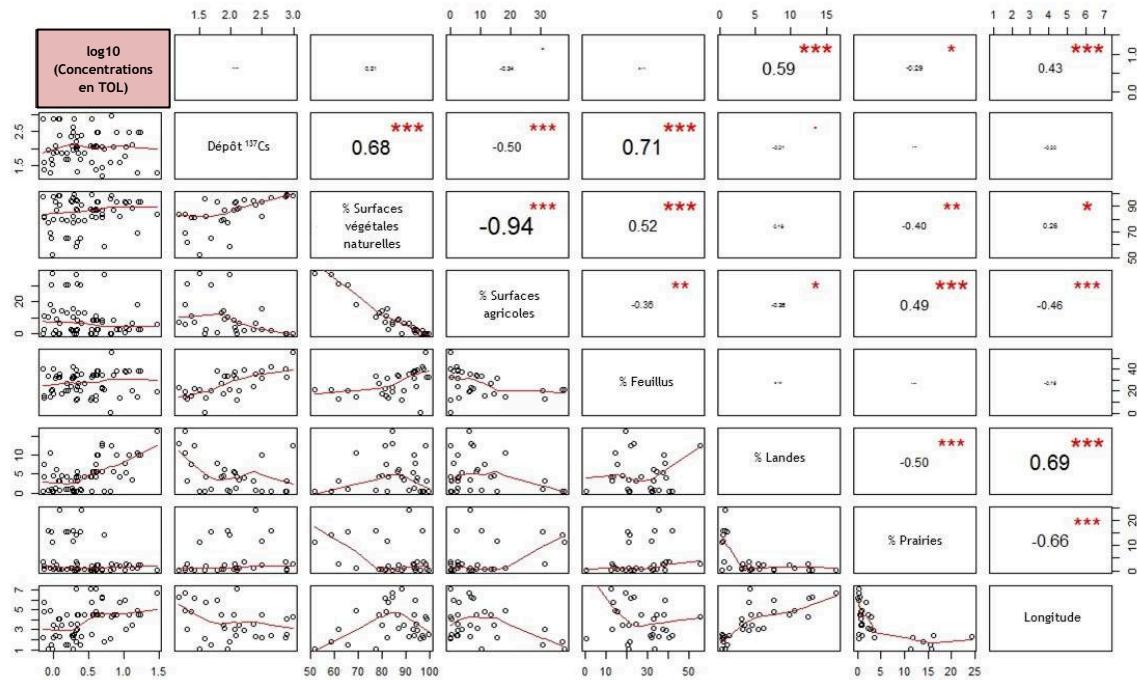


Figure 24 : Représentation d'une matrice des corrélations de Pearson entre les différentes variables (deux à deux) sélectionnées par les modèles mixtes univariés pour expliquer les teneurs en TOL mesurées dans les échantillons aquatiques ($n = 63$).

Une forte anticorrélation ($r = -0,94$) ayant été détectée entre le pourcentage de surfaces végétales naturelles et le pourcentage de surfaces agricoles, cette dernière variable a été retirée des paramètres environnementaux à intégrer dans le modèle multivarié afin d'éviter toute colinéarité.

En outre, l'absence de dépendance entre les deux variables catégorielles : « Situation BV » et « Nature de l'échantillon » a été vérifiée par un test de Fisher ($p\text{-value} = 0,2$).

Ainsi, les variables incluses dans le modèle linéaire multivarié complet sont :

- Le dépôt moyen de ^{137}Cs estimé
- Le pourcentage de surfaces végétales naturelles
- Le pourcentage de feuillus
- Le pourcentage de landes
- Le pourcentage de prairies
- La longitude
- La situation de la station par rapport au BV investigué

La présence éventuelle de multicolinéarité a également été évaluée après l'ajustement du modèle de régression multiple incluant les sept variables précédemment citées. L'ensemble des VIF (Variance inflation factor) étant inférieur à 5, aucune forte colinéarité n'a été suspectée.

4.1.3.2.3.3.3 Etape 3 : Sélection backward des variables du modèle de RLM complet

Le modèle de régression linéaire multiple complet a été ajusté sur les 7 variables précédemment sélectionnées. Une sélection backward de ces variables a ensuite été opérée dans le but d'obtenir un modèle parcimonieux final, permettant d'expliquer de façon simple les variations des concentrations en TOL. Pour cela les variables associées au p-values les plus fortes ont été retirées une à une du modèle jusqu'à ne contenir que des variables ayant un lien significatif ou proche de la significativité avec les concentrations en TOL. Un seuil associé à une p-value de 0,25 a une nouvelle fois été employé. Les résultats du modèle de RLM complet sont rapportés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Résultats du modèle de régression linéaire multiple complet utilisé pour mettre en évidence les variables explicatives linéairement liées aux concentrations en TOL dans le compartiment aquatique. « Estimate » correspond au coefficient, « df » au degré de liberté et « t value » à la statistique du test de Student.

	Estimate	Erreur-type	df	t value	p-value
(Intercept)	0,40012	0,73734			
D ¹³⁷ Cs	0,09636	0,24664	21,022	0,391	0,7
% Surfaces végétales naturelles	-0,00172	0,00969	21,732	-0,177	0,861
% Feuillus	-0,00308	0,01032	23,118	-0,298	0,768
% Landes	0,04568	0,03144	21,632	1,453	0,161
% Prairie	-0,00348	0,01366	21,594	-0,255	0,801
Longitude	-0,02059	0,06959	20,347	-0,296	0,77
Situation sur le BV	0,17480	0,12081	19,941	1,447	0,163

La sélection backward a abouti à l'exclusion des variables D¹³⁷Cs, % Surfaces végétales naturelles, % Feuillus, % Prairie, et Longitude dans le modèle de régression linéaire multiple final. Ainsi, seulement deux variables explicatives ont été conservées dans le modèle final : le % de landes et la situation du prélèvement sur le bassin versant. Les résultats des effets fixes et de l'effet aléatoire (sur la station de prélèvement) du modèle final sont rapportés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Résultats du modèle de régression linéaire multiple à effets fixes et aléatoires utilisé pour mettre en évidence les variables explicatives linéairement liées aux concentrations en TOL dans le compartiment aquatique après la sélection backward des variables les plus intéressantes

Effets aléatoires	Paramètre environnemental	Variance		Ecart-type		
	Station de prélèvement	0,04944		0,2224		
	Résidus	0,08332		0,2887		
Effets fixes	Paramètre environnemental	Estimate	Erreure-type	df	t value	p-value
	(Intercept)	0,30430	0,09550			
	Landes	0,03698	0,01505	33,75000	2,458	0,01928
Situation du BV (Aval)		-0,23640	0,10883	26,79000	-2,172	0,03886

Le modèle de RLM final met en évidence une relation linéaire significative positive entre la concentration en TOL mesurée et le pourcentage de landes présentent sur le BV (p-value = 0,01928). Les résultats montrent également que pour un niveau moyen fixé de pourcentage de landes, les concentrations en TOL en amont sont significativement supérieures à celles mesurées en aval (p-value = 0,03886).

Il est à noter que la corrélation spatiale des résidus du modèle final a été évaluée par bubble plots, variogrammes et corrélogrammes (Zuur et al., 2009a) : aucune tendance évidente n'est apparue. Les résultats du modèle ont donc été considérés comme étant valides.

4.1.3.2.3.4 Synthèse et discussion des résultats

La synthèse des principaux résultats des différents modèles utilisés est présentée dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Récapitulatif des p-values produites par les analyses univariées et les modèles de régression multiple complet et final pour le compartiment aquatique. La présence d'une «*» exprime la significativité d'une relation linéaire.

	p-values Analyses univariées	p-values Modèle de régression multiple complet	p-values Modèle de régression multiple final
Situation sur le BV - Aval	0,102	0,163	0,03886 *
% Landes	0,0490 *	0,161	0,01928 *
Dépôt _{137Cs}	0,648	0,7	
% Surfaces végétales naturelles	0,183	0,861	
% Feuillus	0,355	0,768	
% Prairies	0,289	0,801	
Longitude	0,274	0,77	
% Surfaces agricoles	0,306		
Précipitations	0,679		
% Conifères	0,9917		
% Pelouses	0,6397		
Latitude	0,489		

Nature échantillon	0,42390	
--------------------	---------	--

Le modèle final de RLM met en évidence une relation significative entre la concentration en TOL et la situation de la station de prélèvements sur le BV, les concentrations étant plus importantes pour les stations situées en amont des unités hydrographiques. Ces résultats, qui vont dans le même sens que ceux mis en évidence par l'analyse univariée, pourraient s'expliquer par la prédominance des zones de dépôts préférentielles en altitude qui représentent donc des proportions importantes dans les parties amonts des bassins versants. Cette relation entre la concentration en TOL et la situation de la station de prélèvements sur le BV est un indicateur important du phénomène de rémanence du tritium.

Concernant le paramètre environnemental « % Landes », les résultats produits par la RLM finale sont également similaires à ceux obtenus par les modèles univariés. Ils montrent que la concentration moyenne en TOL augmente linéairement avec l'augmentation du pourcentage de landes présentent sur le BV. Les landes ligneuses sont définies en tant que végétation spontanée comprenant une proportion importante de plantes ligneuses (bruyères, genêts, ajoncs, romarin, divers épineux...) et semi ligneuses (fougères, phragmites...) dont la hauteur ne dépasse pas 5 mètres. Elle est également composée des catégories de broussailles, de maquis et de garrigue. Cette végétation ligneuse présente un couvert végétal d'au moins 25% par unité surfacique de 5000 m². De plus, les jachères agricoles ne sont pas intégrées dans cette catégorie, à l'inverse de certains petits arbres (genévriers, buis, aubépines) en situation de peuplement ouvert. Malgré l'absence d'étude sur le sujet, Boyer (2009) a identifié la possibilité que le comportement des phragmites (appelés communément roseaux) soit particulier en ce qui concerne les échanges en tritium. Ces végétaux sont en effet caractérisés par des besoins écologiques spécifiques, notamment des taux de transpiration élevés et sont capables d'échanger de grandes quantités d'eau avec leur environnement sur des périodes de temps très courtes. Ces espèces étant pérennes, elles sont également caractérisées par une durée d'exposition importante aux dépôts atmosphériques (Jeambrun, 2012). De plus, l'existence d'une telle relation pourrait s'expliquer par les caractéristiques biochimiques de ces essences végétales concernant leurs teneurs en cellulose et lignine par exemples (molécules pouvant contenir du TOL lentement échangeable) (cf. publication 1, partie 1.5.2). Il est également envisageable que le pourcentage de landes soit une variable proxy. C'est-à-dire une variable non pertinente en soi, mais qui se substitue à une variable non incluse dans le modèle, qui serait, elle, liée de façon significative. Il pourrait par exemple s'agir des densités de biomasse végétale pour les différents bassins versants, des dynamiques de dégradation de la matière organique ou encore des taux d'érosion.

Les dépôts en ¹³⁷Cs ont été estimés à partir d'une relation relativement simple « précipitations-dépôts » (cf. Equation 14) qui ne prend pas en compte la nature des sols, le couvert végétal ou encore les taux d'érosion, ce qui pourrait expliquer l'absence de relation entre la concentration en TOL dans les matrices aquatiques et le D_{137Cs}, que ce soit dans les analyses univariées ou multiples.

Les caractéristiques propres à chaque échantillon (stade de dégradation de la matière organique par exemple) seraient potentiellement impliquées. L'absence de relation avec les variables « % Surfaces végétales naturelles » et « % Feuillus » pourrait également être expliquée de la même façon.

4.1.4 Conclusion

Les échantillons de sol prélevés dans les zones ciblées présentent des concentrations en TED en équilibre avec les concentrations en tritium libre dans les précipitations alors que les concentrations en TOL sont significativement supérieures. Celles-ci se révèlent plus importantes dans les zones de dépôts préférentiels des retombées des essais nucléaires que dans les échantillons prélevés sur la station témoin. En effet, le rapport TOL/TED est systématiquement supérieur à 1 (de l'ordre de 3), marquant ainsi un déséquilibre. La régression linéaire multiple a permis de confirmer l'existence d'une relation linéaire, positive et significative, préalablement mise en évidence par l'analyse univariée, entre la concentration en TOL dans les sols et l'horizon échantillonné avec des concentrations plus importantes pour les horizons les plus dégradés. En l'absence d'impact significatif des populations microbiennes sur la formation de matière organique tritée dans les sols, les concentrations mesurées dans les échantillons les plus dégradés sont vraisemblablement issues des retombées des essais nucléaires atmosphériques. La régression linéaire multiple n'a pas permis de confirmer la relation mise en évidence par l'analyse univariée entre la concentration en TOL et la moyenne des précipitations annuelles. Enfin, aucune relation n'a été mise en évidence entre la concentration en TOL dans les sols et le groupe végétal présent à la station de prélèvements. Il convient cependant d'être prudent concernant l'interprétation de ces résultats du fait du faible nombre de données disponibles. La mesure d'échantillons supplémentaires pour différents horizons permettrait de confirmer ou d'infirmer les relations mises en évidence. Cependant, du fait de sa période de désintégration relativement courte (12,32 ans), les teneurs en tritium présentes lors du pic des retombées des essais nucléaires ont été divisées par 22 entre 1963 et 2018 et sont aujourd'hui proches des niveaux naturels observés dans les sols.

Les échantillons des matrices sédimentaires et de mousses aquatiques présentent des concentrations en TOL supérieures à celles mesurées dans les sols. Plus important que pour les prélèvements terrestres, le rapport TOL/TED (de l'ordre de 7), représente un déséquilibre particulièrement marqué. Ceci est probablement lié au temps de transit de la matière organique entre la phase de dégradation et celle du transfert par lessivage et érosion. De plus, les concentrations en TOL présentent des variabilités importantes pour des échantillons d'une même unité hydrologique. L'analyse multivariée réalisée a mis en évidence une relation linéaire et significative entre la concentration en TOL dans ces matrices et la situation de la station sur l'unité hydrologique étudiée, montrant des concentrations en TOL plus importantes pour les stations situées en amont. A l'instar des résultats obtenus pour le compartiment terrestre, aucune relation n'a été mise en évidence entre la concentration en TOL et les différents types d'occupation du sol testés, à l'exception de la variable « % landes ». En effet, la RLM a permis d'établir une relation

positive linéaire et significative avec le pourcentage de landes sur le bassin versant. Cette relation pourrait être expliquée par les caractéristiques biochimiques et physiologiques des essences végétales catégorisées en tant que landes ou encore par le fait que cette variable soit en réalité un proxy, masquant un paramètre environnemental non pris en compte dans l'analyse.

Globalement en accord avec ceux présentés dans la littérature, ces résultats tendent à montrer l'existence de la rémanence du tritium issu des essais nucléaires atmosphériques. Ils permettent également d'expliquer l'origine des déséquilibres, entre formes libres et liées, observés pour diverses matrices terrestres et aquatiques en dehors de l'influence de rejets contemporains, les niveaux de TOL étant influencés par des apports anciens liés aux retombées alors que le TED est en équilibre avec le milieu atmosphérique.

Concernant les analyses statistiques, il est à noter que les modèles de RLM construits dans cette étude sont des modèles parcimonieux, c'est à dire obtenus après un processus de sélection, en plusieurs étapes, des variables environnementales. Ce choix a été dicté par le fait que les données analysées sont des données de terrain, pour lesquelles le signal est généralement de faible ampleur, s'il existe. Introduire des variables non pertinentes dans un modèle de RLM a pour conséquence d'augmenter l'erreur standard des paramètres estimés. Ceci entraîne une élévation des p-values, et donc une diminution des capacités du modèle à mettre en évidence des relations significatives.

Plusieurs limites concernant les analyses statistiques peuvent également être discutées :

- La première concerne l'absence de certains paramètres environnementaux explicatifs importants (taux d'érosions, densités de biomasse végétale, dynamiques de dégradation de la matière organique, types de populations microbiennes, etc.). Cette absence peut entraîner un biais dans l'estimation des coefficients de régression à moins que les variables omises ne soient pas corrélées aux variables présentes.
- Une seconde limite est liée à l'unique forme de relation étudiée ici, la forme linéaire.
- Une troisième limite tient à l'incertitude analytique des échantillons. Bien que celle-ci soit prise en compte par le biais d'une pondération lors de l'ajustement des modèles, elle demeure conséquente.

Pour finir, bien que les modèles de régression permettent d'évaluer si les concentrations en TOL varient linéairement et significativement en fonction d'une ou plusieurs variables, ils ne permettent pas, à eux seuls, d'établir un lien de causalité entre les variables étudiées.

4.2 Approche par l'étude d'une archive sédimentaire

4.2.1 Objectifs

De nombreuses recherches ont été menées pour étudier l'évolution depuis le début de l'aire nucléaire jusqu'à nos jours, des teneurs en tritium dans les divers compartiments de l'hydrosphère,

comme dans les cernes d'arbres par exemple (Fuma and Inoue, 1995). Cependant, aucune étude à notre connaissance n'a été réalisée pour déterminer les chroniques de concentration en TOL au sein d'archives sédimentaires. Ainsi, cette partie vise à rechercher les concentrations en tritium caractérisant les retombées atmosphériques des essais nucléaires, conservées dans une archive de ce type située hors influence de rejets d'installations nucléaires. Cette approche a pour objectif de démontrer la présence de rémanence en tritium sous forme liée à la matière organique dans des sédiments ainsi que l'existence d'un stock potentiel, susceptible d'expliquer les déséquilibres entre formes libre et liée, observés dans diverses matrices environnementales. Le site de prélèvement choisi devait être localisé sur le pourtour méditerranéen français, en aval d'une entité hydrographique caractérisée par d'importantes zones de dépôts préférentiels des essais nucléaires. Compte tenu des besoins analytiques (de l'ordre de 100 grammes de matière sèche), il devait être caractérisé par des taux de sédimentation importants pour permettre une meilleure résolution lors de la reconstruction des profils de concentrations.

4.2.2 Matériel et méthode

4.2.2.1 *Choix et présentation du site de prélèvement*

Afin de répondre aux objectifs définis précédemment, le site de prélèvement a été choisi dans la partie amont du bassin versant de la Durance et plus précisément dans la « queue de la retenue » de Serre Ponçon.

Ce cours d'eau du Sud-Est de la France est le second affluent du Rhône en termes de longueur et le troisième en termes de débit. Prenant sa source au col de Montgenèvre à 2300 mètres d'altitude, le bassin versant de la Durance s'étend sur 14200 km². La pente de la rivière est de l'ordre de 3 % sur plus de 200 km (Alary, 1998). Elle est donc caractérisée par un important régime torrentiel, dont 55 % des eaux proviennent de la fonte des neiges et était considérée avant 1960 comme la « plus torrentielle des grandes rivières françaises » (Juramy and Monfort, 1986). Les crues dévastatrices de 1843 et de 1856 ainsi que les longues périodes d'étiage (notamment en 1895) ont amené à la mise en place d'un barrage, initialement dans une optique d'écrêttement des crues mais également d'appui à l'irrigation agricole et de production hydroélectrique. Démarrée en 1955, la construction s'achèvera en juin 1960 pour une mise en eau complète en mai 1961. Situé à 780 mètres d'altitude, le lac de Serre-Ponçon s'étend alors sur 2800 hectares (28 km²) pour une capacité de 1,27.10⁹ m³. Outre le régime hydrologique particulier de ce cours d'eau, le bassin versant durancien est généralement associé à une lithologie variée, à une topographie accidentée et à un couvert végétal peu protecteur (Imbeaux, 1892; Miramont, 1994; Chapuis, 2012) engendrant un apport sédimentaire abondant, notamment pour les surfaces géologiques friables composées de marnes noires appelées aussi « Terres noires ». Un bilan de la répartition des masses sédimentaires dans le bassin versant de la Durance, réalisé par Alary (1998), montre que plus de la moitié de la charge sédimentaire totale est stockée dans la retenue de Serre-Ponçon.

L'importance des apports sédimentaires ainsi que la date de création de l'ouvrage hydraulique ont donc été déterminants pour le choix du site en permettant le prélèvement d'une archive sédimentaire conséquente sur les 55 dernières années, intégrant le pic des retombées en tritium (1963) généré par les essais nucléaires atmosphériques, ainsi que l'ensemble de la période de décroissance attendue. De plus, 61% de la superficie du bassin versant en amont du point de prélèvement sont des zones de dépôts préférentiels en ^{137}Cs (Figure 25).

La superficie en amont du point de prélèvement représente 19,6 % du bassin versant de la Durance et intègre le point culminant (la barre des écrins) à 4102 mètres dans le massif de l'Oisans. Le profil altimétrique du BV en amont du barrage de Serre-Ponçon (appelé « Durance alpestre »), est particulièrement élevé (2 % des altitudes > 3000 mètres et 55 % > 2000 mètres) et associé à une pente moyenne de 5 % (Alary, 1998). Le climat y est qualifié de subméditerranéen à tendance montagnarde essentiellement sous influence continentale (Juramy and Monfort, 1986), influencé par de basses températures hivernales, des précipitations nivales et par une sécheresse estivale. De plus, l'enneigement y est important (environ 4 à 6 mois). Au niveau du site de prélèvement, la moyenne des précipitations annuelles sur 30 ans est de l'ordre de 700 mm/an, d'après le jeu de données Aurelhy de Météo-France (Benichou and Le Breton, 1987). En termes d'occupation végétale, les landes couvrent la majeure partie du bassin versant en amont de la station (49,6 %), suivies par des futaies de conifères (34 %) et par des forêts ouvertes (14,2 %).

Enfin, du fait des caractéristiques lithologiques et, dans une moindre mesure, météorologiques, les taux d'érosion mécanique (648 t/km²/an) sont 5 fois supérieurs aux taux d'érosion chimique (121 t/km²/an) sur la zone étudiée. Le charriage est estimé à 97 t/km²/an et le taux de dénudation moyen de 866 t/km²/an (Alary, 1998). Ces caractéristiques engendrent des taux de sédimentation très importants dans le lac. D'après Cravero and Guichon (1989), le volume moyen de MES transportées jusqu'au niveau du barrage de Serre-Ponçon entre 1951 et 1960 était estimé à $1,5 \cdot 10^6$ m³/an. En faisant l'hypothèse d'une sédimentation uniforme des MES sur l'ensemble du lac, le taux de sédimentation serait d'environ 5,4 cm/an et formerait ainsi un dépôt total d'environ 2,9 mètres sur la période allant de 1961 à 2015 (cf. Equation 16).

$$TS = \frac{V_{MES}}{S_{lac}} \quad \text{Equation 16}$$

Avec :

TS : Le taux de sédimentation (m/an)

V_{MES} : Le volume de matières en suspension transportées (m³/an)

S_{lac} : La superficie du lac de Serre-Ponçon (m²)

4.2.2.2 Prélèvement et conditionnement des échantillons

Le prélèvement de l'archive a été réalisé le 12 mai 2015, au cours d'une période de très basses eaux, dans la « queue » du lac, au débouché de la Durance dans la retenue afin de privilégier les apports allogéniques tout en s'affranchissant au mieux de l'érosion des massifs marneux bordant le lac (Figure 25).

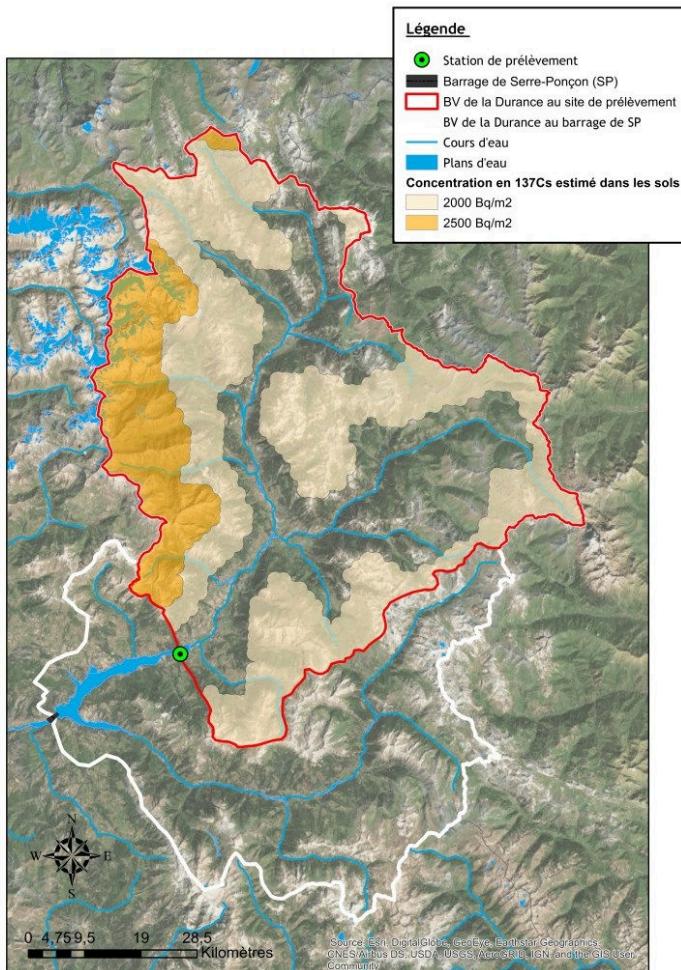


Figure 25 : Carte de localisation du site de prélèvement de l'archive sédimentaire ainsi que du bassin versant de la Durance jusqu'au lac de Serre-Ponçon

Le prélèvement a été fait au moyen d'un carottier thermique à percussion « Cobra TT - Atlas Copco » couplé à des rallonges et à une gouge ouverte de diamètre 100 mm. D'une longueur totale de 4,15 mètres, l'archive sédimentaire a été découpée in-situ par tranches de 10 cm, permettant un conditionnement immédiat et un stockage en glacière dans le but de préserver les échantillons

et limiter les échanges avec le milieu atmosphérique. Les échantillons sont par la suite congelés dès le retour au laboratoire.

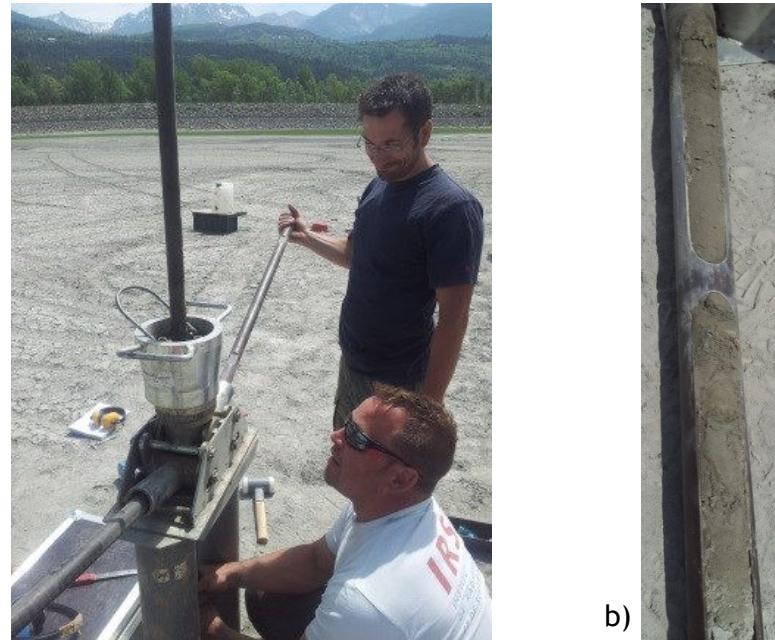


Figure 26 : Prélèvement de l'archive sédimentaire in-situ (a) et présentation d'une des sections présente dans la gouge (b)

4.2.2.3 *Métrologie*

4.2.2.3.1 *Analyses gamma*

La méthode de mesure du ^{210}Pb , du ^{137}Cs et du ^{40}K s'appuie sur la norme NF ISO 18589-3 2015, relative à la mesure des radionucléides émetteurs gamma. Pour cela, des détecteurs germanium hyper pur de type N, d'efficacité relative d'environ 50% et de qualité bas-bruit ont été utilisés. Ceux-ci sont installés dans des conditions spéciales afin de réduire l'influence du rayonnement d'origine cosmique (Bouisset and Calmet, 1997). L'étalonnage en rendement de détection est effectué avec des étalons radioactifs en résine polyester de densité 1.15 g/cm^3 , certifiés par le Laboratoire des Etalons et des Intercomparaisons de l'IRSN.

La préparation en laboratoire rend les échantillons homogènes du point de vue de leurs propriétés physiques et de l'activité. Ceux-ci sont conditionnés dans des boîtes en polystyrène cristal de 60 ml, elles-mêmes isolées dans des enveloppes aluminisées soudées sous vide pour assurer le confinement des radons dans les géométries. Un délai d'attente de 30 jours, entre la vérification de l'étanchéité en laboratoire et la mesure, permet la reconstitution de l'équilibre de ^{226}Ra , de son descendant

gazeux (^{222}Rn) ainsi que des descendants de celui-ci (^{214}Pb et ^{214}Bi). La durée d'acquisition des spectres gamma est de 1 à 2 jours dans le but d'obtenir une précision statistique satisfaisante, compte tenu des faibles activités présentes. Des corrections sur les activités calculées sont faites pour prendre en compte l'atténuation des photons dans la matière en tenant compte notamment de la nature des échantillons et de la géométrie utilisée (Oresegun et al., 1993). Une présentation détaillée des analyses gamma réalisées est disponible en Annexe 3.

4.2.2.3.2 *Analyses élémentaires et carbone 14*

Des analyses élémentaires ont été réalisées afin de déterminer d'une part les teneurs massiques en hydrogène, nécessaires pour la conversion des concentrations en TOL en $\text{Bq}/\text{L}_{\text{EC}}$, et d'autre part les proportions massiques de Carbone Organique Total (COT), utilisées par la suite lors de l'interprétation des données. Après lyophilisation des échantillons, des aliquotes ont été mesurés sans traitement chimique ainsi qu'après une attaque acide (décarbonatation par du HCl (1N), puis séchés sur un bain de sable pendant 72 heures à 35°C .

L'analyse du ^{14}C a été réalisée par AMS (Accelerator Mass Spectrometry) au Laboratoire de mesure du ^{14}C (LMC14) de l'Université Paris Orsay, après décarbonatation de l'échantillon et obtention d'un graphite par combustion à 800°C sous 100% d'oxygène.

La métrologie utilisée pour les analyses élémentaires et de tritium sous formes libre (TED) et liée (TOL) est présentée dans le Chapitre 2.

4.2.3 Résultats et discussion

4.2.3.1 *Correction des mesures de profondeur*

En l'absence de mesures de densité au sein de l'archive, les profondeurs massiques, permettant de corriger la compaction naturelle du sédiment, n'ont pas pu être déterminées. Afin de prendre en compte le tassemement de l'archive lors de son extrusion, une correction linéaire a été appliquée sur les 2,15 premiers mètres. En effet, les deux premières carottes prélevées (0 -> 1,15 et 1,15 -> 2,15 mètres) présentaient un tassemement respectif de 18 et 21 % à l'inverse de la partie inférieure de l'archive, comprise entre 2,15 et 4,15 mètres qui ne montrait pas de tassemement mécanique (le sédiment étant particulièrement compacté).

4.2.3.2 *Etude stratigraphique*

La découpe de l'archive sédimentaire ayant été faite in-situ pour répondre aux contraintes métrologiques, les études stratigraphique et lithologique n'ont pu être réalisées. De plus, afin de conserver une quantité d'échantillon suffisante pour la mesure, la granulométrie des différentes strates n'a pas été étudiée en laboratoire.

Les observations ont permis de constater un profil homogène sur l'ensemble de l'archive d'un point de vue des textures et de l'oxydation à l'exception d'une discontinuité de la granulométrie sur la partie basse. La fraction comprise entre 3,95 et 4,05 mètres était composée d'un mélange de matériaux très fins (argiles ou limons), par ailleurs omniprésents sur l'ensemble de l'archive, ainsi que de sables et graviers plus grossiers. La fraction comprise entre 4,05 et 4,15 mètres était constituée d'un mélange de graviers et de galets centimétriques marquant une rupture importante dans le profil pour cette dernière strate. Il n'a d'ailleurs pas été possible de poursuivre le carottage du fait de la présence de galets pluri-centimétriques sur la partie inférieure de cette couche.

Comme de nombreux éléments traces, le ^{137}Cs est fixé sur les particules solides par adsorption sur des sites de surface dont la densité massique dépend directement de la taille des particules. Ainsi, plus les particules sont grosses plus les teneurs massiques en ^{137}Cs sont diluées. La taille des particules peut ainsi conduire à modifier considérablement les teneurs en ^{137}Cs au sein des sédiments, en particulier au sein des archives sédimentaires. En l'absence d'utilisation sporadique d'engrais potassiques sur le bassin versant, la normalisation aux teneurs en ^{40}K peut permettre de s'affranchir des variations granulométriques des échantillons, le potassium étant un analogue chimique du césium. La Figure 27-b indique que le profil de ^{137}Cs normalisé au ^{40}K est semblable à celui sans normalisation (cf. Figure 27-a), et confirme que la granulométrie est relativement homogène sur l'ensemble du profil, tel que constaté lors de l'observation des textures au sein des différentes strates. Ainsi, la taille des particules ne semble pas expliquer la variabilité des concentrations en ^{137}Cs observées.

4.2.3.3 Présentation des méthodes radiochronologiques utilisées

L'étude chronologique de l'archive sédimentaire prélevée a été abordée par l'intermédiaire du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ et du ^{137}Cs , deux radionucléides largement utilisés pour la datation et pour l'étude des taux de sédimentation dans ce type d'archives, continentales et marines (Krishnaswamy et al., 1971; Robbins and Edgington, 1975; Appleby and Oldfield, 1978; Dominik et al., 1981; Charmasson et al., 1994; Goodbred Jr and Kuehl, 1998; Ferrand et al., 1999; Radakovitch et al., 1999; Sanchez-Cabeza et al., 1999; Masqué et al., 2003; Audry et al., 2004; Grosbois et al., 2012).

4.2.3.3.1 Plomb 210 en excès ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$)

La méthode au $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ a été initialement établie par Goldberg (1963) puis adaptée par la suite dans divers modèles tels que le CIC (Constant Initial Concentration) ou le CFCS (Constant Flux Constant Sedimentation) (Sanchez-Cabeza and Ruiz-Fernández, 2012). Ces modèles sont applicables sur une centaine d'année, correspondant à environ cinq périodes de décroissance radioactive du plomb 210 ($T_{1/2} = 22,3$ ans). Ce radionucléide est naturellement produit dans la chaîne de désintégration du ^{238}U (cf. Figure 11). En effet, le ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1600$ ans) se désintègre en ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,8$ jours), un gaz qui se diffuse partiellement de la lithosphère vers l'atmosphère en y séjournant de quelques

jours à quelques semaines. Le ^{222}Rn se désintègre alors successivement en plusieurs éléments de courtes périodes (^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po) jusqu'au ^{210}Pb . Ce dernier est déposé vers les surfaces continentales par les dépôts secs ou humides, et peut être adsorbé sur des particules de sol (milieux terrestres) ou de fond et en suspension (milieux aquatiques) qui sédimentent formant alors des dépôts successifs. Le ^{210}Pb mesuré comprend donc le ^{210}Pb atmosphérique, dit plomb en excès (Pb_{xs}) et le ^{210}Pb géogénique ($\text{Pb}_{\text{supporté}}$). Le Pb_{xs} est déterminé en utilisant les autres radioisotopes géogéniques (^{226}Ra , ^{214}Pb ou ^{214}Bi). Afin de prendre en compte les spécificités métrologiques liées aux propriétés des détecteurs gamma, le ^{214}Pb a été utilisé dans cette étude pour déterminer le $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ par l'intermédiaire de l'équation 17 :

$$^{210}\text{Pb}_{\text{xs}} = ^{210}\text{Pb} - ^{214}\text{Pb}$$
 Equation 17

L'étude de la décroissance du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ dans les enregistrements sédimentaires est à la base des méthodes dites de datation au ^{210}Pb . Ces méthodes permettent d'estimer les taux de sédimentation et donc de dater approximativement les différentes couches associées (He and Walling, 1996; Arnaud et al., 2006; Appleby, 2008). Cependant, diverses conditions doivent être respectées comme la présence d'une sédimentation continue, l'absence de remise en suspension à l'interface eau-sédiment, l'absence de mobilité post-dépôt du ^{210}Pb ou de redistribution, correspondant à des enregistrements sédimentaires non perturbés, ce qui n'est pas le cas dans des environnements dynamiques (Miralles, 2004).

4.2.3.3.2 Césium 137 (^{137}Cs)

A l'inverse du ^{210}Pb , le ^{137}Cs ($T_{1/2} \approx 30$ ans) est un radionucléide d'origine artificielle, essentiellement rejeté dans l'environnement au cours des essais nucléaires atmosphériques entre 1945 et 1980 (dont le pic des retombées se situe en 1963), puis à la suite de l'accident de Tchernobyl, survenu le 26 avril 1986 en Ukraine. Également émis lors de l'accident de Fukushima, le 11 mars 2011, il fait aussi partie du cortège des radionucléides rejetés par certaines installations nucléaires en fonctionnement normal. Cependant ces deux dernières sources ne constituent pas un apport dans la zone étudiée.

Essentiellement déposé sur les surfaces terrestres et aquatiques par l'intermédiaire des précipitations, seule une très faible proportion de ^{137}Cs , comprise entre 0,1 et 2 %, est entraînée par ruissellement dans les premiers jours suivant le dépôt (Spezzano et al., 1994). La grande majorité est durablement adsorbée de manière peu échangeable au sein des horizons pédologiques supérieurs (premiers cm des sols) et principalement sur les minéraux argileux (Cremers et al., 1988), puis transporté vers les milieux aquatiques via des processus d'érosion et de ruissellement.

L'enregistrement des différents pics, associé à ces deux évènements historiques (1963 et 1986) dans une archive sédimentaire, peut permettre une reconstruction chronologique des dépôts, et l'estimation des vitesses de sédimentation.

4.2.3.4 Résultats radiochronologiques sur l'archive sédimentaire

Le tableau présentant l'ensemble des résultats de mesures réalisées au sein de l'archive, est présenté en Annexe 4. Les graphiques représentant les profils des concentrations de ^{137}Cs , ^{137}Cs normalisé au ^{40}K et de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ sont représentés respectivement sur la Figure 27-a b et c.

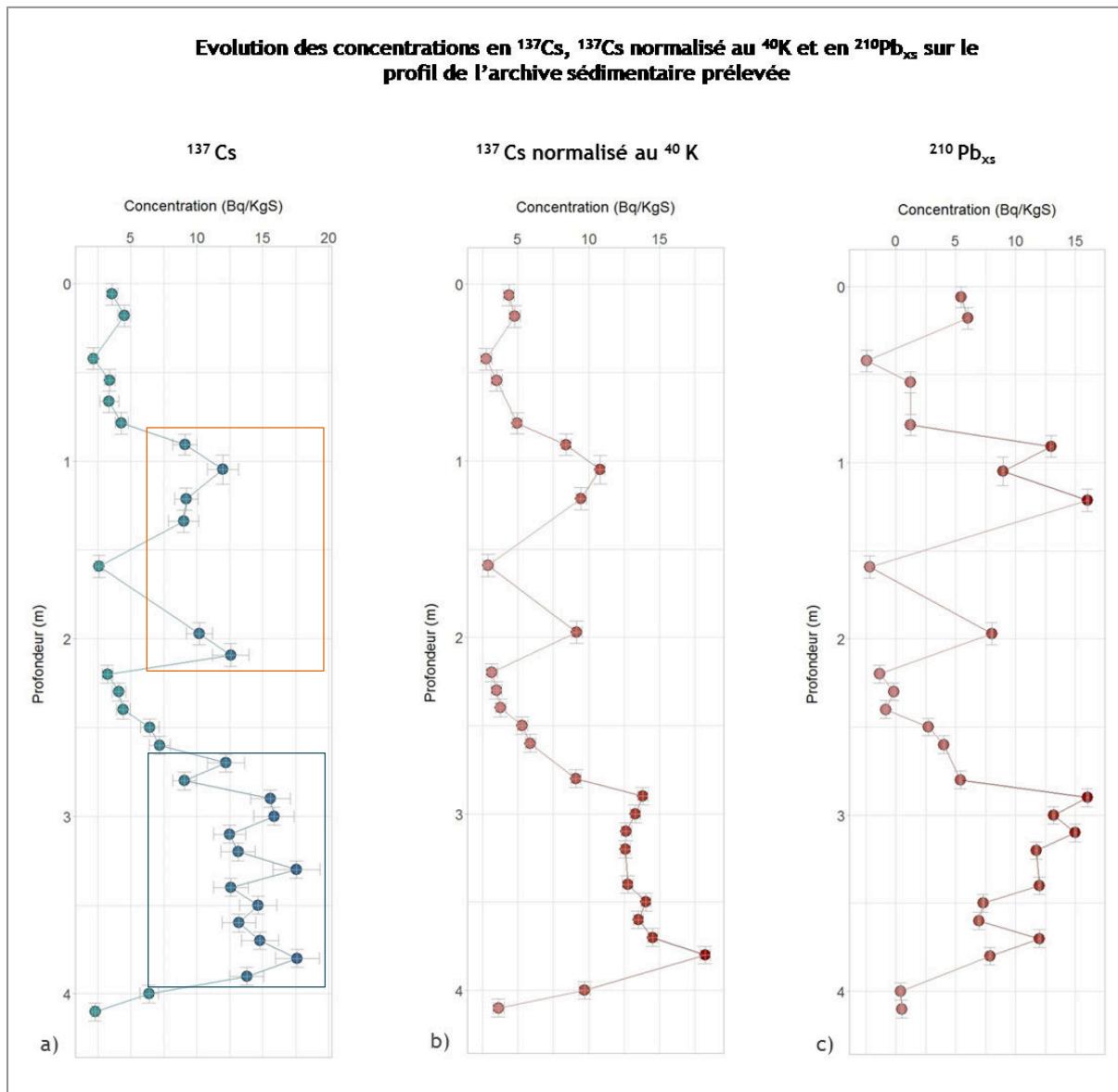


Figure 27 : Profils verticaux des concentrations en ^{137}Cs (a), ^{137}Cs normalisé au ^{40}K (b) et $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (c), exprimées en Bq/KgS, dans différentes strates de l'archive sédimentaire (m). Le cadre bleu correspond

aux sédiments potentiellement marqués par les retombées des essais nucléaires atmosphériques et le cadre orange à ceux qui pourraient être marqués par les retombées atmosphériques de l'accident de Tchernobyl.

4.2.3.4.1 *Etude chronologique basée sur l'utilisation du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$*

Les concentrations de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ sont comprises entre $-2,44 \pm 0,1$ et $16 \pm 0,1$ Bq/kgS. L'absence de tendances significatives à la décroissance du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, sur l'ensemble de l'archive, peut s'expliquer par des dépôts de crues de différentes ampleurs ayant un impact significatif sur les processus et taux de sédimentation. Ces apports particulaires pourraient être caractérisés par des origines multiples, notamment responsables de dépôts hétérogènes. La présence des telles perturbations nuit à la détermination des taux de sédimentation et à l'étude chronologique envisagée à l'aide de ce radionucléide.

4.2.3.4.2 *Etude chronologique basée sur l'utilisation du ^{137}Cs*

Les concentrations en ^{137}Cs mesurées sont comprises entre $2,17 \pm 0,3$ et $17,64 \pm 1,7$ Bq/kgS. L'étude du profil de concentrations en ^{137}Cs sur l'ensemble de l'archive sédimentaire, représenté sur la Figure 27-b, met en évidence deux portions pour lesquelles les concentrations sont les plus importantes. Délimitée par le rectangle bleu, la couche comprise entre 2,8 et 3,9 m pourrait être marquée par les retombées des essais nucléaires atmosphériques. La seconde, délimitée par le rectangle orange et comprise entre 0,8 et 2,1 m, pourrait être marquée par les retombées de ^{137}Cs à la suite de l'accident de Tchernobyl. Cependant, bien que ces deux sections se distinguent en termes de concentrations sur l'ensemble du profil, les niveaux restent faibles par rapport à ceux rapportés sur ce type d'archives par Eyrolle-Boyer et al. (2015), Pulley and Foster (2017) ou encore Abril et al. (2018), dans des dépôts identifiés comme étant liés aux deux événements recherchés (essais nucléaires atmosphériques et accident de Tchernobyl). L'étude de ce profil très ciselé confirme la présence d'une sédimentation hétérogène, discontinue dans le temps, caractérisée par des dépôts de crues plus ou moins marqués en ^{137}Cs , et d'origines multiples (provenant de différents horizons pédologiques et issus de diverses parties du BV). Cette perturbation du signal atmosphérique peut être due à la présence de phénomènes de diffusion, de bioturbation, de mélange et de remobilisation, observés notamment dans les milieux lacustres (Davis et al., 1984; Heit and Miller, 1987; Kansanen et al., 1991; Alary, 1998). Ce profil perturbé pourrait également être expliqué par la lithologie complexe qui caractérise la zone investiguée, notamment par la présence de marnes issues des « Terres Noires ». Alary (1998) a notamment mis en évidence dans des échantillons de marnes noires, prélevés en 1996, une diminution exponentielle des teneurs en ^{137}Cs entre 0 et 11 cm dans des zones supposées non érodées. Parmi les concentrations mesurées, comprises entre 125,25 et 14,89 Bq/kgS, les valeurs maximales avaient été observées pour la fraction 0-3 cm, mettant en évidence la présence du dépôt essentiellement en surface. Pour le

même type de sols mais érodés, les teneurs étaient bien plus faibles et comprises entre 11 et 48 Bq/kgS. Ces résultats mettaient en évidence une hétérogénéité des stocks de ^{137}Cs pour ces surfaces lithologiques particulières et l'existence d'apports diffus et irréguliers gouvernés notamment par des précipitations intenses et localisées. La diversité lithologique, associée à des taux d'érosion variables, a vraisemblablement engendré des transports irréguliers de ^{137}Cs vers les cours d'eau du bassin versant de la Durance.

4.2.3.4.3 *Discussion concernant l'étude chronologique*

Caractérisé par d'importantes crues, le site de prélèvement est également marqué par l'alternance des périodes de mise en eau et de vidange du lac impactant de ce fait les processus de sédimentation. La similitude des profils de concentrations en $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ et en ^{137}Cs semble indiquer que ces deux éléments suivent les mêmes dynamiques dans le cas de cette archive. Les photos aériennes (présentées en Annexe 5) montrent une modification morphologique du lit avec l'apparition d'un méandre au niveau du point de prélèvement en 1976 (Annexe 5-c) probablement présent durant quelques années avant un nouveau basculement du lit, visible sur l'Annexe 5-d, en juillet 1990 (la station était, à cette date, localisée dans un bras mort). Cet évènement hydromorphologique a vraisemblablement provoqué une discontinuité non négligeable de l'enregistrement sédimentaire ainsi qu'une érosion partielle des dépôts les plus récents, expliquant ainsi les difficultés d'interprétation des profils de Pb_{xs} et de ^{137}Cs . D'autres facteurs, comme l'érosion éolienne lors des périodes de basses eaux par exemple, ont pu engendrer une discontinuité de l'enregistrement sédimentaire. De plus, la présence de précipitations parfois intenses et très localisées en amont du site de prélèvement pourrait être responsable de l'hétérogénéité des dépôts. L'ensemble de ces facteurs rend l'étude radiochronologique via le $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ trop complexe et non concluante.

Cependant, les caractéristiques texturales ont fourni d'importantes indications. En effet, l'impossibilité de poursuivre le carottage en profondeur du fait de la présence de galets centimétriques à décimétriques est vraisemblablement dû à la présence du lit majeur de la Durance comme étant le socle de la sédimentation lacustre. Ainsi, la période de dépôt sur l'ensemble du profil de 4,15 mètres serait comprise entre 1961 (année de la première mise en eau) et 2015 (année du prélèvement). En faisant l'hypothèse (non réaliste) d'un dépôt constant, cela conduirait à un taux de sédimentation apparent moyen de 7,7 cm/an environ, valeur qui est, comme attendue, plus élevée que la valeur de 5,4 cm/an déterminée dans la partie 4.2.2.1 à partir des teneurs en MES. En effet, la configuration du site de prélèvement, en queue du lac, est vraisemblablement favorable à une sédimentation plus élevée.

4.2.3.5 Profil des concentrations en tritium

Les concentrations en tritium sous forme libre et liée ont été mesurées dans différentes strates réparties sur l'ensemble de l'archive prélevée. L'analyse descriptive des concentrations en tritium (TOL et TED) est présentée dans le Tableau 18 et le profil associé est représenté sur la Figure 28-a.

Tableau 18 : Analyse descriptive, pour les différentes fractions de l'archive sédimentaire mesurées, des concentrations en TOL, TED ainsi qu'en ^{14}C à travers l'activité spécifique (Bq/kgC) et le percent Modern Carbon (pMC, exprimé en %). « N » représente le nombre de mesures, « CV » : le coefficient de variation (Ecart type / Moyenne), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile.

	N	Moyenne	Ecart type	CV (%)	Min	p25	Médiane	p75	Max	Histogramme
TOL	13	4,09	5,2	127	0,92	1,2	1,56	4,71	16,19	
TED	15	0,49	0,068	14	0,41	0,46	0,47	0,54	0,6	
^{14}C (Bq/kgC)	13	101,4	64,22	63	15,7	48,1	78,4	159,1	217,8	
pMC	13	43,5	27,72	64	6,69	20,59	33,6	68,5	94,4	

Les concentrations en TOL mesurées sont comprises entre $0,92 \pm 0,92$ et $16,19 \pm 2,02$ Bq/L_{EC} ($\mu = 4,09$ Bq/L_{EC} et $\sigma = 5,2$ Bq/L_{EC}). Les concentrations les plus importantes sont observées dans la partie inférieure de l'archive. En effet, les concentrations mesurées à 3,40 m ($5,44 \pm 1,38$ Bq/L_{EC}), 3,70 m ($16,19 \pm 2,02$ Bq/L_{EC}) et dans le fond de l'archive à 4,00 m ($14,51 \pm 2,51$ Bq/L_{EC}) sont significativement supérieures à celles dans les strates moins profondes, comprise entre 0,18 et 3,10 m ($\mu = 1,70$ Bq/L_{EC} et $\sigma = 0,58$ Bq/L_{EC}). Les concentrations en tritium sous forme liée sont également supérieures aux concentrations en TED, contenues dans l'eau interstitielle des échantillons, elles-mêmes comprises entre $0,41 \pm 0,14$ Bq/L et $0,6 \pm 0,16$ Bq/L ($\mu = 0,49$ Bq/L et $\sigma = 0,068$ Bq/L).

La présence d'un déséquilibre entre ces deux formes est une nouvelle fois mise en évidence. Celui-ci, représenté par le rapport $\frac{TOL}{TED_{échantillon}}$, est compris entre 1,5 et 35,2 ($\mu = 8,75$ et $\sigma = 11,38$) et s'explique par :

- La présence de faibles concentrations en TED, homogènes sur l'ensemble du profil (CV = 14) et sensiblement identiques aux teneurs actuelles en HTO dans les cours d'eau (cf. Chapitre 3. Ces mesures confirment que les teneurs en TED dans l'eau interstitielle des sédiments sont en équilibre avec celles de la Durance et de la nappe d'accompagnement.
- La présence de concentrations plus importantes en TOL, sur l'ensemble de la carotte et notamment dans les fractions les plus profondes de l'archive prélevée.

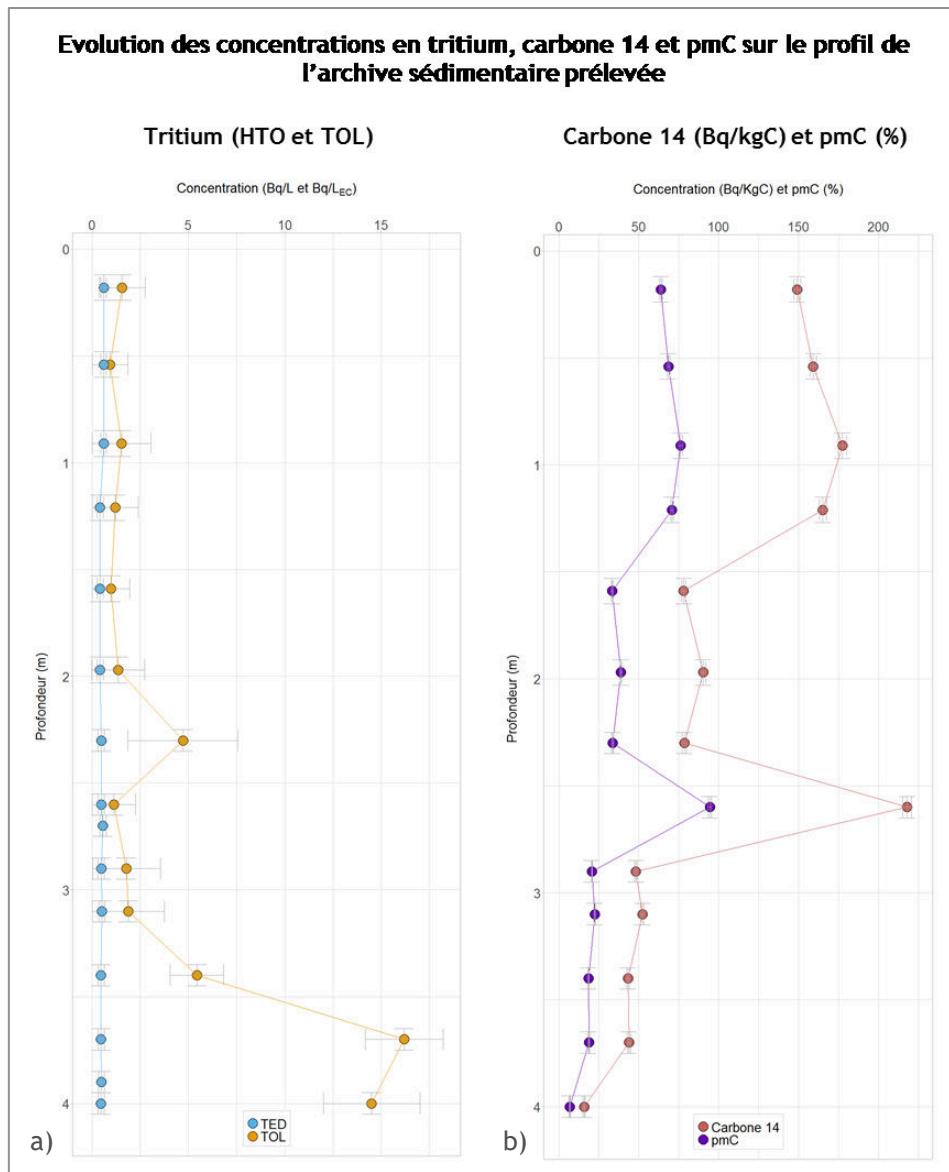


Figure 28 : Profils verticaux des concentrations en tritium (TOL et TED) (a), carbone 14 et pmC (b) sur l'ensemble de l'enregistrement sédimentaire.

Malgré les difficultés rencontrées lors de l'étude chronologique par le ^{137}Cs et le $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, il est clair que les fractions les plus profondes ont très probablement été déposées dans les années qui ont suivi la mise en eau de la retenue de Serre-Ponçon en 1961. La présence d'importantes concentrations en TOL dans ces dépôts est vraisemblablement liée au marquage de la biomasse terrestre (plus précisément des composés organiques dans les cellules végétales), par les retombées atmosphériques des essais nucléaires, puis à leur transfert rapide vers l'hydrosystème. La présence de sol enherbé sur le site de prélèvement lors de la mise en eau initiale du barrage (mis en évidence dans l'Annexe 5-a) ainsi que la persistance ou le renouvellement de ces espèces végétales, exposées aux retombées atmosphériques de tritium lors des précipitations, au cours des premières

périodes de basses eaux pourrait également être une source non négligeable, cumulée aux dépôts allogéniques.

Ces deux types d'apports organiques, autogéniques et allogéniques, marqués en profondeur dans l'archive par les retombées des essais nucléaires atmosphériques, expliqueraient donc les concentrations en TOL les plus élevées. En effet, en faisant l'hypothèse (non réaliste) d'un dépôt continu associé à un taux de sédimentation apparent de 7,7 cm/an déterminé précédemment, les sédiments présentant les plus fortes concentrations en TOL ($16,19 \pm 2,02$ Bq/L_{EC}) dans la strate comprise entre 365 et 375 cm) auraient été déposés autour de 1967. En corrigant la concentration maximale mesurée ($16,19 \pm 2,02$ Bq/L_{EC}) de la désintégration radioactive du tritium, les concentrations caractérisant les sédiments déposés en 1967 sont estimées à 240 Bq/L_{EC}. En considérant un temps de transfert rapide de la matière organique, marquée par le pic des retombées en tritium de 1963 ainsi que le marquage d'espèces végétales in-situ, cette valeur semble cohérente avec les concentrations moyennes dans les précipitations en 1963 (323 Bq/L).

4.2.4 Perspectives concernant les concentrations en carbone 14

Bien connu en tant que géochronomètre utilisé pour la datation d'événements préhistoriques, le carbone 14 a été particulièrement produit jusqu'en 1972 par les essais nucléaires atmosphériques, doublant les concentrations naturelles présentes dans l'environnement (IRSN, 2012). Intégré dans la biomasse végétale par les processus photosynthétiques, ce radionucléide suit les cinétiques de production et de dégradation de la matière organique, à l'instar du tritium sous sa forme liée.

Du fait de l'augmentation des rejets carbonés à l'échelle globale, notamment de CO₂, la diminution des concentrations est bien connue pour le compartiment atmosphérique (Figure 29). Celle-ci est cependant plus faible que la diminution observée pour le tritium sous forme libre dans les précipitations. La quantification des concentrations en ¹⁴C peut être faite par l'intermédiaire de l'activité spécifique, exprimée en Bq/kg de masse sèche (Bq/kgS) ou par le biais du pMC (percent Modern Carbon).

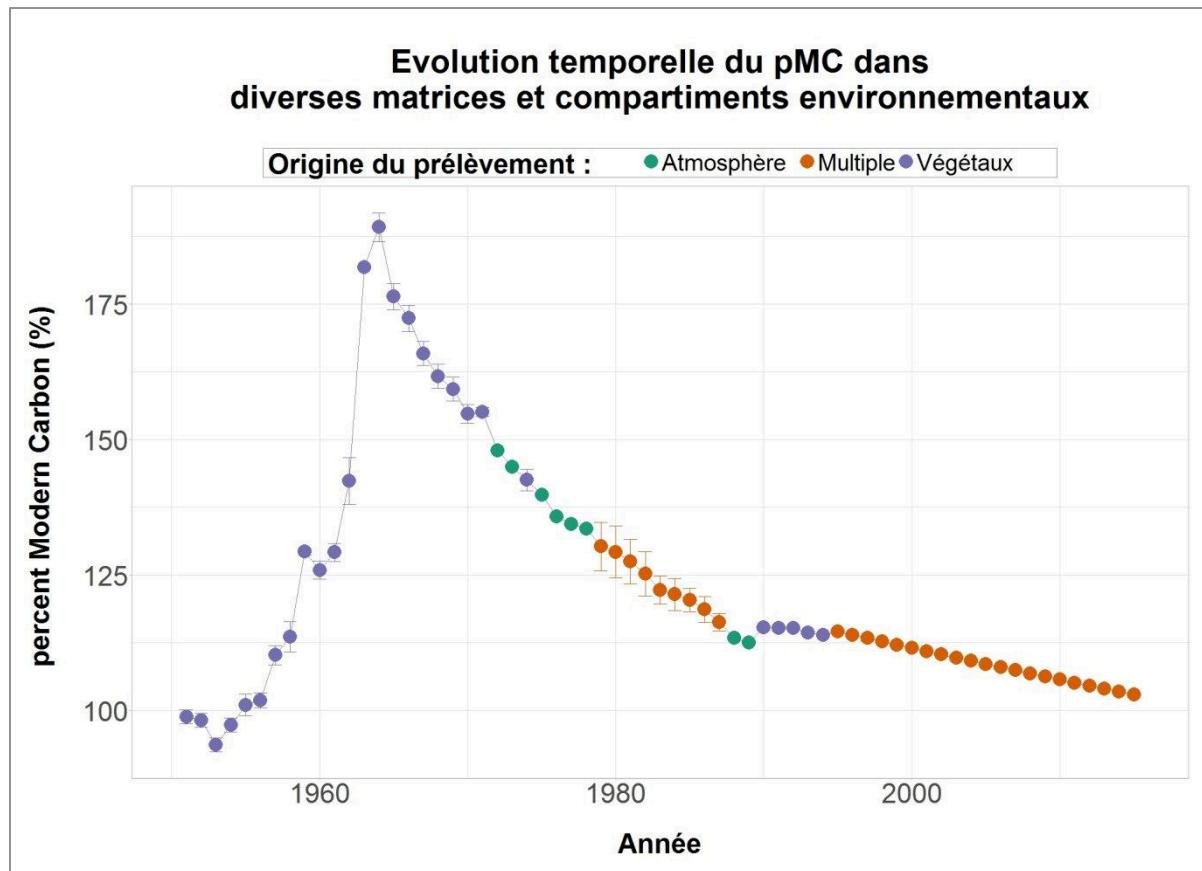


Figure 29 : Evolution temporelle du percent Modern Carbon (%), dans plusieurs matrices et compartiments prélevés (air, végétaux, vin et lait). La catégorie « Multiple » correspond à plusieurs matrices (rapidement mises en équilibre avec les teneurs atmosphériques), pour lesquelles la moyenne des concentrations a été utilisée. Les résultats sont issus de plusieurs publications (Nydal and Lövseth, 1983; Burchuladze et al., 1989; Manning et al., 1990; Kaime et al., 1992; Moore et al., 1992; Otlet et al., 1997; Levin and Hesshaimer, 2000; Isogai et al., 2002; McGee et al., 2004; IRSN, 2012).

L'évolution des concentrations en ^{14}C mesurées dans l'archive, est présentée dans la Figure 28-b. Les valeurs sont comprises entre $15,7 \pm 0,7$ et $217,8 \pm 2,6$ Bq/KgC et correspondent à des valeurs de pMC comprises entre $6,69 \pm 0,3$ et $94,4 \pm 1,1$ %.

Du fait d'une dynamique d'intégration et de transfert similaire dans l'environnement et bien que l'augmentation des teneurs à la suite des essais nucléaires ait été proportionnellement plus faible que pour le tritium, les concentrations en ^{14}C et en TOL devraient former des profils similaires (des teneurs plus importantes pour les strates profondes et une diminution progressive vers la surface de l'archive). Cependant, les concentrations en ^{14}C , représentées par les activités spécifiques (Bq/kgC) ou par le pMC (%), diminuent significativement avec la profondeur. Les valeurs les plus faibles, allant jusqu'à $15,7 \pm 0,7$ Bq/KgC (pMC : $6,69 \pm 0,3$ %) pour la fraction la plus profonde.

Cette diminution des concentrations en ^{14}C avec la profondeur pourrait avoir plusieurs origines :

- Tout d'abord, elle pourrait être expliquée par l'apport massif de matière organique pétrogénique provenant de marnes noires, induisant une dilution de la matière organique biosphérique marquée par les retombées des essais nucléaires. En effet, ces structures lithologiques marneuses, formant des badlands, contiennent d'importantes quantités de Carbone Organique Fossile (COF), dépourvu en ^{14}C (Graz et al., 2011). Cependant, au regard de l'hétérogénéité des dépôts et de la perturbation des processus de sédimentation sur l'ensemble de l'archive, il semble peu probable que le dépôt de COF soit constamment en diminution sur l'ensemble du profil. Néanmoins, pour vérifier cette hypothèse, la quantification et qualification du contenu de la matière organique par géochimie globale (pyrolyse Rock-Eval 6) est en cours de réalisation. Cette technique permet notamment de déterminer les teneurs en carbone organique, hydrogène, oxygène, sa richesse en composés hydrocarbonés, sa réactivité face à l'altération supergène, mais surtout l'identification des différentes sources des matières organiques constituant l'archive.

- La seconde explication pourrait être liée à la perte de carbone organique biosphérique due aux processus d'altération au cours de la diagénèse précoce (processus d'hydrolyse, de biodégradation, d'oxygénéation, etc.) au profit de la matière organique réfractaire. Le caractère labile ou réfractaire de la matière organique contenue dans les dépôts, représente notamment sa capacité d'altération dans la colonne sédimentaire. De plus, les mécanismes de dégradation de la matière organique détritique et labile sont à l'origine de la libération de carbone 14 sous forme gazeuse ($^{14}\text{CO}_2$) dans le compartiment atmosphérique. L'étude de ces processus peut être faite par l'intermédiaire de l'indice hydrogène, de l'indice oxygène, ou encore par le rapport $\frac{\text{Carbone Organique Résiduel}}{\text{Carbone Organique Total}}$. L'ensemble de ces indices permet d'identifier des pools de matières organiques autogéniques et allogéniques ou encore le stade d'évolution de la matière organique pédologique par exemple (Disnar et al., 2003). Cependant, la dégradation de la MO dans la partie inférieure de l'archive ne semble pas affecter les concentrations en TOL présentes dans des composés labiles à l'inverse des teneurs en ^{14}C .

Afin de comprendre la coexistence de ces profils différents, mais liés par des dynamiques d'intégration, de transfert et de dégradation vraisemblablement similaires, des recherches sont actuellement en cours au sein de l'IRSN, en partie à travers le projet ARCHEO (2017-2021), qui vise à reconstituer les chroniques de concentrations en radionucléides ayant transité dans les grands fleuves nucléarisés français au cours de l'ère nucléaire.

Des profils similaires en tritium et carbone 14 ont par ailleurs été obtenus, à la suite de cette étude, dans une archive sédimentaire prélevée dans la Loire, caractérisée par un hydrosystème sensiblement différent.

4.2.5 Conclusions

L'étude de cette archive sédimentaire a permis de mettre en évidence un pic de concentrations en TOL dans les strates les plus profondes de la carotte, malgré d'importantes perturbations des

processus de sédimentation rendant l'étude chronologique complexe. Tout porte à croire que les apports contenant les concentrations les plus importantes ont été déposés dans les premières années qui ont suivi la mise en eau de la retenue. Ces teneurs seraient vraisemblablement liées aux essais nucléaires atmosphériques mettant ainsi en évidence la présence de rémanence en tritium provenant de ces tirs et sa persistance dans une archive sédimentaire soumise à différents processus de dégradation. A l'inverse, les mesures de carbone 14 réalisées ne permettent pas l'obtention d'un profil de ce type malgré des dynamiques d'intégration et de transfert similaires dans les compartiments environnementaux. Des études sont actuellement en cours pour comprendre et interpréter ces différences de profil en lien avec la qualité de la matière organique.

CHAPITRE 5

**PERSISTANCE DU TRITIUM SOUS LA
FORME ORGANIQUEMENT LIEE DANS
L'ENVIRONNEMENT - CAS D'UN SITE
ATELIER (SA) SOUMIS A DES REJETS
GAZEUX D'INSTALLATIONS NUCLEAIRES**

5 PERSISTANCE DU TRITIUM SOUS LA FORME ORGANIQUEMENT LIÉE DANS L'ENVIRONNEMENT - CAS D'UN SITE ATELIER (SA) SOUMIS A DES REJETS GAZEUX D'INSTALLATIONS NUCLEAIRES

5.1 Objectifs de l'étude et choix du site

Les résultats présentés dans le Chapitre 4 montrent que le déséquilibre observé entre les formes libre et liée du tritium, pour des zones non influencées par des rejets d'installations nucléaires, est vraisemblablement lié à la rémanence du tritium au sein de la matière organique suite au marquage de la biomasse terrestre par les retombées atmosphériques des essais nucléaires.

Pour contourner les difficultés analytiques concernant la mesure des faibles concentrations en TOL au sein des matrices sédimentaires, dont les résultats pouvaient être associés à des incertitudes importantes de l'ordre de 100% (cf. Chapitre 2), l'étude d'un site atelier (SA) a été conduite, parallèlement aux travaux développés dans le Chapitre 4. Celui-ci correspond à un bassin versant élémentaire de quelques km², soumis à des rejets atmosphériques chroniques en tritium, émis par diverses installations présentes sur un centre de recherche nucléaire.

Ainsi, l'étude de la rémanence du tritium au sein de la matière organique fraîche et détritique s'est poursuivie par l'instrumentation d'une zone d'étude dans la partie aval de la Cèze, à proximité du centre CEA de Marcoule. Ce site atelier a été instrumenté durant plus d'un an et a fait l'objet de différentes campagnes d'échantillonnages au sein des compartiments atmosphérique, terrestre et aquatique. Cette zone a été choisie car les quantités de tritium rejetées aujourd'hui par les installations du centre sont bien plus faibles qu'elles ne l'étaient par le passé. La modification importante du terme source au fil du temps constitue un écart significatif à l'état d'équilibre, c'est-à-dire un signal expérimental très utile pour évaluer la persistance du tritium au sein des composantes organiques, voir sa résilience à l'échelle d'un bassin versant. Les rapports TOL/TED estimés au sein des différentes composantes environnementales sur ce site atelier, en lien avec les activités rejetées, ont été investigués afin de rendre compte des niveaux de persistance du tritium sous sa forme organiquement liée, et d'identifier les compartiments et les composantes les plus sensibles.

5.1.1 Le centre de recherche nucléaire de Marcoule

Le centre de recherche nucléaire de Marcoule a été créé en 1955 par le CEA pour la production de plutonium et de tritium à des fins militaires puis civiles. Ses activités se sont ensuite diversifiées progressivement vers la recherche en lien avec le cycle du combustible, la production de matières fissiles jusqu'au conditionnement des déchets. Aujourd'hui, le centre est composé d'une vingtaine d'installations dont 5 installations nucléaires de base (INB) : Le réacteur PHENIX (INB 71, en démantèlement), l'usine MELOX (INB 151), le laboratoire ATALANTE (INB 148), l'usine CENTRACO

(INB 160), GAMMATEC (INB 170) sous la gestion de quatre exploitants nucléaires. Le centre est également doté d'Installations Nucléaires de Base Secrètes liées à la défense nationale (INBS) constituées de 16 installations individuelles dont 8 en démantèlement, qui sont à l'origine des principaux rejets dans lesquels le tritium est prépondérant (HCTISN, 2014). Les principales installations de l'INBS (réacteurs Célestin 1 et 2 ainsi que l'Atelier Tritium de Marcoule) ont été mis à l'arrêt respectivement en 2009 et 2012 (IRSN, 2016a). Jusqu'en 2013, les rejets atmosphériques étaient supérieurs de plus d'un facteur 10 aux rejets liquides effectués dans le Rhône (Descamps et al., 1995; IRSN, 2009; ASN, 2010). Depuis 2014, les rejets émis par voie liquide et gazeuse sont du même ordre de grandeur (entre 20 et 40 TBq/an).

La très grande majorité des rejets de tritium était émise essentiellement sous la forme d'eau tritiée (HTO) et représentait entre 1968 et 1992 85,5% des rejets gazeux contre 14,5 % pour l'hydrogène tritié (HT). Historiquement, ceux-ci provenaient de trois installations : l'Atelier Tritium de Marcoule (ATM), les réacteurs CELESTIN ainsi que l'usine d'extraction du plutonium (UP1) (Descamps et al., 1995).

Quantitativement, la moyenne des rejets annuels de tritium émis par voie gazeuse (HT et HTO), pour l'ensemble des centres de recherche du CEA, était en 2010 de l'ordre de 700 TBq, dont 85 % pour les centres de Marcoule et de Valduc. A titre de comparaison, ces rejets atmosphériques tritiés étaient supérieurs d'un facteur 7 aux rejets gazeux émis par l'ensemble du parc de réacteurs nucléaires d'EDF (30 TBq/an) et des usines de traitement du combustible usé de la Hague (70 TBq/an) (ASN, 2010).

5.1.2 Evolution des rejets atmosphériques émis par les installations nucléaires du centre de Marcoule

L'objectif étant d'étudier la rémanence du tritium, issu d'importants rejets passés, sous forme liée au sein des matrices biologiques et des compartiments de stockage de la matière organique, la chronique des rejets atmosphériques de tritium sous forme gazeuse a joué un rôle primordial dans le choix du site et constitue une donnée d'entrée clé pour la réalisation de cette étude. La chronique des rejets atmosphériques annuels en tritium entre 1967 et 2016 est représentée sur la Figure 30.

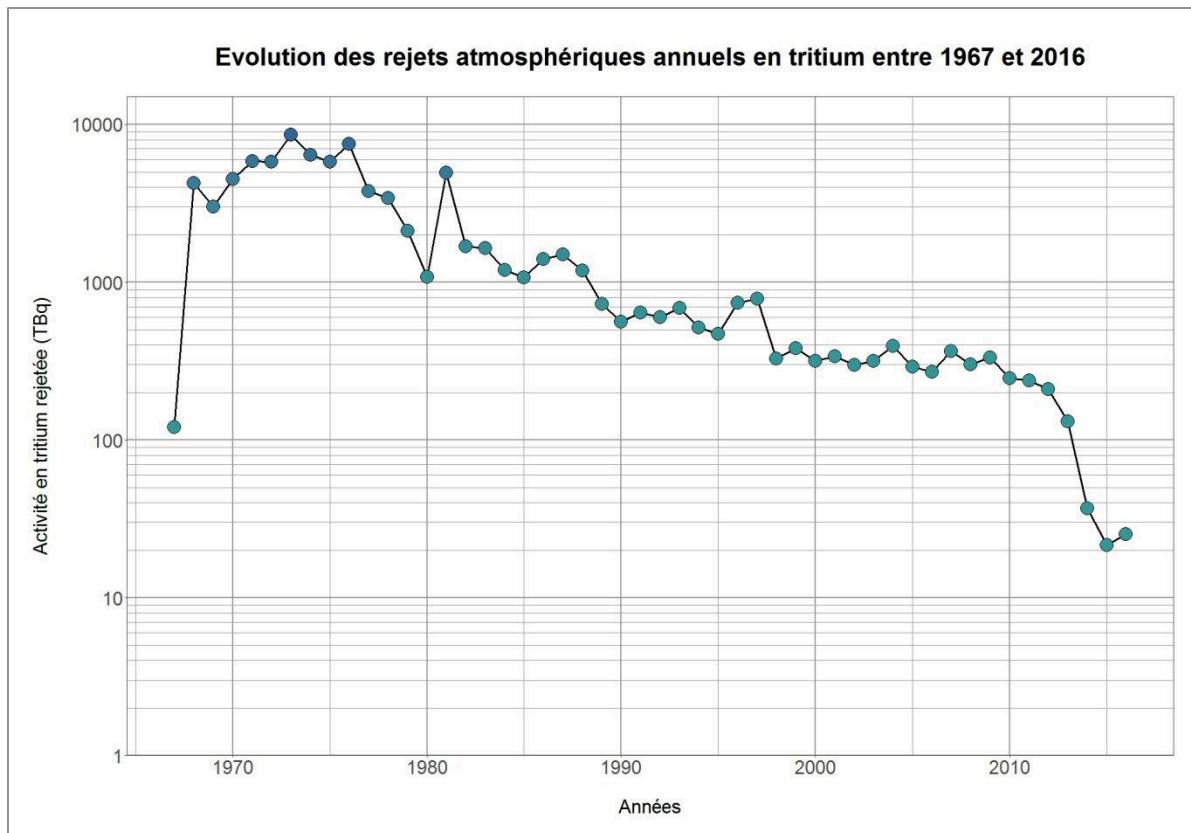


Figure 30 : Chronique des activités annuelles rejetées en tritium sous forme gazeuse par les différentes installations nucléaires du centre de Marcoule entre 1967 et 2016 (Descamps et al., 1995; Descamps, 1997; ASN, 2010; IRSN, 2013; SOCODEI, 2013; CEA, 2014; IRSN, 2014; CEA, 2015a; CEA, 2015b; CEA, 2016; IRSN, 2016a; SOCODEI, 2016).

L'étude de cette chronique souligne une diminution quasiment continue des rejets tritiés entre 1976 et 2016. De l'ordre de 10 PBq/an au début des années 70, les quantités rejetées aujourd'hui sont de l'ordre de quelques dizaines de TBq, soit près de 1000 fois plus faibles.

Depuis 2009, la diminution des rejets tritiés s'est accélérée suite à l'arrêt des réacteurs Célestin et de l'Atelier Tritium de Marcoule. Cette évolution temporelle des rejets atmosphériques, notamment à partir de 2010, souligne ainsi une modification drastique des quantités de tritium émises dans l'environnement par ce centre, où les activités ont décrue environ d'un facteur 100 (de 200 TBq/an à 20 TBq/an) en 3 ans (2012-2015). La décroissance des activités rejetées, a été déterminante dans le choix du site pour l'étude de la rémanence des rejets passés.

5.1.3 Descriptif de la zone d'étude

Le site atelier (SA) choisi pour cette étude, est situé dans le couloir Rhodanien, à environ 5 km au Nord-Ouest de la confluence entre le Rhône et la Cèze. S'étendant sur une superficie d'environ 3,8 km², il se situe sur la commune de Chusclan dans le département du Gard (30), à proximité du

centre de Marcoule (entre 1 et 4 km au Nord-Ouest) et a été instrumenté entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016 soit sur une durée de 357 jours.

5.1.3.1 Géologie et topographie

D'un point de vue structural, le site est localisé au cœur du domaine pyrénéo-provençal, délimité à l'Ouest par la faille des Cévennes et à l'Est par la faille de Nîmes. La partie Nord du site atelier est composée d'un massif de Grès calcaires jaunes du Turonien (Crétacé), formant la partie culminante du site. La partie sud est composée de formations plus récentes datant du Quaternaire, tout d'abord de limons (jusqu'à 5 mètres), puis essentiellement d'alluvions issues d'anciennes terrasses fluviales (terrasses Würmiennes) en partie constituées de conglomérats déposés par le Rhône lors des périodes glaciaires de bas niveaux marins. La partie intermédiaire est constituée de colluvions issues du démantèlement des deux reliefs bordant la zone au Nord et à l'Est (la colline de « Monticaut » et le massif de la « Dent de Marcoule »). Ces strates géologiques reposent sur des formations pliocènes marines sur la partie Sud et continentales sur la partie Nord, issues du comblement des rias du Rhône et de la Cèze (Figure 31).

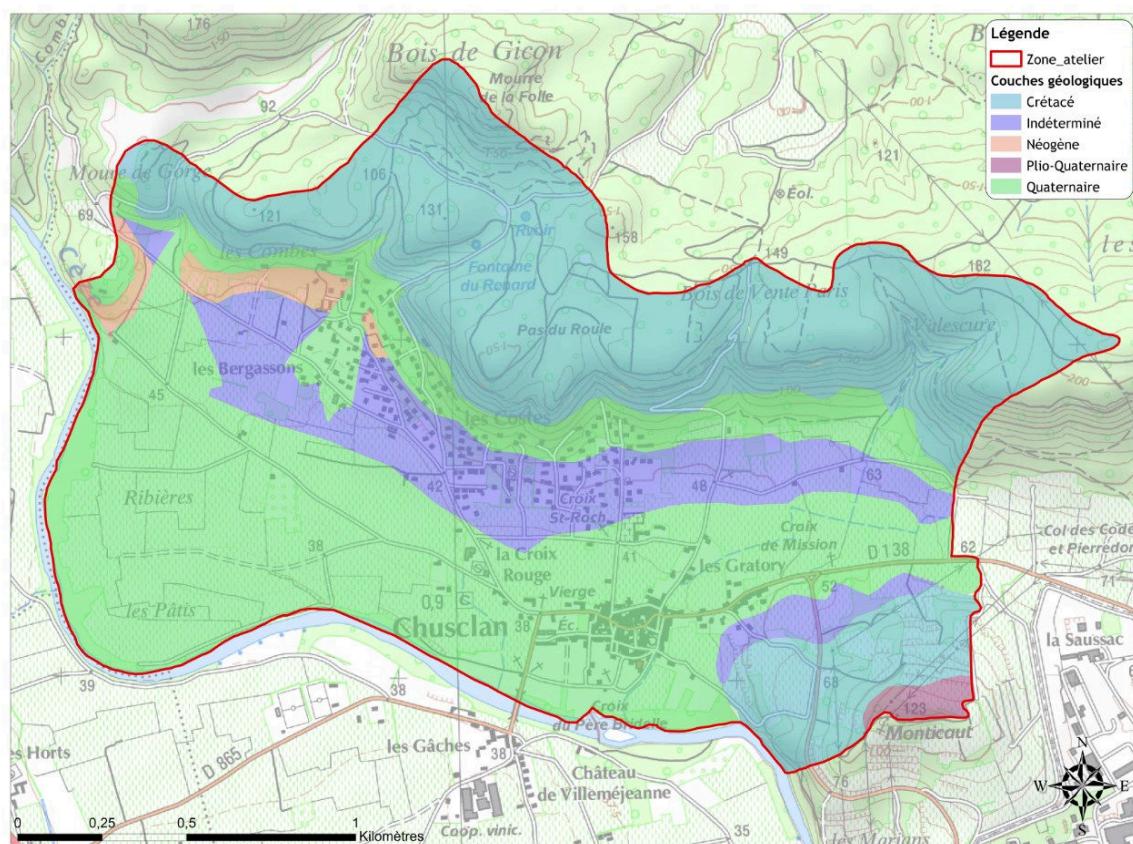


Figure 31 : Carte des formations géologiques présentes sur le site atelier instrumenté.

5.1.3.2 Climat

La zone d'étude est caractérisée par un climat méditerranéen à rhodanien défini par la présence de rares précipitations provoquant des périodes de sécheresse estivale plus ou moins accentuées. Les précipitations sont néanmoins plus abondantes que sur l'ensemble de la région climatique, du fait de la présence de reliefs. Les fortes précipitations caractéristiques des régions méditerranéennes sont liées aux épisodes cévenols, engendrant des pluies intenses de durées variables pouvant provoquer des cumuls de précipitations de plusieurs centaines de mm en quelques heures. Entre 1959 et 2009, les précipitations enregistrées sont caractérisées par une hauteur d'eau annuelle de 725,9 mm, distribuées sur 97,7 jours par an en moyenne, pour une durée de 243,9 heures. Les mesures d'humidité réalisées à proximité de cette zone sont également caractéristiques du climat méditerranéen, avec des taux d'humidité relativement faibles variant de 60 % en été à 75 % en hiver, associés à une moyenne annuelle de 67,4 % (CEA, 2012).

La rose des vents (cf. Figure 32), constituée à partir de mesures faites entre 1982 et 2010 permet d'identifier les vents du Nord (essentiellement le Mistral) comme vents dominants, avec une fréquence moyenne annuelle de 44,4 %, suivi par les vents d'ouest (21,9 %), puis par les vents de sud (16 %) (Duffa, 2001; CEA, 2012).

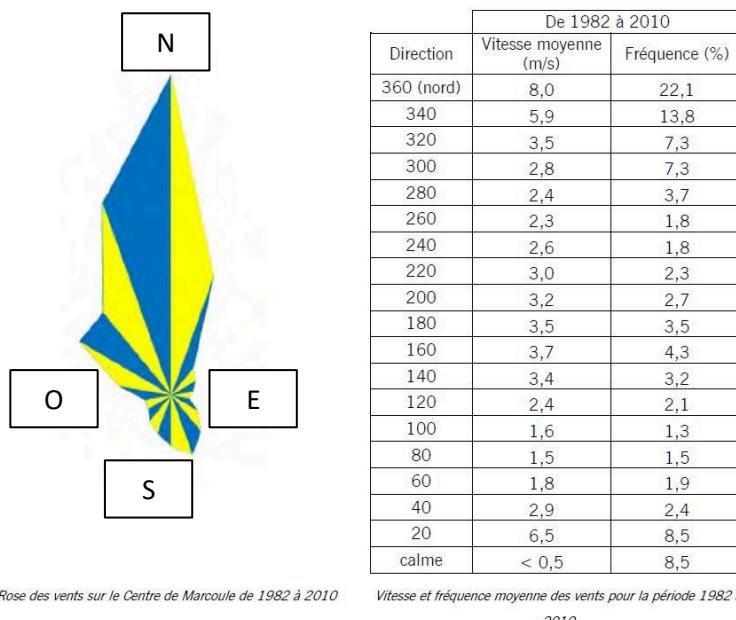


Figure 32 : a) Rose des vents sur le centre de Marcoule entre 1982 et 2010 et b) Vitesse et fréquence moyenne des vents pour la même période, d'après CEA (2012).

Le site atelier est caractérisé par des écarts thermiques importants entre les mois d'été et d'hiver. En effet, entre 1959 et 2010 la température la plus élevée enregistrée sous abris était de 43,1 °C en 2003 et la plus faible de -11,2 °C en 1987.

Au cours de la période d'instrumentation (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016), la hauteur d'eau précipitée sur les 12 mois était de 744 mm (associée à un minimum mensuel de 6,2 mm et maximum mensuel de 194,2 mm), la température moyenne était de 15,7°C, l'humidité relative moyenne de 67 %, et l'évapotranspiration potentielle (ETP) calculée par la méthode de Penman-Monteith était de 4,0 mm.

5.1.3.3 Occupation des sols

Le site atelier est caractérisé par une occupation du sol hétérogène (cf. Figure 33), essentiellement composée de surfaces arborées et de forêts (35,0 %), de différents types de bâtiments et d'infrastructures (33,4 %) et de surfaces agricoles (23,4 %). Les surfaces agricoles sont composées essentiellement de vignes (95,6 %) s'étendant sur une superficie de 2966 m² et de façon plus anecdotique de vergers et oliveraies (2,7 %) (cf. Figure 33).

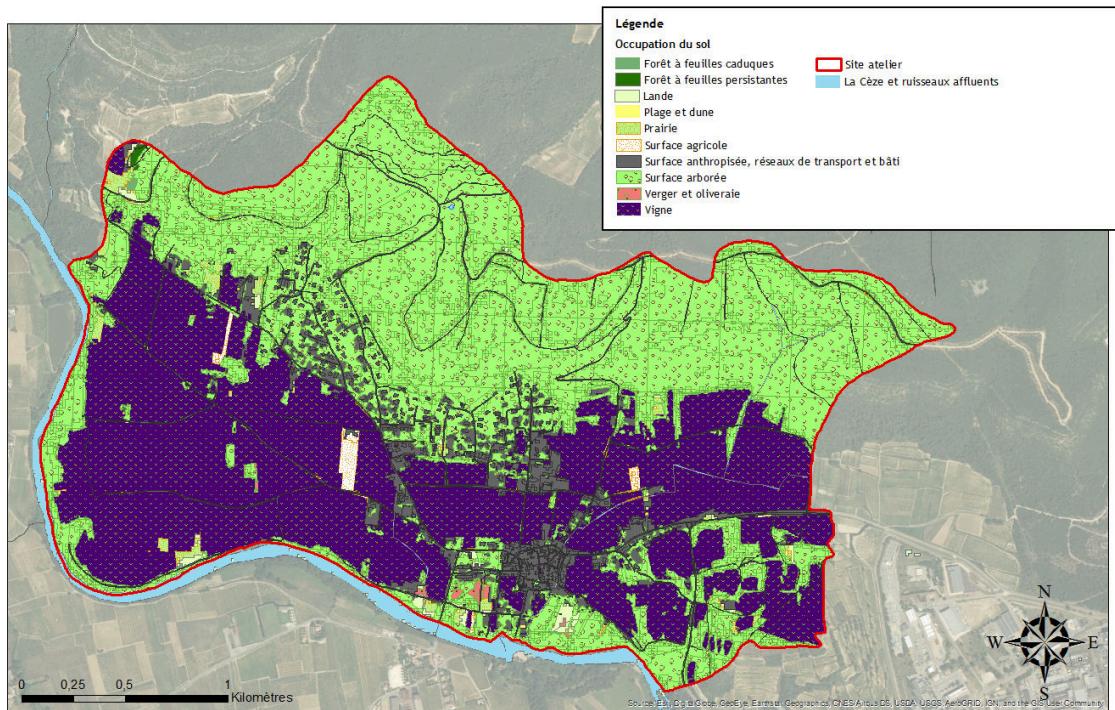


Figure 33 : Carte d'occupation du sol sur le site atelier.

5.1.3.4 Hydrologie - La Cèze

Prenant sa source dans les contreforts du mont Lozère, à 793 mètres d'altitude sur la commune de Saint-André-Capcèze, la Cèze est un affluent du Rhône s'étendant sur plus de 126 km jusqu'à la confluence avec le Rhône au niveau des communes de Codolet et de Laudun-l'Ardoise à 27 mètres d'altitude. Son bassin versant s'étend sur 1359 km², à travers 103 communes dont 89 dans le département du Gard en suivant un cours sinueux d'Ouest en Est, traversant des gorges sur sa partie amont puis des plaines alluviales sur sa partie aval. Ce cours d'eau est caractérisé par des fluctuations saisonnières de débits caractéristiques des régimes Cévenols avec d'importantes crues au printemps et surtout à l'automne, et de très basses eaux en périodes estivales. Sur sa partie amont, le bassin versant est caractérisé par de fortes pentes, associées à un substratum granitique qui ralentit et limite l'infiltration des eaux de pluie engendrant une amplification de la réponse hydrologique. Le débit instantané maximum enregistré par la station hydrométrique de Bagnols-sur-Cèze (la plus proche du site d'étude) est de 3300 m³/s alors que le débit moyen journalier maximal au cours de la période d'étude est de 409 m³/s. La présence du barrage de Sénéchas, mis en service en 1976, a pour fonction première l'écrêtage de crues mais aussi le soutien d'étiage en période estivale (A.B.Cèze, 2012; Bertoncello, 2015). Entièrement inondé en 2002, le village de Chusclan ainsi qu'une grande partie de la plaine alluviale viticole à l'Ouest du village sont situés dans le lit majeur de la Cèze.

5.2 Matériel et méthode

5.2.1 Délimitation et fractionnement du site atelier

Le site d'étude étant caractérisé par d'importantes précipitations ponctuelles, lors des épisodes cévenoles notamment (cf. 5.1.3), la commune de Chusclan a mis en place un réseau d'évacuation des eaux de pluie pour lutter contre les inondations avec notamment la création de canaux favorisant l'écoulement des eaux de pluies (Cf. 5.2.5.1) et drainant trois parties distinctes de la commune. A partir de ce réseau pluvial et en fonction de la distance au centre de Marcoule, la zone atelier a été divisée en trois parties : la partie Est, la plus proche du centre de Marcoule ; la partie Ouest, la plus éloignée et la partie centrale. Chacune de ces parties a fait l'objet de prélèvements de matrices biotiques et abiotiques. Celles-ci sont présentées, au même titre que les stations d'échantillonnages associées, dans la Figure 34.

Les distances entre ces différentes parties et le centre de Marcoule ont été calculées par l'intermédiaire des centroïdes via le logiciel ArcGis ®.

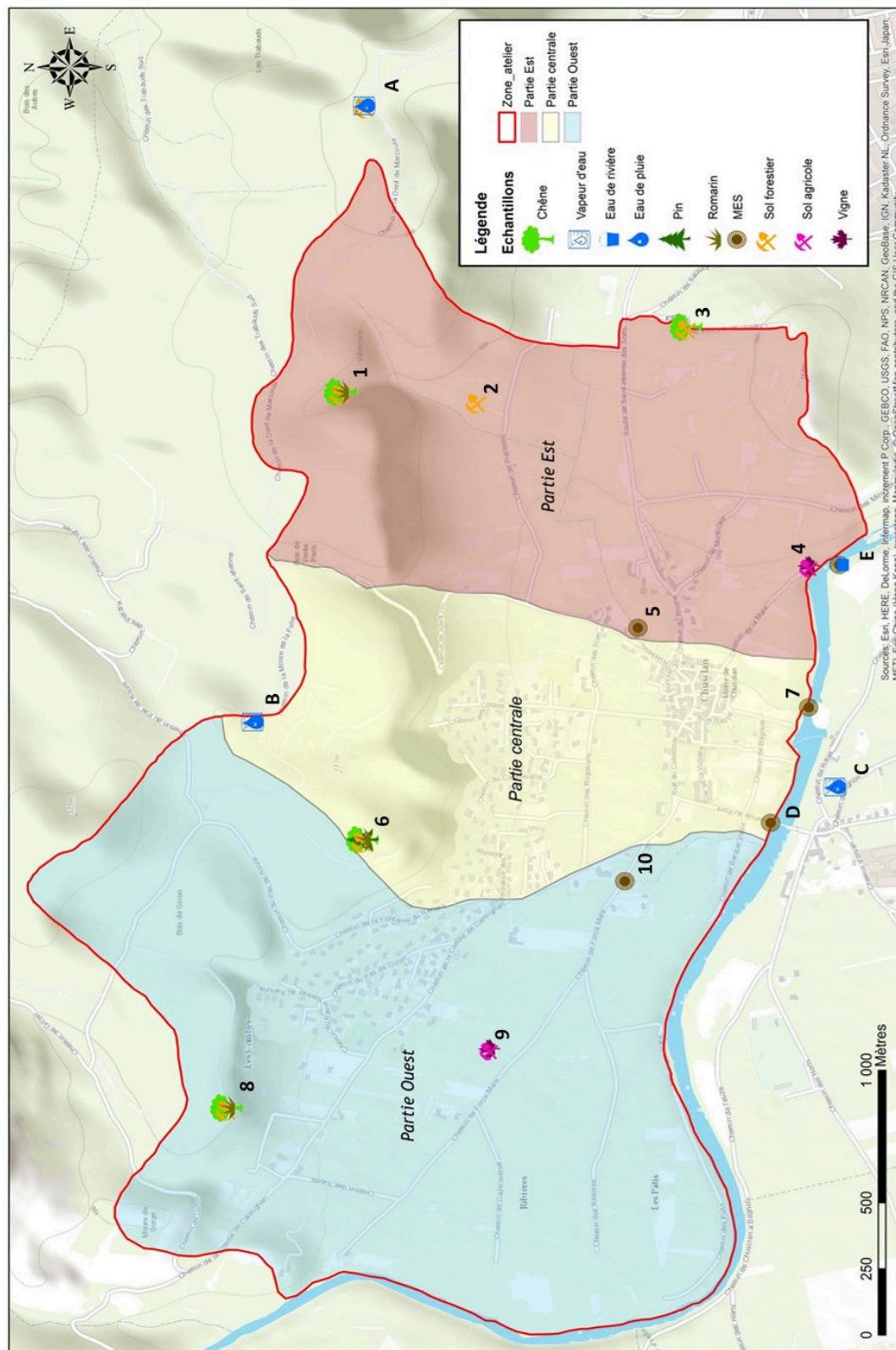


Figure 34 : Carte du site atelier investigué à proximité du centre CEA de Marcoule (cf. Figure 36), divisée en trois zones distinctes, et représentations des stations de prélèvement et des matrices échantillonnées.

5.2.2 La surveillance de l'IRSN

L'une des missions régaliennes de l'IRSN est la surveillance radiologique de l'environnement du territoire français. Dans ce cadre, l'IRSN a mis en place au début des années 1990, des prélèvements de végétaux afin de mesurer les concentrations en tritium (TOL et TED) dans la biomasse végétale à proximité immédiate du centre de Marcoule. Ces prélèvements sont composés essentiellement d'échantillons de feuilles de chênes verts (*Quercus ilex*) et de peupliers (*Populus*). Après une première campagne de mesures réalisée entre 1991 et 1992, le programme de surveillance a débuté en 2009 par le biais de prélèvements annuels. Près de 18 stations, réparties en fonction de la rose des vents sur un périmètre de 3,5 km autour du site, ont fait l'objet de prélèvements dans cette optique de surveillance, ce qui a permis de suivre l'effet de la diminution des rejets atmosphériques de tritium par le centre de Marcoule sur les concentrations en tritium dans les végétaux prélevés.

Au cours du programme de surveillance, deux stations, situées à 0,2 km au sud et 0,8 km au nord du centre de Marcoule ont été régulièrement échantillonnées. L'évolution temporelle des concentrations en TOL dans les feuilles d'arbres prélevées est présentée dans la Figure 35.

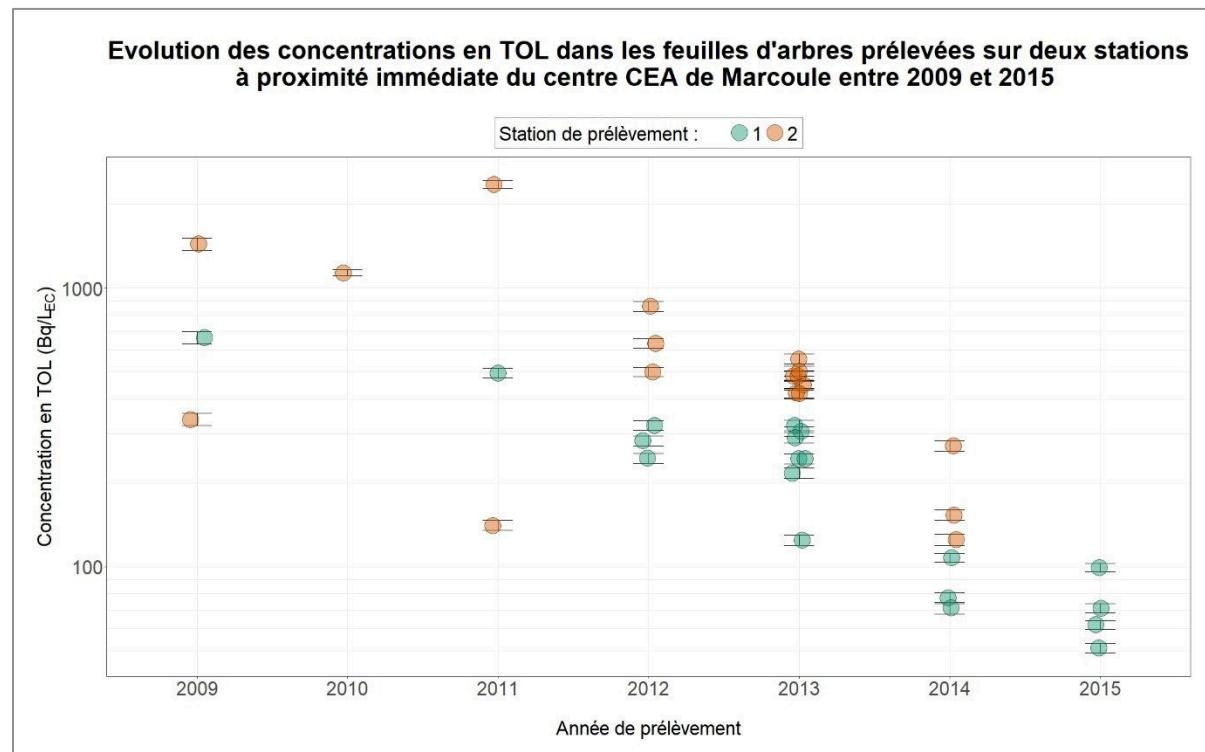


Figure 35 : Evolution temporelle des concentrations en TOL mesurées dans les feuilles d'arbres de deux stations de prélèvement situées à proximité immédiate du centre CEA de Marcoule, dans le cadre du programme de surveillance de l'IRSN.

En dépit de la variabilité observée, une diminution sensible des concentrations en TOL dans les feuilles d'arbres a été observée au cours des 6 années de suivi. En effet, les teneurs en TOL dans les échantillons prélevés au sud (station 2) étaient supérieures à 1000 Bq/L_{EC} de 2009 à 2011, alors qu'en 2013 les niveaux ne dépassaient pas 600 Bq/L_{EC}.

La station 1, située la plus au nord dans l'axe secondaire des vents et légèrement plus éloignée du centre, montrait des concentrations en TOL logiquement moins élevées que pour la station précédente, mais une tendance similaire avec des valeurs ayant diminué d'environ 600 Bq/L_{EC} en 2009 à moins de 100 Bq/L_{EC} en 2015.

5.2.3 Instrumentation et échantillonnage du milieu aquatique

Afin d'étudier les transferts de tritium lié à la matière organique au sein du compartiment aquatique, depuis le bassin versant du site atelier vers la Cèze, deux stations aquatiques ont été instrumentées. La première est une station témoin (H), non influencée par les rejets du centre de Marcoule, située au niveau d'un seuil sur la commune de Cornillon, à environ 22 km en amont du site atelier. La seconde station (G) est située à environ 3,5 km en aval du site atelier, sur la commune de Codolet, permettant le prélèvement d'échantillons de matières érodées pouvant être marqués par les rejets atmosphériques du centre CEA. Ces deux stations ont également été utilisées pour des prélèvements de vapeur d'eau, présentés par la suite dans la 5.2.4.



Figure 36 : Représentation des stations d'instrumentation, hors influence des rejets du centre CEA de Marcoule et en amont du site atelier (H), ainsi qu'en aval de la zone étudiée (G).

5.2.3.1 Pièges à matières en suspension (MES)

L'objectif principal est de calculer les flux sédimentaires et de TOL en amont et en aval de la Cèze, en discriminant les apports autogéniques (matière organique particulaire aquatique telles que les algues) et allogéniques (matière organique particulaire terrestre apportée par le lessivage et l'érosion des sols). Afin de réaliser un prélèvement des matières en suspension (MES) transportées par la Cèze et intégré dans le temps, deux pièges identiques à ceux développés par Phillips et al. (2000), ont été placés en amont (H - zone témoin) et en aval du site atelier (G) (Figure 37). La collecte des MES et les étapes de maintenance des pièges ont été réalisées sur un pas de temps de 2 mois permettant d'obtenir des échantillons représentatifs qualitativement et quantitativement des matières inférieures à 4mm transportées et de déterminer le flux solide total transporté sur la période d'échantillonnage. Chaque piège est composé d'une tête conique percée d'un orifice de 4 mm de diamètre, d'un tube creux de 98 mm de diamètre constituant le corps du piège (1 m) ainsi que d'un couvercle percé d'un orifice de 4 mm de diamètre à l'autre extrémité, le tout conçu en inox. Le piège est positionné dans le sens du courant, la partie conique en amont afin de ne pas perturber les flux et limiter la ségrégation des particules par la tête conique. La vitesse d'écoulement chute alors d'un facteur 600 dans le corps du piège, permettant la décantation des MES. Les pièges sont protégés des embâcles et autres aléas grâce à une cage en inox dimensionnée pour ne pas perturber les flux liquides et solides.

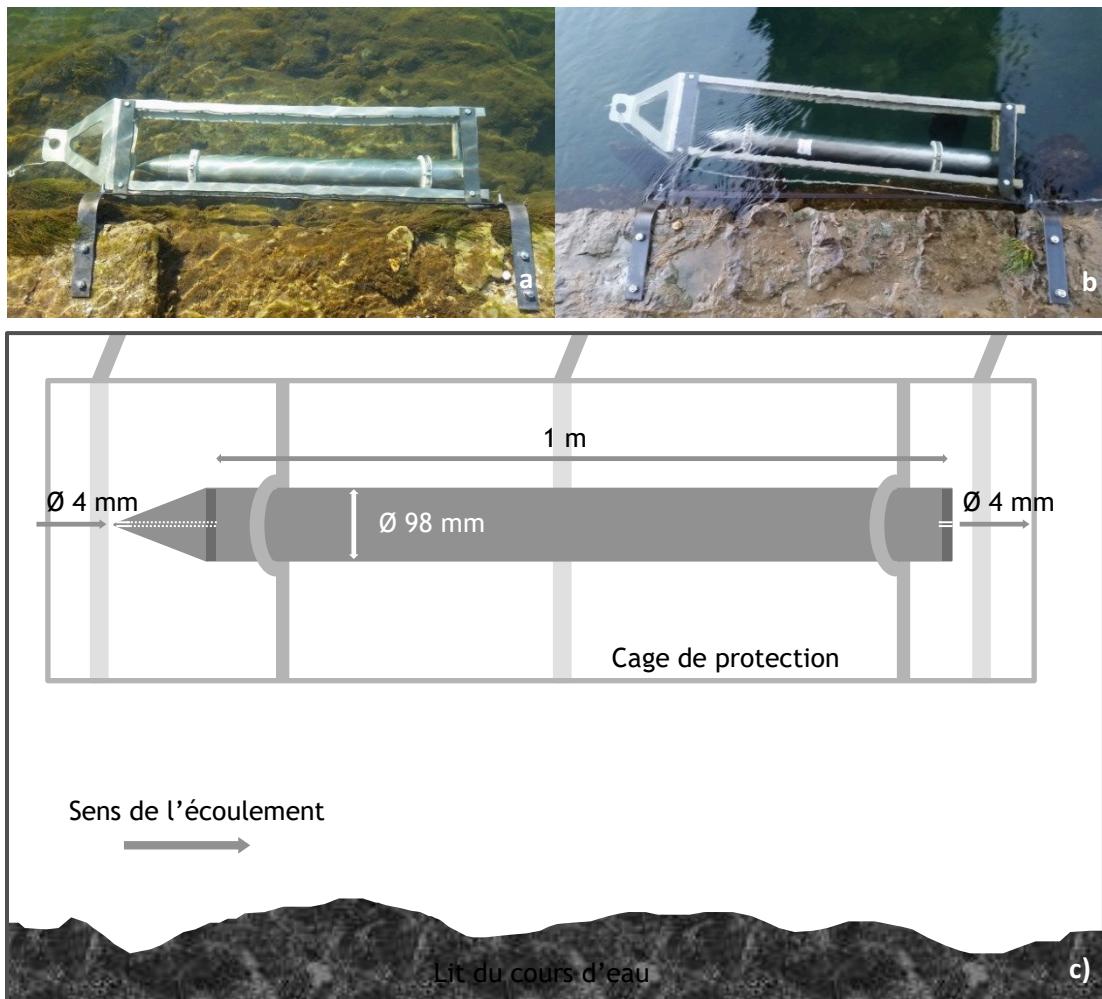


Figure 37 : Photo du piège à MES sur le site d'instrumentation en amont (a), en aval (b) et schéma du dispositif utilisé (c) (d'après Phillips et al., 2000).

Des sondes multi-paramètres YSI 600-OMS-V2 ont également été mises en place en parallèle de ces pièges afin d'acquérir des mesures de conductivité, de pression, de température, de turbidité et de teneurs en pigments chlorophylliens, sur un pas de temps de 5 minutes, tout au long de la période d'instrumentation.

5.2.3.2 Centrifugeuse *in situ*

La surveillance des débits et hauteurs d'eau de la Cèze, par le biais du réseau « Vigicrue »⁴ a permis à trois reprises de mettre en place un prélèvement de matières en suspension par centrifugation lors d'épisodes hydrologiques intenses. Réalisé pendant deux heures environ pour obtenir une

⁴ Disponible à l'adresse : <https://www.vigicrues.gouv.fr/>

quantité de matière suffisante pour la mesure du TOL par la technique de recroissance de l'hélium 3 (cf. partie 2.2.2.2), l'échantillonnage a été fait grâce à une centrifugeuse « Westfalia Separator AG séparateur ». Le cœur de la centrifugeuse est composé d'un bol en acier inoxydable (volume max : 0.8 dm³), d'un distributeur et de multiples assiettes tournant à grande vitesse (Ongley and Thomas, 1989). Sous l'effet de la force centrifuge, les particules solides glissent le long des assiettes pour être récupérées dans le bol (Figure 38). L'eau clarifiée est ensuite refoulée à l'extérieur de la pompe. L'alimentation électrique de la centrifugeuse nécessitant une tension de 440 V (AC), un groupe électrogène ITC Power IC 420 a été utilisé.



Figure 38 : a) Vue éclatée du système de rotation et de rétention des matières en suspension de la centrifugeuse, d'après Westfalia (GEA) b) Centrifugeuse c) Groupe électrogène alimentant la centrifugeuse.

Le pompage de l'eau du cours d'eau pour alimenter la centrifugeuse s'est fait au moyen d'une pompe à eau thermique Honda WX10K1 permettant un débit de pompage maximum de 140 l/min avec une autonomie de 1 heure 20 min.

5.2.3.3 Autres prélèvements ponctuels

Un prélèvement ponctuel et mensuel d'eau de la Cèze, filtré in situ, a été réalisé tout au long de la période d'instrumentation en parallèle des étapes de maintenance afin d'obtenir une chronique des teneurs en tritium sur chaque point d'instrumentation. L'utilisation d'une canne de prélèvement a permis d'échantillonner au centre de la rivière et de la colonne d'eau pour une meilleure

représentativité. Les échantillons étaient stockés en glacière jusqu'au laboratoire puis en chambre froide avant l'envoi au laboratoire de mesure.

Des laisses de crues ont également été prélevées aux stations D et E (cf. Figure 34) de façon ponctuelle à la suite d'importants épisodes de crues. Les étapes de prélèvement, conditionnement et stockage sont similaires à ceux développés dans la partie 2.1.1.

5.2.4 Instrumentation et échantillonnage du milieu atmosphérique

Comme présenté précédemment, notamment dans le Chapitre 1, l'incorporation du tritium dans les espèces végétales se produit à partir de l'eau tritiée, l'hydrogène tritié (HT) n'étant pas absorbé directement par la végétation de par sa très faible solubilité avec l'eau. Les teneurs en eau tritiée dans les précipitations et la vapeur d'eau ont donc fait l'objet d'un suivi et de mesures sur différents pas de temps et pour différentes stations du SA.

5.2.4.1 *Pluviomètres*

Les précipitations représentent un vecteur de transfert prédominant du tritium sous forme HTO vers les surfaces terrestres. Afin d'adapter le système de prélèvement des eaux de pluie aux conditions climatiques et météorologiques propres au site (cf. 5.1.3.2), des tests ont été faits en laboratoire en vue de concevoir des préleveurs permettant d'isoler les échantillons des niveaux ambients atmosphériques par temps sec. De plus, les pluviomètres, présentés sur la Figure 39 ont été conçus pour tenir compte des préconisations de l'AIEA concernant le prélèvement d'échantillons destinés à la mesure du tritium sous forme HTO (AIEA, 1998; AIEA, 2014). Le système est donc composé d'un réceptacle (une éprouvette graduée en verre de 1000 ml) contenant 40 ml d'huile de paraffine liquide (Cooper), permettant d'isoler l'échantillon de l'air contenu dans l'éprouvette tout au long du prélèvement (Belot et al., 1996). A l'extérieur, il est entouré de papier aluminium afin de rendre le contenant opaque pour limiter les phénomènes de proliférations microbiennes dans l'échantillon. L'échantillon est isolé du milieu ambiant par un bouchon et du polymère d'extérieur résistant aux UV, accueillant un collecteur (entonnoir en verre). Une balle en caoutchouc, est posée au fond du collecteur. Du fait de son poids et de sa constitution, elle permet à l'eau déposée dans le collecteur de s'introduire dans le réceptacle, progressivement, jusqu'à ce que celui-ci soit rempli. A saturation, l'eau de pluie s'accumule dans le collecteur et la balle se met alors à flotter. Une bille métallique inerte, initialement posée sur la balle en caoutchouc tombe alors au fond du collecteur pour isoler l'échantillon contenu dans le réceptacle jusqu'à la récupération de celui-ci.

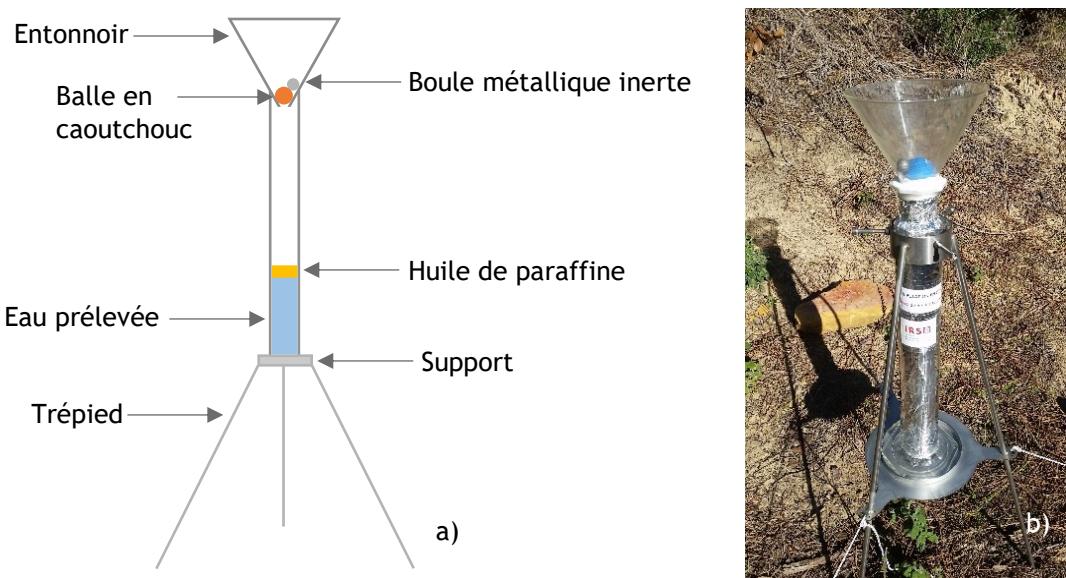


Figure 39 : a) Schéma descriptif d'un des pluviomètres conçu et déployé et b) photo du système utilisé.

L'échantillon est ensuite prélevé par le biais d'un siphon et d'une pompe à vide, filtré (filtres millipores à 0,45 µm HA) et conditionné in-situ dans des flacons en verre ambré, puis stockés en glacière jusqu'au laboratoire. La fréquence d'échantillonnage est d'environ 1 mois afin de bénéficier d'une chronique mensuelle mais peut cependant varier en fonction du cumul des précipitations et du remplissage des collecteurs. Le suivi des précipitations est effectué par le biais des données Météo France⁵ réalisées sur un pas de temps de 6 minutes grâce à une station de mesure située sur la commune de Chusclan (située à 200 mètres au sud du centre de Marcoule).

5.2.4.2 Piégeurs passifs

Plusieurs campagnes d'échantillonnage de la vapeur d'eau ont été menées par périodes de 3 semaines à 1 mois grâce à des piégeurs passifs. Il s'agit d'un support de forme cylindrique contenant 180 g de tamis moléculaire activé (zéolithe) qui permet le piégeage des molécules d'eau contenues dans l'humidité ambiante. Ce dispositif permet l'incorporation de ces molécules en continu sur une période d'échantillonnage comprise entre 24 heures et 1 mois. Un hygromètre est également installé à proximité du dispositif passif pour la mesure en continu de ce paramètre tout au long de la période d'échantillonnage. Les pièges sont ensuite récupérés, conditionnés dans des sacs aluminisés thermo-soudés et expédiés au laboratoire pour la désorption puis la mesure de l'eau prélevée ainsi que la réinitialisation du piège.

⁵ Publithèque disponible à l'adresse : <https://publitheque.meteo.fr/>

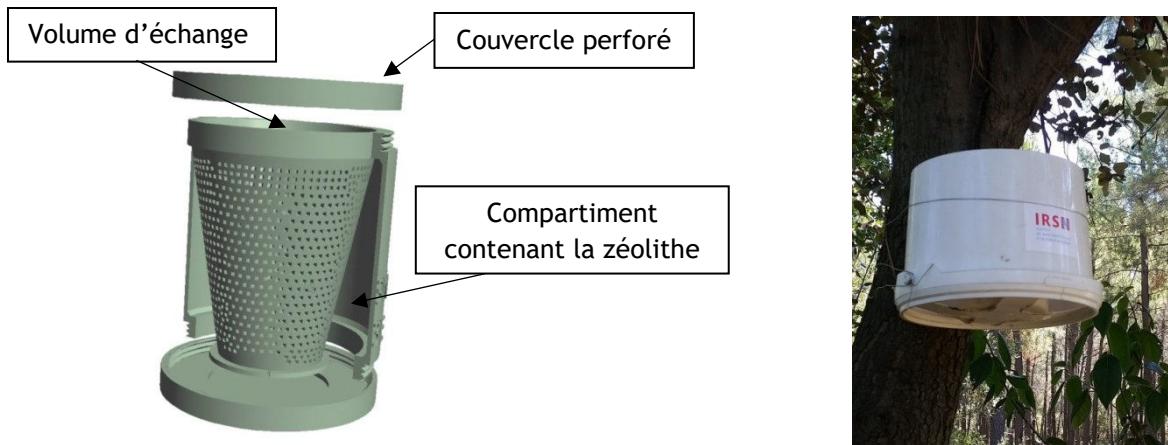


Figure 40 : a) Coupe axiale d'un piégeur passif développé par l'IRSN et b) Dispositif contenant le piège passif lors de l'instrumentation in-situ.

5.2.4.3 Condenseur à tritium

La mesure de l'humidité ambiante peut se faire également de façon ponctuelle à l'aide d'un condenseur à tritium H3R7000, sur une période d'échantillonnage modulable d'environ une heure (cf. Figure 41). Ce dispositif permet, dans un premier temps, l'aspiration de l'air et le captage de la vapeur d'eau contenue dans le milieu ambiant au travers d'un piège froid maintenu à -35°C. Dans un second temps, des résistances réchauffent le piège froid pour faire fondre le givre piégé. La mesure de l'humidité absolue sur une fréquence d'une minute est également faite tout au long du prélèvement.



Figure 41 : Photo d'un condenseur à tritium SDEC H3R7000, utilisé dans le cadre de cette étude pour le prélèvement d'échantillons de vapeur d'eau.

Cette technique nécessitant une alimentation électrique est cependant difficilement applicable sur le terrain de façon régulière pour l'acquisition de chroniques de mesures.

5.2.5 Instrumentation et échantillonnage du milieu terrestre

5.2.5.1 *Mud traps*

Un dispositif de prélèvement de matières terrigènes érodées par les précipitations a été conçu et utilisé au cours de la phase d'instrumentation du site atelier (cf. Figure 42). De par le contexte climatique et notamment la présence de précipitations cévenoles de type orageuses sur le site étudié, des canaux bétonnés d'évacuation des eaux de pluie ont été créés et dimensionnés pour éviter les inondations sur la commune de Chusclan. Ainsi, 3 canaux d'écoulement d'une section de 2 m² environ, répartis sur la zone atelier, ont été dimensionnés pour récupérer les eaux de pluies des trois zones distinctes (représentées sur la Figure 34) et les évacuer vers la Cèze.

La mise en place des « Mud traps » dans ces canaux bétonnés a donc permis de prélever des échantillons issus de chacune de ces zones afin de comparer les teneurs en TOL provenant du lessivage des bassins versants respectifs avec celles mesurées dans les sédiments et laisses de crue de la Cèze.



Figure 42 : a) Photo d'un Mud Trap, b) Schéma de conception associé (inspiré de Phillips et al., 2000) et c) Photo de la section d'un des canaux d'écoulement des précipitations.

Ces pièges sont inspirés de ceux utilisés par Phillips et al. (2000) et adaptés pour être déployés en quantité à faible coût. Ils permettent de récupérer de la matière de façon intégrée dans le temps durant la période de pose. L'objectif de ce prélèvement est quantitatif afin d'avoir assez de matière pour la mesure du TOL. L'eau et les matières en suspension rentrent dans le tube en PVC par un orifice de 8 mm de diamètre, la vitesse chute à l'intérieur du tube d'un diamètre 100 mm

permettant une diminution de la vitesse d'écoulement d'un facteur 156, suffisant pour permettre la décantation des matières en suspension provenant des sols lessivés. La granulométrie du matériel récolté est alors inférieure au diamètre d'ouverture (8 mm). La récupération des échantillons de matières érodées est réalisée à la fin de chaque épisode météorologique d'importance. Les échantillons sont conditionnés et congelés dès leur retour au laboratoire.

5.2.5.2 Prélèvements de sols

L'objectif étant de mesurer des échantillons marqués par d'anciens rejets des installations du centre de Marcoule, le choix des horizons et couches de sol à prélever a été fait selon la méthode décrite dans la partie 4.1.2.2.2. Les échantillons de litières de pins d'Alep, d'humus et de l'horizon organo-minéral (OL, OF, A) ont été prélevés en fonction de leurs présences sur chaque station, puis qualifiés selon leurs caractéristiques morphologiques définies notamment par Kurz-Besson (2000). Les prélèvements réalisés correspondent à des surfaces naturelles forestières, à l'exception des échantillons issus des stations 4 et 9 (Cf. Figure 34) caractéristiques de sols agricoles (vignes), remaniés.

5.2.5.3 Prélèvements de matrices végétales

L'étude des composantes végétales étant essentielle pour la compréhension des mécanismes d'incorporation et de transfert du tritium dans la matière organique, deux grands types de végétaux, d'âge variable et caractérisés par des modes de croissance différents ont été prélevés au cours de la période d'étude.

La partie boisée de la zone d'étude étant majoritairement composée de chênesverts (*Quercus ilex*) à feuillage persistant, divers prélèvements pour la mesure des teneurs en TOL ont été réalisés : de jeunes pousses du mois, de feuilles de l'année et d'autres âgées de 2 à 3 ans (Figure 43 a) ainsi que de branches et de troncs (Figure 43 b) (Gratani et al., 2000). Afin de dater les échantillons de bois, des disques (appelés aussi galettes) ont tout d'abord été séchés durant plusieurs semaines avant d'être poncés. L'étape de ponçage a été réalisée à l'aide de bandes abrasives sur toiles contenant différentes tailles de grains, pour des densités allant de 80 jusqu'à 400 (équivalent en termes de taille, du grain le plus grossier vers le plus fin). Après le ponçage, les chronologies de cernes ont été mesurées sous loupe binoculaire, permettant d'estimer l'âge de chaque disque. Ces deux dernières étapes ont été réalisées au sein de l'Institut Méditerranéen de Biodiversité et d'Ecologie marine et continentale (IMBE).

Le second type de prélèvement a concerné des échantillons d'arbustes, et plus particulièrement des branches de romarin (*Rosmarinus officinalis*) (Figure 43 c), dont les feuilles sont également persistantes.

Enfin, des feuilles de vignes et des échantillons de raisins ont également été prélevés.



Figure 43 : a) Echantillons de feuilles de chêne vert (*Quercus ilex*), b) Disque d'un tronc de chêne vert prélevé et c) Plant de romarin.

5.3 Résultats

Les concentrations en tritium sous forme d'eau tritiée et liée à la matière organique sont représentés respectivement dans l'Annexe 6 et dans l'Annexe 7

5.3.1 Estimation des niveaux ambients à travers les concentrations en tritium sous forme libre (TED et HTO) dans l'environnement du site atelier

Les concentrations en tritium sous forme libre (eau tritiée) ont été mesurées afin de déterminer le niveau ambiant pour chaque compartiment environnemental sur le site atelier et pour l'étude des déséquilibres avec la forme liée du tritium dans les matrices solides. Dans ce chapitre, le tritium sous forme d'eau tritiée, contenu dans les milieux atmosphérique et aquatique (vapeur d'eau, précipitations et eau de rivière) est défini en tant que « HTO ». L'eau tritiée mesurée dans l'eau tissulaire des végétaux ou interstitielle dans les matrices détritiques (sols et matrices sédimentaires) est définie comme « TED » afin de respecter la terminologie utilisée en métrologie. Comme décrit précédemment, il s'agit dans les deux cas de la même forme libre du tritium.

L'analyse descriptive de l'ensemble des concentrations en tritium sous forme libre mesurées est présentée dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Description des concentrations en tritium sous forme d'eau tritiée, mesurées dans différentes matrices prélevées sur le site atelier pour chaque compartiment environnemental investigué au cours de la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Avec « n » : le nombre de valeurs existantes, « CV » : le coefficient de variation (Ecart type / Moyenne) (%), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l'« Histogramme » représente la répartition des effectifs pour chaque variable. Les concentrations sont exprimées en Bq/L à la date de prélèvement.

Matrices étudiées	n	Moyenne	Ecart type	CV	Min	p25	Médiane	p75	Max	Histogramme
-------------------	---	---------	------------	----	-----	-----	---------	-----	-----	-------------

Vapeur d'eau (HTO)	11	12,4	6,94	56	3,15	8,27	11,7	15,7	24,1	
Précipitations (HTO)	41	6,84	6,87	100	1,2	2,1	3,4	8,7	28,4	
Végétaux (TED)	27	11,2	7,7	69	2,2	5,45	11	14,1	29,7	
Sol (TED)	10	9,84	9,71	99	2,4	3,17	3,65	17,07	26,4	
Eau de la Cèze (HTO)	10	0,63	0,18	29	0,37	0,56	0,59	0,72	0,99	
Sédiments (TED)	5	7,06	13,07	185	0,37	0,72	1,8	2	30,4	

5.3.1.1 Compartiment atmosphérique

Les concentrations en HTO mesurées dans les précipitations et la vapeur d'eau au cours de la période d'instrumentation sont respectivement représentées sur la Figure 44 a et b.

Comme mentionné dans le Tableau 19, les concentrations les plus importantes, toutes stations confondues, ont été mesurées dans la vapeur d'eau, avec une valeur moyenne de 12,4 Bq/L associée à un écart type de 6,94 Bq/L ($n = 11$). Les résultats de février 2016 (cf. Figure 44) correspondent à des prélèvements ponctuels par condenseurs tritium (cf. 5.2.4.3) à l'inverse de celles de mars, mai et septembre qui correspondent à des prélèvements intégrés (cf. 5.2.4.2). Les résultats obtenus sur la station A (cf. Figure 34), la plus proche du centre de Marcoule (environ 1,5 km) semblent supérieures à ceux obtenus sur la station C (située à environ 2,1 km). Ils peuvent être comparés aux concentrations mesurées dans la vapeur d'eau à la station H en amont du site atelier, située en dehors de l'influence des rejets du centre de Marcoule (cf. Figure 34), pour lesquelles les teneurs varient entre 1,4 et 2,73 Bq/L ($\mu = 1,98$ Bq/L ; $\sigma = 0,68$ Bq/L ; $n = 3$).

Dans les précipitations, la concentration moyenne toutes stations confondues est plus faible que dans la vapeur d'eau ($\mu = 6,84$ Bq/L ; $\sigma = 6,87$ Bq/L ; $n = 41$) mais les valeurs sont plus hétérogènes, associée à un CV = 100 %, sur l'ensemble de la chronique de mesure (Tableau 19). Les teneurs mesurées dans les eaux de pluie sont du même ordre de grandeur entre les trois stations, bien que, comme pour la vapeur d'eau, la station A présente les teneurs les plus élevées ($\mu = 7,9$ Bq/L ; $\sigma = 6,6$ Bq/L), et la station C les plus faibles ($\mu = 5,9$ Bq/L ; $\sigma = 5,7$ Bq/L).

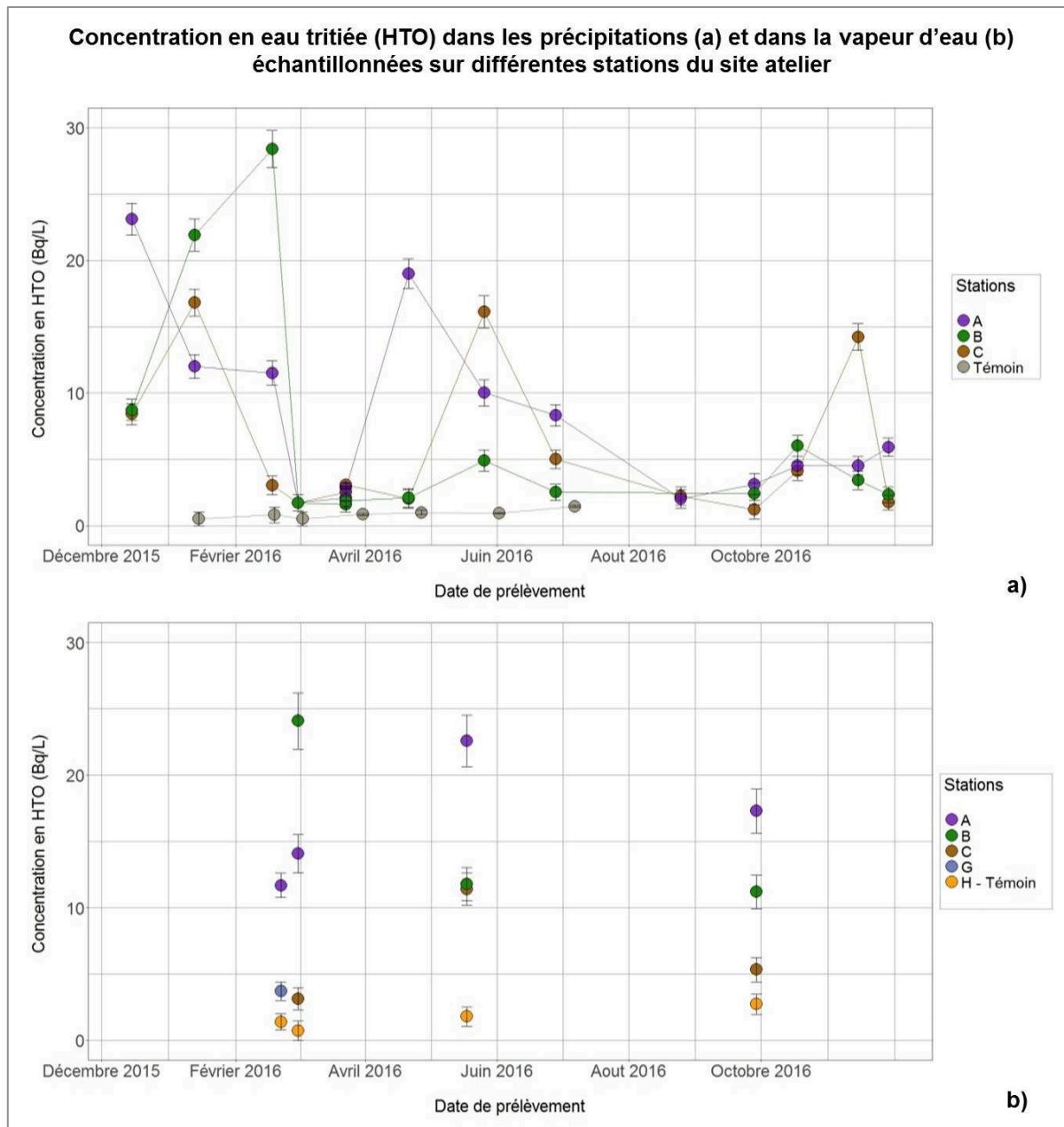


Figure 44 : Evolution des concentrations en tritium sous forme libre (HTO) dans les précipitations (a) et dans la vapeur d'eau (b), sur les différentes stations instrumentées au sein du site atelier pour l'ensemble de la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Les concentrations sont exprimées en Bq/L à la date de prélèvement. La station témoin utilisée pour la mesure du HTO dans les précipitations est située en dehors de l'influence de rejets d'installations nucléaires, dans le département du Var sur la commune de Saint-Julien le Montagnier (coordonnées : 43.6907°, 5.9083°).

Les mesures réalisées dans le compartiment atmosphérique confirment l'influence des rejets tritiés, émis par les installations du centre de Marcoule, sur le site atelier.

5.3.1.2 Compartiment terrestre

Les concentrations en eau tritiée mesurées dans l'eau tissulaire des végétaux et dans l'eau interstitielle des échantillons de sol sont représentées respectivement sur la Figure 45-a et b.

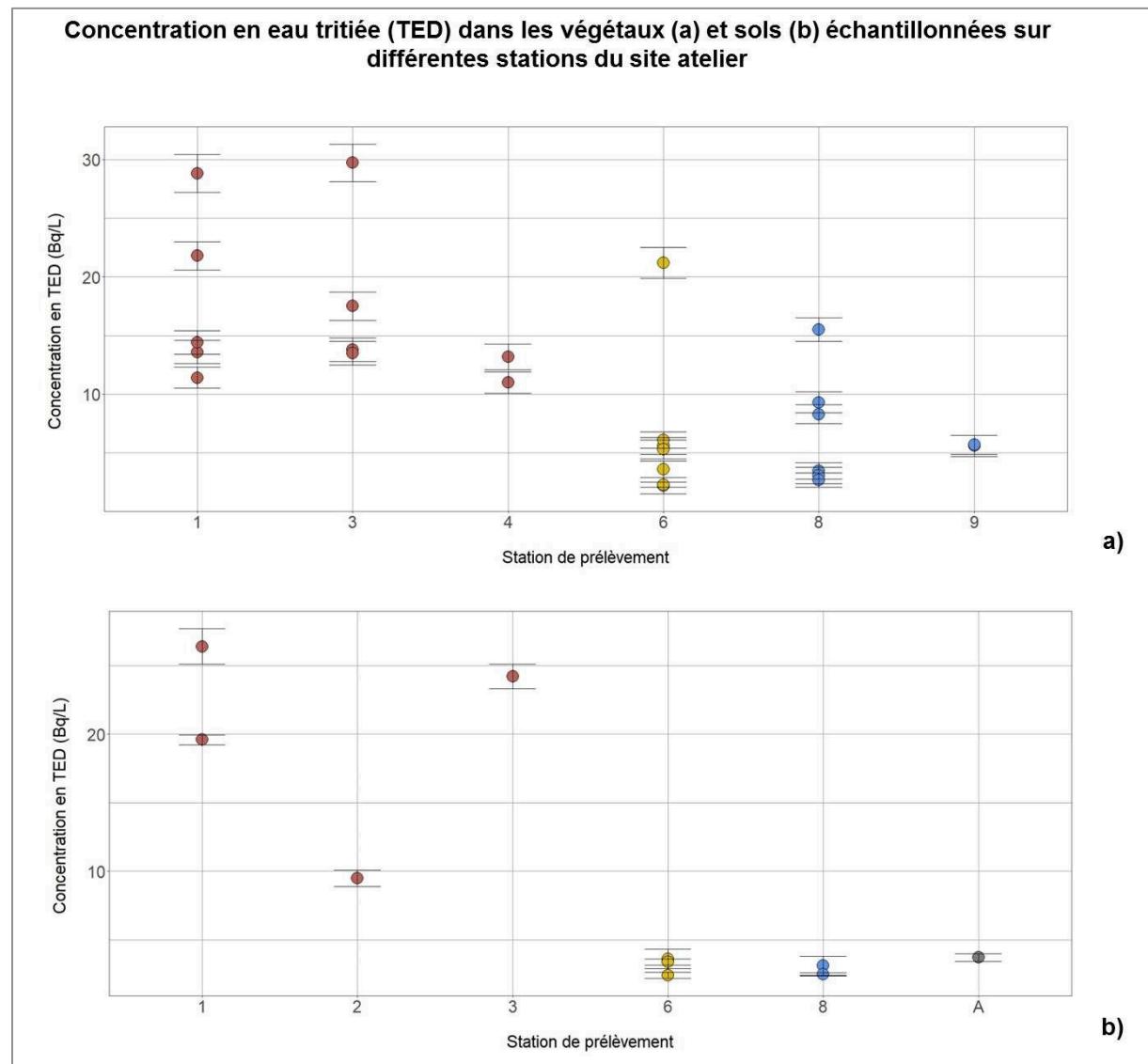


Figure 45 : Evolution des concentrations en tritium sous forme libre (TED) dans les végétaux (a) et dans les échantillons de sol (b), prélevés sur les différentes stations instrumentées au sein du site atelier pour l'ensemble de la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). La couleur des points (ainsi que le numéro des stations) donne une indication, dans ce graphique, sur la localisation des stations (rouge : partie Est, la plus proche du centre ; jaune : partie centrale ; bleu : partie Ouest).

Les concentrations en TED mesurées dans les végétaux sont comprises entre $2,2 \pm 0,7$ et $29,7 \pm 1,6$ Bq/L, toutes stations confondues ($\mu = 11,2$ Bq/L ; $\sigma = 7,7$ Bq/L ; $n = 27$) et semblent être à l'équilibre avec celles dans la vapeur d'eau ($\mu = 12,4$ Bq/L ; $\sigma = 6,94$ Bq/L) malgré un écart type

important. Cette similitude, qui pourrait être expliquée par la prépondérance de l'humidité ambiante en tant qu'apport d'eau tritiée aux plantes par rapport à l'eau du sol provenant des précipitations, sera discutée dans la partie 5.4 (Discussion et conclusion).

La concentration moyenne en TED dans les sols toutes stations confondues ($\mu = 9,84 \text{ Bq/L}$; $\sigma = 9,71 \text{ Bq/L}$ et $n = 10$) est supérieure aux teneurs moyennes dans les pluies mais inférieures à celles de la vapeur d'eau. Ces valeurs sont hétérogènes ($CV = 99 \%$) et reflètent vraisemblablement un mélange entre ces deux apports atmosphériques. En effet, les échantillons ayant été prélevés dans les premiers cm de sol, essentiellement sur le plateau calcaire situé au nord du site, il est très peu probable qu'ils soient influencés par des « remontées de nappes » et donc par les teneurs en HTO dans les eaux souterraines.

Enfin, les concentrations en TED diminuent avec l'augmentation de la distance entre les stations et le centre CEA dans les échantillons de végétaux et sols prélevés (Figure 45-a et b)

5.3.1.3 Compartiment aquatique

Les concentrations en HTO mesurées dans les échantillons d'eau prélevés dans la Cèze, en aval du site atelier à la station G (Figure 46) sont en moyenne de $0,63 \text{ Bq/L}$ ($\sigma = 0,18 \text{ Bq/L}$; $n = 10$). Les concentrations mesurées en amont du SA sur la station H, située hors influence des rejets atmosphériques du centre de Marcoule, sont similaires aux précédentes ($\mu = 0,61 \text{ Bq/L}$; $\sigma = 0,12$; $n = 7$) (Figure 46). La similarité de ces deux jeux de données au cours de la période d'étude, met en évidence l'absence d'influence du centre de Marcoule sur les teneurs en HTO dans les eaux de la Cèze, à l'inverse de ce qui a été observé dans le compartiment atmosphérique.

En outre, ces valeurs, peu variables ($CV = 29 \%$) sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les cours d'eau non influencés par les rejets d'installations nucléaires (comprises entre $0,12 \pm 0,11$ et $0,86 \pm 0,15 \text{ Bq/L}$) (cf. Chapitre 3).

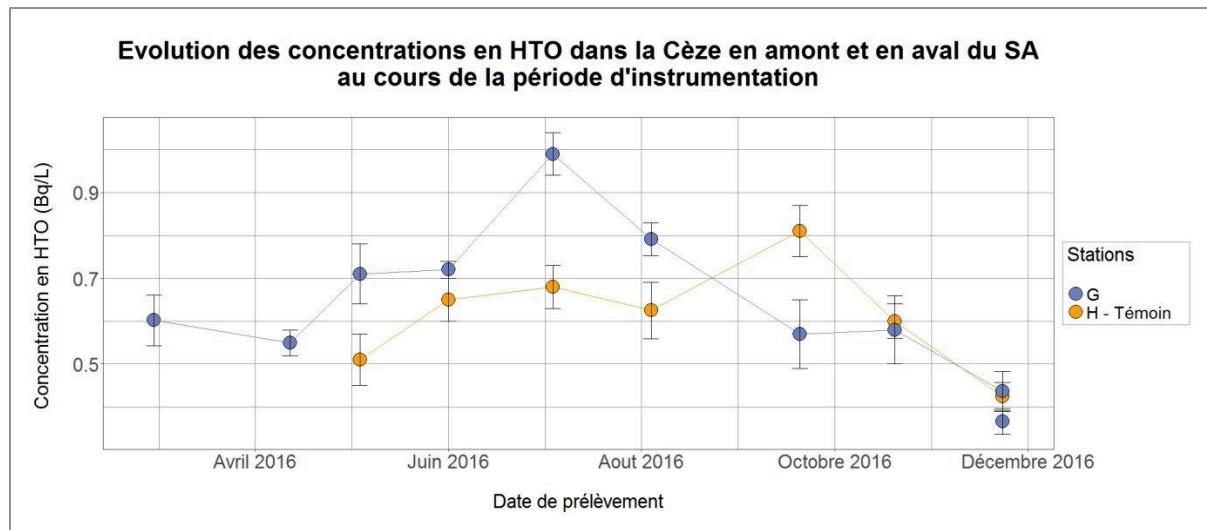


Figure 46 : Concentrations en HTO mesurées dans l'eau de la Cèze, en aval du site atelier (station G) et hors influence des rejets du centre de Marcoule (station H).

Les concentrations en TED contenues dans l'eau interstitielle des sédiments (laisses de crues) prélevés sur les stations D, E et G sont comprises entre $0,37 \pm 0,03$ et $30,4 \pm 1,5$ Bq/L ($\mu = 7,06$; $\sigma = 13,07$ Bq/L) (Figure 47). Bien que supérieure à la concentration moyenne en HTO dans la Cèze, le coefficient de variation important (185 %) traduit l'importance de la valeur maximale (outlier) (30,4 Bq/L) ayant un impact significatif sur la moyenne déterminée, dont l'effet est amplifié par le faible nombre de données ($n = 5$). Cette valeur pourrait être liée à un rejet atmosphérique ayant marqué la vapeur d'eau et par ce biais, l'eau interstitielle contenue dans les laisses de crues. En l'absence de cette valeur maximale, la concentration moyenne est alors de 1,22 Bq/L ($\sigma = 0,80$ Bq/L), soit au moins quatre fois supérieure à la concentration mesurée à la station témoin H (elle-même inférieure à 0,30 Bq/L) et deux fois supérieures aux teneurs en tritium libre mesurées dans le Cèze. Ces concentrations légèrement plus élevées que celles caractérisant l'eau de rivière pourrait être expliquée par des échanges atmosphériques entre l'eau tritierée contenue dans la vapeur d'eau ou les précipitations et celle de l'eau interstitielle dans les laisses de crues.

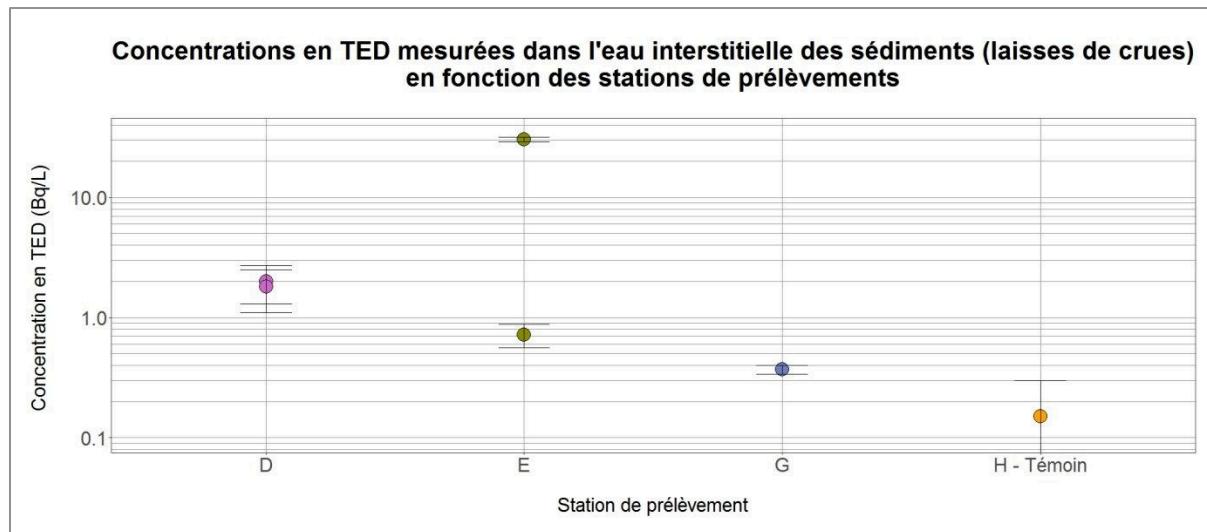


Figure 47 : Concentrations en TED mesurées dans l'eau interstitielle des laisses de crues prélevées sur trois des stations du site atelier (D, E, G) et sur la station témoin située en amont de la zone d'étude et hors influence des rejets du centre de Marcoule (H). La valeur du témoin est inférieure au seuil de décision ($SD = 0,30 \text{ Bq/L}$), dont la valeur correspond à la barre d'erreur supérieure associée.

5.3.2 Concentrations en TOL et déséquilibres TOL/TED dans l'environnement du site atelier

Les concentrations en TOL dans les différentes matrices échantillonnées sur le site atelier sont présentées dans un premier temps en fonction de la nature des échantillons pour l'ensemble des stations investiguées, et dans un second temps pour chacune des trois parties de la zone d'étude (cf. Figure 34). Les rapports TOL/TED, pour les matrices végétales et détritiques ont également été utilisés afin de s'affranchir des disparités importantes concernant les teneurs en eau tritiée entre 1) les différentes parties du SA, 2) entre les stations d'une même partie et 3) entre les différentes matrices et échantillons prélevés (cf. Figure 45). Ces rapports entre formes liée (plus réfractaires, associées à des cinétiques d'échanges plus lentes) et libre (dépendantes des niveaux ambients au moment du prélèvement) permettent d'étudier les déséquilibres et de comparer les échantillons, par matrices et parties du site atelier. Cet indicateur (TOL/TED) n'a pas été utilisé pour les matières érodées car l'eau interstitielle extraite par lyophilisation correspond à l'eau de pluie ayant charriée les matières prélevées, et ne sont donc représentatives des teneurs ambiantes en eau tritiée avant les précipitations.

5.3.2.1 A l'échelle de l'ensemble du site atelier

Les concentrations en tritium sous forme liée, mesurées dans les différentes matrices végétales et détritiques prélevées sur le site atelier, sont représentées sur la Figure 48.

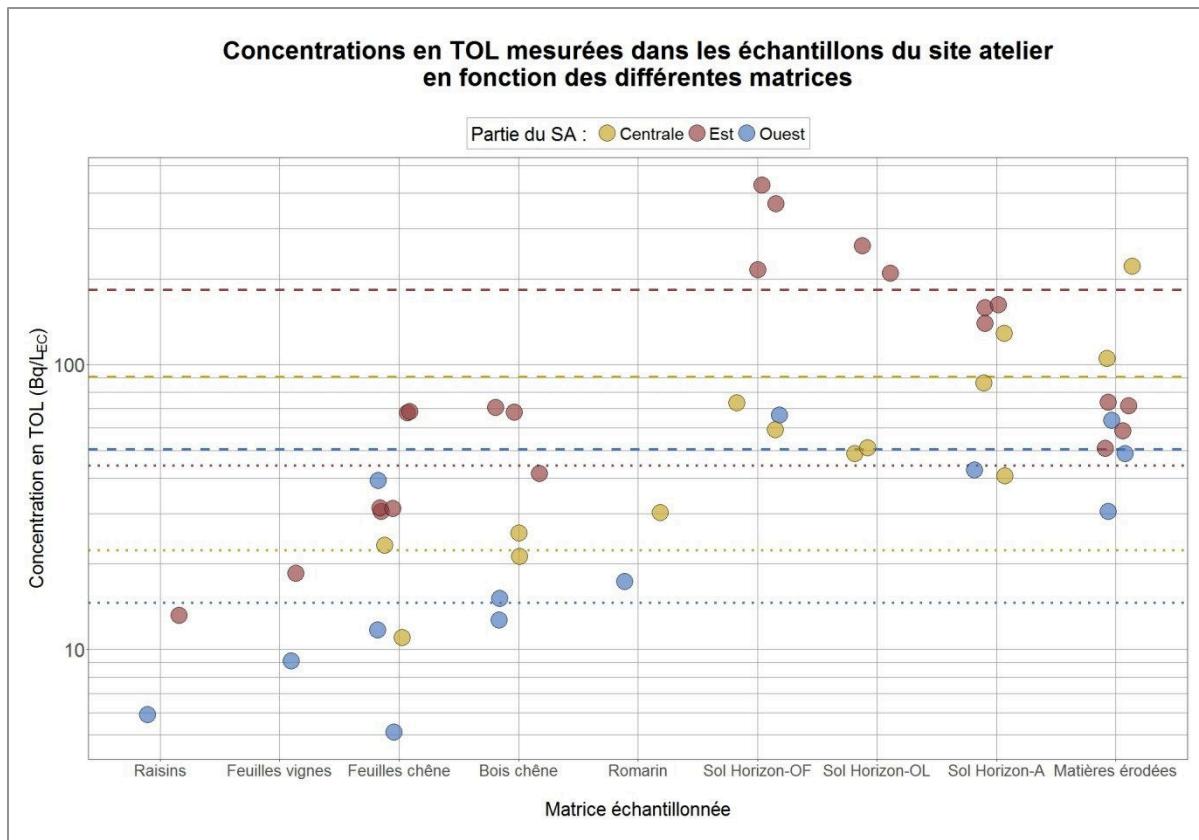


Figure 48 : Concentrations en TOL mesurées dans les différentes matrices prélevées sur l'ensemble de la zone d'étude. Les couleurs permettent de différencier les trois parties du SA. Les lignes en pointillés représentent les concentrations moyennes en TOL pour l'ensemble des matrices végétales et pour chacune des parties du site atelier (couleurs associées). Les lignes en tirets symbolisent les concentrations moyennes en TOL pour l'ensemble des échantillons abiotiques, comprenant les différents horizons de sol et les matrices érodées, pour chacune des parties du SA.

Les teneurs en TOL, nettement supérieures à celles mesurées hors influence d'installations nucléaires (cf. Chapitre 1 et 4) et aux concentrations en HTO mesurées dans le compartiment atmosphérique du SA, mettent en évidence la présence d'un marquage plus important par les rejets tritiés du centre de Marcoule sur les matrices végétales et détritiques. Pour l'ensemble des échantillons mesurés, les concentrations en TOL varient entre $5,11 \pm 0,54$ et $428,3 \pm 17,9$ Bq/L_{EC} et augmentent avec la proximité du centre CEA. En effet, la moyenne des concentrations en tritium sous forme liée, pour les matrices végétales mais aussi pour les échantillons détritiques, est environ deux fois plus faible dans la partie Ouest, située à 3,1 km du centre, que dans la partie centrale, située à 2,2 km. La teneur moyenne dans cette dernière est également deux fois plus faible que celle dans la partie Est, la plus proche des installations (située à environ 1,5 km). Ainsi la diminution des concentrations avec l'augmentation de la distance au centre CEA est particulièrement visible bien que toutes les stations de prélèvement soient localisées dans l'environnement proche du site, à moins de 3,5 km. De plus, les concentrations moyennes en TOL

calculées pour l'ensemble des matrices végétales sont bien inférieures à celles dans les échantillons de sol pour chacune des parties du SA.

Sur l'ensemble du site atelier, les rapports TOL/TED, déterminés pour chaque matrice étudiée et présentés sur la Figure 49, montrent tout d'abord un déséquilibre particulièrement marqué entre formes libre et liée pour la grande majorité des échantillons.

La prédominance de la forme liée pour les diverses matrices végétales est représentée par un rapport TOL/TED compris entre $1,00 \pm 0,13$ et $8,42 \pm 2,11$. Seuls les échantillons de raisins sont à l'équilibre avec le milieu atmosphérique ($TOL/TED \approx 1$). Le déséquilibre est d'autant plus marqué dans les échantillons de sol pour lesquels les rapports sont compris entre $5,79 \pm 0,83$ et $53,78 \pm 11,7$. Cependant, contrairement aux concentrations en TOL dans les végétaux, il ne semble pas y avoir de différence significative en fonction de la distance au centre de Marcoule, et donc entre les trois parties du SA. Les teneurs en TED (en équilibre avec l'eau tritée dans la vapeur d'eau) étant extrêmement variables au sein des différentes matrices et en fonction des zones, il est nécessaire de s'intéresser aux rapports TOL/TED pour étudier la rémanence de la forme liée.

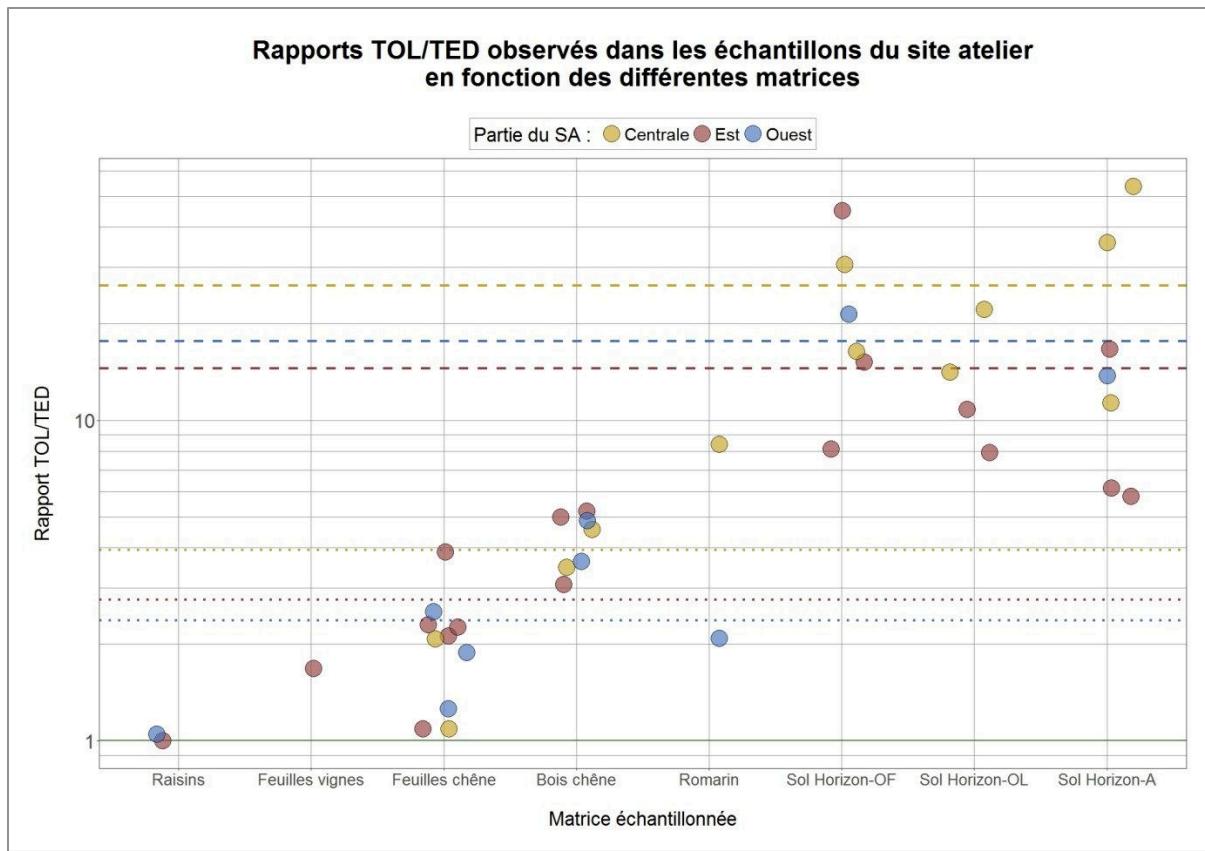


Figure 49 : Rapports TOL/TED observés pour l'ensemble des matrices prélevées sur la zone d'étude. Les couleurs permettent de différencier les trois parties du SA. Les lignes en pointillés représentent les rapports TOL/TED moyens pour l'ensemble des matrices végétales et pour chacune des parties du site atelier (couleurs associées). Les lignes en tirets symbolisent les rapports TOL/TED moyens pour l'ensemble

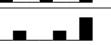
des échantillons de sol. La ligne verte représente le niveau d'équilibre entre formes libre et liée, associé à un rapport = 1.

5.3.2.2 Etude de la partie Est du site atelier

5.3.2.2.1 Concentrations en TOL

Les concentrations en TOL mesurées dans les échantillons prélevés aux stations 1,2,3,4 et 5 sur la partie Est du site atelier (la plus proche du centre de Marcoule), sont décrites dans le Tableau 20. Ces valeurs sont comparées au niveau ambiant caractérisé par les concentrations en HTO dans les précipitations et la vapeur d'eau à la station A (la plus proche) (cf. Figure 34) et les concentrations en TED contenues dans les végétaux et les sols (stations 1,2,3,4 et 5).

Tableau 20 : Description des concentrations en TOL mesurées dans les différentes matrices prélevées au sein de la partie Est du site atelier et des concentrations en tritium libre représentant le niveau ambiant sur la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Avec « n » : le nombre de résultats de mesures, « CV » : le coefficient de variation (%), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l'« Histogramme » représente la répartition des résultats de mesures pour chaque matrice. Les concentrations en TOL sont exprimées en Bq/LEC et les concentrations en HTO/TED sont exprimées en Bq/L.

Matrices	n	Moyenne	Ecart type	CV	Min	p25	Médiane	p75	Max	Histogramme
Raisins	1	13,17			13,17	13,17	13,17	13,17	13,17	
Feuilles de vignes	1	18,5			18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	
Feuilles de chêne	5	45,88	20,29	44	30,5	31,3	31,4	67,9	68,3	
Bois de chêne	3	60,2	16,16	27	41,6	54,9	68,2	69,5	70,8	
Sol Horizon - OL	2	235,96	37,1	16	209,73	222,85	235,96	249,08	262,2	
Sol Horizon - OF	3	336,98	109,78	33	215,19	291,32	367,46	397,88	428,3	
Sol Horizon - A	3	153,72	11,99	8	140,02	149,41	158,8	160,56	162,33	
Matières érodées	4	63,8	11,02	17	50,77	56,65	65,25	72,39	73,92	
Précipitations (HTO)	14	7,90	6,63	84	1,7	2,9	5,2	11,12	23,1	
Vapeur d'eau (HTO)	4	16,43	4,71	29	11,7	13,5	15,7	18,62	22,6	
Sol (TED)	5	16,68	9,74	58	3,7	9,5	19,59	24,2	26,4	
Végétaux (TED)	12	16,86	6,45	38	11	13,43	13,7	18,57	29,7	

Représentées dans la Figure 50, les concentrations en TOL les plus faibles ont été mesurées dans les raisins ($13,17 \pm 0,68$ Bq/L_{EC}) et dans les feuilles de vignes ($18,5 \pm 1,1$ Bq/L_{EC}). Ces teneurs sont en équilibre avec la vapeur d'eau atmosphérique ($\mu = 16,43$ Bq/L ; $\sigma = 4,71$ Bq/L ; $n = 4$) et légèrement supérieures aux teneurs moyennes dans les précipitations ($\mu = 7,90$ Bq/L ; $\sigma = 6,63$ Bq/L ; $n = 14$). Les concentrations en TOL dans les feuilles de chêne ($\mu = 45,88$ Bq/L_{EC} ; $\sigma = 20,29$ Bq/L_{EC} ; $n = 5$) et dans le bois de chêne sont plus importantes ($\mu = 60,2$ Bq/L_{EC} ; $\sigma = 16,16$ Bq/L_{EC} ; $n = 3$) que dans les

feuilles de vignes mais sont néanmoins du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les matières érodées ($\mu = 63,8 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$; $\sigma = 11,02 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$; $n = 4$). Les concentrations en TOL mesurées dans les sols, tous horizons confondus, sont comprises entre $140,02 \pm 14,9 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$ et $428,3 \pm 17,9 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$. Elles sont en outre plus importantes dans les échantillons de litières OL ($\mu = 235,96 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$; $\sigma = 37,1 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$; $n = 2$) et OF ($\mu = 336,98 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$; $\sigma = 109,78 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$; $n = 3$) que dans l'horizon organo-minéral A ($\mu = 153,72 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$; $\sigma = 11,99 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$; $n = 3$).

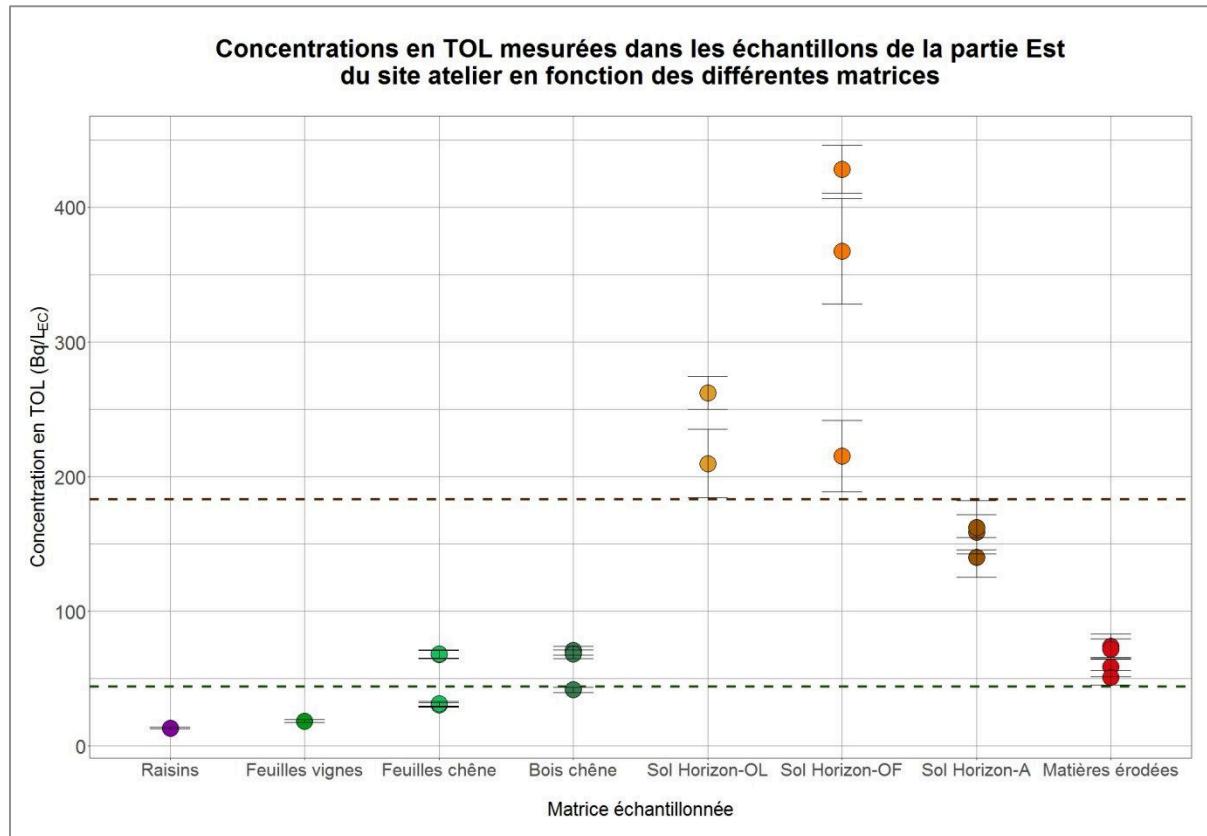


Figure 50 : Concentrations en TOL (Bq/L_{EC}) mesurées dans les différentes matrices prélevées au sein de la partie Est du site atelier. La ligne verte en pointillés représente la concentration moyenne en TOL dans les matrices végétales et en marron celle dans les matrices abiotiques. Le code couleur est représentatif de la matrice étudiée.

La concentration moyenne en TOL dans les échantillons végétaux ($\mu = 44,17 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$; $\sigma = 22,54 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$; $n = 10$) est plus de 4 fois plus faible que celle des matrices abiotiques ($\mu = 183,27 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$; $\sigma = 121,46 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$; $n = 12$).

5.3.2.2.2 Rapports TOL/TED

Les rapports TOL/TED observés dans les mêmes échantillons sont décrits dans le Tableau 21 et sont représentés dans la Figure 51.

Tableau 21 : Description des rapports TOL/TED observés dans les différentes matrices végétales et échantillons de sol prélevés dans la partie Est du site atelier au cours de la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Avec « n » : le nombre de résultats de mesures, «CV » : le coefficient de variation (%), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l'« Histogramme » représente la répartition des résultats de mesures pour chaque matrice.

Matrices	n	Moyenne	Ecart type	CV	Min	p25	Médiane	p75	Max	Histogramme
Raisins	1	1,00			1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
Feuilles de vignes	1	1,68			1,68	1,68	1,68	1,68	1,68	
Feuilles de chêne	5	2,33	1	43	1,09	2,12	2,27	2,3	3,88	
Bois de chêne	3	4,43	1,18	27	3,08	4,04	5,01	5,11	5,21	
Sol Horizon - OL	2	9,38	2,04	22	7,94	8,66	9,38	10,11	10,83	
Sol Horizon - OF	3	22,8	19,61	86	8,15	11,66	15,18	30,13	45,08	
Sol Horizon - A	3	9,55	6,21	65	5,79	5,97	6,15	11,43	16,72	

En premier lieu, le déséquilibre entre formes liée et libre est observé pour l'ensemble des matrices prélevées à l'exception de l'échantillon de raisins présentant un équilibre parfait entre les deux formes (rapport = 1).

Pour les autres matrices végétales, les rapports TOL/TED sont compris entre $1,09 \pm 0,12$ dans des feuilles de chêne, et $5,09 \pm 0,62$ dans du bois de la même essence ($\mu = 2,96$; $\sigma = 1,45$; $n = 9$).

Le déséquilibre observé est environ 5 fois plus important dans les échantillons de sol, avec des rapports compris entre $5,79 \pm 0,83$ et $45,08 \pm 4,73$ ($\mu = 14,48$; $\sigma = 13,00$; $n = 8$), que dans les matrices végétales. Contrairement aux concentrations en TOL, plus importantes dans les litières que dans l'horizon organo-minéral, les rapports TOL/TED semblent être du même ordre de grandeur entre la fraction de surface OL ($\mu = 9,38$; $\sigma = 2,04$; $n = 2$) et l'horizon A ($\mu = 9,55$; $\sigma = 6,21$; $n = 3$). Ceci pourrait être expliqué par un impact plus important des rejets sur les teneurs en TED dans les litières en surface (OL et OF) que dans les horizons en profondeur (A) ou par la persistance des eaux de pluies (pour lesquelles les teneurs en HTO sont plus faibles) dans les horizons plus profonds.

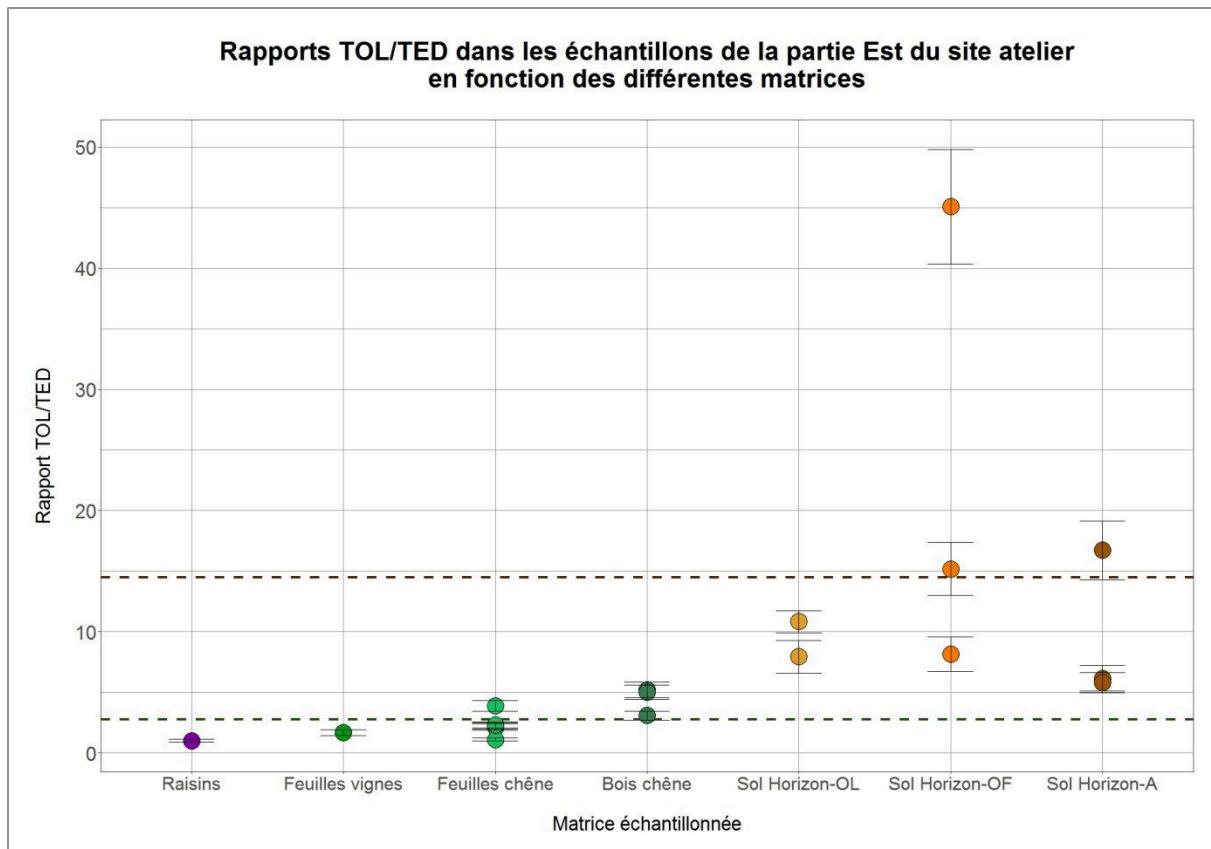


Figure 51 : Rapports TOL/TED observés dans les différentes matrices prélevées dans la partie Est du site atelier. La ligne verte en pointillés représente le rapport TOL/TED moyen dans les matrices végétales et en marron celui des matrices abiotiques. Le code couleur est représentatif de la matrice étudiée.

5.3.2.3 Etude de la partie centrale du site atelier

5.3.2.3.1 Concentrations en TOL

Les concentrations en tritium lié à la matière organique, mesurées dans les échantillons prélevés sur la partie centrale du site atelier aux stations 6 (pour les matrices biologiques et de sol) et 7 (pour les matières érodées) sont décrites dans le Tableau 22. Ces valeurs sont comparées au niveau ambiant estimé à partir des concentrations en HTO dans les précipitations et la vapeur d'eau à la station B (la plus proche des prélèvements) (cf. Figure 34) et des concentrations en TED dans les végétaux et les sols prélevés à la station 6.

Tableau 22 : Description des concentrations en TOL mesurées dans les différentes matrices prélevées au sein de la partie centrale du site atelier et des concentrations en tritium libre représentant le niveau ambiant sur la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Avec « n » : le nombre de résultats de mesure, « CV » : le coefficient de variation (%), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l'« Histogramme » représente la répartition des résultats de mesures pour

chaque matrice. Les concentrations en TOL sont exprimées en Bq/LEC et les concentrations en HTO-TED sont exprimées en Bq/L.

Matrices	n	Moyenne	Ecart type	CV	Min	p25	Médiane	p75	Max	Histogramme
Feuilles de chêne	2	17,1	8,63	50	11	14,05	17,1	20,15	23,2	
Bois de chêne	2	23,4	3,11	13	21,2	22,3	23,4	24,5	25,6	
Romarin	1	30,3			30,3	30,3	30,3	30,3	30,3	
Sol Horizon - OL	2	49,95	1,63	3	48,79	49,37	49,95	50,52	51,1	
Sol Horizon - OF	2	66,34	10,16	15	59,16	62,75	66,34	69,94	73,53	
Sol Horizon - A	3	85,35	44,14	52	40,81	63,5	86,18	107,62	129,07	
Matières érodées	2	163,19	82,34	50	104,96	134,07	163,19	192,3	221,41	
Précipitations (HTO)	13	6,75	8,52	26	1,6	2,1	2,5	6	28,4	
Vapeur d'eau (HTO)	3	15,70	7,28	46	11,2	11,5	11,8	17,95	24,1	
Sol (TED)	3	3,13	0,64	20	2,4	2,9	3,39	3,5	3,6	
Végétaux (TED)	7	6,61	6,62	100	2,2	2,95	5,3	5,85	21,2	

Les concentrations les plus faibles ont été mesurées dans les feuilles de chêne ($\mu = 17,1$ Bq/L_{EC} ; $\sigma = 8,63$ Bq/L_{EC} ; $n = 2$) qui semblent être à l'équilibre avec les niveaux ambients atmosphériques ($\mu = 15,70$ Bq/L_{EC} ; $\sigma = 7,28$ Bq/L_{EC} ; $n = 3$), bien que supérieures aux teneurs moyennes dans les précipitations ($\mu = 6,75$ Bq/L_{EC} ; $\sigma = 8,52$ Bq/L_{EC} ; $n = 13$). De la même façon que pour la partie Est, les concentrations en TOL dans le bois de chêne, mais aussi dans le romarin sont significativement supérieures au niveau ambiant atmosphérique. Cependant, dans les sols, les concentrations en TOL augmentent avec le stade de dégradation de la matière organique (Cf. Figure 52), passant en moyenne de 49,95 Bq/L_{EC} ($\sigma = 1,63$ Bq/L_{EC} ; $n = 2$) dans les litières neuves et vieillies à une moyenne de 85,35 Bq/L_{EC} ($\sigma = 44,14$ Bq/L_{EC} ; $n = 3$) dans l'horizon organo-minéral. De plus, contrairement aux résultats de la partie Est, les concentrations en TOL les plus importantes ont été mesurées dans les matières érodées ($\mu = 163,19$ Bq/L_{EC} ; $\sigma = 82,34$ Bq/L_{EC} ; $n = 2$).

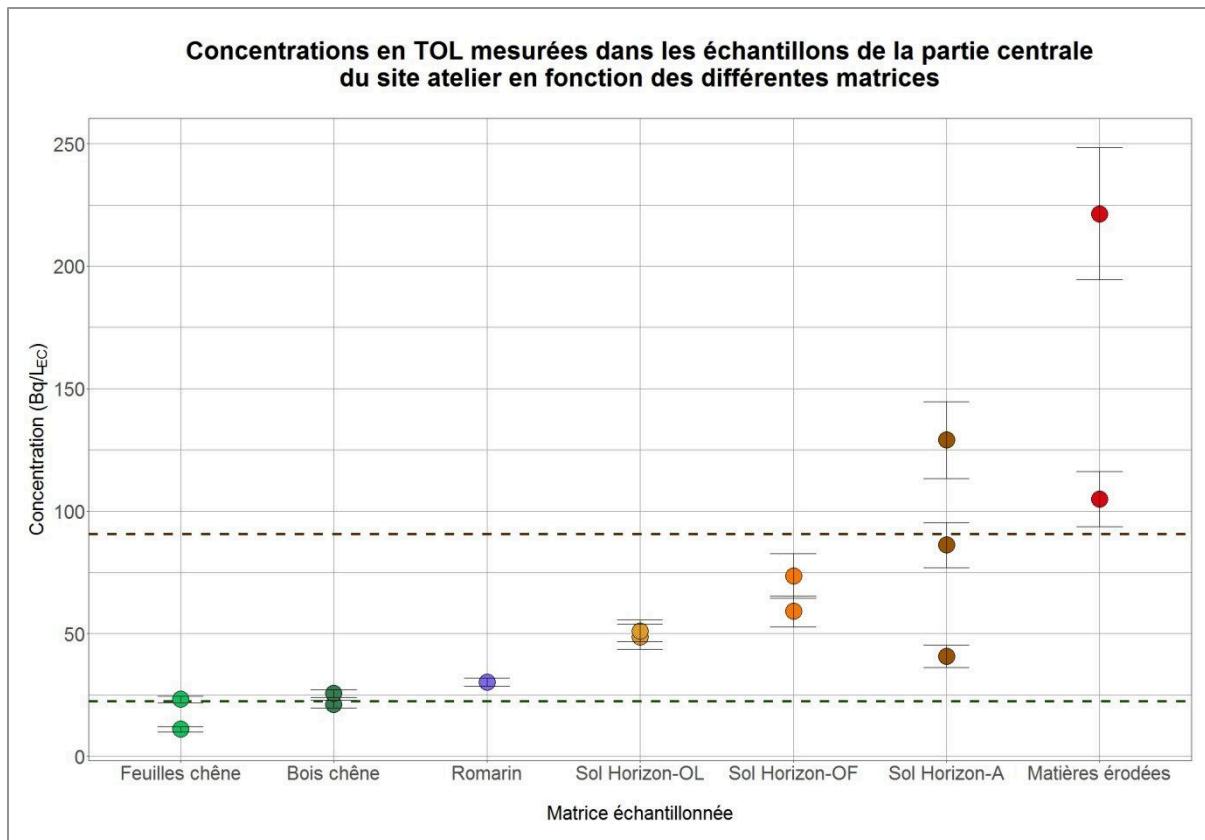


Figure 52 : Concentrations en TOL (Bq/L_{EC}) mesurées dans les différentes matrices prélevées au sein de la partie centrale du site atelier. La ligne en pointillés verte représente la concentration moyenne en TOL dans les matrices végétales et celle en marron dans les matrices abiotiques. Le code couleur est représentatif de la matrice étudiée.

Enfin, comme pour la partie Est, la concentration moyenne est 4 fois plus importante dans les matrices détritiques ($\mu = 90,55$ Bq/L_{EC} ; $\sigma = 56,88$ Bq/L_{EC} ; $n = 9$) que dans les matrices végétales ($\mu = 22,26$ Bq/L_{EC} ; $\sigma = 7,15$ Bq/L_{EC} ; $n = 5$).

5.3.2.3.2 Rapports TOL / TED

Les rapports TOL/TED observés dans les échantillons prélevés dans la partie centrale (station 6) sont décrits dans le Tableau 23 et sont représentés dans la Figure 53.

Tableau 23 : Description des rapports TOL/TED observés dans les différentes matrices végétales et échantillons de sol prélevés dans la partie centrale du site atelier au cours de la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Avec « n » : le nombre de résultats de mesures, « CV » : le coefficient de variation (%), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l' « Histogramme » représente la répartition des résultats de mesures pour chaque matrice.

Matrices	n	Moyenne	Ecart type	CV	Min	p25	Médiane	p75	Max	Histogramme
Feuilles de chêne	2	1,58	0,7	44	1,09	1,34	1,58	1,83	2,08	
Bois de chêne	2	4,03	0,77	19	3,48	3,75	4,03	4,3	4,57	
Romarin	1	8,42			8,42	8,42	8,42	8,42	8,42	
Sol Horizon - OL	2	18,18	5,65	31	14,19	16,19	18,18	20,18	22,18	
Sol Horizon - OF	2	23,54	10,05	43	16,43	19,98	23,54	27,09	30,64	
Sol Horizon - A	3	33,68	21,31	63	11,34	23,62	35,91	44,84	53,78	

De la même façon que pour la partie Est, le déséquilibre entre la forme libre et liée est observé pour l'ensemble des matrices prélevées, avec des rapports TOL/TED systématiquement supérieurs à 1.

Pour les matrices végétales, les valeurs sont comprises entre 1,09 et 8,42 ($\mu = 3,93$; $\sigma = 2,84$; $n = 5$). Le rapport moyen est le plus faible dans les feuilles de chêne ($\mu = 1,58$; $\sigma = 0,7$; $n = 2$) et le plus élevé dans l'échantillon de romarin ($8,42 \pm 2,11$).

De la même façon que pour les concentrations en TOL, le rapport moyen TOL/TED est plus de six fois plus important dans les sols, variant de $11,34 \pm 3,45$ à $53,78 \pm 11,78$ ($\mu = 26,35$; $\sigma = 15,01$; $n = 7$), par rapport aux matrices végétales. De plus, le déséquilibre en faveur de la forme liée augmente avec la dégradation de la matière organique, avec notamment des rapports moyens passant de 18,18 ($\sigma = 5,65$) pour la litière OL à 23,54 ($\sigma = 10,05$) pour l'horizon OF et à 33,68 ($\sigma = 21,31$) pour l'horizon A.

Sur l'ensemble des matrices prélevées, les observations semblent confirmer que le rapport TOL/TED augmente avec l'ancienneté de la matière organique.

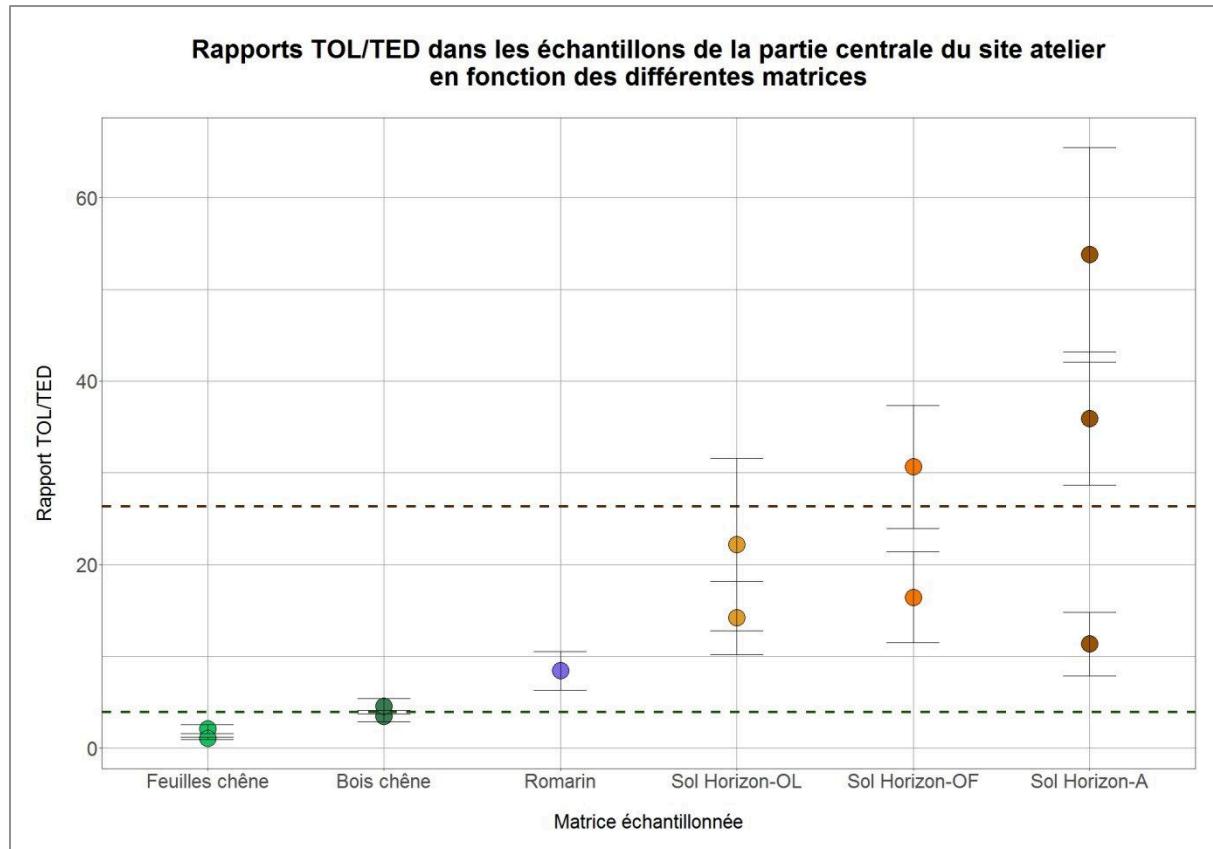


Figure 53 : Rapports TOL/TED observés dans les différentes matrices prélevées dans la partie centrale du site atelier. La ligne verte en pointillés représente le rapport TOL/TED moyen dans les matrices végétales et en marron celui dans les sept échantillons de sol. Le code couleur est représentatif de la matrice étudiée.

5.3.2.4 Etude de la partie Ouest du site atelier

5.3.2.4.1 Concentrations en TOL

Pour la partie Ouest du site atelier, les concentrations en TOL mesurées dans les échantillons prélevés aux stations 8 (pour les matrices végétales et de sol naturel), 9 (pour les raisins et sols cultivés) et 10 (pour les matières érodées) sont décrites dans le Tableau 24 et représentées dans la Figure 54.

Tableau 24 : Description des concentrations en TOL mesurées dans les différentes matrices prélevées au sein de la partie Ouest du site atelier et des concentrations en tritium libre représentant le niveau ambiant sur la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Avec « n » : le nombre de résultats de mesure, « CV » : le coefficient de variation (%), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l'« Histogramme » représente la répartition des résultats de mesures pour chaque matrice. Les concentrations en TOL sont exprimées en Bq/LEC et les concentrations en HTO/TED sont exprimées en Bq/L.

Matrices	n	Moyenne	Ecart type	CV	Min	p25	Médiane	p75	Max	Histogramme
Raisins	1	5,89			5,89	5,89	5,89	5,89	5,89	
Feuilles de vignes	1	9,12			9,12	9,12	9,12	9,12	9,12	
Feuilles de chêne	3	18,68	18,08	97	5,11	8,42	11,73	25,47	39,2	
Bois de chêne	2	13,9	1,7	12	12,7	13,3	13,9	14,5	15,1	
Romarin	1	17,33			17,33	17,33	17,33	17,33	17,33	
Sol Horizon - OF	1	66,68			66,68	66,68	66,68	66,68	66,68	
Sol Horizon - A	1	42,68			42,68	42,68	42,68	42,68	42,68	
Matières érodées	3	47,69	16,69	35	30,47	39,63	48,79	56,3	63,8	
Précipitations (HTO)	13	6,75	8,52	126	1,6	2,1	2,5	6	28,4	
Vapeur d'eau (HTO)	3	15,7	7,28	46	11,2	11,5	11,8	17,95	24,1	
Sol (TED)	2	2,79	0,44	16	2,48	2,63	2,79	2,95	3,1	
Végétaux (TED)	8	6,71	4,28	64	2,7	3,4	5,65	8,55	15,5	

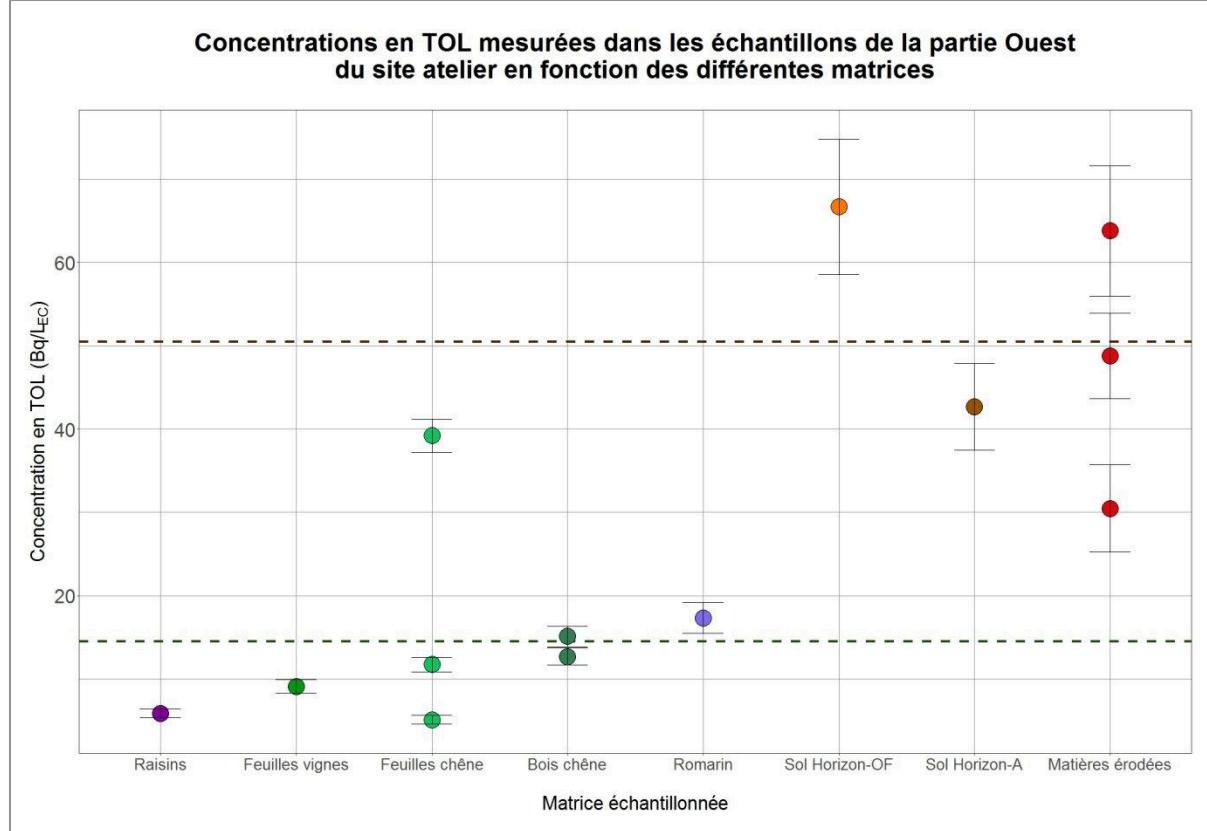


Figure 54 : Concentrations en TOL (Bq/L_{EC}) mesurées dans les différentes matrices prélevées au sein de la partie Ouest du site atelier. La ligne verte en pointillés représente la concentration moyenne en TOL dans les matrices végétales et en marron celle dans les cinq échantillons de sol. Le code couleur est représentatif de la matrice étudiée.

Ici également, les concentrations en TOL les plus faibles ont été mesurées dans les matrices biologiques, notamment dans l'échantillon de raisins ($5,89 \pm 0,52$ Bq/L_{EC}) et dans les feuilles de vignes ($9,12 \pm 0,81$ Bq/L_{EC}). La teneur moyenne dans les feuilles de chênes est de $18,68$ Bq/L_{EC} ($\sigma = 18,07$; $n = 3$) et celle calculée dans les échantillons de bois de chêne égale à $13,90$ Bq/L_{EC} ($\sigma = 1,70$; $n = 2$). L'échantillon de romarin présente quant à lui une concentration de $17,33 \pm 1,85$ Bq/L_{EC}.

Comme pour les parties Est et centrale du SA, les concentrations en TOL dans les matières détritiques sont 3,5 fois plus élevées que dans matrices végétales. Ainsi, les concentrations les plus importantes ont été mesurées dans des échantillons de l'horizon OF ($66,68 \pm 8,12$ Bq/L_{EC}) et organo-minéral A ($42,68 \pm 5,12$ Bq/L_{EC}). Celles-ci sont du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées dans les matières érodées ($\mu = 47,69$; $\sigma = 16,69$; $n = 3$).

5.3.2.4.2 Rapports TOL / TED

Les rapports TOL/TED observés dans les échantillons prélevés dans la partie Ouest sont décrits dans le Tableau 25 et sont représentés dans la Figure 55.

Tableau 25 : Description des rapports TOL/TED observés dans les différentes matrices végétales et échantillons de sol prélevés dans la partie Ouest du site atelier au cours de la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Avec « n » : le nombre de résultats de mesures, « CV » : le coefficient de variation (%), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l'« Histogramme » représente la répartition des résultats de mesures pour chaque matrice.

Matrices	n	Moyenne	Ecart type	CV	Min	p25	Médiane	p75	Max	Histogramme
Raisins	1	1,05			1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	
Feuilles de vignes	1	1,6			1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	
Feuilles de chêne	3	1,89	0,64	34	1,26	1,57	1,89	2,21	2,53	
Bois de chêne	2	4,25	0,88	21	3,63	3,94	4,25	4,56	4,87	
Romarin	1	2,09			2,09	2,09	2,09	2,09	2,09	
Sol Horizon - OF	1	21,51			21,51	21,51	21,51	21,51	21,51	
Sol Horizon - A	1	13,77			13,77	13,77	13,77	13,77	13,77	

Le même constat que pour les parties Est et Centrale est fait pour la partie Ouest concernant le déséquilibre observé dans les matrices végétales fraîches et détritiques. Comme pour la partie Est, l'échantillon de raisins prélevé semble être à l'équilibre avec le milieu ambiant avec un rapport TOL/TED = $1,05 \pm 0,26$. Pour les autres matrices végétales prélevées, les rapports varient de $1,26 \pm 0,22$ pour un échantillon de feuilles de chêne à $4,87 \pm 1,49$ dans le bois de la même essence ($\mu = 2,55$; $\sigma = 1,28$; $n = 7$).

Malgré le faible nombre d'échantillons dans les sols ($n = 2$), le rapport TOL/TED moyen dans ces échantillons détritiques ($\mu = 17,64$; $\sigma = 5,47$) est environ sept fois plus important que dans les matrices végétales fraîches, l'échantillon de litière présentant un rapport de $21,51 \pm 7,48$, supérieur à celui observé pour l'horizon organo-minéral ($13,77 \pm 4,79$).

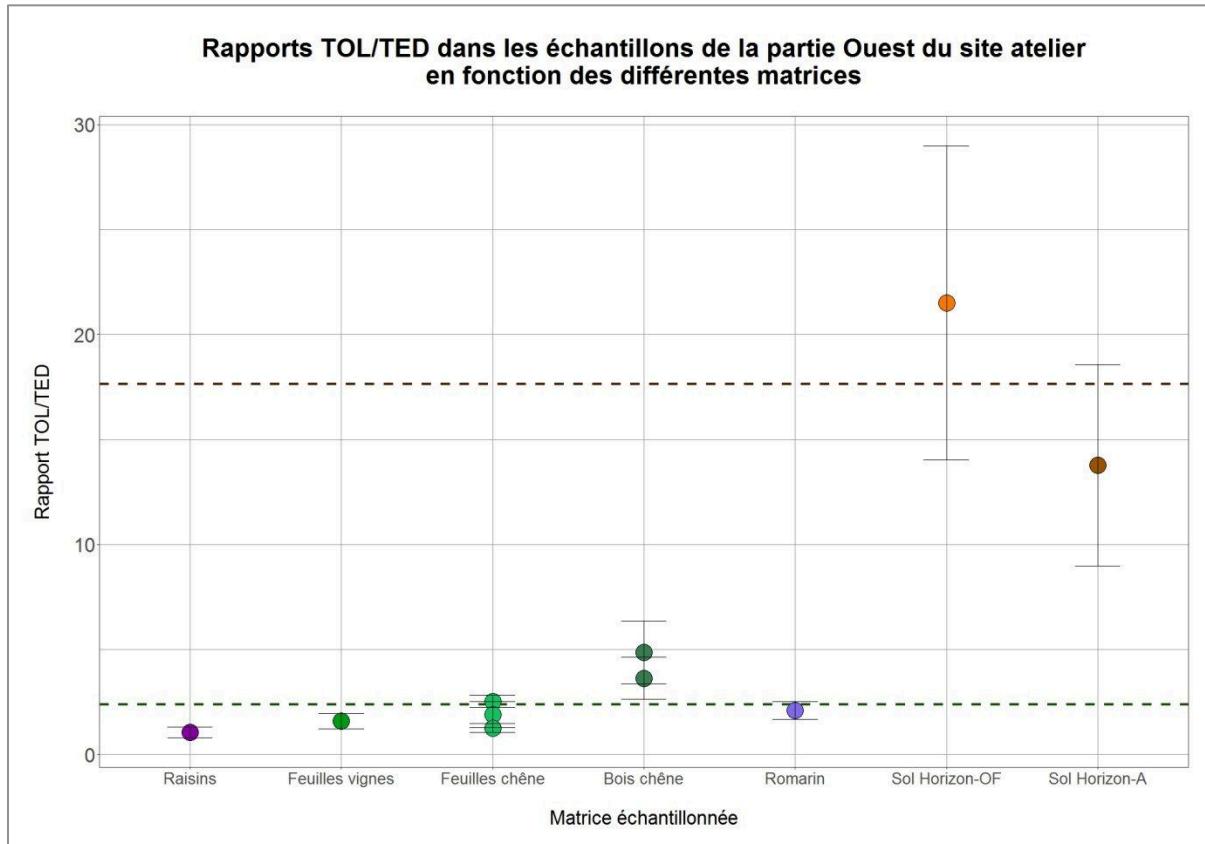


Figure 55 : Rapports TOL/TED observés dans les différentes matrices prélevées dans la partie Ouest du site atelier. La ligne verte en pointillés représente le rapport TOL/TED moyen dans les matrices végétales et en marron celui dans les deux échantillons de sol. Le code couleur est représentatif de la matrice étudiée.

5.3.3 Relations entre les teneurs en tritium et les rejets atmosphériques des installations nucléaires du centre de Marcoule

Afin de déterminer des chroniques temporelles de concentrations en tritium dans le compartiment atmosphérique, les cernes d'arbres ont été utilisés à plusieurs reprises lors d'études de sites soumis à des rejets d'installations nucléaires ou de façon plus globale à la suite des essais nucléaires atmosphériques (Yamada et al., 1989; Fuma and Inoue, 1995; Stark et al., 2005; Vichot et al., 2008).

5.3.3.1 Retour sur l'étude dendrochronologique réalisée entre 1960 et 1992

Afin d'évaluer l'impact des rejets tritiés provenant des différentes installations du centre de Marcoule et de reconstituer l'évolution temporelle des concentrations en tritium atmosphérique dans l'environnement immédiat des installations, Descamps et al. (1995) ont déterminés les concentrations en TOL dans les cernes d'un chêne blanc (*Quercus alba*) de 33 ans, prélevé à proximité de l'entrée du centre de Marcoule. Les teneurs en TOL ont été corrigées de la décroissance radioactive entre la date de mesure et l'année de formation de chaque cerne, afin d'obtenir la série temporelle des concentrations en TOL, présentes au moment de l'intégration dans les structures végétales (cf. Figure 56-a).

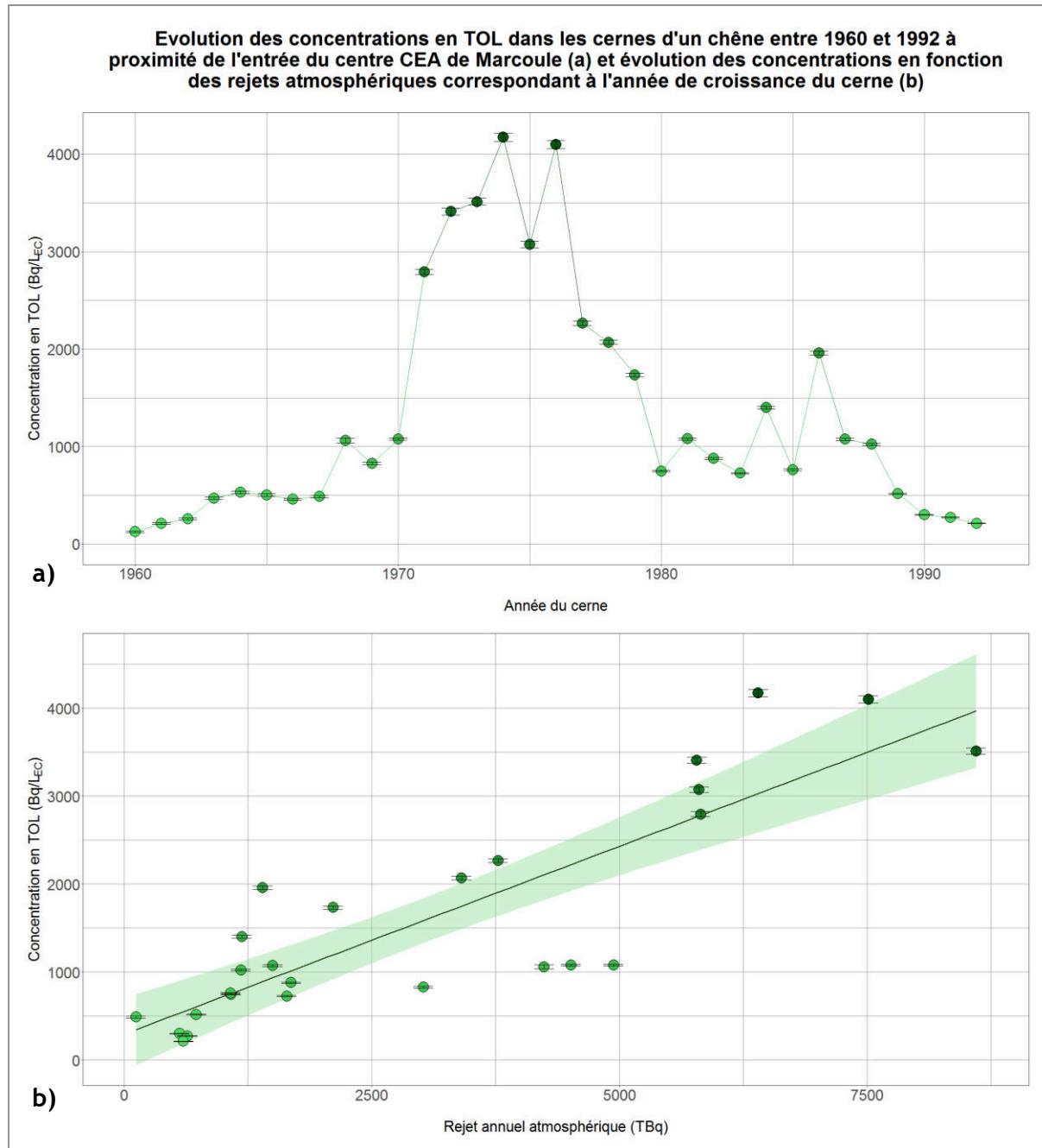


Figure 56 : a) Evolution des concentrations en TOL dans les cernes d'un chêne lors de leur année de croissance (Descamps et al. (1995)) sur la période 1960-1992. b) Evolution des concentrations en TOL initialement intégrées en fonction des rejets annuels atmosphériques correspondant à l'année de croissance du cerne. La surface colorée représente l'intervalle de confiance à 95 % de la droite de régression.

La Figure 56-b semble montrer une relation positive linéaire entre les concentrations en TOL dans les cernes du chêne et les rejets annuels atmosphériques.

Un ajustement linéaire a été effectué après vérification des hypothèses de normalité et d'homogénéité (cf. Tableau 26) et met en évidence une relation positive fortement significative (associé à une p -value $\approx 1,79 \cdot 10^{-8}$) entre la concentration en TOL, intégré dans les cernes au cours de leur croissance, et les rejets annuels atmosphériques. Ces résultats soulignent le marquage des structures végétales ligno-cellulosiques par les rejets des installations du centre de Marcoule, mis en évidence par Descamps et al. (1995) et la persistance du TOL dans ces structures.

Tableau 26 : Caractéristiques de l'ajustement linéaire réalisé pour l'étude de la relation entre la concentration en TOL mesurée dans les cernes de l'arbre et les rejets annuels atmosphériques par les installations du centre de Marcoule. « Estimate » correspond au coefficient de régression et « t value » à la statistique du test de Student

Modèle linéaire	Estimate	Erreur type	t-value	p-value
[TOL] dans les cernes d'un arbre ~ Rejet annuel atmosphérique	0,427	0,052	8,259	$1,79 \cdot 10^{-8}$

D'une manière générale, entre 1992, date de fin de l'étude de Descamps et al. (1995) et 2010, les rejets annuels atmosphériques ont diminué progressivement, et de façon homogène en passant d'environ de 600 à presque 200 TBq/an (cf. Figure 30).

Selon ces observations de la persistance du TOL dans ces structures végétales, il est donc attendu dans le cadre de cette étude que les teneurs mesurées dans les matières détritiques des sols et des sédiments du site atelier puissent témoigner, aujourd'hui encore, des rejets atmosphériques réalisés par le passé en raison du marquage de la biomasse du site atelier tout au long de sa croissance végétale.

5.3.3.2 Estimation de l'âge des échantillons prélevés

Afin d'étudier les relations entre les teneurs en TOL mesurées dans l'ensemble des échantillons de végétaux et sol et les chroniques de rejets atmosphériques, les rapports TOL/TED ont été utilisés afin de s'affranchir du gradient de concentration en tritium observé entre les différentes parties du site atelier. L'objectif était de comparer les rapports TOL/TED calculés dans les végétaux et litières échantillonnés aux quantités rejetées par les installations du centre (cf. Figure 30) au cours de leur période d'exposition. Ainsi, l'âge des différentes matrices a été estimé en fonction de leur typologie : croissance végétale de l'année/espèce pérenne/composantes détritiques, en s'appuyant soit sur la date de prélèvement des matrices, dans le cas notamment des raisins ou des feuilles de vignes caduques, soit sur des mesures directes (dendrochronologie) dans le cas du bois des branches et troncs d'arbres prélevés, ou soit sur des références bibliographiques, dans le cas du romarin ou horizons des sols par exemple. La synthèse des âges estimés pour les différentes typologies d'échantillons étudiés est présentée dans le Tableau 27. A titre d'exemple, pour des feuilles de

chêne vert ayant une durée de vie pouvant atteindre 3-4 ans sous un climat méditerranéen (Gratani and Bombelli, 2000; Gratani et al., 2000), un âge moyen de 2 ans a été attribué. Cependant, l'âge des horizons organo-minéraux (A) n'a pas pu être estimé, du fait de la complexité des processus pédologiques et des conditions pédo-climatiques propres à chaque site conduisant à une forte variabilité de ce paramètre. Il en est de même pour les prélèvements des matières érodées des sols dont les caractéristiques permettant leur datation n'ont pu être définies.

Tableau 27 : Récapitulatif des âges moyens attribués aux échantillons en fonction du type de matrices et références associées. * Il est à noter que des feuilles de chêne prélevées un mois après la pousse et à la fin de la saison estivale ont également été prélevées.

Matrice étudiée	Age moyen attribué	Références bibliographiques
Raisins	4 ± 1 mois (temps entre la floraison et le prélèvement)	
Feuilles de vignes	6 ± 2 mois (temps entre la pousse et le prélèvement)	
Feuilles de chêne vert (<i>Quercus ilex</i>) *	2 ± 1 ans	Gratani and Bombelli (2000); Gratani et al. (2000)
Bois de chêne vert (<i>Quercus ilex</i>)	Selon l'individu prélevé	Datation par dendrochronologie (IMBE*)
Romarin	15 ± 10 ans	(Baeza et al., 2011)
Sol Horizon - OL	2 ± 1 ans	(Kurz-Besson, 2000)
Sol Horizon - OF	8 ± 1 ans	(Kurz-Besson, 2000)
Sol Horizon - A		
Matières érodées		

5.3.3.3 Relation entre les concentrations en TOL et l'âge de l'échantillon

En l'absence de connaissance des rejets gazeux journaliers et mensuels qui permettrait d'affiner cette étude, en considérant plus précisément les rejets atmosphériques émis au cours de la période de croissance végétale, l'hypothèse d'un rejet constant et continu tout au long de l'année a été faite. Pour cela, des quantités annuelles moyennes de tritium rejeté durant la période de formation de la matière organique caractérisant chaque échantillon prélevé ont été déterminée en considérant leur âge mesuré ou estimé. Par exemple, en reprenant le cas des feuilles de chênes prélevées au cours de l'automne 2016, pour lesquelles la durée de vie est de deux ans, la quantité annuelle moyenne de tritium ayant conduit à l'exposition de ces matrices est représentée par la moyenne des rejets annuels effectués au cours des années 2015 et 2016. Pour les échantillons dont l'âge est inférieur à l'année, la quantité de tritium rejeté correspondante a été déterminée comme étant proportionnelle à l'âge de l'échantillon sur une année. Par exemple pour des échantillons de

feuilles caduques prélevées en 2016 six mois après la pousse, la quantité de tritium rejeté associée correspond à la moitié du rejet tritié annuel total en 2016.

L'évolution des rapports TOL/TED mesurés au sein des différentes matrices en fonction de la quantité moyenne de tritium rejeté dans l'atmosphère par les installations nucléaires du centre de Marcoule, pour chacune des parties du site atelier, est présentée sur la Figure 57 a, b et c.

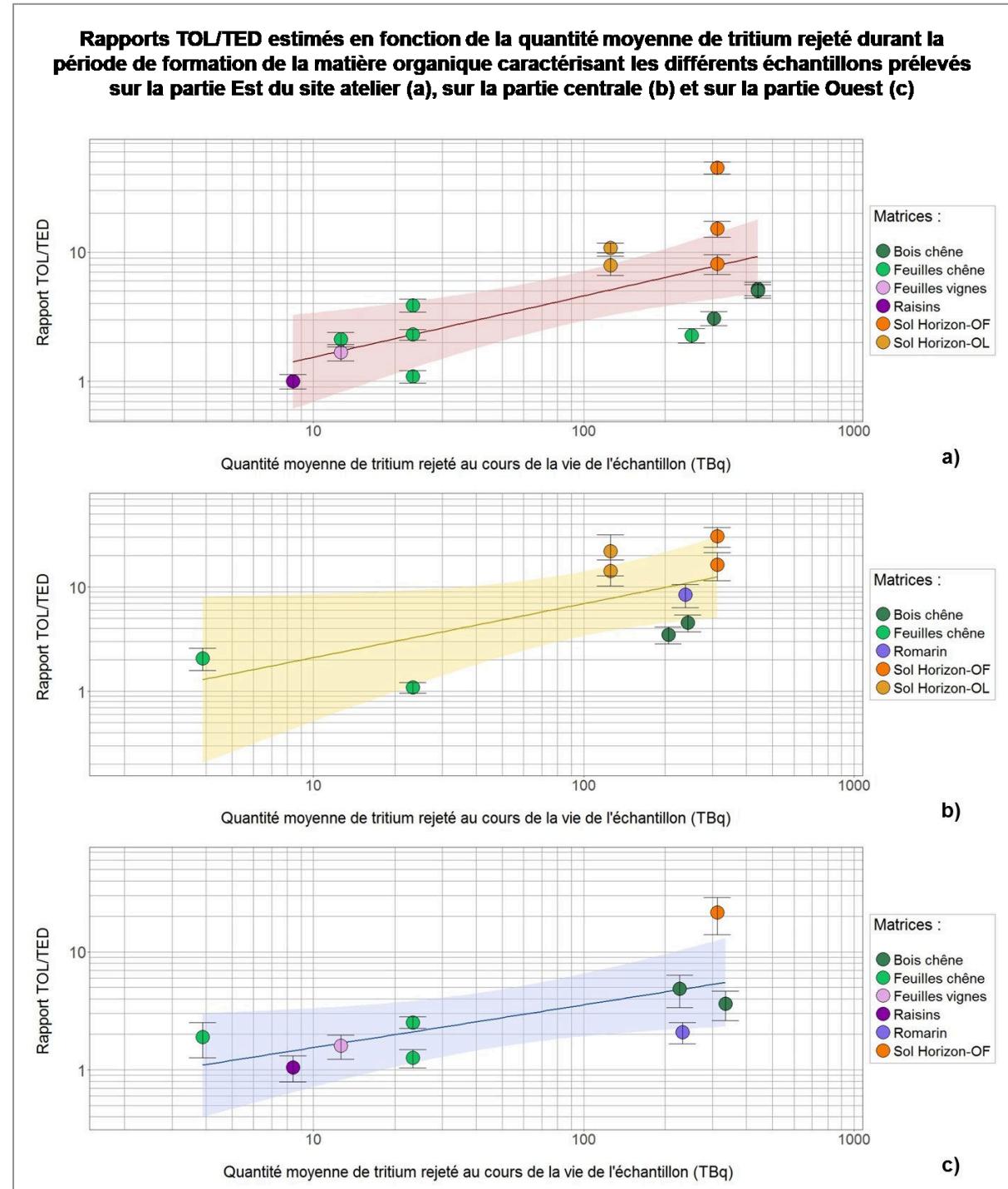


Figure 57 : Evolution des rapports TOL/TED calculés en fonction de la quantité moyenne de tritium rejeté dans l'atmosphère par les installations du centre de Marcoule durant la période de formation de la matière organique caractérisant les différents échantillons prélevés au sein de la partie Est (a), centrale (b) et Ouest (c) du site atelier. La surface colorée représente l'intervalle de confiance à 95 % de la droite de régression. Le code couleur est représentatif de la matrice étudiée.

Ces graphiques mettent en évidence des tendances semblables et distribuées sur des ordres de grandeur similaires pour les trois parties du site atelier étudiées. Une relation linéaire et positive semble relier les deux paramètres.

Les rapports TOL/TED en fonction de la quantité moyenne de tritium rejeté durant la période de formation de la matière organique caractérisant les échantillons prélevés ont donc été étudiés pour l'ensemble des prélèvements de sol et végétaux réalisés indépendamment de leur localisation sur le SA. Les résultats sont représentés sur la Figure 58 ci-dessous.

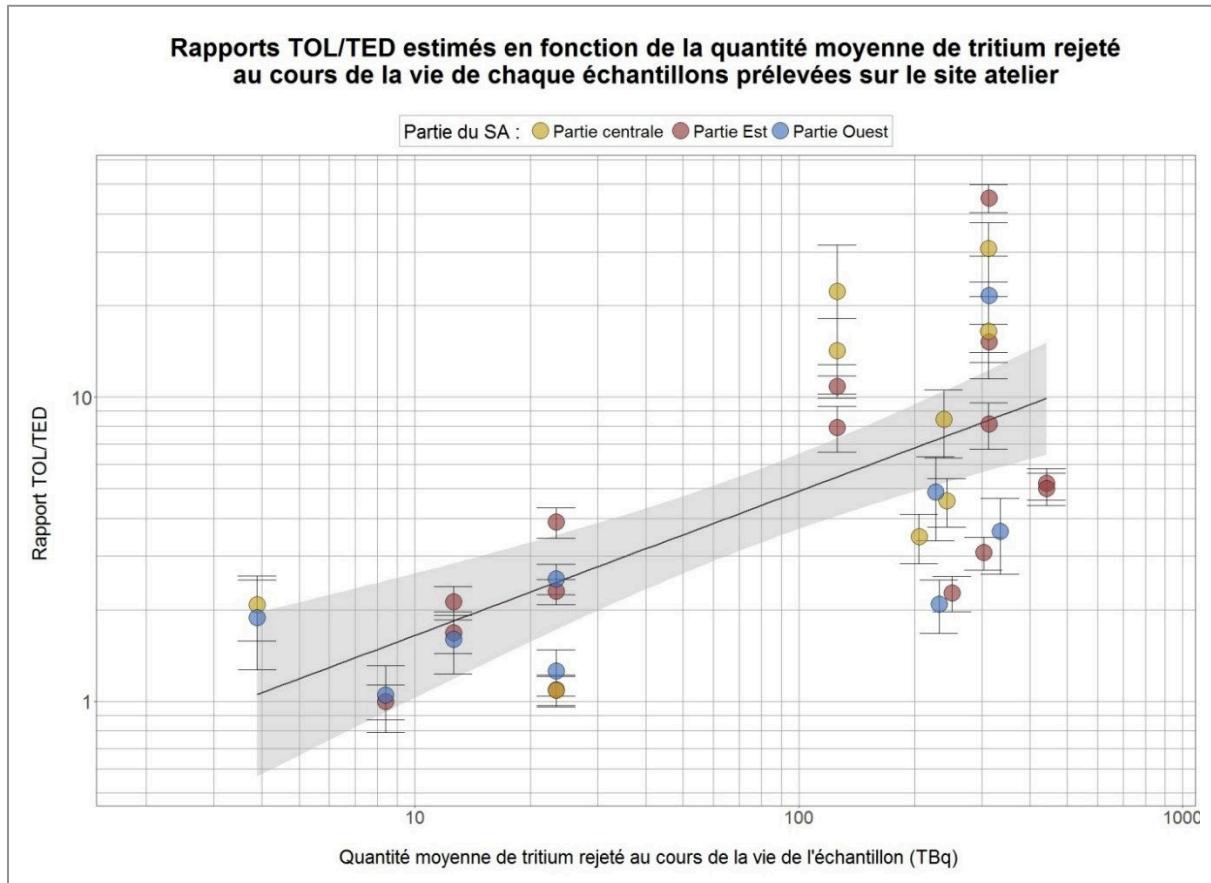


Figure 58 : Evolution des rapports TOL/TED calculés en fonction de la quantité moyenne de tritium rejeté dans l'atmosphère par les installations nucléaires du centre de Marcoule pour l'ensemble des échantillons

végétaux et de sol, prélevés sur le site atelier. La surface grisée représente l'intervalle de confiance à 95 % de la droite de régression.

L'étude de ce graphique, comprenant l'ensemble des prélèvements de végétaux et de sol réalisés sur le site atelier, confirme qu'il n'y a pas de distinction significative entre les différentes parties de la zone étudiée. Afin de tester la significativité de la relation, un modèle linéaire a été appliqué. Cependant, les hypothèses de linéarité et d'homogénéité des résidus n'étant pas respectées, un test de permutation a été utilisé afin de s'affranchir du non-respect de ces hypothèses. Ce test est basé sur une distribution empirique de la statistique permettant d'évaluer la significativité et non sur sa distribution théorique. Autrement dit, la distribution de la statistique est construite directement à partir des données. Les résultats du modèle utilisé sont présentés dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Résultats du modèle linéaire simple visant à étudier la significativité de la relation entre le rapport TOL/TED et la quantité de tritium rejeté durant la période de formation de la matière organique caractérisant les différents échantillons prélevés. « Estimate » correspond au coefficient et « Iter » au nombre d'itérations réalisées.

Modèle linéaire utilisé	Estimate	Iter	p-value
Avec test de permutation Rapport TOL/TED ~ Quantité de ${}^3\text{H}$ rejeté	0,03005	5000	0,0104 *

Cette approche statistique confirme l'existence d'une relation linéaire, positive et significative, entre les rapports TOL/TED et la quantité de tritium rejeté durant la période de formation de la matière organique caractérisant les échantillons prélevés sur le site atelier (associée à une p-value proche de 0,01).

Ces résultats mettent notamment en évidence la rémanence du tritium, issu des rejets anciens du centre de Marcoule, dans le bois des chênes verts, dans le romarin mais aussi et surtout au sein des échantillons de sol prélevés sur l'ensemble du site atelier. En effet, bien que les échantillons d'horizon organo-minéral n'aient pu être datés et intégrés dans ce modèle statistique, les rapports TOL/TED estimés dans les échantillons des horizons OL et OF confortent la présence du phénomène de rémanence observé.

5.3.4 Devenir des formes liées du tritium au sein des matières érodées et transfert vers le milieu aquatique

Afin d'étudier le devenir du TOL présent dans les matrices végétales et détritiques dans l'environnement proche du centre CEA de Marcoule, des prélèvements de matières en suspension et de laisses de crues ont été réalisés au cours de la période d'instrumentation sur les stations D, E et G (cf. Figure 34 et Figure 36). Dans une optique de comparaison des teneurs mesurées par rapport

au bruit de fond environnemental dans la Cèze pour ce type d'échantillons, les mêmes matrices ont été prélevées sur la station témoin H, située hors influence des rejets du centre (cf. Figure 36), ainsi qu'en amont de celle-ci (regroupées sous l'appellation H-Témoin).

La description des concentrations mesurées pour chaque matrice échantillonnée en amont et en aval du site atelier est présentée dans le Tableau 29. Les matières érodées prélevées dans les trois parties du site atelier sont également présentées de même que les concentrations en HTO mesurées dans l'eau de la Cèze.

Tableau 29 : Description des concentrations en TOL mesurées dans les matières érodées sur le site atelier, les MES et les laisses de crues prélevées en amont et aval de la zone d'étude (stations D, E, G et H-témoin) au cours de la période d'étude (entre le 3 décembre 2015 et le 24 novembre 2016). Avec « n » : le nombre de valeurs existantes, « CV » : le coefficient de variation (%) (Ecart type / Moyenne), « p25 » : le premier quartile, « p75 » : le troisième quartile, l'« Histogramme » représente la répartition des effectifs pour chaque matrice. Les concentrations en TOL sont exprimées en Bq/LEC et les concentrations en HTO/TED sont exprimées en Bq/L.

Matrices	n	Moyenne	Ecart type	CV	Min	p25	Médiane	p75	Max	Histogramme
Matières érodées	9	80,51	56,7	70	30,47	50,77	63,8	73,92	221,41	
MES	9	4,01	1,77	44	2,04	3,17	3,65	4,25	7,57	
Laisses de crues	7	5,8	7,72	133	1,17	1,76	3,68	4,8	25,87	
Eau de la Cèze (HTO)	10	0,63	0,18	29	0,37	0,56	0,59	0,72	0,99	
Sédiments (TED)	5	7,06	13,07	185	0,37	0,72	1,8	2	30,4	

Les mesures de TOL en fonction des différentes stations de prélèvement et de la nature des matrices sont également représentées sur la Figure 59.

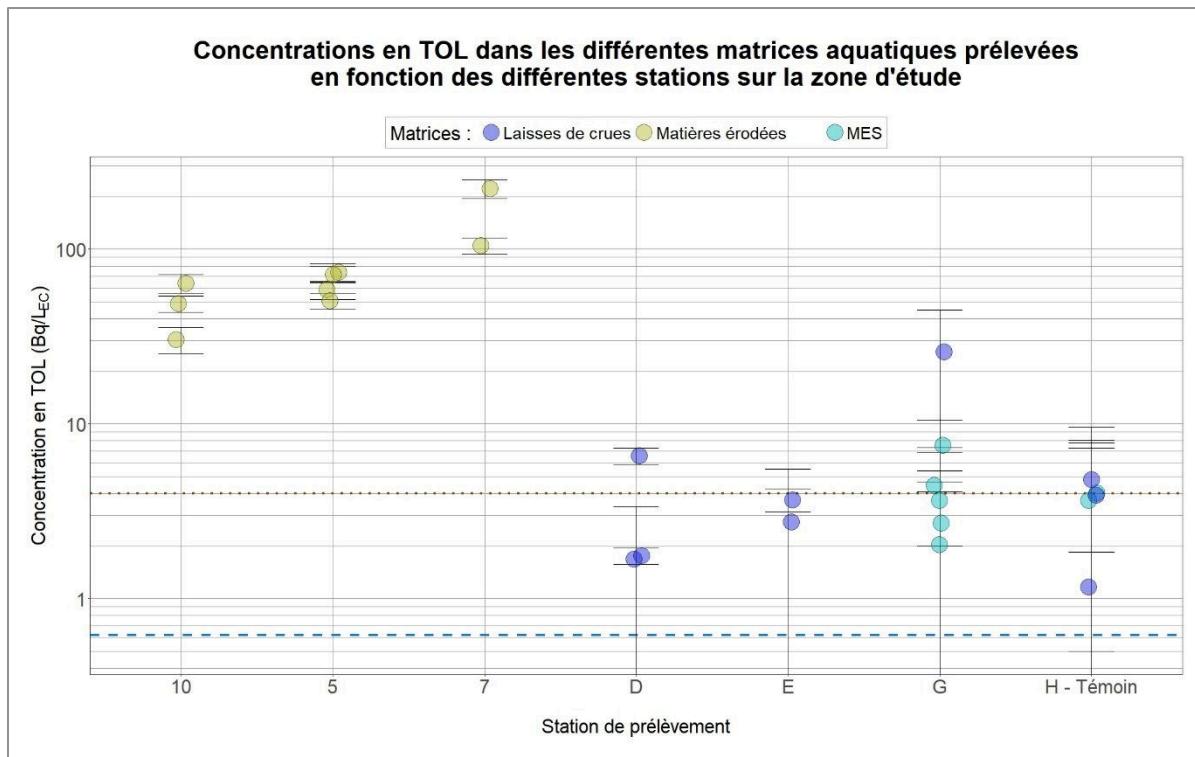


Figure 59 : Concentrations en TOL mesurées dans les laisses de crues et MES prélevées en amont et en aval du SA ainsi que des matières érodées dans la zone d'étude, en fonction des stations de prélèvement. La ligne en tirets bleus représente la concentration moyenne en HTO dans la Cèze mesurée aux stations G et H comme présenté sur la Figure 46. La ligne en pointillés marron représente la concentration moyenne en TOL dans les sédiments prélevés hors influence d'installations nucléaires et présentés dans le Chapitre 4. Le code couleur est représentatif de la matrice étudiée.

La concentration moyenne en TOL mesurée dans les échantillons de MES prélevés en amont et en aval du site atelier est de 4,01 Bq/L_{EC} ($\sigma = 1,77$ Bq/L_{EC} ; $n = 9$). Ces valeurs sont homogènes pour l'ensemble des prélèvements (associées à un CV = 44 %). Comme attendu, la concentration moyenne estimée dans les laisses de crues est du même ordre de grandeur ($\mu = 5,8$ Bq/L_{EC} ; $\sigma = 7,72$ Bq/L_{EC} ; $n = 7$) bien qu'un échantillon prélevé à la station G présente une concentration de 25,87 Bq/L_{EC}.

En ce qui concerne les échantillons de laisses de crues et MES prélevés hors influence du site atelier, en amont de la Cèze (station H-Témoin), la concentration moyenne en TOL est de 3,51 Bq/L_{EC} ($\sigma = 1,38$ Bq/L_{EC} ; $n = 5$). Les mêmes matrices prélevées en aval de la zone d'étude, aux stations D, E et G présentent une concentration moyenne de 5,70 Bq/L_{EC} ($\sigma = 6,95$ Bq/L_{EC} ; $n = 11$). Cette moyenne semble influencée par la valeur maximale mesurée sur la station G. En effet, en l'absence de celle-ci, la concentration moyenne déterminée pour les échantillons de laisses de crues et MES est de 3,69 ($\sigma = 2,01$ Bq/L_{EC} ; $n = 10$). Elle est donc similaire à celle mesurée aux stations témoins en amont du site atelier. De plus, la concentration moyenne mesurée dans les matrices sédimentaires prélevées hors influence d'installations nucléaires et présentées dans le

Chapitre 4, partie 4.1.3.2.1, est de $4,8 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$ ($\sigma = 5,33 \text{ Bq/L}_{\text{EC}}$; $n = 55$), soit du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées en amont et aval du SA au sein de ces mêmes matrices.

A titre de comparaison, les concentrations en TOL mesurées dans l'ensemble des matrices sédimentaires prélevées dans la Cèze sont nettement inférieures aux teneurs en TOL dans les matières érodées sur les différentes parties du SA aux stations 5, 7 et 10 ($\mu = 80,51$; $\sigma = 56,7$; $n = 9$).

Un des objectifs était de déterminer, grâce aux données physicochimiques acquises par les sondes multi-paramètres, les flux de TOL et de les comparer entre les deux stations instrumentées. Ces résultats auraient permis d'estimer l'impact des rejets du centre de Marcoule sur les concentrations en TOL mesurées dans les sédiments en lien avec le transfert de la matière organique terrigène. Cependant, les quantités de matières prélevées n'ont permis de réaliser que peu d'analyses de TOL, pour lesquelles les résultats étaient en partie entachés d'incertitudes relativement élevées (50-100%) en raison notamment des faibles teneurs mesurées dans ces échantillons. La quantification des flux de matières n'ayant pas pu être faite, ces données ne seront donc pas présentées dans ce manuscrit.

5.4 Discussion et conclusion

Afin d'étudier le phénomène de rémanence du TOL, permettant d'expliquer les déséquilibres constatés entre les formes libre et liée, les niveaux ambients sous forme d'eau tritiée ont tout d'abord été déterminés dans les différents compartiments ciblés. L'instrumentation mise en place et la mesure des échantillons prélevés a permis de mettre en évidence une concentration moyenne en HTO dans les précipitations deux fois plus faibles que celles caractérisant la vapeur d'eau. De telles différences ont été relevées dans la littérature par Paunescu et al. (1999) entre 1994 et 1996 en Roumanie par exemple, et dans une moindre mesure en 1995 par Sasaki et al. (2000) au Japon. La cause de ces écarts entre l'eau des précipitations et l'eau de la vapeur d'eau à la surface des sols (premiers mètres) serait à étudier plus précisément. L'origine des masses d'eau ainsi que la remobilisation de tritium à partir des formes liées, stockées dans la matière organique des sols, lors des processus de dégradation (minéralisation) sont très probablement des paramètres à considérer.

D'après l'IRSN (2014), les concentrations en HTO dans les eaux de pluie collectées en 2011 et 2012 à proximité du site de Marcoule étaient en moyenne plus de deux fois supérieures ($15,6 \pm 2,8 \text{ Bq/L}$) aux niveaux enregistrés sur le site atelier au cours de cette étude (2015-2016). La présence d'un marquage des précipitations par les rejets des installations du centre de Marcoule est donc observable malgré la diminution des teneurs constatées entre 2011 et 2016. De plus, les concentrations mesurées dans le cadre de cette étude sont à mettre en perspective avec les teneurs en eau tritiée présentées dans le Chapitre 1 (partie 1.4.1), comprises entre $0,19 \pm 0,01$ et $0,45 \pm 0,01 \text{ Bq/L}$ dans la vapeur d'eau et entre 1 et 2 Bq/L dans les précipitations, en dehors de l'influence d'installations nucléaires. Il est important de noter que les résultats de notre étude ne montrent

pas de différences majeures sur l'ensemble de la période d'étude, entre les trois stations de prélèvement (A, B et C) réparties sur le site atelier. Cette dernière observation témoigne des échanges dynamiques et rapides du tritium sous sa forme libre au sein de l'hydroosphère.

Contrairement aux observations faites directement dans le compartiment atmosphérique, les concentrations en TED mesurées dans l'eau tissulaire des matrices végétales montrent un gradient de concentration à l'échelle du SA en fonction de l'éloignement au site de Marcoule. Un constat similaire est enregistré pour le TED mesuré dans les eaux interstitielles des sols. En effet, les concentrations en TED sont environ trois fois plus importantes dans la zone Est (la plus proche), que dans la zone Ouest, la plus éloignée du centre CEA. Il peut être intéressant de souligner que les concentrations en eau tritiée mesurées dans les végétaux, semblent être à l'équilibre avec celles mesurées dans la vapeur d'eau. Dans la littérature, il n'existe pas de consensus sur l'importance des apports liés aux phénomènes de diffusion et de transpiration de l'eau tritiée au sein de la plante. En effet, pour McFarlane et al. (1979), le transfert du tritium aux plantes par voie racinaire est prépondérant par rapport au transfert par voie foliaire dans des conditions de culture agricole normale. A l'inverse, Diabaté and Strack (1997) et IAEA (2007) expliquent que les concentrations en tritium dans les plantes sont principalement dues aux apports atmosphériques, qui d'après Raskob (1995) pourraient être 4 fois plus importants que les apports par voie racinaire. Ces différentes conclusions concernant l'importance des voies de transfert de l'eau aux plantes peuvent être expliquées par des conditions environnementales variables (température, hygrométrie ou encore éclairement) qui jouent un rôle prépondérant sur ces mécanismes.

La concentration moyenne en TED mesurée dans l'eau interstitielle des différents échantillons de sol est supérieure à la teneur moyenne dans les précipitations mais inférieure à celle dans la vapeur d'eau. Ces résultats vont à l'encontre de ceux présentés par Paunescu et al. (1999), mettant en évidence, des teneurs en eau tritiée identiques dans les précipitations et dans l'eau interstitielle des sols en 1994 et 1996 (Roumanie). Ces différences pourraient être expliquées par le contexte climatique méditerranéen particulier du site investigué.

En ce qui concerne les teneurs en TOL mesurées dans les matrices végétales et détritiques prélevées, un gradient de concentration entre les trois parties du site atelier a également été observé. Pour chacune des trois parties, la concentration moyenne en TOL dans les échantillons de sol et de matières érodées est environ 4 fois plus importante que dans les matrices végétales. Une telle différence a été constatée par Thompson et al. (2015) lors de la mesure d'échantillons de sol et de végétaux en 2008 et 2009, dans différentes zones situées à proximité d'installations nucléaires canadiennes en activité depuis une vingtaine d'années. Pour mettre en évidence ces différences de concentrations en TOL entre matrices végétales et détritiques, les auteurs ont utilisés des rapports $TOL_{végétaux}/TOL_{sol}$ comme indicateurs du comportement du tritium à long terme. Ce même constat a été fait en 1991 par Momoshima et al. (2000) lors de la mesure de matrices détritiques (litières de pins et humus), pour lesquelles les teneurs en TOL étaient supérieures à celles mesurées dans des bambous et des aiguilles de pin fraîches, prélevés au sein d'une forêt de pins japonaise. Les auteurs

attribuaient ces différences de concentrations aux phénomènes d'oxydation microbienne du HT et du CH₃T atmosphériques bien que la formation de TOL à la suite de ce processus soit négligeable pour Papke and Foerstel (1991). Hisamatsu et al. (1998) ont également observé des concentrations en TOL plus importantes dans des échantillons de sol que dans des litières, les plus faibles teneurs ayant été mesurées dans les aiguilles de pin fraîches. Les auteurs de cette étude, réalisée sur divers sites de la préfecture d'Aomori au Japon en 1989, expliquent les différences de concentrations observées par l'hypothèse de la rémanence du TOL, issu de teneurs atmosphériques passées plus élevées. De la même manière, Kim et al. (2012) ont mis en évidence en 2009 la persistance d'importantes quantités de TOL dans les 5 premiers cm de sol, 15 ans après les derniers rejets tritiés expérimentaux réalisés par les laboratoires de Chalk River (Canada). A l'inverse des résultats obtenus au cours de notre étude, les auteurs n'ont pas observé de telles concentrations en TOL dans les échantillons de litières prélevés. Des résultats similaires, dans les 20 premiers cm de sol, prélevés en 2011 ont été rapportés par Kim et al. (2013b) lors de l'étude d'un site soumis à des rejets atmosphériques tritiés au Canada.

La persistance du tritium lié à la matière organique dans le sol, pourrait ainsi être expliquée par des vitesses de dégradation des composés carbonés, comprises entre des centaines de jours pour une fraction minime (environ 1%), des dizaines d'années pour une fraction plus importante (40 %) et des cinétiques bien plus longues pour les molécules les plus réfractaires, comme présenté dans la partie 1.1.5 et par Davidson and Janssens (2006) et Kim et al. (2012).

Du fait des fortes teneurs en TOL mesurées dans les matrices végétales et détritiques du site atelier à proximité du centre de Marcoule, les déséquilibres entre formes libre et liée ont été mis en évidence pour l'ensemble des prélèvements réalisés, par des rapports TOL/TED compris entre 1,00 (raisins) et 53,78 (matières érodées). Bien que systématiquement supérieurs ou égal à 1 dans les fractions foliaires des plantes, des rapports TOL/TED plus élevés ont été observés dans les échantillons de bois et de romarin. Cependant, le déséquilibre le plus important a été mis en évidence dans les prélèvements de sol et de matières érodées, avec des valeurs comprises entre 5,79 et 53,78. A titre de comparaison, les rapports observés par Momoshima et al. (2000) dans l'étude discutée précédemment étaient de l'ordre de 3. Parmi les différentes études traitant des déséquilibres entre TOL et eau tritiée, Mihok et al. (2016) ont observé des rapports variant de 0,4 à 13,5 dans différentes parties végétales à proximité d'une installation nucléaire canadienne en 2012. Thompson et al. (2015) ont également montré des rapports compris entre 0,3 et 20 dans des végétaux et entre 2,7 et 15 dans des échantillons de sol. Les auteurs de cette dernière étude ont noté que les rapports qualifiant les déséquilibres observés peuvent être considérablement supérieurs aux valeurs utilisées classiquement (comprises entre 0,64 et 1,3) dans divers modèles de transferts environnementaux au Canada (C.S.A, 2008).

Les résultats présentés par Descamps et al. (1995), et analysés dans la partie 5.3.3.1 montrent que de manière globale, le tritium peut être intégré de façon durable au sein des matrices végétales, en particulier dans le bois des arbres (structures ligneuses), lorsque celles-ci sont soumises à des rejets

chroniques couvrant leur période de croissance. Ces composantes environnementales représentent des milieux de stockage et de rémanence du tritium à considérer, car elles augmentent, à l'échelle d'un bassin versant, les temps de résidence du tritium. Dans ce contexte, il est attendu que la résilience de l'environnement soumis à un rejet atmosphérique chronique de tritium est d'autant plus longue que les densités et taux de production de biomasse à caractère ligneux sous l'influence des rejets sont importants. Cette analyse tend à confirmer que certains types de végétations, comme les landes ligneuses par exemple (cf. Chapitre 3) pourraient faire partie des composantes les plus sensibles face à la résilience du milieu.

Dans le cadre de cette étude, les relations entre les teneurs en TOL et les rejets atmosphériques tritiés des installations du centre de Marcoule ont été étudiées en s'appuyant sur les rapports TOL/TED et sur des modèles statistiques. Les résultats acquis ont mis en évidence la présence d'une relation positive, linéaire et significative entre les rapports TOL/TED dans les échantillons de végétaux et de sol, et les quantités de tritium rejeté durant la période de formation de la matière organique caractérisant les différentes matrices prélevées. Ainsi, les déséquilibres TOL/TED observés, particulièrement importants dans les échantillons de sol, s'expliquent indiscutablement par la rémanence du tritium au sein de la matière organique détritique, marquée avant sa dégradation par les rejets atmosphériques passés, émis par les installations du centre CEA de Marcoule.

Enfin, à l'exception d'un échantillon, les laisses de crues et MES prélevées dans la Cèze en aval du site atelier, ne présentent pas de concentrations en TOL différentes de celles mesurées en amont, dans la zone témoin. Ces résultats sont d'autant plus intéressants, que ces matrices sédimentaires, présentent des teneurs jusqu'à 50 fois inférieures à celles mesurées dans les matières érodées sur le SA. Cette absence de marquage est vraisemblablement due à la prédominance des apports sédimentaires provenant des zones non influencées, lors des épisodes de crues, constituant la très grande majorité des flux solides en aval de la zone d'étude.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de ces travaux de recherche était démontrer l'origine des déséquilibres observés dans les différents compartiments environnementaux entre les formes libre (HTO-TED) et liée (TOL) du tritium, notamment au sein des matrices sédimentaires, en testant l'hypothèse de la rémanence du tritium organiquement lié au sein de la matière vivante et détritique émise par différents auteurs. Initialement, certains auteurs avançaient que ces déséquilibres pouvaient résulter d'un fractionnement isotopique entre le protium (isotope stable de l'hydrogène, largement prépondérant : ^1H) et le tritium (^3H), pour d'autres, de biais analytiques liés à la contamination des échantillons au sein des laboratoires, ou encore, de processus de bioaccumulation au sein des organismes (ASN, 2010). Ce dernier point a alimenté fortement la controverse au sein de la communauté scientifique et institutionnelle et a conduit l'IRSN à engager des réflexions et à réaliser les travaux présentés dans cette thèse.

La démarche suivie au cours de ces travaux a été menée selon une approche multi-échelle, afin de démontrer l'existence de la rémanence du tritium sous sa forme liée dans l'environnement, et sa contribution sur les déséquilibres TOL/HTO observés. Il s'agissait, en particulier, de souligner le rôle du transfert différé de la matière organique marquée par des apports anthropiques de tritium entre les compartiments environnementaux.

Ce travail a donc été réalisé selon deux axes principaux. Le premier consistait à étudier la rémanence dans la matière organique du tritium issu des retombées atmosphériques des essais nucléaires, à l'échelle du pourtour méditerranéen français, dans des hydrosystèmes non influencés par des rejets d'installations nucléaires. Ainsi, un grand nombre d'échantillons provenant de diverses matrices terrestres et aquatiques ont été prélevés et principalement analysés par la méthode de recroissance de ^1He , le descendant stable du tritium. Les résultats acquis ont souligné, dans la majorité des matrices sédimentaires étudiées, de très faibles concentrations en TOL, proches des limites de détection, et ont été marquées par des incertitudes analytiques particulièrement élevées (de l'ordre de 100 %). Ces incertitudes se sont révélées être liées pour partie à la présence de ^4He au sein des échantillons étudiés, nuisant à la quantification de ^3He . Une partie importante de ce travail de recherche a été ainsi dédié à la résolution de ces difficultés analytiques. Les différents tests réalisés, notamment par le laboratoire de mesure ont abouti à l'optimisation de la méthode utilisée initialement, permettant dorénavant la mesure de faibles teneurs en TOL au sein des matrices sédimentaires, à des niveaux proches du bruit de fond naturel, hors de l'influence de rejets tritiés d'installations nucléaires. En particulier, une approche statistique couplée à une caractérisation des bassins versants par SIG a mis en évidence une corrélation significative entre les importantes quantités de ^4He intrinsèques aux matrices sédimentaires étudiées et le pourcentage d'uranium contenu dans les roches.

Outre l'intérêt scientifique du lien établi entre les teneurs en ${}^4\text{He}$ et les zones uranifères, ces résultats permettront à l'avenir d'aider à la sélection des sites de prélèvements en limitant les incertitudes métrologiques tout en diminuant la durée des analyses.

La contamination des échantillons par l'atmosphère des laboratoires, en particulier lors de la réhydratation potentielle des échantillons lyophilisés, est un point de vigilance majeure car il peut conduire à des déséquilibres théoriques concernant les rapports TOL/HTO. Afin de préserver les échantillons d'éventuelles contaminations par le milieu ambiant, lors des étapes de traitement et de conditionnement en laboratoire, une boîte à gants sous flux d'azote déshydraté a été conçue et utilisée dans le cadre de cette thèse. La surveillance des teneurs en tritium dans l'atmosphère du laboratoire n'a toutefois pas montré de teneurs significativement supérieures au bruit de fond naturel au cours de cette étude. Néanmoins, il serait intéressant de quantifier cette potentielle contamination lors des étapes de traitement et de mesure, causée par la réhydratation des échantillons. Celle-ci pourrait permettre d'identifier les facteurs les plus sensibles à prendre en compte (teneurs en HTO dans l'atmosphère ambiant, temps d'exposition, hygrométrie) dans le cas de l'exposition des échantillons, au sein des laboratoires de mesure, par une atmosphère marquée par d'éventuels rejets tritiés. L'expression des concentrations en $\text{Bq}/\text{L}_{\text{EC}}$, à la suite de la mesure du TOL par la méthode de recroissance du ${}^3\text{He}$, nécessite de mesurer le pourcentage massique d'hydrogène au sein des échantillons. Des améliorations concernant la reproductibilité des résultats de mesure de ces pourcentages, sont attendues car elles conduisent à augmenter les incertitudes sur les teneurs en TOL lorsque celles-ci sont exprimées en $\text{Bq}/\text{L}_{\text{EC}}$.

Les travaux de recherche réalisés ont permis de caractériser les niveaux de références (hors influence de rejets tritiés d'installations nucléaires) à l'échelle des hydrosystèmes méditerranéens français. Ceux-ci ont révélé une variabilité notable des teneurs en HTO au sein des cours d'eau investigués. Un certain nombre de paramètres environnementaux, pouvant être liés aux variabilités observées, ont été identifiés et modélisés. La chronique de concentrations en HTO dans les précipitations obtenue à Thonon-les-Bains entre 1963 et 2014 a été complétée par modélisation sur la période d'étude (2015-2016). Ainsi, des relations linéaires et significatives (ou proches de la significativité) ont été mises en évidence par l'intermédiaire d'un modèle linéaire multiple entre les flux de tritium exportés par les cours d'eau et trois des paramètres testés : les flux de tritium déposés par les précipitations à l'échelle des bassins versants, la superficie des BV investigués, et l'altitude de la station de prélèvement.

Enfin, les flux d'eau tritiée (HTO) délivrés au milieu marin par les principaux fleuves côtiers méditerranéens français ont été déterminés et mis en perspective avec ceux exportés par le Rhône. Les résultats montrent que 99 % des apports de tritium sous forme HTO proviennent de ce dernier. Il serait particulièrement intéressant de quantifier et qualifier les flux de tritium sous forme liée, délivrés par ce grand fleuve, d'autant plus que de récents travaux ont fait état de teneurs en TOL pouvant être très importantes dans les matrices sédimentaires prélevées sur le linéaire Rhodanien (Jean-Baptiste et al., 2007; Gontier and Siclet, 2011; IRSN, 2013; IRSN, 2017; Jean-Baptiste et al.,

2018) (cf. Publication 3 : Eyrolle et al. (2018b), soumise, présentée en Annexe 8. Celles-ci proviendraient vraisemblablement de particules technogéniques tritiées issues de l'industrie horlogère, implantée dans les bassins versants Suisses et Français du haut Rhône au début du siècle dernier. Il est important de noter que le comportement et le devenir dans l'environnement de ces particules tritiées d'origine anthropique sont méconnus et mériteraient d'être étudiés plus particulièrement dans les environnements où leur présence est soupçonnée (Linéaires rhodanien, affluents en amont du Rhône).

L'estimation des niveaux de référence en tritium libre (HTO) dans les cours d'eau méditerranéens, caractérisant le bruit de fond à l'échelle régionale dans divers hydrosystèmes alimentera directement les études radioécologiques, visant à déterminer le marquage de l'environnement par les rejets des installations nucléaires. Dans cette même optique, il serait également intéressant d'acquérir des chroniques annuelles de concentrations en HTO dans les précipitations, mais aussi dans la vapeur d'eau, à ce jour inexistantes à l'échelle du territoire français (les dernières mesures réalisées à Thonon-les Bains datant de 2014)

Par ailleurs, afin de rechercher la trace de la rémanence du tritium lié à la matière organique, des prélèvements ont été réalisés dans des zones de dépôts préférentiels des retombées des essais nucléaires atmosphériques. Ceux-ci ont permis de mettre en évidence des rapports TOL/HTO significativement différents de l'unité, soit de l'ordre de 3 pour les matrices terrestres, et de l'ordre de 7 dans les matrices aquatiques, attestant vraisemblablement de cette rémanence. La différence systématique des rapports entre les deux compartiments serait à mettre en lien avec l'âge de la matière organique, plus récente dans les horizons de surface des sols que dans les matrices sédimentaires des cours d'eau. Ces écarts pourraient donner, en outre, des indications sur les temps de transit de la matière organique particulaire depuis les sols vers les rivières par lessivage des bassins versants.

Les analyses statistiques réalisées dans le cadre de cette thèse, basées sur des modèles linéaires multivariés, ont mis en évidence une relation linéaire positive entre la concentration en TOL dans les sols et le stade de dégradation de la matière organique dans les sols approchés par le type d'horizon échantillonné. Ainsi, ces travaux semblent indiquer que les horizons de sols contenant la matière organique la plus dégradée (généralement la plus ancienne), présentent les concentrations en TOL les plus importantes, pouvant témoigner de l'enregistrement des retombées des tirs anciens. En effet, il est peu probable que les processus de dégradation de la matière organique dans les sols puissent conduire à un enrichissement des teneurs en TOL. Toutefois, ces mécanismes mériteraient d'être étudiés plus précisément.

Concernant le compartiment aquatique, une relation positive et significative a été mise en évidence entre la concentration en TOL mesurée dans les échantillons prélevés (matrices sédimentaires et mousses aquatiques) et la situation de la station de prélèvement sur l'unité hydrologique étudiée. Ainsi, les résultats montrent que les concentrations en TOL les plus importantes sont observées pour les stations situées en amont des unités hydrologiques où les zones de dépôts préférentiels des

essais nucléaires atmosphériques sont les plus représentées. Une relation positive linéaire et significative a également été mise en évidence entre la concentration en TOL et le pourcentage de landes ligneuses occupant le bassin versant. Ce lien s'explique très probablement par les caractéristiques biochimiques et physiologiques de ces essences végétales (espèces pérennes arbusives). Toutefois, la catégorie « landes ligneuses » peut représenter un proxy, masquant un paramètre environnemental non pris en compte dans l'analyse statistique. Des études complémentaires sur l'incorporation du tritium dans différents types d'espèces végétales, notamment dans des essences caractérisées par d'importantes teneurs en lignine et cellulose (molécules réfractaires aux processus de dégradation de la matière organique) permettraient d'une part de confirmer les relations observées, et d'autre part d'identifier des pools de matières organiques les plus marqués à travers des indicateurs simples comme les densités de biomasse.

L'ensemble des résultats des analyses statistiques réalisées tendent à montrer que la rémanence du tritium apporté par les retombées atmosphériques des essais nucléaires au sein de la matière organique explique les déséquilibres entre formes libre et liée, pour diverses matrices terrestres et aquatiques prélevées dans l'environnement non influencé par des rejets d'installations nucléaires. Le transfert différé de la matière organique, marquée par les retombées des essais nucléaires, permettrait quant à lui d'expliquer les déséquilibres plus importants dans le compartiment aquatique. En considérant la décroissance radioactive du tritium, relativement courte (12,32 ans), les concentrations observées lors du pic des retombées des essais nucléaires ont été divisées par 22 entre 1963 et 2018 et sont aujourd'hui peu différentes des teneurs en HTO caractérisant les milieux ambients non influencés par des rejets tritiés d'installations nucléaires. La rémanence du tritium apporté par les retombées atmosphériques des essais nucléaires au sein de la biomasse fraîche et détritique est donc devenue aujourd'hui à peine perceptible. L'enregistrement des teneurs en tritium dans la biomasse terrestre à la suite des retombées de ces essais, avait pu être observé dans des cernes d'arbres à partir d'études dendrochronologiques, cependant, aucune étude approfondie sur l'origine des teneurs en TOL dans les milieux aquatiques non soumis aux rejets des installations n'avait été réalisée.

La quantification des teneurs en TOL au sein d'une archive sédimentaire, prélevée hors influence des rejets d'installations nucléaires, a permis d'identifier la présence d'un pic de concentration qui a pu être attribué au maximum des retombées des essais nucléaires. Ces travaux ont également permis de souligner la persistance de ce signal malgré les processus de dégradation de la matière organique observés dans ce type d'archives. Les concentrations en ^{14}C , également déterminées dans le cadre de cette étude, montrent une diminution avec la profondeur, présentant ainsi un profil inversé par rapport aux concentrations en TOL et ce, malgré un terme source identique (essais nucléaires). Ces profils antagonistes pourraient être expliqués par des cinétiques de dégradation différentes des constituants élémentaires de la matière organique particulière, en particulier le carbone et l'hydrogène. Des recherches sont actuellement en cours afin d'explorer ces hypothèses, en particulier par l'étude au sein d'archives sédimentaires des liens entre les teneurs en TOL et ^{14}C .

et la qualité de la matière organique en s'appuyant sur différents indicateurs permettant d'apprécier la biodégradabilité des composés organiques (indice hydrogène, indice oxygène, palynofaciès, matière organique réfractaire, etc.). Ces travaux initiés en parallèle de cette thèse, dans le cadre du projet NEEDS PALYNO (2016-2018) se poursuivront notamment dans le cadre du projet ARCHEO (2017-2021), dédié à l'étude des archives sédimentaires au sein des grands bassins versants nucléarisés français, dans le but de reconstruire l'histoire des flux de radionucléides ayant transité dans ces hydrosystèmes au cours des cent dernières années.

Le second axe consistait à étudier la rémanence du TOL à l'échelle locale, à travers l'instrumentation d'un site atelier marqué par des rejets atmosphériques tritiés, émis par des installations d'un centre nucléaire. Cette approche a permis l'étude des teneurs en tritium sous forme libre (HTO) et liée (TOL) dans tous les compartiments environnementaux à travers une instrumentation dédiée tout en s'affranchissant des difficultés analytiques constatées lors de la mesure de faibles concentrations en tritium sous forme libre. Le marquage de ce site par des rejets passés bien supérieurs à ceux d'aujourd'hui, a permis d'étudier la rémanence du TOL à travers les déséquilibres TOL/TED, déterminés pour toutes les matrices et compartiments environnementaux investigués en s'intéressant notamment à l'âge de la matière organique (fraîche puis détritique) et à son transfert à travers le site atelier jusqu'à la Cèze. Diverses observations notables ont été faites, grâce à l'instrumentation mise en place tout au long de la période d'étude. C'est notamment le cas de la mesure de concentrations en HTO dans les précipitations, vraisemblablement inférieures à celles mesurées dans la vapeur d'eau, elles-mêmes à l'équilibre avec les teneurs en TED dans les matrices végétales. Sur une zone de quelques km², non située sous les vents dominants, la diminution du marquage de l'environnement avec l'éloignement au terme source a été démontrée à travers la présence d'un gradient de concentration en TED dans les sols et les végétaux particulièrement marqué. Ces travaux de recherche ont permis de souligner que les concentrations en TOL mesurées dans les échantillons de sol sont bien plus importantes que celles observées dans les matrices végétales fraîches pour l'ensemble des prélèvements. Ceci témoigne de la rémanence du TOL (effet mémoire) dans les matrices détritiques marquées par des rejets anciens bien supérieurs aux niveaux ambients actuels. Les rapports TOL/TED, nettement supérieurs à 1 dans la grande majorité des cas, ont également été utilisés pour s'affranchir des gradients de concentration observés entre les différentes parties du site atelier. L'utilisation de ces rapports a permis de mettre en évidence des relations positives linéaires et significatives entre d'une part la concentration en tritium dans les matrices végétales et les échantillons de litière, et d'autre part la quantité moyenne de tritium rejetée sur la période de formation de la matière organique caractérisant l'échantillon prélevé. Cette relation semble robuste car mise en évidence pour chaque partie du site étudié et de façon générale pour l'ensemble des prélèvements réalisés. Ces derniers résultats mettent ainsi en évidence la rémanence du TOL au sein de la biomasse marquée par les rejets tritiés anciens émis dans l'atmosphère par le centre nucléaire de Marcoule. De plus, les mesures dans les différents horizons de sol montrent une fois de plus des concentrations systématiquement plus élevées que dans les matières végétales fraîches échantillonnées, même en

cas de rejets intégrés similaires. Même si ces résultats ne remettent pas en cause les relations évoquées précédemment, des études complémentaires concernant les dynamiques et processus de formation et de dégradation du TOL par les microorganismes du sol seraient nécessaires.

Bien que les teneurs en TOL dans les matières érodées soient, comme attendu, similaires à celles mesurées dans les sols, les concentrations dans les matrices sédimentaires en aval du site atelier ne témoignent pas d'un marquage par les rejets tritiés du centre nucléaire. Cette absence de marquage, également relevée pour les concentrations en tritium (HTO) dans le cours d'eau, est essentiellement due à la prédominance des apports provenant de la partie amont du cours d'eau (non influencée par ces rejets) diluant les apports issus du lessivage à l'échelle locale.

De façon plus globale, ce travail était basé sur l'étude de la rémanence du tritium lié de façon naturelle à la matière organique végétale, par des processus métaboliques, comme la photosynthèse, pour expliquer les déséquilibres observés entre formes liée et libre. Diverses études ont fait état de très fortes teneurs en TOL dans des organismes marins et dans des matrices sédimentaires, attribuées à des particules tritiées technogéniques. Ces particules submicrométriques, potentiellement présentes dans l'environnement, semblent dans certains cas être responsables de déséquilibres bien plus importants que ceux présentés dans ce travail (McCubbin et al., 2001; Williams et al., 2001), et leurs comportements dans l'environnement ne sont que très peu étudiés à ce jour. La réalisation de recherches sur ce thème, de même que la quantification des apports de tritium, lié de façon naturelle à la matière organique terrigène, vers le milieu marin, pourrait expliquer les déséquilibres observés dans de nombreux organismes vivants (poissons) prélevés en Méditerranée sous (et hors) influence des apports du Rhône (IRSN, 2017; Jean-Baptiste et al., 2018). Aussi, la détermination des apports de TOL et de tritium technogéniques par les fleuves côtiers méditerranéens ainsi que leur devenir en mer jusqu'à leur transfert vers la chaîne trophique, semble aujourd'hui incontournable pour expliquer les déséquilibres observés dans le compartiment marin méditerranéen.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- A.B.Cèze. Etude de la réduction du risque inondation sur la commune de Bagnols sur Cèze - Etat des lieux et diagnostic de la situation actuelle (Phases 1 à 3), 2012.
- Abril J, San Miguel E, Ruiz-Canovas C, Casas-Ruiz M, Bolívar J. From floodplain to aquatic sediments: Radiogeochronological fingerprints in a sediment core from the mining impacted Sancho Reservoir (SW Spain). *Science of the total environment* 2018; 631: 866-878.
- Adam-Guillermin C, Pereira S, Della-Vedova C, Hinton T, Garnier-Laplace J. Genotoxic and Reprotoxic Effects of Tritium and External Gamma Irradiation on Aquatic Animals. In: Whitacre DM, editor. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer New York, New York, NY, 2012, pp. 67-103.
- AFNOR. XP M60-824 Méthode d'essai pour l'analyse du tritium de l'eau libre et du tritium organiquement lié dans les matrices environnementales Energie nucléaire - Mesure de la radioactivité dans l'environnement XP M60-824 2016.
- AGIR. Review of Risks from Tritium. In: (AGIR) RotiAGoIR, editor. *Health Protection Agency, Radiation, Chemical and Environmental Hazards* (United Kingdom), 2007.
- AIEA. Programme AIEA-OMM sur la composition isotopique des précipitations: global network of isotopes in precipitation (gnip) - Protocole de prélèvement 1998.
- AIEA. AIEA/GNIP Guide pour l'échantillonnage des eaux de pluie. 2014.
- Alary C. Mécanismes et bilans de l'érosion dans un bassin versant méditerranéen aménagé: le cas de la Durance (S.-E. France). Aix-Marseille 3, 1998.
- Aldrich LT, Nier AO. The occurrence of He 3 in natural sources of helium. *Physical Review* 1948; 74: 1590.
- Alvarez LW, Cornog R. Helium and hydrogen of mass 3. *Physical Review* 1939; 56: 613.
- Amano H, Atarashi M, Noguchi H, Yokoyama S, Ichimasa Y, Ichimasa M. Formation of organically bound tritium in plants during the 1994 chronic HT release experiment at Chalk River. *Fusion technology* 1995; 28: 803-808.
- Anderson J. The effects of climate change on decomposition processes in grassland and coniferous forests. *Ecological Applications* 1991; 1: 326-347.
- Andrews JN. The isotopic composition of radiogenic helium and its use to study groundwater movement in confined aquifers. *Chemical Geology* 1985; 49: 339-351.
- Appleby P. Three decades of dating recent sediments by fallout radionuclides: a review. *The Holocene* 2008; 18: 83-93.
- Appleby PG, Oldfield F. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported 210Pb to the sediment. *CATENA* 1978; 5: 1-8.
- Arnaud F, Magand O, Chapron E, Bertrand S, Boës X, Charlet F, et al. Radionuclide dating (210Pb, 137Cs, 241Am) of recent lake sediments in a highly active geodynamic setting (Lakes Puyehue and Icalma—Chilean Lake District). *Science of the total environment* 2006; 366: 837-850.
- ASN. Livre blanc du tritium: Autorité de Sûreté Nucléaire, 2010.
- Atarashi-Andoh M, Amano H, Ichimasa M, Ichimasa Y. Conversion rate of HTO to OBT in plants. *Fusion science and technology* 2002; 41: 427-431.
- Audry S, Schäfer J, Blanc G, Jouanneau J-M. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution* 2004; 132: 413-426.
- Bacchetta A. Analyse et spéciation du tritium dans des matrices environnementales. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.
- Baeza M, Santana V, Pausas J, Vallejo V. Successional trends in standing dead biomass in Mediterranean basin species. *Journal of Vegetation Science* 2011; 22: 467-474.

- Baglan N, Alanic G, Le Meignen R, Pointurier F. A follow up of the decrease of non exchangeable organically bound tritium levels in the surroundings of a nuclear research center. *Journal of Environmental Radioactivity* 2011; 102: 695-702.
- Baglan N, Ansoborlo E, Cossonnet C, Losset Y, Crozet M. Investigation of the potential impact of storage place on tissue free water tritium and organically bound tritium activity determination. *Radioprotection* 2017; 52: 281-289.
- Baglan N, Cossonnet C, Roche E, Kim SB, Croudace I, Warwick P. Feedback of the third interlaboratory exercise organised on wheat in the framework of the OBT working group. *Journal of Environmental Radioactivity* 2018; 181: 52-61.
- Bailly du Bois P, Dumas F. Fast hydrodynamic model for medium-and long-term dispersion in seawater in the English Channel and southern North Sea, qualitative and quantitative validation by radionuclide tracers. *Ocean Modelling* 2005; 9: 169-210.
- Bailly du Bois P, Germain P, Rozet M, Solier L. Water masses circulation and residence time in the Celtic Sea and English Channel approaches, characterisation based on radionuclides labelling from industrial releases. *Proc. International Conference on Radioactivity in Environment*, 2002, pp. 395-399.
- Bates D, Mächler M, Bolker B, Walker S. Fitting linear mixed-effects models using lme4. *Journal of Statistical Software* 2015; 67: 1-48.
- Bé M-M, Chisté V, Dulieu C, Browne E, Baglin C, Chechev V, et al. Table of Radionuclides: Comments on Evaluations. ISBN 2010; 2: 0211.
- Bé M, Chisté V, Dulieu C, Browne E, Baglin C, Chechev V, et al. Table of Radionuclides (vol. 3-A= 3 to 244). Monographie BIPM 2006; 5.
- Begemann F. The tritium content of atmospheric hydrogen and atmospheric methane. *Journal of Geophysical Research* 1963; 68: 3757-3758.
- Belot Y, Guenot J, Caput C, Bourdeau F. Incorporation of tritium into organic matter of terrestrial plants exposed to tritiated-water releases of short duration. *Health physics* 1983; 44: 666-668.
- Belot Y, Roy M, Métivier H. Le tritium de l'environnement à l'Homme, Les éditions de physique, 1996.
- Benichou P, Le Breton O. Prise en compte de la topographie pour la cartographie des champs pluviométriques statistiques - Prix Norbert Gerbier 1986. *Météorologie* 1987.
- Bertонcello F. Les dynamiques de peuplement dans la basse vallée de la Cèze, étude diachronique de l'occupation du sol et études de cas (Ile s. av.-Vle s. de n. è.). 2015.
- Bond W. Production of Tritium by Contained Nuclear Explosions in Salt: I. Laboratory Studies of Isotopic Exchange of Tritium in the Hydrogen-Water System. USAEC Report ORNL 3334. Oak Ridge National Lab., Tenn., 1962.
- Bouisset P, Calmet D. Hyper pure gamma-ray spectrometry applied to low-level environmental sample measurements. International workshop on the status of measurement techniques for the identification of nuclear signatures, Geel, 1997, pp. 73-81.
- Boulloud JP, Michel S, Tauveron P. Mesure du rapport isotopique de l'hélium. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 1972; 9: 375-385.
- Boyer C. Étude des transferts du tritium atmosphérique chez la laitue: étude cinétique, état d'équilibre et intégration du tritium sous forme organique lors d'une exposition atmosphérique continue. Université de Franche-Comté, 2009.
- Boyer C, Vichot L, Fromm M, Losset Y, Tatin-Froux F, Guétat P, et al. Tritium in plants: A review of current knowledge. *Environmental and Experimental Botany* 2009; 67: 34-51.
- Browne E, Firestone R, Shirley V. Table of radioactive isotopes: John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 1986.
- Bunnenberg C, Feinhals J, Wiener B. Differences in the behaviour of HTO and H2O in soil after condensation from the atmosphere and conversion of HT to HTO and OBT in soil relative to moisture content and pore volume. *Radiation protection dosimetry* 1986; 16: 83-87.

- Burchuladze AA, Chudý M, Eristavi IV, Pagava SV, Povinec P, Šivo A, et al. Anthropogenic 14C Variations in Atmospheric CO₂ and Wines. *Radiocarbon* 1989; 31: 771-776.
- C.S.A. Guidelines for calculating derived release limits for radioactive material in airborne and liquid effluents for normal operation of nuclear facilities: Canadian Standards Association, 2008.
- Calf G. Tritium activity in Australian rainwater 1962-1986: Australian Nuclear Science and Technology Organisation, 1988.
- Campbell C, Paul E, Rennie D, McCallum K. Applicability of the carbon-dating method of analysis to soil humus studies. *Soil Science* 1967; 104: 217-224.
- CCSN. Etude sur le devenir environnemental du tritium dans l'atmosphère, Volet du projet d'études sur le tritium. Commission canadienne de sûreté nucléaire 2009, pp. 110.
- CEA. Dossier de demande d'autorisation de création Projet DIADEM - Etude d'impact. 6. CEA, 2012, pp. 348.
- CEA. Bilan relatif aux rejets gazeux et liquides de l'installation nucléaire de base secrète de Marcoule - Année 2014. Rapport public annuel Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, 2014.
- CEA. Bilan relatif aux rejets gazeux et liquides de l'installation nucléaire de base secrète de Marcoule - Année 2015. Rapport public annuel Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, 2015a.
- CEA. Rapport transparence et sécurité nucléaire - INB exploitées par le CEA Marcoule - 2015. Rapport TSN. Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, 2015b, pp. 52.
- CEA. Bilan relatif aux rejets gazeux et liquides de l'installation nucléaire de base secrète de Marcoule - Année 2016. Rapport public annuel Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, 2016.
- Chapuis M. Mobilité des sédiments fluviaux grossiers dans les systèmes fortement anthropisés: éléments pour la gestion de la basse vallée de la Durance. Aix-Marseille Université, 2012.
- Charmasson S, Arnaud M, Bouisset P. Distribution of Cs-137, and Cs-134 in sediment near the mouth of the Rhone river (Gulf of Lions, Mediterranean sea). Radiological exposure of the population of the european community to radioactivity in the Mediterranean sea. Marina-Med project, proceeding of seminar, 1994, pp. 17-19.
- Clarke WB, Beg MA, Craig H. Excess ³He in the sea: Evidence for terrestrial primodal helium. *Earth and Planetary Science Letters* 1969; 6: 213-220.
- Clarke WB, Jenkins WJ, Top Z. Determination of tritium by mass spectrometric measurement of ³He. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 1976; 27: 515-522.
- Combs F, Doda R. Large-scale distribution of tritium in a commercial product. Behaviour of tritium in the environment, 1979.
- Connan O, Hébert D, Solier L, Maro D, Pellerin G, Voiseux C, et al. Atmospheric tritium concentrations under influence of AREVA NC La Hague reprocessing plant (France) and background levels. *Journal of Environmental Radioactivity* 2017; 177: 184-193.
- Cornog R, Libby WF. Production of radioactive hydrogen by neutron bombardment of boron and nitrogen [8]. *Physical Review* 1941; 59: 1046.
- Cossonnet C, Marques AN, Gurriaran R. Experience acquired on environmental sample combustion for organically bound tritium measurement. *Applied Radiation and Isotopes* 2009; 67: 809-811.
- Coyle PE. Laser Fusion: status, future, and tritium control. California Univ., Livermore (USA). Lawrence Livermore Lab., 1978.
- Cravero J, Guichon P. Exploitation des retenues et transport des sédiments. *La Houille Blanche* 1989; 292-295.
- Crawley MJ. The R book: John Wiley & Sons, 2012.
- Cremers A, Elsen A, De Preter P, Maes A. Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils. *Nature* 1988; 335: 247.

- Croudace IW, Warwick PE, Morris JE. Evidence for the preservation of technogenic tritiated organic compounds in an estuarine sedimentary environment. *Environmental science & technology* 2012; 46: 5704-5712.
- Crowson DL. Man-made tritium. *Tritium*, 1973.
- Davidson EA, Janssens IA. Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change. *Nature* 2006; 440: 165.
- Davis RB, Hess CT, Norton SA, Hanson DW, Hoagland KD, Anderson DS. ^{137}Cs and ^{210}Pb dating of sediments from soft-water lakes in New England (U.S.A.) and Scandinavia, a failure of ^{137}Cs dating. *Chemical Geology* 1984; 44: 151-185.
- Delacroix D, Leblanc P, Guerre J. *Guide pratique radionucléides et radioprotection*: EDP sciences, 2006.
- Descamps B. *Étude radioécologique de l'environnement terrestre du site de Marcoule - Année 1995* DPEI - SERE-9702. 02. Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire (IPSN), 1997, pp. 84.
- Descamps B, Carrere D, Laurent N. Mesure de l'activité du tritium non labile lié à la matière organique sur les cernes annuels de croissance d'un chêne 95 - 021. *IPSN*, 1995.
- Diabate S, Strack S. Organically bound tritium. *Health physics* 1993; 65: 698-712.
- Diabaté S, Strack S. Organically bound tritium in wheat after short-term exposure to atmospheric tritium under laboratory conditions. *Journal of Environmental Radioactivity* 1997; 36: 157-175.
- Disnar J-R, Guillet B, Kéravis D, Di-Giovanni C, Sebag D. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic Geochemistry* 2003; 34: 327-343.
- Dominik J, Mangini A, MÜLLER G. Determination of recent deposition rates in Lake Constance with radioisotopic methods. *Sedimentology* 1981; 28: 653-677.
- Dommergues Y, Mangenot F, Yvon Dommergues FM. *Ecologie microbienne du sol*. Masson, 1970.
- Du L, Shan J, Ma Y-H, Wang L, Qin L-L, Pi L, et al. An improved combustion apparatus for the determination of organically bound tritium in environmental samples. *Applied Radiation and Isotopes* 2016; 110: 218-223.
- Ducros L, Eyrolle F, Vedova CD, Charmasson S, Leblanc M, Mayer A, et al. Tritium in river waters from French Mediterranean catchments: Background levels and variability. *Science of the total environment* 2018; 612: 672-682.
- Duffa C. *Répartition du plutonium et de l'américium dans l'environnement terrestre de la basse vallée du Rhône*. Aix-Marseille 3, 2001.
- Eisenbud M, Bennett B, Blanco R. *Tritium in the environment*. NCRP Report No. 62. Behaviour of tritium in the environment, 1979.
- Emsley J. *Nature's building blocks: an AZ guide to the elements*: Oxford University Press, 2011.
- Eyrolle-Boyer F, Boyer P, Claval D, Charmasson S, Cossonnet C. Apparent enrichment of organically bound tritium in rivers explained by the heritage of our past. *Journal of Environmental Radioactivity* 2014; 136: 162-168.
- Eyrolle-Boyer F, Claval D, Antonelli C, Tournieux D, Cossonnet C. Fifty years of anthropogenic tritium in our environment—Focus on the Rhône valley (South east France). *proceedings of the 10th International Conference on Tritium Science and Technology" TRITIUM 2013*, 2013, pp. 21-25.
- Eyrolle-Boyer F, Claval D, Cossonnet C, Zebracki M, Gairoard S, Radakovitch O, et al. Tritium and ^{14}C background levels in pristine aquatic systems and their potential sources of variability. *Journal of Environmental Radioactivity* 2015; 139: 24-32.
- Eyrolle F, Ducros L, Le Dizès S, Beaugelin-Seiller K, Charmasson S, Boyer P, et al. An updated review on tritium in the environment. *Journal of Environmental Radioactivity* 2018a; 181: 128-137.
- Eyrolle F, Lepage H, Copard Y, Ducros L, Claval D, Saey L, et al. A brief history of origins and contents of Organically Bound Tritium (OBT) and ^{14}C in the sediments of the Rhône watershed - Submitted *Science of the Total Environment* 2018b.

- Faltings V, Harteck P. Tritium content of the atmosphere. *Z. Z. Natur* 1950.
- Favreau G, Leduc C, Marlin C, Dray M, Taupin JD, Massault M, et al. Estimate of recharge of a rising water table in semiarid Niger from ^3H and ^{14}C modeling. *Groundwater* 2002; 40: 144-151.
- Ferrand J-L, Hamelin B, Monaco A. Isotopic tracing of anthropogenic Pb inventories and sedimentary fluxes in the Gulf of Lions (NW Mediterranean sea). *Continental Shelf Research* 1999; 19: 23-47.
- Ferronsky V. *Nuclear Geophysics: Applications in Hydrology, Hydrogeology, Engineering Geology, Agriculture and Environmental Science*: Springer, 2015.
- Fiévet B, Pommier J, Voiseux C, Bailly du Bois P, Laguionie P, Cossonnet C, et al. Transfer of tritium released into the marine environment by French nuclear facilities bordering the English Channel. *Environmental science & technology* 2013; 47: 6696-6703.
- Fioretto A, Papa S, Pellegrino A, Fuggi A. Decomposition dynamics of *Myrtus communis* and *Quercus ilex* leaf litter: Mass loss, microbial activity and quality change. *Applied Soil Ecology* 2007; 36: 32-40.
- Fireman E, Rowland F. An additional measurement of the tritium content of atmospheric hydrogen of 1949. *Journal of Geophysical Research* 1961; 66: 4321-4321.
- Fourré E, Jean-Baptiste P, Dapoigny A, Ansoborlo E, Baglan N. "Reference waters" in French laboratories involved in tritium monitoring: how tritium-free are they? *Radioprotection* 2014; 49: 143-145.
- Fuma S, Inoue Y. Simplified and sensitive analysis of organically bound tritium in tree rings to retrospect environmental tritium levels. *Applied Radiation and Isotopes* 1995; 46: 991-997.
- Gallardo A, Merino J. Leaf decomposition in two Mediterranean ecosystems of southwest Spain: influence of substrate quality. *Ecology* 1993; 74: 152-161.
- Gautheron C, Pironon J, Beaufort D, Barbarand J, Pagel M. Bassins sédimentaires-Les marqueurs de leur histoire thermique: Les marqueurs de leur histoire thermique: EDP Sciences, 2014.
- Gillon D, Joffre R, Ibrahima A. Initial litter properties and decay rate: a microcosm experiment on Mediterranean species. *Canadian Journal of Botany* 1994; 72: 946-954.
- Goldberg ED. Geochronology with ^{210}Pb . *Radioactive dating* 1963: 121-131.
- Gontier G, Siclet F. Organic tritium in freshwater ecosystems: Long-term trends in the environment of French nuclear power plants. *Radioprotection* 2011; 46: 457-491.
- Goodbred Jr SL, Kuehl SA. Floodplain processes in the Bengal Basin and the storage of Ganges-Brahmaputra river sediment: an accretion study using ^{137}Cs and ^{210}Pb geochronology. *Sedimentary Geology* 1998; 121: 239-258.
- Gratani L, Bombelli A. Correlation between leaf age and other leaf traits in three Mediterranean maquis shrub species: *Quercus ilex*, *Phillyrea latifolia* and *Cistus incanus*. *Environmental and Experimental Botany* 2000; 43: 141-153.
- Gratani L, Crescente MF, Petruzzi M. Relationship between leaf life-span and photosynthetic activity of *Quercus ilex* in polluted urban areas (Rome). *Environmental Pollution* 2000; 110: 19-28.
- Graz Y, Di-Giovanni C, Copard Y, Elie M, Faure P, Defarge FL, et al. Occurrence of fossil organic matter in modern environments: optical, geochemical and isotopic evidence. *Applied Geochemistry* 2011; 26: 1302-1314.
- Gröning M, Auer R, Brummer D, Jaklitsch M, Sambandam C, Tanweer A, et al. Increasing the performance of tritium analysis by electrolytic enrichment. *Isotopes in environmental and health studies* 2009; 45: 118-125.
- Grosbois C, Meybeck M, Lestel L, Lefèvre I, Moatar F. Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900–2009) in the Loire River sediments (France). *Science of the total environment* 2012; 435-436: 290-305.
- Grosse AV, Johnston WM, Wolfgang RL, Libby WF. Tritium in Nature. *Science* 1951; 113.
- Guenot J, Belot Y. Assimilation of ^3H in photosynthesizing leaves exposed to HTO. *Health physics* 1984; 47: 849-855.

- Guétat P, Douche C, Hubinois J. Le tritium et l'environnement: sources, mesures et transferts. Radioprotection 2008; 43: 547-569.
- Hadžišehović M, Milojević A, Buraei K, Ristić M, Tončev N, Spasova D, et al. Determination of tritium in natural waters. Journal of Radioanalytical Chemistry 1978; 44: 301-306.
- Häfele W, Holdren JP, Kessler G, Kulcinski G. Fusion and fast breeder reactors. 1977.
- Harms PA, Visser A, Moran JE, Esser BK. Distribution of tritium in precipitation and surface water in California. Journal of Hydrology 2016; 534: 63-72.
- Harrell FE. Multivariable modeling strategies. Regression modeling strategies. Springer, 2011, pp. 53-85.
- Harteck P. The relative abundance of HT and HTO in the atmosphere. The Journal of Chemical Physics 1954; 22: 1746-1751.
- Harteck P, Faltings V. The helium-3 problem of the atmosphere. Nature 1950; 166: 1109.
- HCTISN. Site de Marcoule. In: (HCTISN) HCpITdIlsISN, editor. 2017, 2014.
- He Q, Walling DE. Interpreting particle size effects in the adsorption of ^{137}Cs and unsupported ^{210}Pb by mineral soils and sediments. Journal of Environmental Radioactivity 1996; 30: 117-137.
- Heit M, Miller KM. Cesium-137 sediment depth profiles and inventories in Adirondack Lake sediments. Biogeochemistry 1987; 3: 243-265.
- Hill RL, Johnson JR. Metabolism and dosimetry of tritium. Health physics 1993; 65: 628-647.
- Hisamatsu SI, Katsumata TI, Takizawa Y. Tritium concentrations in pine needle, litter and soil samples. Journal of radiation research 1998; 39: 129-136.
- IAEA. Definition of Organically Bound Tritium (OBT) - Environmental Modelling for Radiation Safety (EMRAS) program. IAEA, Tritium and C-14 Working Group, 2007.
- IAEA/WMO. Global Network of Isotopes in Precipitation. 2017. The GNIP Database 2018.
- Ichimasa M, Ichimasa Y, Azuma Y, Komuro M, Fujita K, Akita Y. Oxidation of molecular tritium by surface soils. Journal of radiation research 1988; 29: 144-151.
- ICRP. Radionuclide transformations. Energy and intensity of emissions. Annals of the ICRP 1983; 11-13.
- ICRP. Age-dependent doses to members of the public from intake of radionuclides: Part 1. ICRP Publication 1989; 56.
- Ielsch G, Cuney M, Buscail F, Rossi F, Leon A, Cushing ME. Estimation and mapping of uranium content of geological units in France. Journal of Environmental Radioactivity 2017; 166, Part 2: 210-219.
- IHP IHP-. Environmental isotopes in the hydrological cycle: principles and applications; IHP-V. 1. Introduction: theory, methods, review: Unesco and IAEA, 2000.
- Imbeaux E. La Durance: régime, crues et inondations: Vve Ch. Dunod, 1892.
- IRSN. Les essais atmosphériques d'armes nucléaires : des retombées radioactives à l'échelle planétaire. Fiche Information Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire 2008.
- IRSN. Le tritium dans l'environnement - Synthèse des connaissances. In: 2009-05 RD, editor. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), 2009, pp. 126.
- IRSN. Tritium et environnement. Fiche Radionucléide Environnement. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), 2010, pp. 27.
- IRSN. Généralités sur les niveaux d'activité en tritium observés en France et sur les techniques de prélèvement et de mesure utilisées par l'IRSN dans le cadre de la surveillance de l'environnement du site de 2M Process à Saint-Maur-des-fossés. Note d'information. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), 2011, pp. 5.
- IRSN. Comportement du carbone 14 en milieu continental et niveaux d'activité hors de l'influence d'une installation nucléaire. In: IRSN, editor. 25. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire 2012, pp. 27.
- IRSN. Constat radiologique Vallée du Rhône. Rapport final relatif au milieu aquatique. Constat radiologique Vallée du Rhône. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire 2013.

- IRSN. Bilan de l'état radiologique de l'environnement français en 2012. In: IRSN, editor. Rapport de mission. IRSN, 2014.
- IRSN. Mesure de l'émanation du radon pour des échantillons solides conditionnés en géométrie de spectrométrie gamma. IRSN/PRP-DGE-2015-00014 Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire 2015.
- IRSN. Bilan de l'état radiologique de l'environnement français de juin 2011 à décembre 2014. In: IRSN, editor. Rapport de mission. IRSN, 2016a.
- IRSN. Constat Radiologique « Rémanence de la radioactivité d'origine artificielle ». In: mission Rd, editor. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), 2016b, pp. 130.
- IRSN. 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-t-il à faire ». In: Nucléaire IdRedS, editor. 1. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire 2017, pp. 99.
- Isogai K, Cook GT, Anderson R. Reconstructing the history of ^{14}C discharges from Sellafield: Part 1—atmospheric discharges. *Journal of Environmental Radioactivity* 2002; 59: 207-222.
- Jacobs DG. Sources of tritium and its behavior upon release to the environment. Oak Ridge, Tenn.: U.S. Atomic Energy Commission, Division of Technical Information; [available from Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, National Bureau of Standards, U.S. Dept. of Commerce, Springfield, Va.], 1968.
- Jeambrun M. L'uranium et ses descendants dans la chaîne alimentaire. Strasbourg, 2012.
- Jean-Baptiste P, Baumier D, Fourré E, Dapoigny A, Clavel B. The distribution of tritium in the terrestrial and aquatic environments of the Creys-Malville nuclear power plant (2002–2005). *Journal of Environmental Radioactivity* 2007; 94: 107-118.
- Jean-Baptiste P, Fontugne M, Fourré E, Marang L, Antonelli C, Charmasson S, et al. Tritium and radiocarbon levels in the Rhône river delta and along the French Mediterranean coastline. *Journal of Environmental Radioactivity* 2018; 187: 53-64.
- Jean-Baptiste P, Fourré E, Baumier D, Dapoigny A. Environmental OBT/TFWT ratios revisited. *Fusion science and technology* 2011; 60: 1248-1251.
- Jean-Baptiste P, Fourré E, Dapoigny A, Baumier D, Baglan N, Alanic G. ^{3}He mass spectrometry for very low-level measurement of organic tritium in environmental samples. *Journal of Environmental Radioactivity* 2010; 101: 185-190.
- Jean-Baptiste P, Mantisi F, Dapoigny A, Stievenard M. Design and performance of a mass spectrometric facility for measuring helium isotopes in natural waters and for low-level tritium determination by the ^{3}He ingrowth method. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes* 1992; 43: 881-891.
- Jiang S, He M, Yue W, Liu J. Tritium Released from Mantle Source: Implications for Natural Nuclear Fusion in the Earth's Interior. *Journal of Fusion Energy* 2008; 27: 346-354.
- Jouzel J, Merlivat L, Pourchet M. Deuterium, Tritium, and β activity in a snow core taken on the summit of mont blanc (french alps). Determination of the accumulation rate. *Journal of Glaciology* 1977; 18: 465-470.
- Jurain G, Renard JP. Géochimie de l'uranium dans les minéraux phylliteux et les roches du massif granitique de Mortagne-sur-Sèvre, (Vendée) France. *Mineralium Deposita* 1970; 5: 354-364.
- Juramy S, Monfort I. L'Evolution des lits fluviaux: l'exemple d'une rivière aménagée, la Durance. Aix - Marseille 2, 1986.
- Kaimei D, Youneng Q, Fan CY. Bomb-Produced ^{14}C in Tree Rings. *Radiocarbon* 1992; 34: 753-756.
- Kansanen P, Jaakkola T, Kulmala S, Suutarinen R. Sedimentation and distribution of gamma-emitting radionuclides in bottom sediments of southern Lake Päijänne, Finland, after the Chernobyl accident. *Hydrobiologia* 1991; 222: 121-140.
- Kaufman S, Libby WF. The Natural Distribution of Tritium. *Physical Review* 1954; 93: 1337-1344.
- Keiser L, Soreghan GS, Joo YJ. Effects of drying techniques on grain-size analyses of fine-grained sediment. *Journal of Sedimentary Research* 2014; 84: 893-896.

- Khlopin V, Gerling E. New data on the geochemistry of rare gases. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 1948.
- Kim M-A, Baumgärtner F. Equilibrium and non-equilibrium partition of tritium between organics and tissue water of different biological systems. *Applied Radiation and Isotopes* 1994; 45: 353-360.
- Kim S, Workman W, Korolevych V. Vegetable OBT/HTO Ratios in Background Areas in Ontario. COG report, COG-0 9e3015 2009.
- Kim SB, Baglan N, Davis PA. Current understanding of organically bound tritium (OBT) in the environment. *Journal of Environmental Radioactivity* 2013a; 126: 83-91.
- Kim SB, Bredlaw M, Korolevych VY. HTO and OBT activity concentrations in soil at the historical atmospheric HT release site (Chalk River Laboratories). *Journal of Environmental Radioactivity* 2012; 103: 34-40.
- Kim SB, Bredlaw M, Korolevych VY. Organically bound tritium (OBT) in soil at different depths around Chalk River Laboratories (CRL), Canada. *AECL Nuclear Review* 2013b; 2.
- Krejci K, Zeller A, Jr. Tritium pollution in the Swiss luminous compound industry. *Behaviour of tritium in the environment*, 1979, pp. 65 - 77.
- Krishnaswamy S, Lal D, Martin JM, Meybeck M. Geochronology of lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 1971; 11: 407-414.
- Kumar B, Han L-F, Wassenaar L, Klaus P, Kainz G, Hillegonds D, et al. A compact tritium enrichment unit for large sample volumes with automated re-filling and higher enrichment factor. *Applied Radiation and Isotopes* 2016; 118: 80-86.
- Kurz-Besson C. Décomposition de litieres de pin (*Pinus sylvestris*, *P. halepensis*, et *P. pinaster*) dans un transect climatique européen: rôle de la qualité des litieres et du climat. PhD, Université Paris-Sud, France, 280pp 2000.
- Le Dizès S, Aulagnier C, Maro D, Rozet M, Vermorel F, Hébert D, et al. The VATO project: Development and validation of a dynamic transfer model of tritium in grassland ecosystem. *Journal of Environmental Radioactivity* 2017; 171: 83-92.
- Le Goff P, Fromm M, Vichot L, Badot P-M, Guétat P. Isotopic fractionation of tritium in biological systems. *Environment international* 2014; 65: 116-126.
- Le Roux G, Duffa C, Vray F, Renaud P. Deposition of artificial radionuclides from atmospheric Nuclear Weapon Tests estimated by soil inventories in French areas low-impacted by Chernobyl. *Journal of Environmental Radioactivity* 2010; 101: 211-218.
- Le Roux G, Pourcelot L, Masson O, Duffa C, Vray F, Renaud P. Aerosol deposition and origin in French mountains estimated with soil inventories of ^{210}Pb and artificial radionuclides. *Atmospheric environment* 2008; 42: 1517-1524.
- Lehmann J, Kleber M. The contentious nature of soil organic matter. *Nature* 2015; 528: 60.
- Levin I, Hesshaimer V. Radiocarbon; a unique tracer of global carbon cycle dynamics, 2000.
- Libby WF. Atmospheric Helium Three and Radiocarbon from Cosmic Radiation. *Physical Review* 1946; 69: 671-672.
- Manning M, Lowe D, Melhuish W, Sparks R, Wallace G, Brenninkmeijer C, et al. The Use of Radiocarbon Measurements in Atmospheric Studies 1. *Radiocarbon* 1990; 32: 37-58.
- Masqué P, Fabres J, Canals M, Sanchez-Cabeza J, Sanchez-Vidal A, Cacho I, et al. Accumulation rates of major constituents of hemipelagic sediments in the deep Alboran Sea: a centennial perspective of sedimentary dynamics. *Marine Geology* 2003; 193: 207-233.
- McCubbin D, Leonard KS, Bailey TA, Williams J, Tossell P. Incorporation of Organic Tritium (^{3}H) by Marine Organisms and Sediment in the Severn Estuary/Bristol Channel (UK). *Marine Pollution Bulletin* 2001; 42: 852-863.
- McFarlane JC, Beckert WF, Brown KW. Tritium in Plants. *Journal of environmental quality* 1979; 8: 269-276.
- McFarlane JC, Rogers RD, Bradley Jr DV. Environmental tritium oxidation in surface soil. *Environmental science & technology* 1978; 12: 590-593.

- McGee EJ, Gallagher D, Mitchell PI, Baillie M, Brown D, Keogh SM. Recent chronologies for tree rings and terrestrial archives using ^{14}C bomb fallout history. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2004; 68: 2509-2516.
- Mihok S, Wilk M, Lapp A, St-Amant N, Kwamena N-O, Clark I. Tritium dynamics in soils and plants grown under three irrigation regimes at a tritium processing facility in Canada. *Journal of Environmental Radioactivity* 2016; 153: 176-187.
- Miralles J. Etude couplée des radionucléides et des isotopes stables du plomb en Méditerranée Occidentale. Université de droit, d'économie et des sciences-Aix-Marseille III, 2004.
- Miramont C. Les lits fluviaux de la Moyenne Durance. Morphogenèse et évolution des flux hydriques et détritiques au cours de la période historique. Mémoire de DEA de Géographie, Université d'Aix-Marseille I, Aix en Provence 1994.
- Mitchell P, Sanchez-Cabeza J, Ryan T, McGarry A, Vidal-Quatras A. Preliminary estimates of cumulative caesium and plutonium deposition in the Irish terrestrial environment. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1990; 138: 241-256.
- Momoshima N, Kaji T, Poppy IT, Inoue N, Takashima Y. Tritium concentrations of river water on northern and southern islands of Japan. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1991; 150: 163-169.
- Momoshima N, Kakiuchi H, Okai T, Hisamatsu S, Maeda Y. Tritium in a Pine Forest Ecosystem: Relation between Fresh Pine Needles, Organic Materials on a Forest Floor and Atmosphere. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2000; 243: 479-482.
- Momoshima N, Kakiuchi H, Okai T, Maeda Y. Variation of tritium concentration in the course of the degradation of fresh pine needles on a forest floor. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1999; 242: 173-175.
- Momoshima NKU, Radioisotope Center, Fukuoka (Japan)); Yamaguchi, T.; Toyoshima, T.; Nagao, Y.; Takahashi, M.; Takamura, M.; Nakamura, Y. (Kumamoto Univ., Graduate School of Science and Technology, Kumamoto (JP)). Tritium in the atmospheric environment. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences* 2007; 8(2): p. 117-120.
- Moore J, Noakes J, Spaulding J. Environmental monitoring of ^{14}C in milk and agricultural samples. *Liquid Scintillation Spectrometry* 1992: 447-453.
- Morgenstern U, Taylor CB. Ultra low-level tritium measurement using electrolytic enrichment and LSC. *Isotopes in environmental and health studies* 2009; 45: 96-117.
- Morrison P, Pine J. Radiogenic origin of the helium isotopes in rock. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1955; 62: 71-92.
- Moses V, Calvin M. Photosynthesis studies with tritiated water. *Biochimica et biophysica acta* 1959; 33: 297-312.
- Murphy Jr C, Bauer L, Hayes D, Marter W, Zeigler C, Stephenson D, et al. Tritium in the Savannah river site environment. Westinghouse Savannah River Co., Aiken, SC (United States), 1991.
- NCRP. Development of a Biokinetic Model for Radionuclide-contaminated Wounds and Procedures for Their Assessment, Dosimetry, and Treatment: Recommendations of the National Council on Radiation Protection and Measurements. Scientific Committee 57-17 on Radionuclide Dosimetry Model for Wounds, December 14, 2006: Ncrp, 2007.
- NF/ISO/18589-3. Norme NF ISO 18589-3 - Mesurage de la radioactivité dans l'environnement – Sol – Partie 3 : Mesurage des radionucléides émetteurs gamma AFNOR, 2015.
- Nydal R, Lövseth K. Tracing bomb ^{14}C in the atmosphere 1962–1980. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 1983; 88: 3621-3642.
- Ogram G. The oxidation of molecular tritium released to the atmosphere: Ontario Hydro Research Division, 1982.
- Okada S, Momoshima N. Overview of tritium: characteristics, sources, and problems. *Health physics* 1993; 65: 595-609.

- Ongley ED, Thomas RL. Dewatering suspended solids by continuous-flow centrifugation: Practical considerations. *Hydrological Processes* 1989; 3: 255-260.
- Oresegun M, Decker K, Sanderson C. Determination of self-absorption corrections by computation in routine gamma-ray spectrometry for typical environmental samples. *Radioactivity and Radiochemistry* 1993; 4.
- Östlund H, Werner E. The electrolytic enrichment of tritium and deuterium for natural tritium measurements. *Tritium in the Physical and Biological Sciences. V. 1. Proceedings of a Symposium*, 1962, pp. 95-104.
- Otlet RL, Walker AJ, Fulker MJ, Collins C. Background carbon-14 levels in UK foodstuffs, 1981–1995, based upon a 1992 survey. *Journal of Environmental Radioactivity* 1997; 34: 91-101.
- Papke H, Foerstel H. Formation rate of nonexchangeable organically bound tritium from tritiated soil water. *Health physics* 1991; 60: 773-779.
- Paul A, Hatté C, Pastor L, Thiry Y, Siclet F, Balesdent J. Hydrogen dynamics in soil organic matter as determined by ¹³C and ²H labeling experiments. *Biogeosciences* 2016; 13: 6587.
- Paunescu N, Cotarlea M, Galeriu D, Margineanu R, Mocanu N. Evaluation of environmental tritium level in preoperational period of Cernavoda CANDU Nuclear Power Plant. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* 1999; 239: 465-470.
- Péron O, Gégout C, Reeves B, Rousseau G, Montavon G, Landesman C. Anthropogenic tritium in the Loire River estuary, France. *Journal of Sea Research* 2016; 118: 69-76.
- Phillips J, Russell M, Walling D. Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments. *Hydrological Processes* 2000; 14: 2589-2602.
- Plastino W, Chereji I, Cuna S, Kaihola L, De Felice P, Lupsa N, et al. Tritium in water electrolytic enrichment and liquid scintillation counting. *Radiation Measurements* 2007; 42: 68-73.
- Pointurier F, Baglan N, Alanic G. A method for the determination of low-level organic-bound tritium activities in environmental samples. *Applied Radiation and Isotopes* 2004; 61: 293-298.
- Pointurier F, Baglan N, Alanic G, Chiappini R. Determination of organically bound tritium background level in biological samples from a wide area in the south-west of France. *Journal of Environmental Radioactivity* 2003; 68: 171-189.
- Pulley S, Foster I. Can channel banks be the dominant source of fine sediment in a UK river?: an example using ¹³⁷Cs to interpret sediment yield and sediment source. *Earth Surface Processes and Landforms* 2017; 42: 624-634.
- R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2015, URL <http://www.R-project.org> 2016.
- R Studio Team. RStudio: Integrated Development for R. RStudio, Inc., Boston, MA, 2015.
- Radakovitch O, Charmasson S, Arnaud M, Bouisset P. ²¹⁰Pb and caesium accumulation in the Rhône delta sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 1999; 48: 77-92.
- Radwan I, Pietrzak-Flis Z, Wardaszko T. Tritium in surface waters, tap water and in precipitation in Poland during the 1994–1999 period. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2001; 247: 71-77.
- Raskob W. Assessment of the environmental impact from tritium releases under normal operation conditions and after accidents. *Fusion technology* 1995; 28: 934-939.
- Renaud P, Louvat D. Magnitude of fission product depositions from atmospheric nuclear weapon test fallout in France. *Health physics* 2004; 86: 353-358.
- RIFE. Radioactivity in food and the environment. Report. 11. Scottish Environment Protection Agency (SEPA) - United kingdom, 2005, pp. 274.
- Robbins JA, Edgington DN. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using ^{Pb-210} and ^{Cs-137}. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1975; 39: 285-304.
- Roussel-Debet S. Bruit de fond du tritium en milieu terrestre. *Radioprotection* 2014; 49: 139-142.
- Roussel-Debet S, Renaud P, Métivier J-M. ¹³⁷Cs in French soils: deposition patterns and 15-year evolution. *Science of the total environment* 2007; 374: 388-398.

- Rozanski K, Gonfiantini R, Araguas Araguas L. TRITIUM IN THE GLOBAL ATMOSPHERE - DISTRIBUTION PATTERNS AND RECENT TRENDS. *Journal of Physics G-Nuclear and Particle Physics* 1991; 17: S523-S536.
- Sanchez-Cabeza J, Masqué P, Ani-Ragolta I, Merino J, Frignani M, Alvisi F, et al. Sediment accumulation rates in the southern Barcelona continental margin (NW Mediterranean Sea) derived from ^{210}Pb and ^{137}Cs chronology. *Progress in Oceanography* 1999; 44: 313-332.
- Sanchez-Cabeza J, Ruiz-Fernández A. ^{210}Pb sediment radiochronology: an integrated formulation and classification of dating models. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2012; 82: 183-200.
- Sasaki M, Kimura H, Kudou H, Kudou T. Concentrations of Tritium in Water Vapor and Precipitation on Mt. Hakkoda. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2000; 243: 299-303.
- Sauzay G, Schell WR. Analysis of low level tritium concentrations by electrolytic enrichment and liquid scintillation counting. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 1972; 23: 25-33.
- Sayles FL, Jenkins WJ. Advection of pore fluids through sediments in the equatorial east Pacific. *Science* 1982; 217: 245-248.
- Scarsi P. Fractional extraction of helium by crushing of olivine and clinopyroxene phenocrysts: effects on the $^{3}\text{He}/^{4}\text{He}$ measured ratio. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2000; 64: 3751-3762.
- Schlesinger WH. Carbon balance in terrestrial detritus. *Annual review of ecology and systematics* 1977; 8: 51-81.
- Sima O, Arnold D. Accurate computation of coincidence summing corrections in low level gamma-ray spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes* 2000; 53: 51-56.
- SOCODEI. Rapport d'information 2013 - Sûreté nucléaire et radioprotection SOCODEI, 2013, pp. 64.
- SOCODEI. Rapport d'information 2016 - CENTRACO Sûreté nucléaire et radioprotection. SOCODEI, 2016, pp. 27.
- Spencer F. Tritiated water uptake kinetics in tissue-free water and organically-bound fractions of tomato plants: Ontario Hydro, Research Division, 1984.
- Spencer F, Dunstall T. Molecular tritium conversion in vegetation, litter and soil. *Radiation protection dosimetry* 1986; 16: 89-93.
- Spezzano P, Bortoluzzi S, Giacomelli R, Massironi L. Seasonal variations of ^{137}Cs activities in the Dora Baltea River (Northwest Italy) after the Chernobyl accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 1994; 22: 77-88.
- Stark S, Statham P, Stanley R, Jenkins W. Using tree ring cellulose as a tool to estimate past tritium inputs to the ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 2005; 237: 341-353.
- Straume T. Tritium risk assessment. *Health physics* 1993; 65: 673-682.
- Straume T, Carsten A. Tritium radiobiology and relative biological effectiveness. *Health physics* 1993; 65: 657-672.
- Swift MJ, Heal OW, Anderson JM. Decomposition in terrestrial ecosystems. Vol 5: Univ of California Press, 1979.
- Tadros CV, Hughes CE, Crawford J, Hollins SE, Chisari R. Tritium in Australian precipitation: A 50 year record. *Journal of Hydrology* 2014; 513: 262-273.
- Tate RL. Soil organic matter. Biological and ecological effects, 1987.
- Thompson P, Kwamena N-O, Ilin M, Wilk M, Clark I. Levels of tritium in soils and vegetation near Canadian nuclear facilities releasing tritium to the atmosphere: implications for environmental models. *Journal of Environmental Radioactivity* 2015; 140: 105-113.
- Thompson RG, Nelsons C. Photosynthetic assimilation and translocation of ^{3}H -and ^{14}C -organic compounds after $^{3}\text{H}\text{HO}$ and $^{14}\text{CO}_2$ were simultaneously offered to a primary leaf of soybean. *Canadian Journal of Botany* 1971; 49: 757-766.
- UN IaWUN, International Labour Organisation and World Health Organization). Environmental health criteria for selected radionuclides : Tritium Carbon- 14, Krypton- 85, Strontium- 90, Iodine, Caesium 137, Radon, Plutonium.. Vol 25. Geneva: WHO, 1983.

- UNSCEAR. Sources and effects of ionizing radiation. In: Annexes RttGAWs, editor. UNSCEAR, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation 1977 report to the General Assembly, with annexes 1977, pp. 727.
- UNSCEAR. Sources and effects of ionizing radiation, Exposures to the public from man-made sources of radiation, Annexe C. Comité scientifique des Nations Unies pour l'étude des effets des rayonnements ionisants 1 - Sources. UNSCEAR, 2000a, pp. 134.
- UNSCEAR. Sources and effects of ionizing radiation: sources. Vol 1: United Nations Publications, 2000b.
- UNSCEAR. Report to the General Assembly : Sources, effects and risks of ionizing radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. UNSCEAR, 2016, pp. 122.
- Vichot L, Boyer C, Boissieux T, Losset Y, Pierrat D. Organically bound tritium (OBT) for various plants in the vicinity of a continuous atmospheric tritium release. *Journal of Environmental Radioactivity* 2008; 99: 1636-1643.
- Wehner G. Discharges of tritium to the environment from unrestricted use of consumer products containing this radionuclide. *Behaviour of tritium in the environment*, 1979.
- Williams J, Russ R, McCubbin D, Knowles J. An overview of tritium behaviour in the Severn Estuary (UK). *Journal of radiological protection* 2001; 21: 337.
- WHO. Guidelines for Drinking-water Quality : Incorporating 1st and 2nd addenda, Vol. 1, Recommendations, 2008, pp. 668.
- Yamada Y, Itoh M, Kiriyma N, Komura K, Ueno K. Measurement of tritium in tree rings: relationship between tritium concentrations in pine tree rings and environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1989; 132: 59-65.
- Zerriffi H. Tritium: The environmental, health, budgetary, and strategic effects of the Department of Energy's decision to produce tritium. *IEER*. January 1996.
- Zuur A, Ieno E, Walker N, Saveliev A, Smith G. Mixed effects models and extensions in ecology with R: Springer, 2009a.
- Zuur AF, Ieno EN, Elphick CS. A protocol for data exploration to avoid common statistical problems. *Methods in ecology and evolution* 2010; 1: 3-14.
- Zuur AF, Ieno EN, Walker NJ, Saveliev AA, Smith GM. Mixed effects modelling for nested data. Mixed effects models and extensions in ecology with R. Springer, 2009b, pp. 101-142.

ANNEXES

Annexe 1 : Concentrations en TOL (Bq/L_{EC}) et TED (Bq/L) pour l'ensemble des échantillons de sol prélevés hors influence de rejets tritiés. Les principales caractéristiques des stations et des échantillons prélevés sont également reportées. Les valeurs assorties d'une « * » représentent des concentrations inférieures au SD et les incertitudes reportées correspondent aux incertitudes analytiques à k = 2.

Bassin versant	Code de la station	Latitude (°)	Longitude (°)	Date de prélèvement	Typologie d'horizon	Groupe végétal	[TOL] (Bq/L _{EC})	Incertitude [TOL] (Bq/L _{EC})	[TED] (Bq/L)	Incertitude [TED] (Bq/L)	Dépôt de ¹³⁷ Cs (Bq/m ²)	Moyenne des précipitations annuelles (mm)
Agout	CROUZ	43,6635	2,3491	12/02/2015	2-Olv	Feuillus	0,7	0,5	0,15*		2000	1053
Agout	CROUZ	43,6635	2,3491	12/02/2015	3-OF	Feuillus	1,7	0,5	0,61	0,15	2000	1053
Alzeau	ARFON	43,4301	2,1682	07/04/2015	1-Oln	Conifère	1,4	0,5	0,17*		2500	1419
Alzeau	ARFON	43,4301	2,1682	07/04/2015	4-A	Conifère	2,3	1,6	0,16*		2500	1419
Ardèche	MEYRS	44,6807	4,2676	03/04/2015	4-A	Feuillus	3,2	0,5	0,56	0,15	3000	1524
Clamoux	CASTA	43,4063	2,493	07/04/2015	3-OF	Feuillus	1,3	0,5	0,16*		2500	1487
Garonne	CASTM	44,029	1,0392	12/02/2015	0-Non déterminé	Feuillus	1,4	0,6	0,45	0,16	<2000	706
Hérault	GIGNA	43,6532	3,5513	11/02/2015	4-A	Feuillus	1,5	1,1			<2000	712
Hérault	MONS	43,6532	3,5513	11/02/2015	0-Non déterminé	Feuillus	0,9	0,2	0,66	0,15	2000	1054
Hérault	MONS	43,6532	3,5513	11/02/2015	0-Non déterminé	Feuillus	1,2	0,6	0,66	0,15	2000	1054
Tarn	ISPAG	44,3705	3,5353	14/08/2014	0-Non déterminé	Prairie	2,1	1,1			<2000	874
Tarn	PTMVT	44,363	3,7453	12/08/2014	0-Non déterminé	Prairie	1,2	1,2			3000	1552
Tarn	STJUA	44,3005	3,6642	16/08/2014	0-Non déterminé	Conifère	2,7	2,6			2500	1345
Thoré	BOUTD	43,5014	2,4058	11/02/2015	0-Non déterminé	Feuillus	1,3	0,5	0,4	0,17	2000	1079
Témoin	ARMIS	43,1862	3,0957	08/12/2015	1-Oln	Conifère	0,7	0,6	0,36	0,15	<2000	626
Témoin	ARMIS	43,1862	3,0957	08/12/2015	2-Olv	Conifère	1,2	0,6	0,76	0,16	<2000	626
Témoin	ARMIS	43,1862	3,0957	08/12/2015	3-OF	Conifère	1,1	1,1	1,01	0,17	<2000	626

Annexe 2

Annexe 2 : Concentrations en TOL (Bq/L_{EC}) pour l'ensemble des matrices aquatiques échantillonnées hors influence de rejets tritiés. Les principales caractéristiques des stations et des échantillons prélevés sont également présentées, au même titre que l'ensemble des variables utilisées dans le cadre des analyses statistiques. Les incertitudes reportées correspondent aux incertitudes analytiques à k = 2.

Bassin versant	Code de la station	Latitude (°)	Longitude (°)	Situation BV	Date de prélèvement	Nature échantillon	[TOL] (Bq/L _{EC})	Incertitude [TOL] (Bq/L _{EC})	[HTO] (Bq/L)	Incertitude de [HTO] (Bq/L)	Précipitations (mm)	Dépôt _{137Cs} (kBq/m ²)	% Surfaces végétales naturelles	% Surfaces agricoles (%)	% Feuillus (%)	% Conifères (%)	% Landes (%)	% Pelouses (%)	% Prairies (%)
Agout	AGOUB	43,6379	2,3189	Amont	12/02/2015	Sédiments	1,2	0,9	0,58	0,17	1321,54	2,39	91,3	6,4	35,37	22,5	0,73	8,36	24,33
Agout	AGOUB	43,6379	2,3189	Amont	12/02/2015	Mousses aquatiques	2,5	1,3	0,58	0,17	1321,54	2,39	91,3	6,4	35,37	22,5	0,73	8,36	24,33
Agout	AGOUL	43,7011	1,823	Aval	12/02/2015	Sédiments	2,06	0,47	0,4	0,16	1151,39	1,98	58,78	37,11	21,55	17,32	0,51	5,34	14,05
Agout	AGOUL	43,7011	1,823	Aval	12/02/2015	Mousses aquatiques	5,1	0,5	0,4	0,16	1151,39	1,98	58,78	37,11	21,55	17,32	0,51	5,34	14,05
Alzeau	LACGA	43,4207	2,2223	Amont	07/04/2015	Sédiments	0,7	0,7			1579,3	2,88	97,37	0,15	40,58	48,95	0,59	3,69	3,57
Alzeau	LACGA	43,4207	2,2223	Amont	07/04/2015	Mousses aquatiques	0,99	0,63	0,51	0,16	1579,3	2,88	97,37	0,15	40,58	48,95	0,59	3,69	3,57
Alzeau	MONTO	43,3118	2,2147	Aval	07/04/2015	Sédiments	1,9	1,9			1350,27	2,49	82,04	15,47	32,14	34,22	0,42	3,47	11,79
Ardèche	ARDMA	44,3025	4,5682	Aval	04/12/2013	Sédiments	16	16			1390,54	2,49	93,42	2,51	38,23	19,05	9,89	23,89	2,36
Ardèche	ARDMA	44,3025	4,5682	Aval	13/03/2014	Sédiments	7,78	4,1	0,86	0,15	1390,54	2,49	93,42	2,51	38,23	19,05	9,89	23,89	2,36
Ardèche	ARDMA	44,3025	4,5682	Aval	25/09/2014	Sédiments	4,24	0,69			1390,54	2,49	93,42	2,51	38,23	19,05	9,89	23,89	2,36
Ardèche	ARDMA	44,3025	4,5682	Aval	30/10/2014	Sédiments	4,03	0,48			1390,54	2,49	93,42	2,51	38,23	19,05	9,89	23,89	2,36
Ardèche	ARDMA	44,3025	4,5682	Aval	13/11/2014	Sédiments	11,55	1,74			1390,54	2,49	93,42	2,51	38,23	19,05	9,89	23,89	2,36
Ardèche	ARDMA	44,3025	4,5682	Aval	17/12/2014	Sédiments	17	5,06			1390,54	2,49	93,42	2,51	38,23	19,05	9,89	23,89	2,36
Ardèche	ARDMA	44,3025	4,5682	Aval	17/12/2014	Sédiments	11,76	1,68			1390,54	2,49	93,42	2,51	38,23	19,05	9,89	23,89	2,36
Ardèche	ARDVA	44,6448	4,3374	Amont	03/04/2015	Sédiments	6,53	1,14			1774,9	2,98	98,05	0,11	55,51	15,4	12,45	11,83	2,85
Argens	ARGAV	43,4235	6,6948	Aval	12/06/2014	Sédiments	28,76	17			893,48	1,27	84,06	6,27	19,2	39,17	16,37	8,93	0,38
Argens	ARTHO	43,4596	6,3137	Amont	08/01/2015	Sédiments	4,87	0,55			873,48	1,18	84,11	7,03	23,29	37,47	13,03	9,91	0,41
Aude	AUDCO	43,2355	3,0567	Aval	08/04/2015	Sédiments	2,13	0,67	0,29	0,15	828,05	1,31	61,96	31,08	13	21,19	3,28	21,77	2,71
Aude	LACMA	42,5682	2,0911	Amont	31/12/2014	Sédiments	6,44	0,65			971,85	1,59	96,14	0,15	0,44	36,39	0,39	58,73	0,2
Aygues	ORAYG	44,1586	4,796488	Aval	07/01/2015	Sédiments	3,95	0,65			900,91	1,37	81,52	11,38	15,29	30,75	7,57	27,17	0,73
Aygues	ORAYG	44,1586	4,796488	Aval	22/09/2015	Sédiments	0,72	0,22	0,58	0,02	900,91	1,37	81,52	11,38	15,29	30,75	7,57	27,17	0,73

Annexe 2

Cèze	CEZSE	44,3193	4,046	Amont	03/04/2015	Sédiments	1,17	0,67	0,25	0,16	1647,53	2,89	98,41	0,25	32,83	45,5	3,1	16,26	0,71
Cèze	CEZSE	44,3193	4,046	Amont	03/04/2015	MES	1,2	0,9	0,25	0,16	1647,53	2,89	98,41	0,25	32,83	45,5	3,1	16,26	0,71
Cèze	CORNI	44,2051	4,5095	Aval	04/12/2013	Sédiments	4,8	4,8			1161,01	2,05	86,61	8,66	34,65	19,96	5,62	25,84	0,54
Cèze	CORNI	44,2051	4,5095	Aval	12/03/2014	Sédiments	3,9	3,9			1161,01	2,05	86,61	8,66	34,65	19,96	5,62	25,84	0,54
Cèze	CORNI	44,2051	4,5095	Aval	25/09/2014	Sédiments	3,57	0,75			1161,01	2,05	86,61	8,66	34,65	19,96	5,62	25,84	0,54
Cèze	CORNI	44,2051	4,5095	Aval	30/10/2014	Sédiments	2,15	0,31			1161,01	2,05	86,61	8,66	34,65	19,96	5,62	25,84	0,54
Cèze	CORNI	44,2051	4,5095	Aval	17/12/2014	Sédiments	6,93	1,01			1161,01	2,05	86,61	8,66	34,65	19,96	5,62	25,84	0,54
Cèze	CORNI	44,2051	4,5095	Aval	10/03/2016	Sédiments	3,64	3,64			1161,01	2,05	86,61	8,66	34,65	19,96	5,62	25,84	0,54
Cèze	CORNI	44,2051	4,5095	Aval	19/01/2017	Sédiments	4,04	4,05			1161,01	2,05	86,61	8,66	34,65	19,96	5,62	25,84	0,54
Clamoux	CLACA	43,411	2,4905	Amont	07/04/2015	Mousses aquatiques	3,49	0,28	0,14		1522,56	2,89	99,28	0,21	32,47	64,66	0,41	1,34	0,4
Clamoux	CLACA	43,411	2,4905	Amont	07/04/2015	Sédiments	1,95	0,43	0,14		1522,56	2,89	99,28	0,21	32,47	64,66	0,41	1,34	0,4
Clamoux	CLAVI	43,3029	2,4642	Aval	08/04/2015	Sédiments	1,81	0,44	0,14		1178,58	2,09	93,4	2,42	31,42	40,94	1,32	18,87	0,86
Clamoux	CLAVI	43,3029	2,4642	Aval	08/04/2015	Mousses aquatiques	1,06	0,15	0,14		1178,58	2,09	93,4	2,42	31,42	40,94	1,32	18,87	0,86
Durance	PTMAN	43,8076	5,8176	Aval	11/04/2013	Sédiments	0,72	0,02			961,19	1,6	82,37	2,89	13,57	28,55	4,14	34,29	1,82
Durance	PTMAN	43,8076	5,8176	Aval	13/12/2013	Sédiments	8,5	8,5			961,19	1,6	82,37	2,89	13,57	28,55	4,14	34,29	1,82
Durance	PTMAN	43,8076	5,8176	Aval	25/03/2014	Sédiments	3,5	3,5			961,19	1,6	82,37	2,89	13,57	28,55	4,14	34,29	1,82
Gapeau	GAPAV	43,1311	6,1646	Aval	13/06/2014	Sédiments	4,77	4,5			912,95	1,43	81,32	7,57	22,17	41,13	12,53	5,34	0,16
Gapeau	GAPSO	43,2065	6,0257	Amont	08/01/2015	Sédiments	10,12	1,7			958,87	1,78	93,71	1,13	38,56	39,68	7,69	7,51	0,28
Gardon	REMOU	43,9361	4,5567	Aval	25/09/2014	Sédiments	2,26	0,28			1133,77	1,86	78,67	13,27	26,76	21,16	4,39	25,52	0,83
Gardon	REMOU	43,9361	4,5567	Aval	30/10/2014	Sédiments	2,75	0,57			1133,77	1,86	78,67	13,27	26,76	21,16	4,39	25,52	0,83
Gardon	REMOU	43,9361	4,5567	Aval	23/09/2015	Sédiments	1,54	0,68	0,44	0,01	1133,77	1,86	78,67	13,27	26,76	21,16	4,39	25,52	0,83
Garonne	CASTE	44,0394	1,0632	Aval	12/02/2015	Sédiments	0,96	0,96			951,05	1,51	51,85	37,67	21,16	6,15	0,39	12,8	11,36
Garonne	GARMZ	44,029	1,0392	Amont	12/02/2015	Sédiments	0,84	0,84			1117,58	1,95	77,37	10,35	33,4	9,39	0,78	18,03	15,77
Garonne	GARMZ	44,029	1,0392	Amont	12/02/2015	Mousses aquatiques	1,9	0,4	0,39	0,16	1117,58	1,95	77,37	10,35	33,4	9,39	0,78	18,03	15,77
Hérault	ASPIR	43,5583	3,4834	Amont	15/09/2015	Sédiments	13	1,14	0,29	0,15	1201,19	2,12	88,86	6,42	20,67	13,63	3,5	50,02	1,03
Hérault	HERBE	43,3678	3,4446	Aval	08/04/2015	Sédiments	0,97	0,43	0,28	0,16	1093,52	1,88	79,97	14,38	17,89	11,81	4,58	44,85	0,83
Hérault	HERBE	43,3678	3,4446	Aval	08/04/2015	Sédiments	1,29	0,36	0,28	0,16	1093,52	1,88	79,97	14,38	17,89	11,81	4,58	44,85	0,83
Hérault	HERGI	43,663	3,556	Amont	11/02/2015	Sédiments	1,76	0,45	0,28	0,15	1304,21	2,36	94,42	2,51	24,24	13,54	3,11	52,65	0,87

Annexe 2

Hérault	HERGI	43,663	3,556	Amont	11/02/2015	Sédiments	2,12	0,44	0,28	0,15	1304,21	2,36	94,42	2,51	24,24	13,54	3,11	52,65	0,87
Orb	CESNO	43,4487	3,0508	Amont	15/09/2015	Sédiments	10,54	0,84			1137,04	2,06	92,97	3,93	37,64	19,46	5,39	27,66	2,81
Orb	ORBMA	43,3728	3,1708	Aval	08/04/2015	Sédiments	1,1	1			1070,46	1,91	86,66	8,97	33,13	17,46	6,24	27,45	2,38
Orb	ORBVI	43,5467	2,977	Amont	11/02/2015	Sédiments	2,11	0,44	0,28	0,16	1198,95	2,22	94,82	2,3	39,22	19,31	4,12	28,8	3,36
Ouvèze	OUVEB	44,04207	4,895871	Aval	07/01/2015	Sédiments	15,41	2,65			827,21	1,28	69,19	18,27	14,39	19,53	10,53	23,87	0,86
Ouvèze	OUVEB	44,04207	4,895871	Aval	22/09/2015	Sédiments	0,88	0,56	0,52	0,02	827,21	1,28	69,19	18,27	14,39	19,53	10,53	23,87	0,86
Tarn	TARNV	43,8636	1,5046	Aval	12/02/2015	Mousses aquatiques	0,93	0,08	0,38	0,15	1028,31	1,68	65,49	30,69	20,21	12,96	1,13	15,57	15,62
Tarn	TARNV	43,8636	1,5046	Aval	12/02/2015	Sédiments	1,47	0,39	0,38	0,15	1028,31	1,68	65,49	30,69	20,21	12,96	1,13	15,57	15,62
Tarn	TARNV	43,8636	1,5046	Aval	12/02/2015	Sédiments	1,61	0,46	0,38	0,15	1028,31	1,68	65,49	30,69	20,21	12,96	1,13	15,57	15,62
Tarn	TARNV	43,8636	1,5046	Aval	12/02/2015	Sédiments	2,37	0,61	0,38	0,15	1028,31	1,68	65,49	30,69	20,21	12,96	1,13	15,57	15,62
Témoin	RESTR	43,323	1,8	Témoin	28/06/2015	Sédiments	1,3	1,3	0,61	0,15	743	1	12,7	77,01	1,85	0,44	0,03	9,5	0,88
Thoré	THOBO	43,4944	2,4197	Amont	11/02/2015	Sédiments	1,88	0,38	0,36	0,16	1449,74	2,64	96,87	1,9	42,03	29,27	0,55	8,9	16,11
Var	VARAV	43,6826	7,1894	Aval	28/05/2014	MES	4	4			1102,62	2,09	88,05	0,05	12,37	36,98	4,21	34,29	0,2
Var	VARAV	43,6826	7,1894	Aval	12/06/2014	Sédiments	2,1	2,1			1102,62	2,09	88,05	0,05	12,37	36,98	4,21	34,29	0,2
Var	VARAV	43,6826	7,1894	Aval	08/01/2015	Sédiments	3,39	0,87			1102,62	2,09	88,05	0,05	12,37	36,98	4,21	34,29	0,2

Annexe 3 : Présentation détaillée des mesures gamma réalisées, du laboratoire de mesure, de l'étalonnage des échantillons, du conditionnement, ainsi que des corrections apportées.

L'ensemble des mesures gamma présentées dans ce manuscrit ont été réalisées par le Laboratoire de Métrologie de la Radioactivité dans l'Environnement (LMRE), situé à Orsay, en région parisienne. Ce laboratoire est accrédité par le COFRAC depuis 1999 pour les mesures par spectrométrie gamma sur les échantillons provenant de l'environnement. La méthode utilisée s'appuie sur la norme NF/ISO/18589-3 (2015)

➤ Présentation du laboratoire et du matériel utilisé

Le laboratoire dispose pour ces mesures d'une dizaine de détecteurs germanium hyper pur de type N, d'efficacité relative d'environ 50%. Ils sont de qualité bas-bruit, c'est-à-dire possédant intrinsèquement une activité en ^{235}U et ^{238}U extrêmement faible. Ces détecteurs sont installés dans des blindages individuels (5 cm de plomb plus 0,7 cm de cuivre), eux-mêmes situés dans une salle blindée. Les murs de celle-ci sont constitués de 10 cm de plomb de faible activité et d'une enveloppe interne de cuivre, également de faible activité, de 0,5 cm d'épaisseur. Une double ventilation est utilisée. La première, pour l'ensemble de l'étage, utilise de l'air filtré provenant de l'extérieur, prélevé à une dizaine de mètre du sol. La seconde qui consiste à balayer le volume interne des blindages individuels avec de l'azote gazeux, permet de réduire fortement la concentration en ^{220}Rn et de ces descendants émetteurs gamma (^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{208}Tl) ainsi qu'en ^{222}Rn et de ces descendants (^{214}Pb , ^{214}Bi). L'ensemble de ce dispositif permet d'obtenir les niveaux de bruit de fond, liés à la radioactivité naturelle, suivants : de 20 à 30 coups/jour à 46 keV de ^{210}Pb et de 100 à 200 coups/jour à 609 keV de ^{214}Bi . Afin de réduire l'influence du rayonnement d'origine cosmique, cette salle est en sous-sol sous une dalle de béton boré de 3 mètres d'épaisseur (Bouisset and Calmet, 1997).

➤ Etalonnage

L'étalonnage en rendement de détection est effectué avec des étalons radioactifs en résine polyester de densité 1,15 g/cm³ fabriqués dans toutes les géométries de comptage. Ces étalons fournissent les émissions gamma des nucléides ^{51}Cr , ^{57}Co , ^{60}Co , ^{85}Sr , ^{88}Y , ^{109}Cd , ^{113}Sn , ^{137}Cs , ^{139}Ce , ^{210}Pb et ^{241}Am , permettant de couvrir la gamme d'énergie de 22 keV à 1836 keV. Ces étalons sont certifiés par le fournisseur, le Laboratoire des Etalons et des Intercomparaisons de l'IRSN, et sont raccordés à des étalons primaires.

➤ **Conditionnement des échantillons et mesures**

Les échantillons sont conditionnés dans des boîtes en polystyrène cristal de 60 ml ($\varnothing = 72$ mm \times h = 15 mm) sous une forme les rendant homogènes du point de vue de leurs propriétés physiques et de l'activité. Pour assurer le confinement des radons dans les géométries de mesure, les boîtes sont conditionnées dans des enveloppes aluminisées soudées sous vide. L'étanchéité de ce conditionnement a été vérifiée par la mesure de l'absence de radon dans une enceinte close où sont placés des échantillons ainsi conditionnés (IRSN, 2015). Un délai d'attente, entre cette opération et la mesure, de 30 jours permet la reconstitution de l'équilibre de ^{226}Ra et de son descendant gazeux ^{222}Rn ainsi que des descendants de celui-ci, ^{214}Pb et ^{214}Bi . Ceci conformément à la norme NF/ISO/18589-3 (2015). La durée d'acquisition des spectres gamma est de 1 à 2 jours dans le but d'obtenir une précision statistique satisfaisante, compte tenu des faibles activités présentes.

Les nucléides déterminés par cette analyse sont :

- Des naturels « légers » : ^7Be , ^{22}Na , ^{40}K ,
- Des artificiels observés dans l'environnement : ^{54}Mn , ^{57}Co , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{106}Rh , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, $^{110\text{m}}\text{Ag}$, $^{123\text{m}}\text{Te}$, ^{124}Sb , ^{125}Sb , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{241}Am ,
- Dans la famille de ^{232}Th : ^{208}Tl , ^{212}Bi , ^{212}Pb , ^{224}Ra , ^{228}Th , ^{228}Ac ,
- Dans la famille de ^{235}U : ^{223}Ra , ^{227}Th , ^{231}Pa , ^{235}U ,
- Dans la famille de ^{238}U : ^{210}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{226}Ra , ^{230}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$, ^{234}Th , ^{234}U , ^{238}U .

➤ **Atténuation**

L'atténuation des photons dans la matière est dépendante de l'énergie du photon et des atomes constitutifs du milieu dans lequel les interactions qui engendrent l'atténuation, ont lieu. L'atténuation au sein de l'échantillon lui-même, appelée auto-atténuation, est donc liée à sa nature physico-chimique. Elle est croissante quand l'énergie diminue, elle devient remarquable en-dessous d'une centaine de keV. Dans cette plage se situent les énergies déterminantes des nucléides des familles naturelles suivant : 46 keV de ^{210}Pb , 68 keV de ^{230}Th , 63 keV de ^{234}Th , 121 keV de ^{234}U , 50 keV de ^{238}U .

Des corrections sont apportées aux activités calculées, elles sont fonction de :

- L'énergie du photon, donc du radionucléide,
- La longueur du parcours dans l'échantillon, donc de la géométrie,
- La masse volumique, la nature et la qualité de l'échantillon.

Les facteurs correctifs sont calculés en utilisant des coefficients d'atténuation massique relatifs à des classes de nature, notamment « sols secs », pour chaque géométrie et pour chaque nucléide (Oresegun et al., 1993). A titre d'exemple, pour 100 g d'un sol conditionné en 60 ml, le facteur appliqué au ^{210}Pb est de 1,35 et 1,17 au ^{234}Th .

➤ **Coïncidence**

Pour certains nucléides dont le schéma de décroissance présente des émissions gamma en cascade, une perte de comptage est constatée aux énergies concernées. Ces pertes sont propres à l'émission considérée et à la géométrie de détection constituée par le couple géométrie de comptage-détecteur (Sima and Arnold, 2000). Des facteurs correctifs des effets des coïncidences sont calculés à l'aide du logiciel GeSpeCor v4.1 qui effectue des simulations à partir de modèles décrivant les couples géométrie de comptage-détecteur utilisés au laboratoire. Concernant les nucléides des familles naturelles, ces facteurs s'appliquent notamment au : ^{208}Tl , ^{212}Bi , ^{214}Bi , ^{227}Th , ^{228}Ac , ^{231}Pa , $^{234\text{m}}\text{Pa}$ et ^{235}U . Par exemple, pour une boîte de 60 ml de diamètre, 72 mm placée sur le capot d'un détecteur de diamètre 80 mm, la correction apportée au ^{208}Tl (583 keV) est 1,22 et au ^{214}Bi (609 keV) est 1,15.

Annexe 4

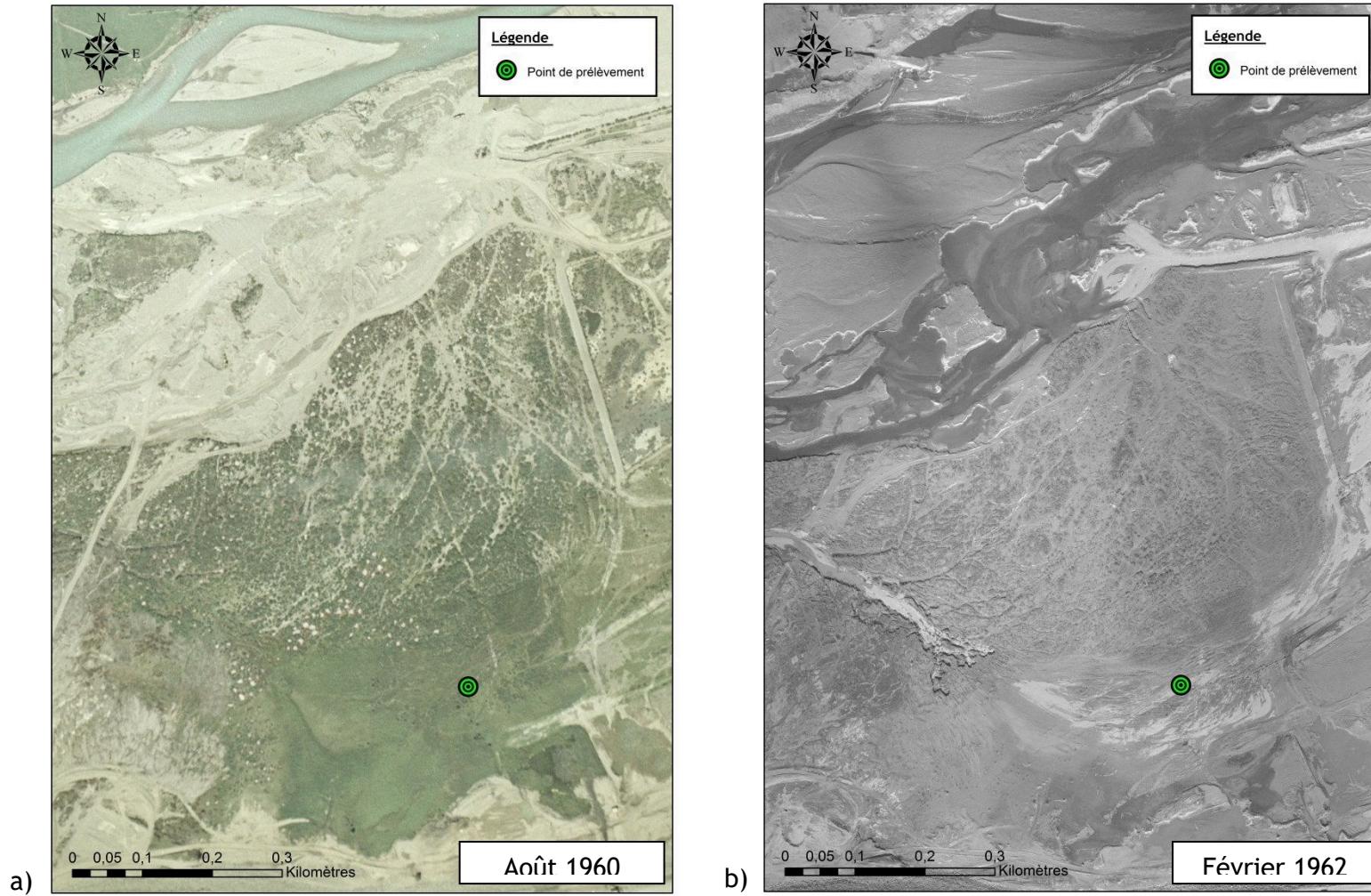
Annexe 4 : Concentrations en ^{137}Cs (Bq/kgS), $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq/kgS), TOL (Bq/LEC), TED (Bq/L), ^{14}C (Bq/L) et teneurs en pmC (%) mesurées au sein de l'archive sédimentaire prélevée dans le lac de Serre Ponçon le 12 mai 2015. Les profondeurs moyennes des différentes strates étudiées sont également présentées.

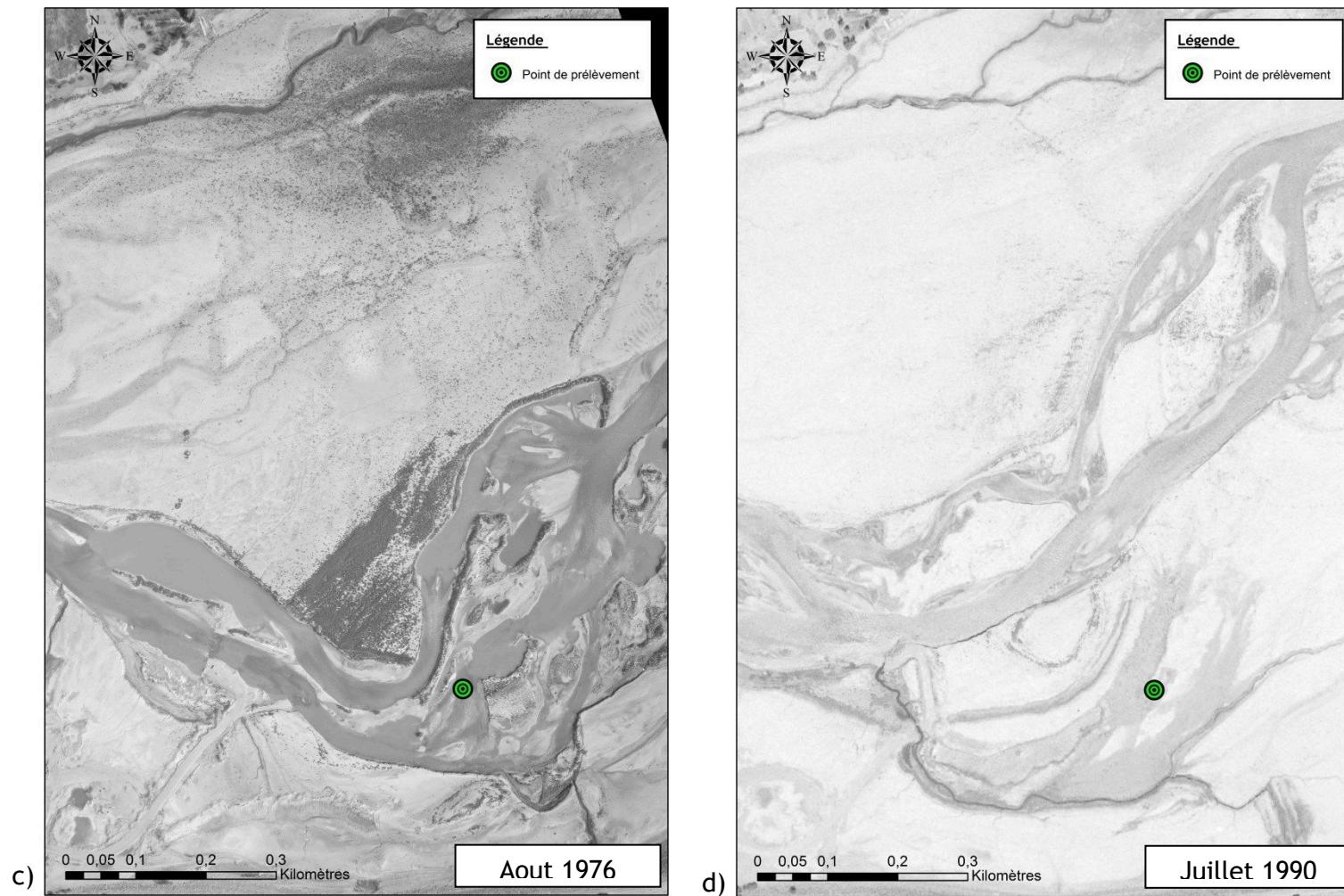
Numéro d'échantillon	Profondeur moyenne de la strate (m)	Incertaine sur la profondeur (m)	[^{137}Cs] Bq/KgS	Incertaine [^{137}Cs] Bq/KgS	[Pb_{xs}] Bq/KgS	Incertaine [Pb_{xs}] Bq/KgS	[TOL] Bq/LEC	Incertaine [TOL] Bq/LEC	[TED] Bq/L	Incertaine [HTO] Bq/L	[^{14}C] Bq/KgC	Incertaine [^{14}C] Bq/KgC	pmC (%)	Incertaine pmC (%)
1	0,06	0,06	3,58	0,43	5,47	0,10								
2	0,18	0,06	4,50	0,50	6,00	0,12	1,56	1,19	0,60	0,14	149,00	2,10	63,78	0,9
4	0,42	0,06	2,17	0,31	-2,44	0,11								
5	0,54	0,06	3,40	0,40	1,20	0,11	0,92	0,92	0,60	0,14	159,10	2,00	68,5	0,86
6	0,67	0,06	3,36	0,74										
7	0,79	0,06	4,29	0,49	1,24	0,10								
8	0,91	0,06	9,10	0,90	13,00	0,11	1,52	1,52	0,60	0,14	177,30	2,50	76,11	1,07
9	1,05	0,08	11,98	1,17	8,93	0,10								
11	1,21	0,06	9,20	0,90	16,00	0,10	1,20	1,20	0,41	0,16	165,20	2,20	70,65	0,94
12	1,34	0,06	9,01	1,14										
14	1,59	0,06	2,60	0,31	-2,20	0,10	0,97	0,97	0,41	0,16	78,00	1,20	33,28	0,51
17	1,97	0,06	10,20	1,00	8,00	0,10	1,36	1,37	0,41	0,16	90,40	1,30	38,71	0,56
18	2,09	0,06	12,57	1,38										
21	2,20	0,05	3,24	0,41	-1,38	0,11								
22	2,30	0,05	4,10	0,50	-0,20	0,11	4,71	2,86	0,47	0,16	78,40	1,30	33,6	0,56
23	2,40	0,05	4,41	0,52	-0,87	0,11								
24	2,50	0,05	6,45	0,70	2,71	0,11								
25	2,60	0,05	7,20	0,80	4,00	0,12	1,13	1,13	0,47	0,16	217,80	2,60	94,4	1,13
26	2,70	0,05	12,21	1,42					0,56	0,16				
27	2,80	0,05	9,07	0,91	5,40	0,10								
28	2,90	0,05	15,60	1,50	16,00	0,10	1,78	1,76	0,47	0,16	48,10	0,90	20,59	0,39
29	3,00	0,05	15,87	1,52	13,17	0,10								
30	3,10	0,05	12,50	1,20	15,00	0,10	1,88	1,88	0,51	0,15	52,20	1,00	22,34	0,43

Annexe 4

31	3,20	0,05	13,14	1,28	11,75	0,10									
32	3,30	0,05	17,57	1,80											
33	3,40	0,05	12,60	1,30	12,00	0,10	5,44	1,38	0,46	0,16	43,20	1,00	18,47	0,43	
34	3,50	0,05	14,68	1,41	7,28	0,10									
35	3,60	0,05	13,20	1,28	6,94	0,10									
36	3,70	0,05	14,80	1,40	12,00	0,11	16,19	2,02	0,46	0,16	43,80	0,90	18,69	0,38	
37	3,80	0,05	17,64	1,67	7,86	0,10									
38	3,90	0,05	13,81	1,29					0,47	0,15					
39	4,00	0,05	6,40	0,70	0,40	0,10	14,51	2,51	0,46	0,16	15,70	0,70	6,69	0,3	
40	4,10	0,05	2,30	0,29	0,51	0,11									

Annexe 5 : Evolution de la configuration du site de prélèvement de l'archive sédimentaire dans le lac de Serre-Ponçon par l'intermédiaire de photo aériennes en août 1960 (a), février 1962 (b), août 1976 (c) et juillet 1990 (d).





Annexe 6 : Concentrations en eau tritiée ([TED] ou [HTO]) (Bq/L) pour l'ensemble des matrices échantillonnées sur le site atelier. La terminologie « EI » correspond à « Eau Interstitielle » et « ET » correspond à « Eau Tissulaire », ces deux termes correspondant à l'eau libre contenue dans les échantillons. Les incertitudes reportées correspondent aux incertitudes analytiques à $k = 2$.

Numéro de la station	Code de la station	Latitude (°)	Longitude (°)	Date de prélèvement	Matrice étudiée	[TED] ou [HTO] (Bq/L)	Incertitude [TED] ou [HTO] (Bq/L)
1	HAVAL	44,1574	4,6935	12/04/2016	EI sol	26,4	1,3
1	HAVAL	44,1574	4,6935	25/04/2016	EI sol	19,59	0,35
1	HAVAL	44,1574	4,6935	05/04/2016	ET végétaux	21,8	1,2
1	HAVAL	44,1574	4,6935	05/04/2016	ET végétaux	11,4	0,9
1	HAVAL	44,1574	4,6935	25/04/2016	ET végétaux	13,6	1
1	HAVAL	44,1574	4,6935	25/04/2016	ET végétaux	13,6	1
1	HAVAL	44,1574	4,6935	25/04/2016	ET végétaux	14,4	1
1	HAVAL	44,1574	4,6935	01/09/2016	ET végétaux	28,8	1,6
2	BAVAL	44,1543	4,6932	26/08/2015	EI sol	9,5	0,6
3	MONTC	44,1495	4,6957	12/04/2016	EI sol	24,2	0,9
3	MONTC	44,1495	4,6957	01/06/2016	ET végétaux	17,5	1,2
3	MONTC	44,1495	4,6957	01/06/2016	ET végétaux	13,8	1
3	MONTC	44,1495	4,6957	01/06/2016	ET végétaux	13,5	1
3	MONTC	44,1495	4,6957	01/09/2016	ET végétaux	29,7	1,6
4	CHUOM	44,1467	4,6876	01/09/2016	ET végétaux	13,2	1,1
4	CHUOM	44,1467	4,6876	01/09/2016	ET végétaux	11	0,9
6	PADRO	44,1569	4,6783	26/08/2015	EI sol	2,4	0,23
6	PADRO	44,1569	4,6783	12/04/2016	EI sol	3,6	0,7
6	PADRO	44,1569	4,6783	25/04/2016	EI sol	3,39	0,23
6	PADRO	44,1569	4,6783	26/08/2015	ET végétaux	2,2	0,7
6	PADRO	44,1569	4,6783	05/04/2016	ET végétaux	3,6	0,7
6	PADRO	44,1569	4,6783	05/04/2016	ET végétaux	2,3	0,22
6	PADRO	44,1569	4,6783	25/04/2016	ET végétaux	5,6	0,7
6	PADRO	44,1569	4,6783	25/04/2016	ET végétaux	6,1	0,7
6	PADRO	44,1569	4,6783	25/04/2016	ET végétaux	5,3	0,8
6	PADRO	44,1569	4,6783	01/09/2016	ET végétaux	21,2	1,3
8	LCOMB	44,16	4,6692	12/04/2016	EI sol	3,1	0,7
8	LCOMB	44,16	4,6692	25/04/2016	EI sol	2,48	0,13
8	LCOMB	44,16	4,6692	12/04/2016	ET végétaux	15,5	1
8	LCOMB	44,16	4,6692	12/04/2016	ET végétaux	8,3	0,8
8	LCOMB	44,16	4,6692	25/04/2016	ET végétaux	3,5	0,7
8	LCOMB	44,16	4,6692	25/04/2016	ET végétaux	3,1	0,7
8	LCOMB	44,16	4,6692	25/04/2016	ET végétaux	2,7	0,6
8	LCOMB	44,16	4,6692	01/09/2016	ET végétaux	9,3	0,9

Annexe 6

9	CHURI	44,154	4,6712	01/09/2016	ET végétaux	5,6	0,9
9	CHURI	44,154	4,6712	01/09/2016	ET végétaux	5,7	0,8
A	DTMAR	44,1542	4,7056	01/03/2016	Vapeur d'eau	14,1	1,44
A	DTMAR	44,1542	4,7056	18/05/2016	Vapeur d'eau	22,6	1,95
A	DTMAR	44,1542	4,7056	29/09/2016	Vapeur d'eau	17,3	1,66
A	DTMAR	44,1542	4,7056	22/02/2016	Vapeur d'eau	11,7	0,9
A	DTMAR	44,1542	4,7056	15/12/2015	Précipitations	23,1	1,2
A	DTMAR	44,1542	4,7056	13/01/2016	Précipitations	12	0,9
A	DTMAR	44,1542	4,7056	18/02/2016	Précipitations	11,5	0,9
A	DTMAR	44,1542	4,7056	01/03/2016	Précipitations	1,7	0,6
A	DTMAR	44,1542	4,7056	23/03/2016	Précipitations	2,1	0,7
A	DTMAR	44,1542	4,7056	23/03/2016	Précipitations	2,83	0,07
A	DTMAR	44,1542	4,7056	21/04/2016	Précipitations	19	1,1
A	DTMAR	44,1542	4,7056	26/05/2016	Précipitations	10	1
A	DTMAR	44,1542	4,7056	28/06/2016	Précipitations	8,3	0,8
A	DTMAR	44,1542	4,7056	25/08/2016	Précipitations	2	0,7
A	DTMAR	44,1542	4,7056	28/09/2016	Précipitations	3,1	0,8
A	DTMAR	44,1542	4,7056	18/10/2016	Précipitations	4,5	0,7
A	DTMAR	44,1542	4,7056	15/11/2016	Précipitations	4,5	0,7
A	DTMAR	44,1542	4,7056	29/11/2016	Précipitations	5,9	0,68
A	DTMAR	44,1542	4,7056	26/08/2015	El sol	3,7	0,29
B	NCHUS	44,1594	4,6823	01/03/2016	Vapeur d'eau	24,1	2,12
B	NCHUS	44,1594	4,6823	18/05/2016	Vapeur d'eau	11,8	1,24
B	NCHUS	44,1594	4,6823	29/09/2016	Vapeur d'eau	11,2	1,27
B	NCHUS	44,1594	4,6823	15/12/2015	Précipitations	8,7	0,8
B	NCHUS	44,1594	4,6823	13/01/2016	Précipitations	21,9	1,2
B	NCHUS	44,1594	4,6823	18/02/2016	Précipitations	28,4	1,4
B	NCHUS	44,1594	4,6823	01/03/2016	Précipitations	1,7	0,6
B	NCHUS	44,1594	4,6823	23/03/2016	Précipitations	1,6	0,6
B	NCHUS	44,1594	4,6823	23/03/2016	Précipitations	1,86	0,05
B	NCHUS	44,1594	4,6823	21/04/2016	Précipitations	2,1	0,7
B	NCHUS	44,1594	4,6823	26/05/2016	Précipitations	4,9	0,8
B	NCHUS	44,1594	4,6823	28/06/2016	Précipitations	2,5	0,6
B	NCHUS	44,1594	4,6823	28/09/2016	Précipitations	2,4	0,8
B	NCHUS	44,1594	4,6823	18/10/2016	Précipitations	6	0,8
B	NCHUS	44,1594	4,6823	15/11/2016	Précipitations	3,4	0,7
B	NCHUS	44,1594	4,6823	29/11/2016	Précipitations	2,33	0,58
C	CHUSC	44,146101	4,680095	01/03/2016	Vapeur d'eau	3,15	0,83
C	CHUSC	44,146101	4,680095	18/05/2016	Vapeur d'eau	11,4	1,21
C	CHUSC	44,146101	4,680095	29/09/2016	Vapeur d'eau	5,34	0,92

Annexe 6

C	CHUSC	44,146101	4,680095	15/12/2015	Précipitations	8,4	0,8
C	CHUSC	44,146101	4,680095	13/01/2016	Précipitations	16,8	1
C	CHUSC	44,146101	4,680095	18/02/2016	Précipitations	3	0,7
C	CHUSC	44,146101	4,680095	01/03/2016	Précipitations	1,7	0,6
C	CHUSC	44,146101	4,680095	23/03/2016	Précipitations	2,5	0,7
C	CHUSC	44,146101	4,680095	23/03/2016	Précipitations	3,07	0,14
C	CHUSC	44,146101	4,680095	21/04/2016	Précipitations	2	0,7
C	CHUSC	44,146101	4,680095	26/05/2016	Précipitations	16,1	1,2
C	CHUSC	44,146101	4,680095	28/06/2016	Précipitations	5	0,7
C	CHUSC	44,146101	4,680095	25/08/2016	Précipitations	2,2	0,7
C	CHUSC	44,146101	4,680095	28/09/2016	Précipitations	1,2	0,7
C	CHUSC	44,146101	4,680095	18/10/2016	Précipitations	4,1	0,7
C	CHUSC	44,146101	4,680095	15/11/2016	Précipitations	14,2	1
C	CHUSC	44,146101	4,680095	29/11/2016	Précipitations	1,73	0,56
D	CECHU	44,147568	4,67888	03/11/2015	El sédiments	2	0,7
D	CECHU	44,147568	4,67888	03/11/2015	El sédiments	1,8	0,7
E	CHUME	44,146001	4,687634	22/09/2015	Eau de la Cèze	0,5251	0,0177
E	CHUME	44,146001	4,687634	07/10/2015	Eau de la Cèze	0,50504	0,01652
E	CHUME	44,146001	4,687634	22/09/2015	El sédiments	30,4	1,5
E	CHUME	44,146001	4,687634	07/10/2015	El sédiments	0,72	0,16
F	CORNI	44,2051	4,5095	23/11/2016	El sédiments	0,42	0,03
G	CEZGA	44,122295	4,687025	22/02/2016	Vapeur d'eau	3,7	0,7
G	CEZGA	44,122295	4,687025	12/04/2016	Eau de la Cèze	0,55	0,03
G	CEZGA	44,122295	4,687025	29/02/2016	Eau de la Cèze	0,6018	0,059
G	CEZGA	44,122295	4,687025	04/05/2016	Eau de la Cèze	0,71	0,07
G	CEZGA	44,122295	4,687025	01/06/2016	Eau de la Cèze	0,72	0,02
G	CEZGA	44,122295	4,687025	04/07/2016	Eau de la Cèze	0,99	0,05
G	CEZGA	44,122295	4,687025	04/08/2016	Eau de la Cèze	0,791	0,038
G	CEZGA	44,122295	4,687025	20/09/2016	Eau de la Cèze	0,57	0,08
G	CEZGA	44,122295	4,687025	20/10/2016	Eau de la Cèze	0,58	0,08
G	CEZGA	44,122295	4,687025	23/11/2016	Eau de la Cèze	0,4366	0,047
G	CEZGA	44,122295	4,687025	23/11/2016	Eau de la Cèze	0,3658	0,03
G	CEZGA	44,1261	4,6848	23/11/2016	El sédiments	0,37	0,03
H - Témoin	CORNL	44,2108	4,5089	22/02/2016	Vapeur d'eau	1,4	0,6
H - Témoin	CORNL	44,2108	4,5089	01/03/2016	Vapeur d'eau	0,73	0,73
H - Témoin	CORNL	44,2108	4,5089	18/05/2016	Vapeur d'eau	1,8	0,7236
H - Témoin	CORNL	44,2108	4,5089	29/09/2016	Vapeur d'eau	2,73	0,77
Témoin	SAINJ	43,6907	5,9083	15/01/2016	Précipitations	0,5	0,5
Témoin	SAINJ	43,6907	5,9083	19/02/2016	Précipitations	0,8	0,6
Témoin	SAINJ	43,6907	5,9083	03/03/2016	Précipitations	0,5	0,5

Témoin	SAINJ	43,6907	5,9083	31/03/2016	Précipitations	0,83	0,05
Témoin	SAINJ	43,6907	5,9083	27/04/2016	Précipitations	0,97	0,17
Témoin	SAINJ	43,6907	5,9083	02/06/2016	Précipitations	0,92	0,04
Témoin	SAINJ	43,6907	5,9083	07/07/2016	Précipitations	1,44	0,05

Annexe 7

Annexe 7 : Concentrations en TOL mesurées dans les matrices échantillonnées sur l'ensemble du site atelier ainsi que les principales caractéristiques des prélèvements. Les « Rejets » correspondent à la quantité moyenne annuelle de tritium rejetée durant la période de formation de la matière organique caractérisant chaque échantillon prélevé. Les incertitudes reportées correspondent aux incertitudes analytiques à $k = 2$.

Numéro de la station	Code de la station	Partie du site atelier	Latitude (°)	Longitude (')	Date de prélèvement	Matrice étudiée	Fraction végétale	[TOL] (Bq/L _{EC})	Incertitude [TOL] (Bq/L _{EC})	Rapports TOL/TED ou TOL/HTO	Incertitudes rapports TOL/TED ou TOL/HTO	Age estimé (an)	Incertitude sur l'age estimé (an)	Rejets
1	HAVAL	Est	44,1574	4,6935	25/04/2016	Bois chêne	Tronc	70,8	3,2	5,21	0,62	29	1	441,48
1	HAVAL	Est	44,1574	4,6935	25/04/2016	Bois chêne	Branches	68,2	3,2	5,01	0,6	29	1	441,48
1	HAVAL	Est	44,1574	4,6935	25/04/2016	Feuilles chêne		30,5	1,7	2,12	0,27	0,5	0,5	12,612
1	HAVAL	Est	44,1574	4,6935	01/09/2016	Feuilles chêne		31,4	1,6	1,09	0,12	2	1	23,36
1	HAVAL	Est	44,1574	4,6935	12/04/2016	Sol Horizon-OL		209,73	25,53	7,94	1,36	2	1	125,9
1	HAVAL	Est	44,1574	4,6935	12/04/2016	Sol Horizon-OF		215,19	26,53	8,15	1,41	8	1	312,33
1	HAVAL	Est	44,1574	4,6935	12/04/2016	Sol Horizon-A		162,33	19,83	6,15	1,05			
2	BAVAL	Est	44,1543	4,6932	26/08/2015	Sol Horizon-OF		428,3	17,9	45,08	4,73	8	1	312,33
2	BAVAL	Est	44,1543	4,6932	26/08/2015	Sol Horizon-A		158,8	13	16,72	2,42			
3	MONTC	Est	44,1495	4,6957	01/06/2016	Feuilles chêne		67,9	3,1	3,88	0,44	2	1	23,36
3	MONTC	Est	44,1495	4,6957	01/06/2016	Feuilles chêne	Branches	31,3	1,9	2,27	0,3	17,5	2,5	250,62
3	MONTC	Est	44,1495	4,6957	01/06/2016	Bois chêne	Tronc	41,6	2	3,08	0,38	20	5	302,86
3	MONTC	Est	44,1495	4,6957	01/09/2016	Feuilles chêne		68,3	3	2,3	0,22	2	1	23,36
3	MONTC	Est	44,1495	4,6957	12/04/2016	Sol Horizon-OL		262,2	12	10,83	0,9	2	1	125,9
3	MONTC	Est	44,1495	4,6957	12/04/2016	Sol Horizon-OF		367,46	39,11	15,18	2,18	8	1	312,33
3	MONTC	Est	44,1495	4,6957	12/04/2016	Sol Horizon-A		140,02	14,9	5,79	0,83			
4	CHUOM	Est	44,1467	4,6876	01/09/2016	Raisins		13,17	0,68	1	0,13	0,33	0,165	8,408
4	CHUOM	Est	44,1467	4,6876	01/09/2016	Feuilles vignes		18,5	1,1	1,68	0,24	0,5	0,5	12,612
5	LGCHU	Est	44,1506	4,6855	07/10/2015	Matières érodées		58,61	7,13					

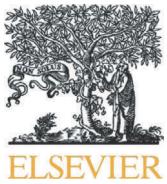
Annexe 7

5	LGCHU	Est	44,1506	4,6855	22/09/2015	Matières érodées		73,92	8,99					
5	LGCHU	Est	44,1506	4,6855	20/09/2016	Matières érodées		71,88	7,66					
5	LGCHU	Est	44,1506	4,6855	18/10/2016	Matières érodées		50,77	5,41					
6	PADRO	centrale	44,1569	4,6783	26/08/2015	Sol Horizon-OL		48,79	5,19	22,18	9,42	2	1	125,9
6	PADRO	centrale	44,1569	4,6783	05/04/2016	Romarin		30,3	1,7	8,42	2,11	15	10	238,3
6	PADRO	centrale	44,1569	4,6783	25/04/2016	Feuilles chêne		11	1	2,08	0,5	0,2	0,1	3,89
6	PADRO	centrale	44,1569	4,6783	01/09/2016	Feuilles chêne		23,2	1,3	1,09	0,13	2	1	23,36
6	PADRO	centrale	44,1569	4,6783	26/08/2015	Sol Horizon-A		86,18	9,2	35,91	7,27			
6	PADRO	centrale	44,1569	4,6783	26/08/2015	Sol Horizon-OF		73,53	9,07	30,64	6,72	8	1	312,33
6	PADRO	centrale	44,1569	4,6783	26/08/2015	Sol Horizon-A		129,07	15,72	53,78	11,7			
6	PADRO	centrale	44,1569	4,6783	12/04/2016	Sol Horizon-OL		51,1	4,4	14,19	3,98	2	1	125,9
6	PADRO	centrale	44,1569	4,6783	12/04/2016	Sol Horizon-OF		59,16	6,3	16,43	4,95	8	1	312,33
6	PADRO	centrale	44,1569	4,6783	12/04/2016	Sol Horizon-A		40,81	4,48	11,34	3,45			
6	PADRO	centrale	44,1569	4,6783	25/04/2016	Bois chêne	Branches	21,2	1,5	3,48	0,64	11,5	0,5	205,55
6	PADRO	centrale	44,1569	4,6783	25/04/2016	Bois chêne	Tronc	25,6	1,5	4,57	0,84	16,5	0,5	242,98
7	CPBCH	centrale	44,1467	4,6828	04/08/2016	Matières érodées		221,41	27,04					
7	CPBCH	centrale	44,1467	4,6828	18/10/2016	Matières érodées		104,96	11,19					
8	LCOMB	Ouest	44,16	4,6692	12/04/2016	Feuilles chêne		39,2	2	2,53	0,29	2	1	23,36
8	LCOMB	Ouest	44,16	4,6692	12/04/2016	Romarin		17,33	1,85	2,09	0,42	15	14	231,68
8	LCOMB	Ouest	44,16	4,6692	12/04/2016	Sol Horizon-OF		66,68	8,12	21,51	7,48	8	1	312,33
8	LCOMB	Ouest	44,16	4,6692	12/04/2016	Sol Horizon-A		42,68	5,21	13,77	4,79			
8	LCOMB	Ouest	44,16	4,6692	25/04/2016	Bois chêne	Tronc	12,7	1	3,63	1,01	23	1	334,77
8	LCOMB	Ouest	44,16	4,6692	25/04/2016	Bois chêne	Branches	15,1	1,2	4,87	1,49	13,5	0,5	226,9
8	LCOMB	Ouest	44,16	4,6692	25/04/2016	Feuilles chêne		5,11	0,54	1,89	0,62	0,2	0,1	3,893333333
8	LCOMB	Ouest	44,16	4,6692	01/09/2016	Feuilles chêne		11,73	0,9	1,26	0,22	2	1	23,36

Annexe 7

9	CHURI	Ouest	44,154	4,6712	01/09/2016	Raisins		5,89	0,52	1,05	0,26	0,33	0,165	8,408
9	CHURI	Ouest	44,154	4,6712	01/09/2016	Feuilles vignes		9,12	0,81	1,6	0,37	0,5	0,25	12,612
10	CRCHU	Ouest	44,1509	4,6769	04/08/2016	Matières érodées		63,8	7,82					
10	CRCHU	Ouest	44,1509	4,6769	18/10/2016	Matières érodées		48,79	5,15					
10	CRCHU	Ouest	44,1509	4,6769	05/01/2017	Matières érodées		30,47	5,227163597					
D	CECHU	Aval	44,147568	4,67888	03/11/2015	Laissez de crues		1,68	1,68	0,84	0,84			
D	CECHU	Aval	44,147568	4,67888	03/11/2015	Laissez de crues		6,57	0,71	3,65	1,82			
D	CECHU	Aval	44,147568	4,67888	18/04/2013	Laissez de crues		1,76	0,19					
E	CHUME	Aval	44,146001	4,687634	22/09/2015	Laissez de crues		2,76	2,76	0,09	0,09			
E	CHUME	Aval	44,146001	4,687634	07/10/2015	Laissez de crues		3,68	0,56	5,11	1,91			
G	CEZGA	Aval	44,1261	4,6848	20/10/2016	MES		2,04	2,04	3,52	3,52			
G	CEZGA	Aval	44,1261	4,6848	19/01/2017	MES		3,65	3,65	9,98	9,98			
G	CEZGA	Aval	44,122295	4,687025	10/03/2016	MES		2,7	2,7					
G	CEZGA	Aval	44,122295	4,687025	05/01/2016	MES		4,46	2,45					
G	CEZGA	Aval	44,122295	4,687025	14/10/2016	MES		7,57	2,9					
G	CEZGA	Aval	44,1261	4,6848	12/03/2014	Laissez de crues		25,87	19					
H - Témoin	CEZSE	Amont	44,3193	4,046	03/04/2015	Laissez de crues		1,17	0,67	4,68	4,68			
H - Témoin	CORNI	Amont	44,2051	4,5095	19/01/2017	MES		4,04	4,04	9,51	9,51			
H - Témoin	CORNI	Amont	44,2051	4,5095	10/03/2016	MES		3,64	3,64					
H - Témoin	CORNI	Amont	44,2051	4,5095	04/12/2013	Laissez de crues		4,8	4,8					
H - Témoin	CORNI	Amont	44,2051	4,5095	12/03/2014	Laissez de crues		3,9	3,9					

Annexe 8 : Publication 3 : *A brief history of origins and contents of Organically Bound Tritium (OBT) and ^{14}C in the sediments of the Rhône watershed (Eyrolle F, Lepage H, Copard Y, Ducros L, Claval D, Saey L, Cossonnet C, Giner F, Mourier D)*



A brief history of origins and contents of Organically Bound Tritium (OBT) and ^{14}C in the sediments of the Rhône watershed



Frédérique Eyrolle ^{a,*}, Hugo Lepage ^a, Yoann Copard ^b, Loïc Ducros ^a, David Claval ^a, Lionel Saey ^a, Catherine Cossonnet ^a, Franck Giner ^a, David Mourier ^a

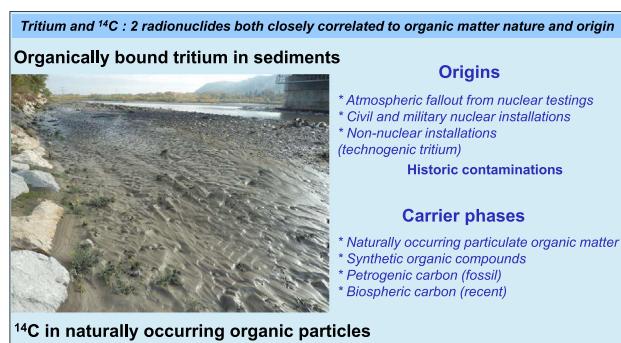
^a Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV, SRTE/LRTA, SEREN/LEREN, SAME/LMRE, BP 3, 13115 Saint-Paul-lez-Durance, France

^b University of Rouen-Normandie, UMR CNRS 6143 M2C, 76821 Mont Saint Aignan, France

HIGHLIGHTS

- The sediments of the Rhône River and northern tributaries are labelled in OBT since decades.
- OBT is most likely carried by synthetic tritiated particles released by watchmaking workshops.
- In the Rhône watershed the particulate organic carbon displays various origins.
- Fossil and ancient organic carbon depleted in ^{14}C are drained by several alpine tributaries.
- Refractory organic particles probably modify the expected transfer of OBT and ^{14}C to the food chain.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 March 2018

Received in revised form 6 June 2018

Accepted 7 June 2018

Available online xxxx

Keywords:

Rhône River

Sédiments

Tritium

^{14}C

Biospheric organic matter

Fossil organic matter

ABSTRACT

Tritium (^{3}H) and Carbon-14 (^{14}C) are radionuclides of natural (cosmogenic) origin that have also been introduced into the environment by humans since the middle of the last century. They are therefore not compounds that have only recently been released into the environment and they do not pose a recognized health threat due to their low radiotoxicity. However, they hold an important place among current concerns because they are being discharged into the environment by the nuclear industry in large quantities compared to other radionuclides. Those both radionuclides partly integrate organic matter during metabolic processes (i.e., photosynthesis) leading to organically bound forms that can be found in sediments. Organically bound tritium (OBT) analyses carried out on the sediments of the Rhône and its tributaries indicate a significant and historical tritium labelling of sedimentary particles all along the Rhône river, as well as in several northern tributaries, in particular the Ognon and the Tille rivers (tributaries of the Saône), the Doubs River and the Loue River (a tributary of the Doubs) and the Arve river. The recorded levels (10 to over 20,000 Bq/L) are very likely to be related to the presence of synthetic tritiated particles (technogenic tritium), which were used in the past in watchmaking workshops. Although overall contamination levels decrease from north to south in the Rhône watershed and fade over time, particularly due to the radioactive decay of tritium, this contamination source of technogenic tritium in the Rhône watersheds is currently still not negligible. Carbon-14 analyses show that the Rhône sediments generally display ^{14}C levels close to the atmospheric reference values ($231 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ of C in 2015) or even lower in most of cases, and show sporadic and weak labelling near nuclear facilities. The low ^{14}C levels in the Rhône sediments are most likely related to the solid contributions from tributaries draining areas that are rich in fossil organic matter, and therefore devoid of ^{14}C . In the Rhône watershed, the presence in solid particles of tritium in a form

* Corresponding author.

E-mail address: frederique.eyrolle@irsn.fr (F. Eyrolle).

organically bound to synthetic compounds and of petrogenic (fossil) organic carbon, can potentially alter the apparent assimilation rates to the food chain of these two radionuclides.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The environmental consequences of installing nuclear facilities along the banks of major rivers should be considered within the context of the mid-to long-term socio-economic development of these territories. Changes in environmental concerns, engineering techniques or political choices, sometimes taking place very rapidly, have been very marked during the nuclear era. These evolutions lead sometimes to a lack of precise and comprehensive information about the environmental consequences related to the various nuclear facilities commissioned since decades.

Like all major nuclearized rivers in France, the Rhône receives liquid discharges from the nuclear industry, where 5 Nuclear Power Plants (NPP's) are located on its banks (one of which being dismantled) (e.g. IRSN, 2011). There is also a spent nuclear fuel reprocessing center on the banks of this river, the Marcoule center, which has been in the process of being dismantled since 1997. The Rhône River has constituted, since the mid-1950s, the development cradle of nuclear energy in France, for both military and civilian purposes.

Organically bound Tritium (OBT) and Carbon-14 (^{14}C) are not compounds that have been recently introduced into the environment and they do not pose a recognized health threat given their low radiotoxicity (Le Guen, 2008; Le Guen et al., 2009). However, they hold an important place among current concerns because they are discharged into the environment by the nuclear industry in large quantities compared to other radionuclides (IRSN, 2011). They are part of the organic matter cycle thus accumulate in organic matter storage media, especially in the sediments of streams and rivers. In the vast majority of cases, most of the organic matter contained in river sediments is of allochthonous origin (e.g., Hedges et al., 1997) and does not come from in situ aquatic primary production (autochthonous), but rather is introduced through surface processes (weathering and erosion) in catchments. Thus the sources of these two radionuclides in rivers (natural/industrial, catchment erosion/liquid releases from nuclear industries) and their transfer dynamics cannot be directly identifiable since they partly depend on the origin and nature of the organic carrier phase.

Carbone-14 ($T_{1/2} = 5730$ years) and tritium ($T_{1/2} = 12.3$ years) have a low radiotoxicity (a dose factor 50 to 1000 times lower than that of ^{137}Cs , for example; Eyrolle-Boyer et al., 2014a, 2014b). They both have a naturally occurring cosmogenic source generated by the absorption of neutrons with different energies by nitrogen atoms at different levels in the atmosphere. Being mainly produced in the stratosphere, then they supply the troposphere, joining the major water and carbon cycles. These radioactive isotopes were also artificially introduced into the environment during atmospheric testing of nuclear weapons, and are discharged by the nuclear industry via gaseous and liquid effluents, in accordance with regulations. Surface nuclear tests carried out between 1945 and 1980 (with peak fallout in 1963) led to an increase in atmospheric tritium levels by three orders of magnitude (IAEA, 2004) and an increase in those of ^{14}C by around a factor of two (Levin and Heissheimer, 2000).

At present, tritium and ^{14}C are the radionuclides that are discharged in the highest amounts by nuclear facilities in France, and in the downstream waters of the Rhône river where more than 80% of the unbound ^3H activity (HTO), and 50% of the ^{14}C , come from discharges by the nuclear industry (Eyrolle-Boyer et al., 2012; Eyrolle-Boyer et al., 2015a). These radionuclides remain present as trace elements in the environment, including in areas influenced by discharges from the nuclear industry (on the order of 10^{-6} to 10^{-9} ppm (mg/kg), that is to say, of a few tenths of a Bq to a few hundred Bq per liter or per kilogram of

matter). The industrial component is, however, significantly observable on a regular basis in many environmental compartments (IRSN, 2011). Indeed, tritium and radiocarbon levels in samples collected in the Rhône river delta and along the French Mediterranean coastline, even very low, clearly show the influence of those radionuclide discharges carried by the Rhône plume along the Mediterranean coast (Jean-Baptiste et al., 2018).

Since several years, OBT and ^{14}C contents in sediments of the Rhône River and some of its tributaries were monitored in the frame of radiological surveys performed by IRSN. More recently additional data were acquired in the framework of the Rhône Sediment Observatory (OSR, which stands for *Observatoire des Sediments du Rhône*), in particular for numerous Rhône tributaries, in order to gain more knowledge of the concentration ranges, the origins and the behavior of these two radionuclides at the scale of the Rhône watershed. This paper presents the synthesis of these data after a review of the state of current knowledge on the behavior of tritium and ^{14}C in the environment.

2. Behavior of tritium and ^{14}C in the environment – a brief review

2.1. Specificity of tritium

Tritium can be found in gaseous form (TH or tritiated hydrogen), in HTO form (tritiated water molecule) or in combination with naturally-occurring organic molecules in an exchangeable (E-OBT or exchangeable bound organic tritium) or non-exchangeable way (NE-OBT or non-exchangeable bound organic tritium) (Eyrolle et al., 2018). The first form (E-OBT) involves weak carbon-hydrogen bonds, mainly hydrogen bonds. The second form (NE-OBT) basically corresponds to covalent bonds produced during metabolic reactions. OBT initially integrate organic matter cycle mainly during photosynthesis. It is generally accepted that E-OBT equilibrates very rapidly with tissue free-water tritium (TFWT), which is itself in equilibrium with water molecules in the surrounding medium (water or steam) (e.g., Brudenell et al., 1997). NE-OBT leads to remnant tritium within the organic matter, whose fate depends on the reaction kinetics, in particular the organic compound synthesis, degradation and recycling dynamics (Fig. 1). Thus, OBT levels higher than HTO concentrations have been frequently observed in terrestrial vegetation (Daillant et al., 2004; Jean-Baptiste et al., 2011; Kim and Korolevych, 2013) and aquatic vegetation (Fiévet et al., 2013; Eyrolle-Boyer et al., 2015a; Eyrolle et al., 2018). These observations confirm the results of the many experimental studies related to the formation and translocation of OBT in plants (Garland and Ameen, 1979; Guenot and Belot, 1984; Diabaté and Strack, 1997; Choi et al., 2002). OBT/HTO imbalances proving the persistence of tritium in organic matter have also been observed in soils (Kim et al., 2012; Thompson et al., 2015) and even river sediments collected beyond the area affected by discharges from nuclear facilities (Gontier and Siclet, 2011; Eyrolle-Boyer et al., 2015a). The persistence of tritium produced by the fallout from atmospheric nuclear weapons testing has led to significant imbalances in the OBT/HTO ratios. These ratios were of about 45 in the 1980s, and decreased gradually over time due, on the one hand, to the radioactive decay of tritium and, on the other hand, to the degradation and turnover of organic matter (Eyrolle-Boyer et al., 2015a). They can currently still reach values of about 15 in the sediments of rivers draining watersheds, where the fallout from atmospheric nuclear weapon testing was the most significant (Ducros, 2018). This last work also shows that in the organic horizons of undisturbed soils, the OBT/HTO ratios increase with the depth, i.e., in relation with the age of soil organic matter and its higher OBT content.

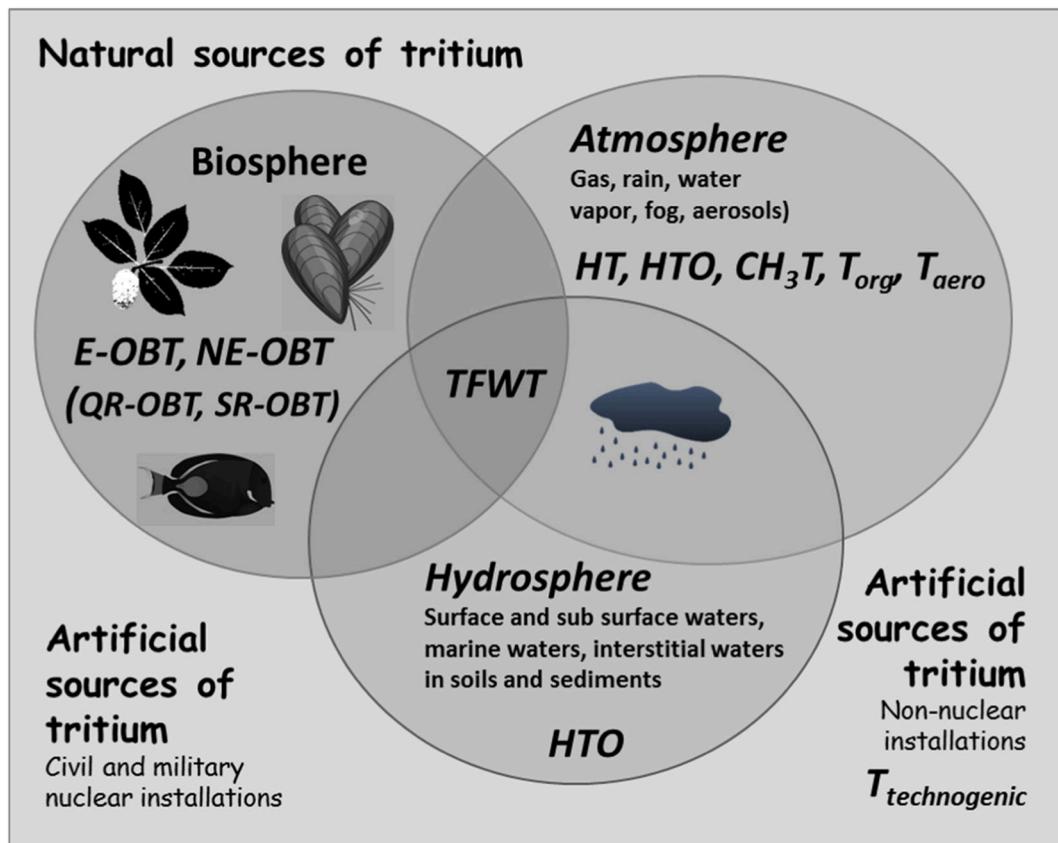


Fig. 1. Physico chemical forms of tritium in environment: HT (tritiated hydrogen), HTO (tritiated water), CH₃T (tritiated methane), T_{org} (tritiated organic gaz), T_{aero} (tritiated aerosols), E-OBT (exchangeable organically bound tritium), TFWT (tritium free water tissue), NE-OBT (non-exchangeable organically bound tritium), QR-OBT (quickly recyclable organically bound tritium), SR-OBT (slowly recyclable organically bound tritium), T_{technogenic} (tritium from technogenic origin, i.e. from industrial processes using tritiated synthetic molecules or materials) (in [Eyrolle et al., 2018](#)).

The NE-OBT forms are the ones that will remain the longest in the biosphere depending on the dynamics of the organic matter biodegradation cycle, like ¹⁴C. The persistence of tritium in the environment is however limited given its relatively short half-life. While the ¹⁴C persistence within the terrestrial biomass is of the order of 40,000 years, it is of the order of 85 years for tritium (by considering 7 periods of radioactive decay leading to residual concentrations <1% of the initial ones).

In addition to tritium bio-integration in "natural" organic molecules, which conventionally characterize OBT, industrial processes that manipulate synthetic molecules and different materials can lead to the production of so-called "technogenic" tritium. These generally highly tritiated molecules or particles are produced either by pharmaceutical industries, as observed in the Bristol Channel and Cardiff Bay (UK) ([McCubbin et al., 2001](#); [Croudace et al., 2012](#)), or by luminescent paint residues from watchmaking workshops, as found in the sedimentary archives of the upstream waters of the Rhône and in the surface sediments of rivers in the upper Rhône region ([Krejci and Zeller, 1979](#); [Jean-Baptiste et al., 2007](#); [Gontier and Siclet, 2011](#); [IRSN, 2012](#); [Jean-Baptiste et al., 2018](#)), or even by residues from luminescent safety lamp manufacturing plants (SRB factory Pembroke Technologies, Canada) ([Workshop on Current Uncertainties in Tritium Research, 2016](#)). In the case of these last two examples, it is currently expected that poorly biodegradable submicron tritiated particles, which are generally called "refractory", have been dispersed in the environment. Many luminescent objects containing tritium have been manufactured since the middle of the last century, especially in watchmaking. In most of the paints used, tritium was associated with zinc sulfides or polyester, for example. From the 1970s to the 2000s, tritium was used in watchmaking workshops to illuminate the paint applied to the hands and

dials of watches and alarm clocks ([Krejci and Zeller, 1979](#)). French and Swiss watchmakers used nearly 22,000 TBq of tritium over more than 20 years ([IRSN, 2017](#)). The watch industry, both French and Swiss, is mainly located in the Rhône watershed and particularly in the part furthest upstream, the Doubs (tributary of the Saône). The watchmaking workshops were mostly located in three cities: Besançon and Morteau in France, and La Chaux-de-Fond in Switzerland.

The sources of technogenic tritium, probably multiple and diffuse, have not been precisely identified, nor has their temporal and spatial impact on environmental components. It should also be noted here that these forms potentially escape analysis when they are present in water due to the distillation of the samples (only water molecules and tritiated water molecules are extracted), and they are generally difficult to discern within solid matrices because of their high dilution with coarser particles. Finally, it may be important to emphasize that the assimilation of such particles by living organisms, their persistence, and their accumulation along the trophic chain have so far not been studied at all by the scientific community, in the particular case of tritium.

2.2. Specificity of ¹⁴C

Since ¹⁴C peak level in 1963 in the atmosphere subsequent to past nuclear tests, ¹⁴C atmospheric levels gradually decrease mainly due to carbon redistribution within the atmosphere and through oceanic and continental pumping ([Levin and Heissheimer, 2000](#); [Naegler and Levin, 2009](#)). This decrease is disrupted by the fossil fuel emission containing depleted ¹⁴C conducting to emphasize the decrease of ¹⁴C/¹²C ratio in the atmosphere ([Sundquist, 1993](#); [Soon et al., 1999](#); [Levin and Heissheimer, 2000](#); [Roussel-Debet et al., 2006](#)). In detail, [Levin and](#)

Heissheimer (2000) reported that fossil gas emissions contributed in the 2000s to 50% of the reduction in the global atmospheric $^{14}\text{CO}_2$ levels. These works also indicate that, since the early 1990s, the biospheric organic compartment submitted to atmospheric fallout from nuclear tests redistributed the ^{14}C to the atmosphere (mineralization of biospheric organic matter enriched in ^{14}C), thus constituting an atmospheric ^{14}C source.

In rivers organic matter comes from various origins including autochthonous organic matter from aquatic primary production and allochthonous organic matter from the catchment (soils, sedimentary rocks) delivered to hydrosystems following subsequent surface processes. The former generally reflects ^{14}C levels close to those of the atmosphere however it can also be potentially labelled by liquid releases from nuclear industries. The latter can be divided into different origin as soil organic matter (with various ^{14}C concentrations) and fossil (petrogenic) organic matter (bearing dead carbon) (Catalot et al., 2013; Copard et al., 2018). Carbon-14 levels in soil organic matter vary with its age then reflect characteristic ^{14}C levels of the atmosphere during photosynthesis. In river sediments, allochthonous organic matter is generally predominant since (i) its chemical and physical properties confer a higher recalcitrant character towards degradation referring to aquatic organic matter (e.g., Hedges et al., 1997) and (i) suspended load rapidly limit primary production in river systems (e.g., Meybeck, 2006) (Fig. 2).

Inorganic and organic carbon from sedimentary rocks are devoid of ^{14}C driving dilution of the ^{14}C biospheric concentrations. In this context, aquatic organic matter may not be in equilibrium with the atmosphere, depending on the fossil carbonate levels dissolved in water that may produce CO_2 depleted in ^{14}C . In addition, downstream nuclear power plants (NPP's), aquatic organic matter may be on the contrary enriched in ^{14}C when compared to atmospheric levels. The ^{14}C levels in soils and sediments, expressed in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}\text{C}$, therefore depend, on the one hand, on the relative proportions of organic carbon and inorganic carbon (carbonates) and, on the other hand, when the carbonates have been removed from the sample, on the relative proportions of recent (biospheric) organic carbon and fossil (petrogenic) organic carbon.

3. Material and methods

3.1. Sampling methods

The sedimentary particles of the Rhône and its tributaries were collected either (i) by sampling surface sediments (2 first centimeters) accumulated on the beds of streams, (ii) by Time Integrated Suspended Sediment (TISS) samplers (Yoshimura et al., 2015), (iii) by collecting flood deposits on banks and (iv) by centrifugation of suspended sediments during floods. Even though these various sampling methods could lead to some heterogeneity bias mainly regarding grain size of sedimentary particles (Masson et al., 2018), we consider that these are lower than OBT and ^{14}C analytical uncertainties. The collected samples were refrigerated until lyophilization in the laboratory. Along the Rhône River, water samples were also taken at the sediment collection point to determine the unbound tritium (HTO) levels; i.e., the tritium present in dissolved form in the water (filtration at 0.22 μm). However, these samples were not collected systematically.

3.2. Analytical methods

HTO analyses were performed by the so-called “conventional” liquid scintillation counting (LSC) and by the “ALOKA” liquid scintillation counting method, making it possible to reduce the decision thresholds (and the detection limits) by a factor of approximately 10 (AFNOR, 2015). Indeed, while the decision threshold for the first method is 0.65 Bq/L (10 mL, 17 h counting) it reaches 0.15 Bq/L (70 mL, 24 h counting) for the second one (Table 1). These make it possible to obtain characteristic values of the sediment aqueous component.

OBT analyses are performed either by the combustion method (for the samples with the highest organic matter content) or by the ^3He ingrowth method after placing the sample in a vacuum (10^{-9} mbar) and after storage (for 3 to 4 months) (Jean-Baptiste et al., 2010). The first method consists in measuring by conventional liquid scintillation the ^3H concentrations in water collected after the combustion of the sample. The levels are then expressed in Bq per liter of combustion water (Bq/L)

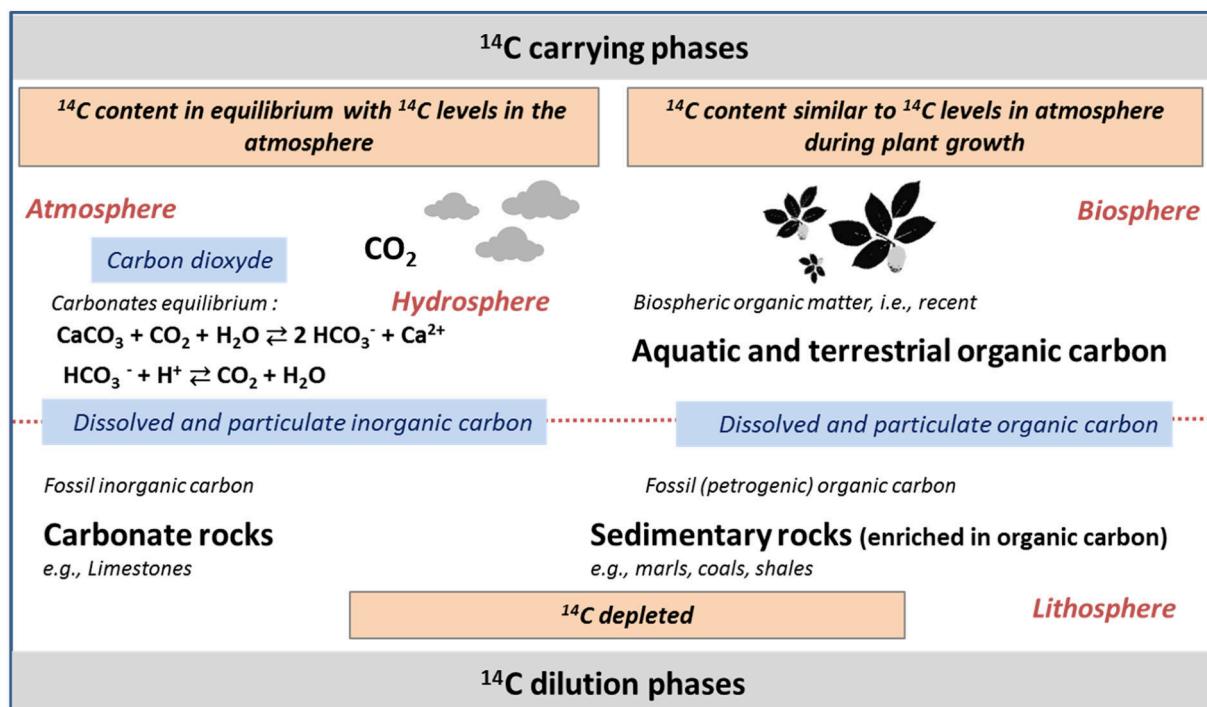


Fig. 2. Various carbon forms and origins in the environment and their expected ^{14}C contents.

Table 1

Decision threshold (SD) for the various analytical technics used for HTO and OBT measurement in the waters and solid compounds, respectively; SL: liquid scintillation, *: calculated by using %H contents.

HTO	SD (Bq/L)		Operating conditions
SL classical	0.65		10 mL, 17 h (counting)
SL ALOKA	0.15		70 mL, 24 h (counting)
OBT	SD (Bq kg ⁻¹ _{dry})	SD (Bq/L)	Operating conditions
Combustion + SL	0.33*	0.65	20 g of dehydrated sample, 10 mL of combustive water, 1 000 min counting
³ He ingrowth	0.025	0.050*	100 g of dehydrated sample, 5 months of storage in devices under vacuum

(Table 1). The second, which is generally used when the samples contain little organic matter (%H < 2%), determines the ³He levels produced by the decay of the ³H contained in the sample after normalization of the values to ambient atmospheric levels (³He/⁴He) and correction of the radiogenic ⁴He levels contained in the sample (gaseous inclusions). ³He/⁴He are measured by mass spectrometry (MS). The analysis results are expressed in Bq kg⁻¹_{dry}. The conversion to Bq/L requires the analysis of the sample hydrogen content. This last unit is necessary because it makes possible to address the carrier phase of tritium, that is to say, water, in hydrogen equivalent, thereby allowing the comparison of the OBT levels with the environment HTO levels. Whatever the OBT analysis method chosen, it is not possible at the moment to determine whether this OBT is linked to organic molecules of natural origin or to synthetic organic compounds.

Radiocarbon contents were analyzed using an accelerator mass spectrometer (LMC14 laboratory, Saclay, France). Sample preparation consisted of washing the sample (0.5 M HCl, 0.1 M NaOH) and then drying it under a vacuum to eliminate the carbonates. Samples were decarbonated in order to focus only on the organic counterpart. Decarbonated samples were then sealed in quartz tubes under a vacuum with an excess of CuO and silver wire. Tubes are introduced into a furnace at 835 °C for 5 h to convert the organic carbon into CO₂. The quartz tubes are then broken under a vacuum to release, dry, measure, and collect the CO₂. The graphite target is obtained with a direct catalytic reduction of the CO₂, using iron powder as a catalyst (Merck® for analysis reduced, 10 µm particles). The reduction reaction occurs at 600 °C with excess H₂ (H₂/CO₂ = 2.5) and is complete after 4–5 h. The iron-carbon powder is pressed into a flat pellet and stored under pure argon in a sealed tube. To reduce contamination from modern carbon or memory effects, all quartz and glass dishes are burned at 450 °C for at least 5 h. A turbo-molecular pump reaching 10⁻⁶ mbar is used to evacuate the vacuum lines. Measurements are performed using the

Artemis facility: a 3 MV NEC Pelletron Accelerator coupled with a spectrometer dedicated to radiocarbon dating, measuring ¹²C, ¹³C and ¹⁴C contents and counting the ¹⁴C ions by isobaric discriminations. Analyses require 1 to 100 mg of dry sample (to obtain 1 mg of carbon). The specific ¹⁴C activity is expressed as Becquerel of ¹⁴C per kilogram of total organic carbon (Bq·kg⁻¹ of C). The detection limit is 0.8 Bq·kg⁻¹ of C and the uncertainty is 0.1% for modern samples (k = 2).

Data acquired within the framework of the OSR for the period from 2011 to 2012 are reported in Tables 2 and 3. These data set include the Rhône River (from upstream, Jons station, to downstream, Arles station (SORA)) and most of its tributaries.

4. Results and discussion

4.1. OBT levels and origin in the Rhône watershed

4.1.1. The Rhône River

In nuclearized rivers, where most of the tritium discharges from the NPP's take place (more than 90% of the tritium discharges from the NPP's are in liquid form, mainly because of the high dilution capacity of water compared to the atmosphere), the tritium environmental labelling is generally significant. On average more than 75% of the tritium present downstream from the NPP's comes from liquid discharges from the facilities. This proportion reaches 90% in the downstream part of the Rhône (Eyrolle-Boyer et al., 2015b); the spent fuel reprocessing center in Marcoule, which has been in the process of being dismantled since 1997, is currently discharging around 1000 times less tritium into the waters of the Rhône than all of the NPP's of the Rhône River together.

The persistence of tritium from atmospheric nuclear weapon tests and the natural production of cosmogenic tritium lead to an HTO background that is now <1 Bq/L in the river waters (Ducros et al., 2018). In comparison, the average HTO concentrations measured in recent years in water downstream from the NPP's range from 1 to 61 Bq/L in the Rhône and in the Alsace canal, and from 5 to 35 Bq/L in the Garonne, the Loire, the Vienne, the Meuse, the Moselle and the Seine Rivers (IRSN, 2017). These values are directly related to the discharges from NPP's, to the flow rate of the river and therefore to its capacity to dilute discharges, and, for sites located downstream from other sites, to a cumulative effect most generally. The tritium levels in the water of the nuclearized rivers thus increase or decrease from the upstream parts towards the downstream parts, depending on the successive discharges from the facilities and the efficiency of the tributaries in diluting the concentrations in transit. For the Rhône River, the general trend is a decrease of HTO concentrations towards downstream (Fig. 3). It is also evidenced by analyses performed on the dewatering water of the various matrices studied (surface sediments, mollusks, mosses, phanerogams,

Table 2

¹⁴C contents in the sediments of the Rhône River and its tributaries (Bq/kgC).

River	Sampling date	Latitude (°)	Longitude (°)	Concentration	Uncertainty	Unit
Gardon	11/21/2012	43.9510	4.5477	170.0	1.4	Bq per kg of C
Ain	01/11/2012	45.8369	5.2372	219.5	1.0	Bq per kg of C
Ardèche	12/18/2012	44.3025	4.5682	224.3	1.0	Bq per kg of C
Cèze	11/21/2012	44.1461	4.6875	193.5	2.0	Bq per kg of C
Durance	11/05/2011	43.6917	5.6527	118.8	1.0	Bq per kg of C
Durance	11/06/2011	43.6917	5.6527	40.3	0.7	Bq per kg of C
Durance	11/06/2011	43.6917	5.6527	40.8	0.7	Bq per kg of C
Durance	11/15/2012	43.7919	5.0475	190.3	1.4	Bq per kg of C
Bourbre	12/15/2011	45.7157	5.1594	186.0	1.0	Bq per kg of C
Grand Rhône	11/04/2011	43.6773	4.6187	226.5	1.7	Bq per kg of C
Grand Rhône	11/05/2011	43.6773	4.6187	142.7	1.0	Bq per kg of C
Grand Rhône	11/06/2011	43.6773	4.6187	150.3	1.4	Bq per kg of C
Grand Rhône	11/07/2011	43.6773	4.6187	144.5	1.4	Bq per kg of C
Grand Rhône	11/14/2011	43.6773	4.6187	293.8	2.0	Bq per kg of C
Grand Rhône	12/12/2011	43.6773	4.6187	317.0	2.0	Bq per kg of C
Saône	01/17/2012	45.7682	4.8130	204.2	1.0	Bq per kg of C

Table 3

OBT contents in the sediments of the Rhône River and its tributaries (Bq/L). Samples are analyzed either by the ${}^3\text{He}$ ingrowth method (${}^3\text{He}$ MS) or by classical liquid scintillation counting onto the water obtained after the combustion of the samples (LSC).

OBT						
River	Sampling date	Latitude (°)	Longitude (°)	Concentration	Uncertainty	Unit ${}^3\text{He}$ MS or LSC
Gardon	11/18/2011	43.9256	4.5748	1.65	0.09	Bq/L
Gardon	11/21/2012	43.9510	4.5477	1.99	0.17	Bq/L
Ain	01/10/2012	45.8369	5.2372	3.23	0.34	Bq/L
Ardèche	11/18/2011	44.2890	4.5921	1.34	0.07	Bq/L
Ardèche	12/18/2012	44.3025	4.5682	1.8	0.11	Bq/L
Aygues	12/09/2011	44.1485	4.7695	2.42	0.13	Bq/L
Cèze	11/18/2011	44.1460	4.6816	20.3	1.1	Bq/L
Cèze	11/21/2012	44.1461	4.6875	4.6	0.4	Bq/L
Durance	11/05/2011	43.6917	5.6527	1.5	0.5	Bq/L
Durance	11/06/2011	43.6917	5.6527	0.19	0.13	Bq/L
Durance	11/06/2011	43.6917	5.6527	0.68	0.11	Bq/L
Durance	11/18/2011	43.7919	5.0475	1.49	0.08	Bq/L
Durance	11/15/2012	43.7919	5.0475	0.8	0.21	Bq/L
Bourbre	12/15/2011	45.7157	5.1594	5.58	0.38	Bq/L
Grand Rhône	11/04/2011	43.6773	4.6187	16.7	0.9	Bq/L
Grand Rhône	11/05/2011	43.6773	4.6187	28.2	2.6	Bq/L
Grand Rhône	11/06/2011	43.6773	4.6187	5.01	0.26	Bq/L
Grand Rhône	11/07/2011	43.6773	4.6187	3.21	0.84	Bq/L
Grand Rhône	11/14/2011	43.6773	4.6187	18.1	0.9	Bq/L
Grand Rhône	12/12/2011	43.6773	4.6187	104	6	Bq/L
Ouvèze	12/09/2011	44.0416	4.9289	2.19	0.11	Bq/L
Saône	01/17/2012	45.7682	4.8130	123	13	Bq/L
Rhône	02/28/2011	43.9615	4.8486	137	7	Bq/L
Rhône	02/28/2011	43.9872	4.8543	67.3	3.4	Bq/L
Rhône	02/28/2011	43.9872	4.8543	125	7	Bq/L
Rhône	02/28/2011	43.9900	4.8498	55.8	2.8	Bq/L
Rhône	02/28/2011	43.9900	4.8498	72.5	3.7	Bq/L
Rhône	02/28/2011	43.9900	4.8498	97.4	4.9	Bq/L

fishes) (IRSN, 2014b). The OBT levels within these same matrices also follow these trends, and in general are not significantly different from the concentrations recorded in open waters, with the exception of the Rhône. For this river, previous work has already shown that suspended solids and sediments have OBT levels 10 to 10,000 times higher than the free or bound tritium levels recorded in the other matrices and decreasing from the upstream parts towards the downstream parts. These high OBT concentrations are associated to the releases of the watchmaking industry developed close to the Swiss border (Jean-Baptiste et al., 2007; Gontier and Siclet, 2011; IRSN, 2014b, 2017; Eyrolle et al., 2018; Jean-Baptiste et al., 2018).

The data set acquired within the framework of the OSR confirms that the sediments have OBT levels 10 to 10,000 times higher than the HTO levels in the rain collected at Thonon-les-Bains (the atmospheric reference), and this along the entire course from the downstream waters of Lake Geneva to Arles (SORA station). These levels are also higher than the HTO concentrations in the river water (Fig. 3). This was observed over the entire period during which OBT measurements were made, i.e., over the last 35 years, which shows a significant historical tritium anthropization of the river along its entire course. Although HTO in waters can be attributed to liquid discharges from nuclear facilities (Eyrolle-Boyer et al., 2015a), such sediment labelling cannot be fully explained by these discharges because high OBT concentrations, leading to significant disequilibrium of OBT/HTO ratios, are observed from the upstream of the first NPP's indicating an additional source term directly associated to sedimentary particles.

Over the observation period, OBT/HTO imbalances were greater in sediments collected from upstream areas compared to similar matrices taken further downstream. Over the years, imbalances appear to be declining more quickly upstream than downstream from the system. The effective periods were estimated for the most upstream and the most downstream area of this river. The effective period is the time after which half of the initial contamination has disappeared from a medium by transfer, dilution, degradation, or also by radioactive decay in the case of radionuclides. Despite the heterogeneity of the data sets, the

calculations made seem to indicate that the effective period calculated upstream (5.54 years) would be shorter than that calculated downstream (7.06 years). These results tend to comfort that, in the absence of an uncertainty assessment for these results, the OBT contamination sources in the sedimentary compartment originate upstream from the Rhône. These contamination sources have decreased in recent decades, but currently still remain significant. Indeed, in the upstream Rhône, surface sediments with OBT levels greater than 10,000 Bq/L, such as those observed at the beginning of the 1980s, are still currently sporadically recorded (IRSN, 2017).

In the particular case of the Rhône, tritium is most probably not only bound to organic matter of natural origin, but rather would very likely be trapped inside fine polystyrene particles from technogenic tritium residues (luminescent paints) used in the watchmaking workshops located on the upper Rhône watersheds (Jean-Baptiste et al., 2007; Gontier and Siclet, 2011; IRSN, 2012, 2017; Eyrolle et al., 2018; Jean-Baptiste et al., 2018).

4.1.2. The Rhône River tributaries

OBT analyses were carried out on the surface sediments of the various tributaries of the Rhône, mainly between 2009 and 2015, partly as part of the OSR programs, as well as being carried out in Lake Geneva in Geneva, in 1986 and in 2009 (Station 46.23215; 6.16581) (Figs. 4 and 5).

Fig. 4 shows that the surface sediments of the northern tributaries of the Rhône, mainly the Doubs and the Saône Rivers, have high OBT levels (between 10 and 50,000 Bq/L), as recorded in the sedimentary particles of the Rhône. The Arve, the Isère, the Guiers, the Ognon rivers and the Tille river (a tributary of the Saône River), and the Loue river (a tributary of the Doubs river) also have sediments enriched in OBT compared to atmospheric reference values (Thonon-les-Bains rain), with OBT levels ranging between 2 and 90 Bq/L. This labelling seems to be historic since it was recorded in the late 1980s and early 2000s in some tributaries. It may be interesting to note that the surface sediments of Lake Geneva are also marked with tritium (512 ± 31 Bq/L in 1986 to 214 ± 11 Bq/L in 2009).

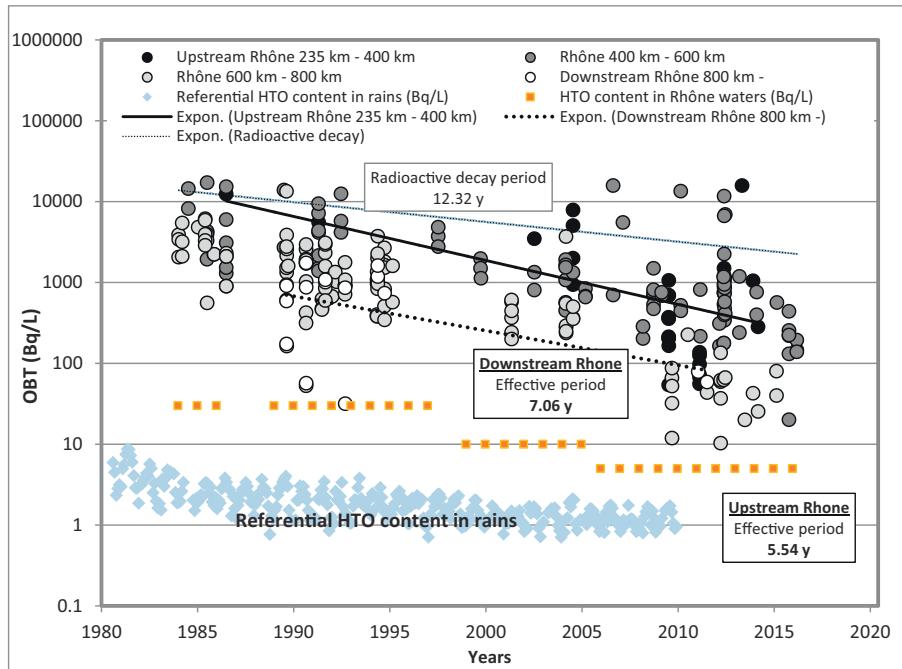


Fig. 3. Organically bound tritium concentrations (OBT), in Bq/L, in sediments of the Rhône river over the last 35 years. In black the upstream Rhône river, between 235 and 400 km from its source (Genève to Bregnier-Cordon), in dark grey the Rhône River between 400 and 600 km from its source (Bregnier-Cordon to Sablons), in grey the Rhône River between 600 and 800 km from its source (Sablons to Arles), and in white the Rhône River downstream 800 km from its source (Downstream Arles); HTO concentrations (in Bq/L) in the Rhône River waters, in orange, are mean values; in blue, referential HTO concentrations (Bq/L) in rains collected at Thonon les bains (IAEA Wiser Data base, Global Network of Isotopes in Precipitation). Expon. expresses the decreasing exponential relationships of OBT concentrations with time from which effective periods are determined. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

About the Ognon, the Tille, the Loue and the Arve rivers, OBT levels certainly reflect that contributions of tritium organically bound to synthetic residues have marked sediments of these tributary, most likely in connection with the watchmaking workshops located in the upper Rhône area and in Switzerland.

About the Guiers, the Isère, the Aygues, and the Ain rivers, the measured levels are lower than those recorded in the Rhône river and could also be due to the persistence, in the organic matter of the sediments from the catchments, of fallout from atmospheric nuclear weapon testing (Gontier and Siclet, 2011; Eyrolle-Boyer et al., 2015b; Eyrolle

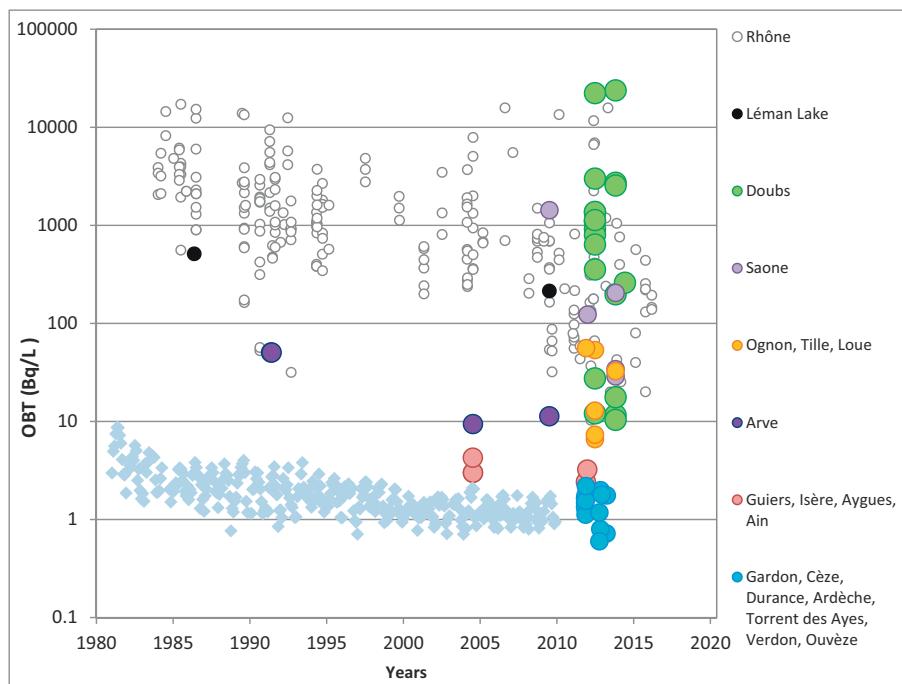


Fig. 4. Organically bound tritium concentrations (OBT), in Bq/L, in sediments of the Rhône River over the last 35 years, white points, and in various Rhône tributaries or in the Leman Lake. In blue, referential HTO concentrations (Bq/L) in rains collected at Thonon les Bains (IAEA Wiser Data base, Global Network of Isotopes in Precipitation). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

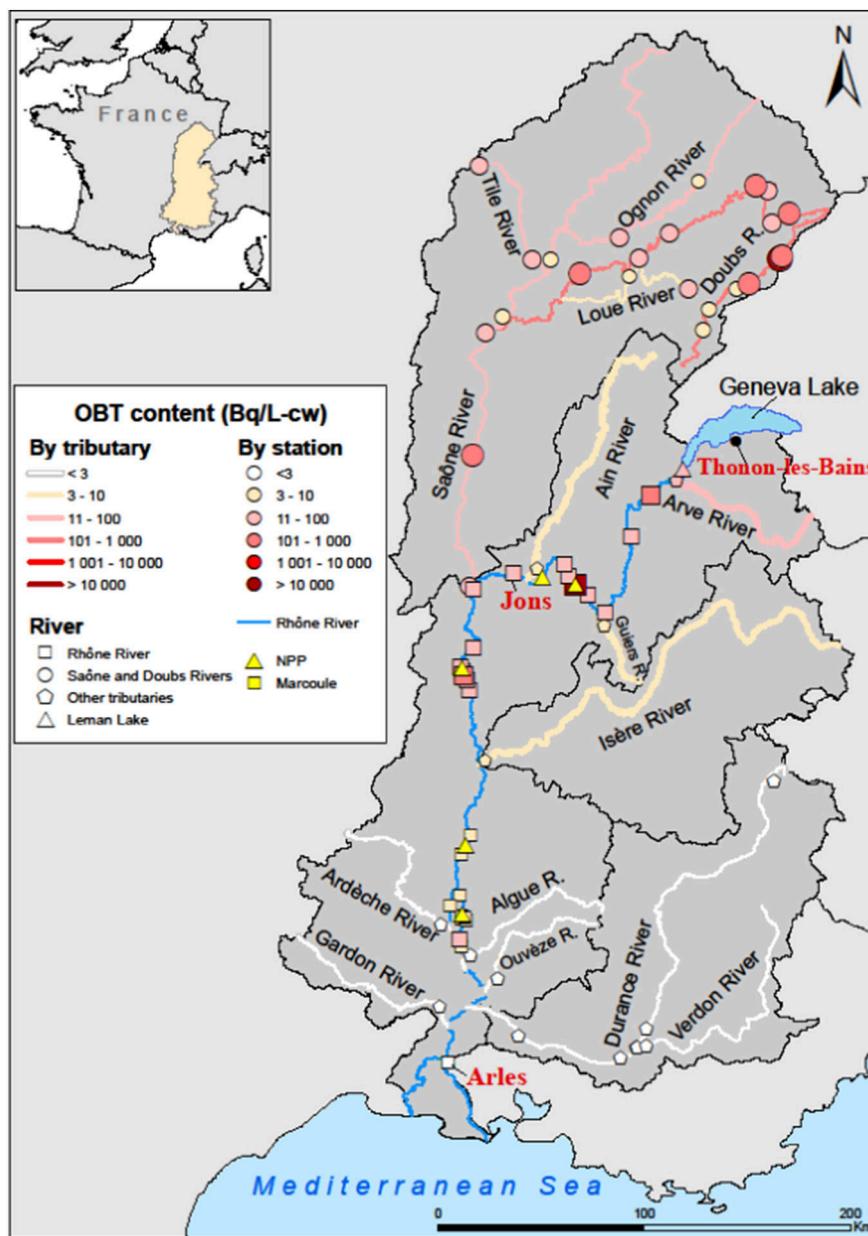


Fig. 5. OBT levels (Bq/L) in sediments of the Rhône watershed over the last 10 years (2007–2017). Data acquired most usually near tributary confluences with the Rhône River are generalized to the whole tributary watershed.

et al., 2018; Ducros, 2018). In particular for the Isère river, it is expected that OBT labelling in sediments could be linked to tritium discharges from the Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble (ASN, 2010). Discrimination between these different sources is not possible from the data currently available.

Finally, for the southern tributaries studied, the Gardon, the Cèze, the Durance rivers, the Torrent des Ayes and the Verdon river (tributaries of the Durance river), the Ardèche and the Ouvèze rivers, the OBT levels (between 0.60 ± 0.04 Bq/L and 2.19 ± 0.11 Bq/L) are close to the HTO concentrations in the reference rainfall. These systems thus do not exhibit any additional significant tritium anthropogenic labelling in connection with discharges of synthetic tritiated compounds.

4.1.3. Summary

The analysis of all of the data obtained makes it possible to represent the OBT labelling of the surface sediments at the scale of the

Rhône watershed (Fig. 5). Tritium discharges in the sub-watersheds of the upper Rhône, linked to the use of luminescent paints used in watchmaking since the middle of the last century, probably led to the significant labelling of the sediments of many tributaries, as well as to the labelling of the entire course of the Rhône. Although the overall contamination levels decrease from north to south of the Rhône watershed and fade over time, particularly due to the radioactive decay of tritium, the technogenic tritium contamination source in the Rhône watershed seems to currently still be non-negligible. An inventory of watchmaking workshops located in the watershed, knowledge of their operating period and of their residue treatment methods (discharges, incineration), and the labelling of the biomass and soils of the watersheds concerned would confirm the technogenic origin and assess the persistence of this tritium contamination source for the river. It is important to emphasize here that the transfer of these tritiated particles to the trophic chain is currently not known even if there is no radiotoxicity issue.

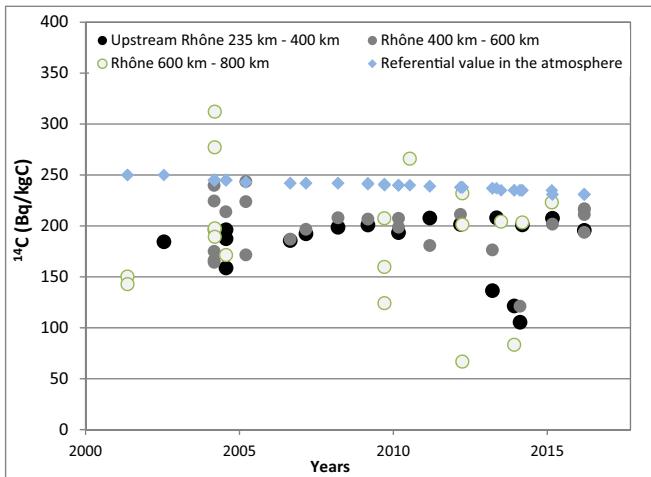


Fig. 6. ^{14}C contents, in Bq/kgC , in sedimentary particles of the Rhône River over the last 15 years. In black the upstream Rhône river, between 235 and 400 km from its source (Genève to Bregnier-Cordon), in dark grey the Rhône River between 400 and 600 km from its source (Bregnier-Cordon to Sablons), in white the Rhône River between 600 and 800 km from its source (Sablons to Arles), in blue, referential atmospheric ^{14}C contents (Bq/kgC) (Roussel-Debet et al., 2006). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

4.2. Levels and origin of ^{14}C in the Rhône watershed

4.2.1. The Rhône River

Unlike tritium, most of the ^{14}C discharges from the NPP's are atmospheric (93%, IRSN, 2014a). In terrestrial environments, the ^{14}C labelling near these nuclear facilities is generally very weak with a relative increase in ^{14}C of around $3 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ of C (Roussel-Debet et al., 2006).

The work by Eyrolle-Boyer et al. (2012, 2015b) indicates that downstream from the Rhône, one of the most nuclearized rivers in France, the proportions of ^{14}C of industrial origin in suspended matter in transit would be of the order of 30 to 50%.

Our results for surface sediments and suspended matter from the Rhône River are presented in Fig. 6. These data are compared to the atmospheric reference system (Roussel-Debet et al., 2006). The results indicate that the ^{14}C levels in these matrices are generally lower than the atmospheric reference values ($231 \pm 3 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ of C in 2015), with the exception of 3 samples collected in 2004 between the area downstream from the Cruas NPP's and the area upstream of the Tricastin site, and in 2011 in the Caderousse dam downstream from the Marcoule complex. These data show that the ^{14}C levels in the organic matter of the sediments from the course of the Rhône have a wide range of variation, between 67 ± 1 and $312 \pm 3 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ of C, without significant spatial and temporal trends. Although levels higher than the atmospheric reference indicate ^{14}C contributions from the liquid discharges of the Rhône nuclear facilities, lower values indicate a dilution of the sedimentary particles in transit in the river by particulate organic matter containing no ^{14}C or depleted in ^{14}C (aged biospheric organic matter), imported by the tributaries. Indeed, the presence of outcrops of sedimentary rocks enriched in organic carbon, such as (i) black marl (locally named Terres Noires), locally constituting highly erodible surfaces (i.e., badlands, Nadal-Romero et al., 2011), (ii) black shales, and (iii) coal mines in the catchments, export fossil organic matter devoid of ^{14}C to the rivers, through surface processes. Depleted ^{14}C organic matter in sediments could also reflect the contribution of organic compounds from the pre-nuclear tests period of time (McGee et al., 2004). The dilution rates obviously depend on the fossil and aged biospheric organic matter fluxes from tributaries. Their contribution is related to the intensity and variability of erosion rates partly governed by the hydro-climatology and geomorphology contexts as seen for the Durance catchment (Copard et al., 2018).

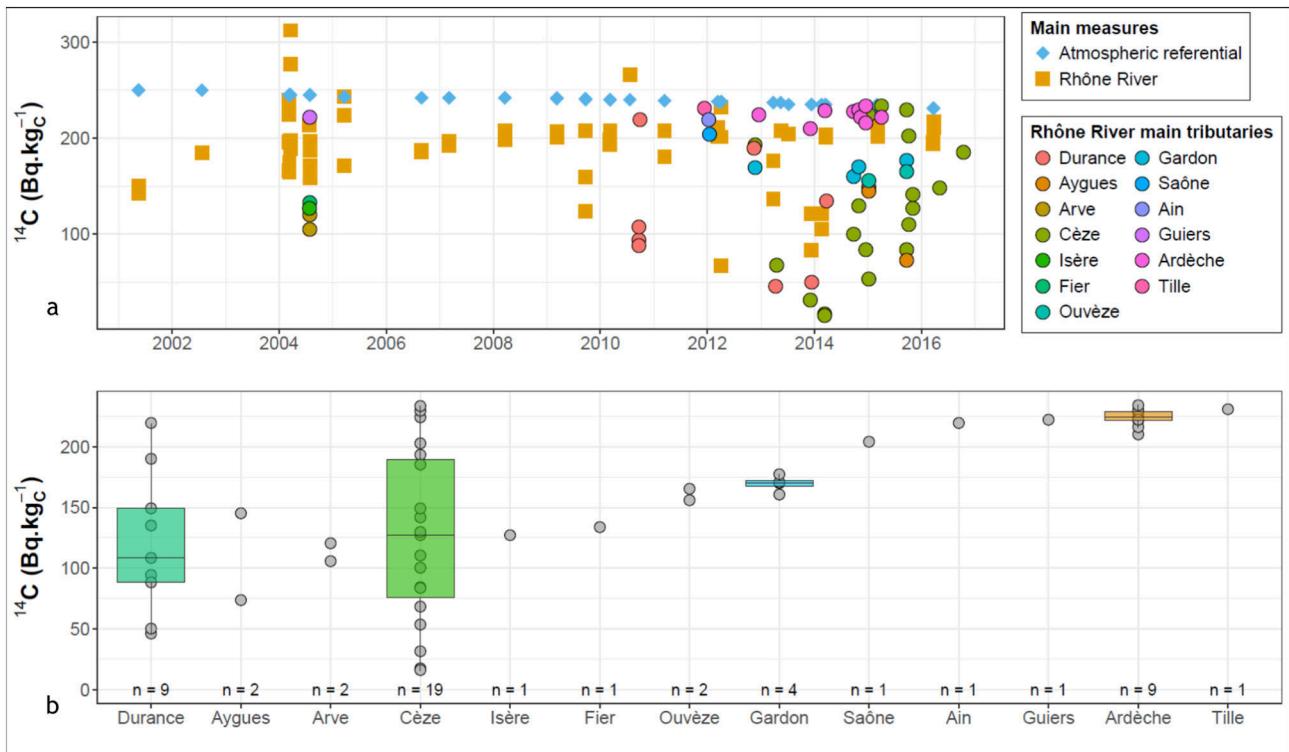


Fig. 7. a, ^{14}C contents, in Bq/kgC , in sedimentary particles of the Rhône River over the last 15 years (2002–2017), in orange, and various Rhône tributaries. In blue, referential ^{14}C contents in Bq/kgC (Roussel-Debet et al., 2006); b, statistical distribution of ^{14}C contents in the various Rhône tributaries. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

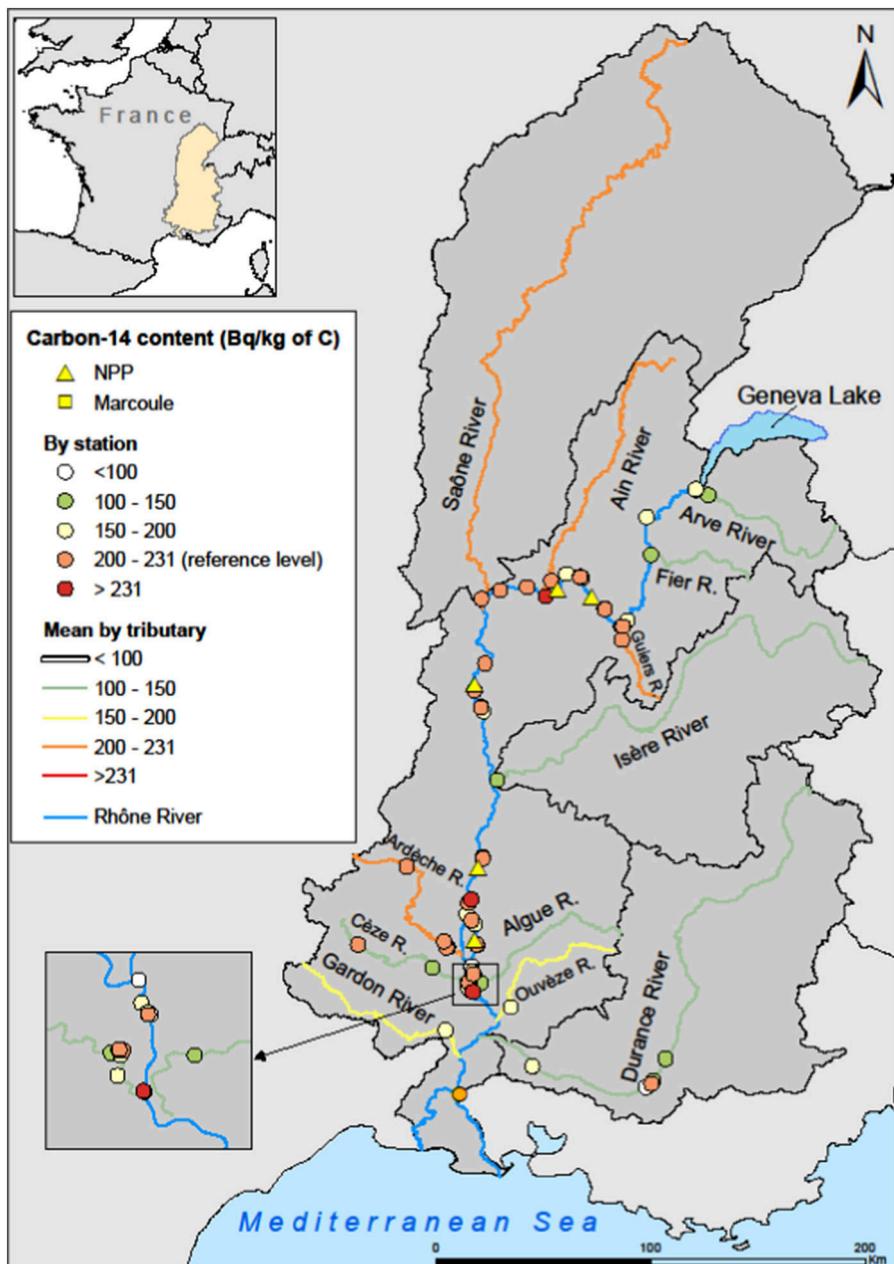


Fig. 8. ^{14}C contents (Bq/kgC) in sediments of the Rhône watershed over the last 10 years (2007–2017). Data acquired most usually near tributary confluences with the Rhône River are generalized to the whole tributary watershed.

4.2.2. The tributaries of the Rhône

The ^{14}C levels in the Rhône tributaries are extremely variable and range from atmospheric reference values ($231 \pm 3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ of C in 2015) to $<16 \pm 1 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ of C, as observed in sedimentary particles collected in 2013 in the Cèze (Figs. 7 and 8). The data obtained show that although the ^{14}C levels in the sediments are close to the atmospheric reference values in the Saône ($204 \pm 1 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ of C, n = 1), the Ain ($219 \pm 1 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ of C, n = 1), the Guiers ($222 \pm 3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ of C, n = 1), the Ardèche ($224 \pm 7 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ of C, n = 9), and the Tille ($213 \pm 2 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ of C, n = 1) rivers, the other tributaries have lower concentrations; in particular, in decreasing order, the Gardon ($170 \pm 6 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ of C, n = 4), the Ouvèze ($161 \pm 7 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ of C, n = 2), the Fier ($133 \pm 1 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ of C, n = 1), the Durance ($127 \pm 60 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ of C, n = 9), the Isère ($127 \pm 3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ of C, n = 1), the Cèze ($125 \pm 71 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ of C, n = 19), the Arve ($113 \pm 10 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ of C, n = 2), the Aygues ($109 \pm 51 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ of C, n = 2) rivers. The

number of data obtained per tributary is not homogeneous (Fig. 7) so it does not provide the intrinsic variability of the ^{14}C levels for most of tributaries with the exception of the Cèze, the Durance and the Ardèche rivers. For the Ardèche river ^{14}C levels do not reveal a large variability contrary to the Cèze and the Durance rivers.

The lowest values recorded for the Durance, Aygues, Arve, Cèze, Fier and Isère rivers most likely show fossil organic carbon contributions devoid of ^{14}C without the opportunity to know exactly these contributions with the exception of the Durance River (Copard et al., 2018). These could also reflect the contribution of aged biospheric organic matter photosynthesized prior to the nuclear testing era (<1950). These depleted ^{14}C inputs are probably involved in the internal variability of ^{14}C levels in sediments as observed for the Cèze and the Durance rivers contrary to the Ardèche River. The most relevant hypothesis would be that aged or fossil organic matter inputs depend on the hydroclimatic dynamics (e.g. heavy precipitations, Cevenol episodes) as their

outcrops are heterogeneously spatially distributed in the catchment. For these two catchments, it is realistic to consider that fossil organic matter (e.g., Carboniferous coal fields for the Cèze catchment and Terres Noires for the Durance one) would be the main contributors to ^{14}C dilution processes, contrary to aged biospheric organic matter for which its preservation in these catchments would be not promoted by the geomorphological context (i.e. high erosion rate).

4.2.3. Summary

Our data provide the spatial distribution of the ^{14}C labelling at the scale of the Rhône catchment (Fig. 8). Substantially higher levels than the atmospheric reference values sporadically point out the liquid discharges from the nuclear facilities. Above all, the measurements carried out in the tributaries confirm that these may be the cause of a significant dilution of the ^{14}C levels of the particles in transit in the Rhône River by contributions of ancient particulate organic matter, depleted or devoid of ^{14}C . The dilution capacity depends both on the ^{14}C concentration of suspended particles conveyed by the river and on the importance of the solid export to the Rhône River. The Durance and the Isère rivers, which contribute to the most of suspended sediment load for the Rhône River (Zebracki et al., 2014; Mahrez et al., 2016) and episodically the Cèze rivers during the Cévennes events, must display a strong dilution capacity. In this context, the huge variability of ^{14}C contents in sediments at the scale of the Rhône catchment, may limit any precise estimation of the ^{14}C labelling by NPPs.

In addition, aged (fossil or biospheric) particulate organic matter is most likely refractory compared to the recent organic matter since these materials were previously subjected to a significant degradation and cannot be easily assimilated by aquatic organisms. By this way, the presence of this refractory material could involve, in some parts of the Rhône River, disequilibrium between ^{14}C levels measured in living organisms (e.g. fishes), which preferentially assimilate biospheric (more labile) carbon, and ^{14}C levels in sedimentary or suspended particles.

5. Conclusions

Artificial OBT and Carbon-14 (^{14}C) were introduced since several decades into the environment in France. Both radionuclides have low to very low radiotoxicity but they hold an important place among environmental concerns because they constitute most of the radionuclide discharges by the nuclear industry (in terms of percentage of activity discharged). In addition, the evolution of the Nuclear Power Plant park and of the fuel management methods, the development of the new facilities producing tritium (i.e. ITER project) suggest increasing discharges in a foreseeable future.

Measurements performed on sedimentary particles in the Rhône watershed confirm a recurring labelling in OBT of sediments of the Rhône River as well as numerous of its tributaries. The origin of this labelling is most likely related to the watchmaking workshops, using tritiated luminescent paints, settled in the upper Rhône since the middle of the last century.

Our results show that the Rhône sediments display ^{14}C levels close to atmospheric reference values ($231 \pm 3 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$) of C in 2015 or even lower in most of cases. Only substantially higher levels sporadically reflect the contribution of liquid discharges from the nuclear facilities. The low ^{14}C levels in the Rhône sediments, reflecting a dilution process, are related to the solid contributions from tributaries (most alpine rivers: Arve, Isère, Durance, Fier, Aygues, and Cévenol river: Cèze). Two ^{14}C depleted phases were considered: sedimentary rocks bearing fossil organic matter, and therefore devoid of ^{14}C , and aged soils with organic matter photosynthesized prior the nuclear tests (<1950). In Durance catchment, these geological surfaces correspond to some marly badlands and probably to coal fields for the Cèze.

This work highlights the difficulty to assess ^{14}C reference values within aquatic ecosystems. In particular for the sediments classically

used to assess the specific labelling from the NPPs. Speciation of the ^{14}C within organic matter, by focusing only on recent organic matter and by excluding fossil and aged organic matter, would be a real improvement to significantly assess these estimates. Another option would be to systematically determine the proportion of fossil carbon (i.e. the ratio fossil organic carbon/total organic carbon) within the samples.

In the Rhône, the presence of tritium in a form that is organically bound to synthetic compounds (technogenic tritium) as fossil organic carbon is expected to modify the assimilation rates of tritium and ^{14}C to the food chain. Synthetic compounds and fossil carbon are poorly biodegradable. The pathways and assimilation rates of these two components to aquatic organisms are expected to differ from those classically associated with forms organically bound to naturally occurring organic matter (for tritium), and from those associated with biospheric organic carbon (for ^{14}C), raising potential consequences on effective assimilation rates by the food chain. A more detailed analysis of these organic compounds, particularly those present in the Rhône watershed, would improve the understanding of the tritium and ^{14}C transfer processes in the various abiotic and biological environmental components and the estimate of nuclear environmental labelling in worldwide rivers.

Acknowledgements

This study was supported by the Rhône Sediment Observatory (OSR), a multi-partner research program partly funded by the Plan Rhône and by the European Regional Development Fund (ERDF) allocated by the European Union. We gratefully acknowledge Irstea colleagues for SPM sampling and field campaigns.

References

- AFNOR NF EN ISO 9698, 2015. *Qualité de l'eau - Détermination de l'activité volumique du tritium - Méthode par comptage des scintillations en milieu liquide*. AFNOR.
- ASN, 2010. *Le Livre Blanc du Tritium*. ASN (272 pp.).
- Brudenell, A.J.P., Collins, C.D., Shaw, G., 1997. Dynamics of tritiated water (HTO) uptake and loss by crops after short-term atmospheric release. *J. Environ. Radioact.* 36 (2–3), 197–218.
- Cathalot, C., Rabouille, C., Tisnerat-Labordé, N., Toussaint, F., Kerhervé, P., Buscail, R., Loftis, K., Sun, M., Tronczynski, J., Azoury, S., Lansard, B., Treignier, C., Pastor, L., Tesi, T., 2013. The fate of river organic carbon in coastal areas: a study in the Rhône River delta using multiple isotopic (delta C-13, Delta C-14) and organic tracers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 118, 33–55.
- Choi, Y.H., Lima, K.M., Lee, W.Y., Diabate, S., Strack, S., 2002. Tissue free water tritium and organically bound tritium in the rice plant acutely exposed to atmospheric HTO vapor under semi-outdoor conditions. *J. Environ. Radioact.* 58, 67–85.
- Copard, Y., Eyrolle, F., Radakovitch, O., Poirel, A., Rimbault, P., Gairoard, S., Di Giovanni, C., 2018. Badlands as a hot spot of petrogenic contribution to riverine particulate organic carbon to the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea). *Earth Surf. Process. Landf.* <https://doi.org/10.1002/esp.4409>.
- Croudace, I.W., Warwick, P.E., Morris, J.E., 2012. Evidence for the preservation of technogenic tritiated organic compounds in an estuarine sedimentary environment. *Environ. Sci. Technol.* 46, 5704–5712.
- Daillant, O., Kirchner, G., Pigree, G., 2004. Porstendorfer, J. 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. Origine et devenir du tritium au sein des hydrossystèmes continentaux méditerranéen français, thèse de l'Université d'Aix Marseille.
- Ducros, L., Eyrolle, F., Della Vedova, C., Charmasson, S., LebBlanc, M., Mayer, A., Babic, M., Antonell, C., Mourier, D., Giner, F., 2018. Tritium in river waters from French Mediterranean catchments: background levels and variability. *Sci. Total Environ.* 612, 672–682.
- 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. *J. Environ. Radioact.* 181, 128–137.
- Eyrolle-Boyer, F., Renaud, Ph., Tournieux, D., Zebracki, M., Cossonnet, C., Cagnat, X., 2012. Assessment of the radiological quality of the Rhône River waters from monitoring data at its lower course. 9th International Congress of GRUTTEE (29–31 October). (Aix en Provence, France).
- Eyrolle-Boyer, F., Boyer, P., Claval, D., Charmasson, S., Cossonnet, C., 2014a. Apparent enrichment of organically bound tritium in rivers explained by the heritage of our past. *J. Environ. Radioact.* 136, 162–168.

- Eyrolle-Boyer, F., Renaud, P., Claval, D., Tournieux, D., Le Doré, F., Blanchet, J.F., Loyen, J., Antonelli, C., Cossonnet, C., Cagnat, X., 2014b. Radiological quality assessment of the Rhône River filtered waters at its lower course in the framework of water production for human consumption with historical and regional perspectives. *Radioprotection* 49 (3), 183–193.
- Eyrolle-Boyer, F., Antonelli, C., Renaud, Ph., Tournieux, D., 2015a. Origins and trend of radionuclides within the Rhône River over the last decades. *Radioprotection* 50 (1), 27–34.
- Eyrolle-Boyer, F., Claval, D., Cossonnet, C., Zebracki, M., Gairoard, S., Radakovitch, O., Calmon, P., Leclerc, E., 2015b. Tritium and ^{14}C background levels in pristine aquatic systems and their potential sources of variability. *J. Environ. Radioact.* 139, 24–32.
- Fiévet, B., Pommier, J., Voiseux, C., Baily 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'Électricité français. *Radioprotection* 46 (4), 457–491.
- Guenot, J., Belot, Y., 1984. Assimilation of ^3H in photosynthesizing leaves exposed to HTO. *Health Phys.* 47, 849–855.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., Benner, R., 1997. What happens to organic matter in the ocean? *Org. Geochem.* 27 (5–6), 195–212.
- IAEA, 2004. Technical Reports Series. 421.
- IRSN, 2011. Suivi radioécologique de l'environnement terrestre, aquatique et marin des centres nucléaires de production d'électricité français. Rapport DEI/SESURE/2011-04 (730 pp.).
- IRSN, 2012. Constat radiologique Vallée du Rhône. Rapport final relatif au milieu terrestre. Rapport PRP-Env/SESURE/2012-16.
- IRSN, 2014a. Troisième bilan radioécologique décennal du centre nucléaire de production d'électricité du Tricastin (2012). Rapport PRP-Env/SESURE/2014-13.
- IRSN, 2014b. Constat radiologique régional "vallée du Rhône" état d'avancement du volet aquatique. Rapport PRP-Env/SESURE/2011-34.
- 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). *J. Environ. Radioact.* 94 (2), 107–118.
- Jean-Baptiste, Ph., Fourre, E., Dapoigny, A., Baumier, D., Baglan, N., Alanic, G., 2010. ^3He mass spectrometry for very low-level measurement of organic tritium in environmental samples. *J. Environ. Radioact.* 101, 185–190.
- Jean-Baptiste, Ph., Fourré, E., Baumier, D., Dapoigny, A., 2011. Environmental OBT/TFWT ratios revisited. *Fusion Sci. Technol.* 60, 1248–1251.
- Jean-Baptiste, Ph., Fontugne, M., Fourré, E., Marang, L., Antonelli, C., Charmasson, S., Siclet, F., 2018. Tritium and radiocarbon levels in the Rhône river delta and along the French Mediterranean coastline. *J. Environ. Radioact.* 187, 53–64.
- Kim, S.B., Korolevych, V., 2013. Quantification of exchangeable and non-exchangeable organically bound tritium (OBT) in vegetation. *J. Environ. Radioact.* 118, 9–14.
- Kim, S.B., Bredlaw, M., Korolevych, V.Y., 2012. HTO and OBT activity concentrations in soil at the historical atmospheric HT release site (Chalk River Laboratories). *J. Environ. Radioact.* 103, 34–40.
- Krejci, K., Zeller, A., 1979. Tritium pollution in the Swiss luminous compound industry. Behaviour of Tritium in the Environment. IAEA Proceedings Series. IAEA-SM-232/11, Vienna, pp. 65–77.
- Le Guen, B., 2008. Impact du tritium autour des centrales nucléaires EDF. *Radioprotection* 43, 467.
- Le Guen, B., Chrétien, V., Hémidy, P.-Y., Sagot, M.J., 2009. Rejets de tritium et impact autour des CNPE d'EDF. *Journées SFRP Sur le Tritium.* 23.
- Levin, I., Heisshaimer, V., 2000. Radiocarbon – a unique tracer of global carbon cycle dynamics. *Radiocarbon* 42 (1), 69–80.
- Mahrez, S., Ludwig, W., Bourrin, F., Raimbault, P., 2016. Controls, budgets and variability of riverine sediment fluxes to the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *J. Hydrol.* 540, 1002–1015.
- Masson, M., Angot, H., Le Bescond, C., Launay, M., Dabrin, A., Miege, C., Le Coz, J., Coquery, M., 2018. Sampling of suspended particulate matter using particle traps in the Rhône River: relevance and representativeness for the monitoring of contaminants. *Sci. Total Environ.* 637–638, 538–549.
- 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.
- McGee, E.J., Gallagher, D., Mitchell, T.J., Baillie, M., Brown, D., Keogh, S.M., 2004. Recent chronologies for tree rings and terrestrial archives using ^{14}C bomb fallout history. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (11), 2509–2516.
- Meybeck, M., 2006. Origins and behaviours of carbon species in world rivers. In: Roose, J., et al. (Eds.), *Soil Erosion and Carbon Dynamics*, pp. 209–238 (chapter 15).
- Nadal-Romero, E., Lasanta, T., Regués, D., Lana-Renault, N., Cerdà, A., 2011. Hydrological response and sediment production under different land cover in abandoned farmland fields in a Mediterranean mountain environment. *Boletín de la Asociación de Geógrafos Españoles* 55, 303–323.
- Naegler, T., Levin, I., 2009. *J. Geophys. Res. Atmos.* 114 (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. *J. Environ. Radioact.* 87 (3), 246–259.
- Soon, W., Baliunas, S.L., Robinson, A.B., Robinson, Z.W., 1999. Environmental effect of increased atmospheric carbon dioxide. *Clim. Res.* 13 (2), 149–164.
- Sundquist, E.T., 1993. The global carbon dioxide budget. *Science* 259 (5097), 934–941 (New Series).
- Thompson, P.A., Kwamena, N.-O.A., Ilin, M., Wilk, M., Clark, I.D., 2015. Levels of tritium in soils and vegetation near Canadian nuclear facilities releasing tritium to the atmosphere: implications for environmental models. *J. Environ. Radioact.* 140, 105–113.
- Workshop on Current Uncertainties in Tritium Research. Canadian Nuclear Safety Commission, Ottawa, Canada (25–27 April).
- Yoshimura, K., Onda, Y., Sakaguchi, A., Yamamoto, M., Matsuura, Y., 2015. An extensive study of the concentrations of particulate/dissolved radiocaesium derived from the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident in various river systems and their relationship with catchment inventory. *J. Environ. Radioact.* 139, 370–378.
- Zebracki, M., Eyrolle-Boyer, F., Evrard, O., Claval, D., Mourier, B., Gairoard, S., Cagnat, X., Antonelli, C., 2014. Tracing the origin of suspended sediment in a large Mediterranean river by combining continuous river monitoring and measurement of artificial and natural radionuclides. *Sci. Total Environ.* 502, 122–132.

Initialement émis dans l'environnement au cours des essais nucléaires atmosphériques entre 1945 et 1980, le tritium (^3H ou T), est aujourd'hui l'un des principaux radionucléides rejetés par les Centrales Nucléaires de Production d'Electricité (CNPE) et les centres de retraitement du combustible usé. Ce radionucléide est présent dans toutes les composantes environnementales sous différentes formes, libres (HT, HTO, CH_3T) ou liée à la matière organique (TOL) et possède les mêmes caractéristiques physico-chimiques que celles de l'isotope stable de l'hydrogène. De plus, ces deux isotopes de l'hydrogène (^1H et ^3H) suivent les mêmes dynamiques d'incorporation et de dégradation dans les organismes vivants du fait de leur forte mobilité, se mettant rapidement à l'équilibre avec le milieu ambiant. Depuis plusieurs années, diverses études ont montré la présence d'un déséquilibre TOL/HTO, pour différents compartiments environnementaux (terrestre et aquatique) et pour différentes matrices (sols, sédiments ou encore poissons). Ce travail de recherche vise à expliquer d'une part la variabilité des concentrations en tritium et d'autre part l'origine des déséquilibres TOL/HTO observés en se basant sur l'hypothèse de la rémanence. En effet, si un organisme a été exposé dans le passé à des concentrations ambiantes plus importantes qu'actuellement, il peut exister une trace de cette contamination dans la matière organique (TOL), appelée rémanence, qui induit un déséquilibre apparent par rapport aux teneurs actuelles sous formes libres dans l'environnement, avec lesquelles l'eau tissulaire (HTO) est en équilibre. Ce phénomène peut être observé pour des organismes vivants ou des matrices abiotiques (matière organique dans les sols et sédiments). Une approche multi-échelles, centrée sur le rôle du transfert différé de la matière organique entre les compartiments environnementaux a donc été privilégiée. Les résultats acquis à l'échelle du pourtour méditerranéen ont permis d'établir des gammes de concentrations en HTO dans des cours d'eau, non influencés par des rejets atmosphériques d'installations nucléaires, et d'identifier les principaux paramètres environnementaux liés à la variabilité observée. Les résultats ont également permis de comprendre l'origine du TOL, mesuré dans différentes matrices terrestres et aquatiques, à partir d'analyses statistiques. Celles-ci tendent à confirmer que des zones de rémanence en tritium sous forme liée, issus des essais nucléaires atmosphériques, peuvent conduire à des déséquilibres significatifs entre formes libres et liées. De plus, l'étude d'une archive sédimentaire a mis en évidence l'existence d'un pic de concentrations en TOL en profondeur, provenant vraisemblablement des retombées de ces essais. Enfin, l'instrumentation d'un site atelier à proximité d'une installation nucléaire, influencé par d'importants rejets atmosphériques tritiés au cours des cinquante dernières années, a permis de confirmer l'existence d'un marquage de la matière organique et la rémanence du tritium sous sa forme liée, notamment dans les matrices abiotiques échantillonnées.

Initially emitted in the environment by atmospheric nuclear weapons tests between 1945 and 1980, tritium (^3H or T) is one of the main radionuclide released by nuclear power plants and spent nuclear fuel reprocessing plants. It is present in all environmental media in several different forms. It can be bound to organic matter (OBT) or found in conjunction with other hydrogen atoms in such free forms, such as (HT, HTO, CH_3T), as it has the same physicochemical properties as those of the stable isotope of hydrogen. Furthermore, ^3H follows the same dynamics of incorporation and degradation in living organisms as the stable isotope of hydrogen owing to its mobility and is quickly balanced with the surrounding environment. For several years, numerous studies have shown disequilibrium of OBT/HTO in different environmental compartments (terrestrial and aquatic) and their matrices (e.g., soils, sediments and fishes). This research work aims to explain, on one hand, the variability of tritium concentrations, and in the other the origin of disequilibrium of OBT/HTO based on the persistence hypothesis. Indeed, if an organism was exposed in the past to higher ambient concentrations than currently, this contamination can be found in the organic matter (OBT). This persistence induces an apparent disequilibrium compared to the current levels of free forms in the environment, with which the biotic tissues water (HTO) is in equilibrium. This phenomenon can be observed for living organisms or abiotic matrices (organic matter in soils and sediments). In this study, a multi-scale approach was used, focusing on the role of delayed transfer of organic matter between environmental compartments. The main results, at the scale of the Mediterranean region, have established the ranges of tritiated water concentrations (HTO) in several rivers that are not influenced by atmospheric releases from nuclear facilities, and also identified key environmental parameters linked to the observed variability. The results also made it possible to understand the origin of OBT, which was measured in different terrestrial and aquatic samples, using statistical analyses. The observations and statistical analyses tend to confirm that atmospheric nuclear tests led to areas of persistence of tritium (OBT), and can lead to significant disequilibrium between the organically bound and free forms. Moreover, the study of a sediment core has shown a peak of tritium concentrations (OBT) at depth, in all likelihood from the global fallout associated with atmospheric nuclear weapons tests. Also, a study site impacted by industrial releases of tritium for the last fifty years has confirmed the persistence of OBT in organic matter, especially in abiotic matrices.