

Colloque final

Pollutions diffuses de la terre à la mer

1^{er} juin 2021



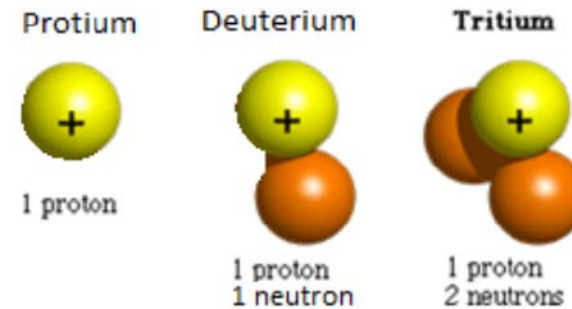
Spéciation du tritium organiquement lié dans l'environnement

Frédérique Eyrolle (IRSN)

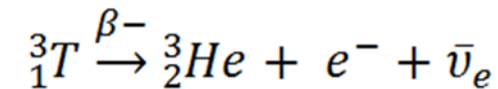
Olivier Péron (SUBATECH - Université Nantes)



Le tritium c'est quoi ??



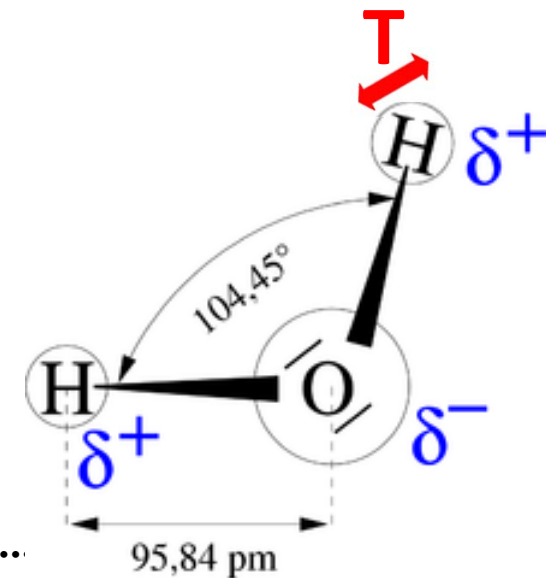
❑ Le tritium (T ou ^3H) est le seul isotope radioactif de l'hydrogène, C'est un émetteur de rayonnement bêta (β^-) de faible énergie (5,7 kev en moyenne, 18,6 Kev max) et d'un antineutrino (12,89 kev), Il se transforme en helium 3 (^3He)



- ❑ Sa période (demi vie) est de 12,32 ans
= 35 ans plus tard, il reste ~10% de la concentration initiale; 85 ans plus tard, moins de 1%
- ❑ C'est un « cosmonucléide » produit naturellement dans les hautes couches de l'atmosphère
- ❑ ^3H représente 10^{-16} % de l'hydrogène = 1 atome de ^3H pour 10^{18} atome de H
- Activité spécifique : 356 TBq/g ($356 \cdot 10^{12}$ Bq/g); $1 \text{ Bq} = 10^{-16}\text{g}$

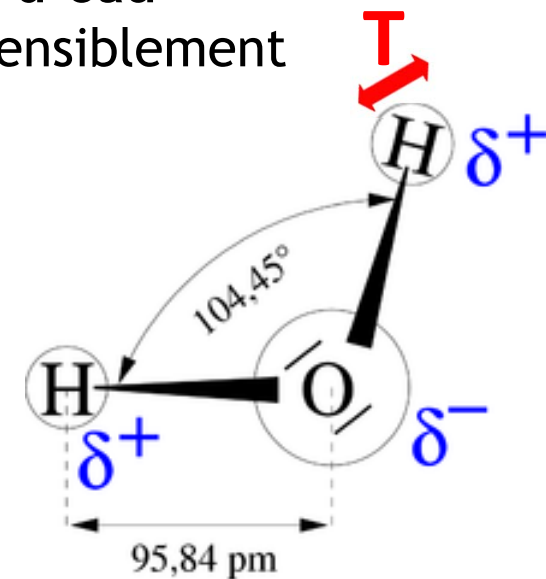
La forme « libre » du tritium : HTO ou molécule d'eau tritiée

- ❑ L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers, 90% en nombre d'atomes;
 - Le plus petit des atomes et le seul élément qui n'est pas retenu par l'attraction terrestre;
 - Un atome extrêmement échangeable;
 - Essentiellement présent sur terre sous la forme de molécules d'eau (H_2O)
- ❑ Le tritium est donc lui aussi extrêmement Mobile et échangeable et sur terre il est Principalement sous la forme de molécules d'eau : des molécules d'eau tritiées (HTO)
 - Ainsi, 99% du tritium se trouvent dans les océans ..



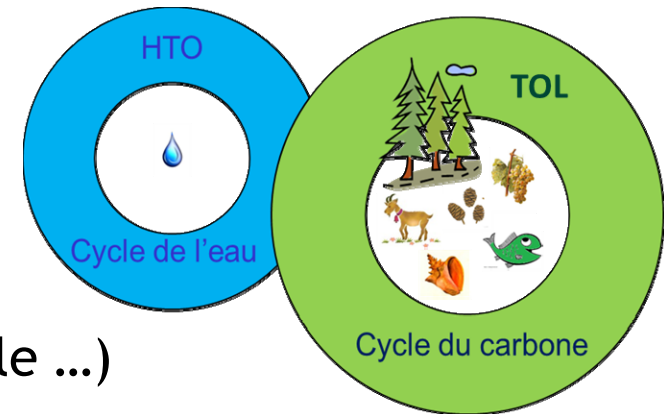
Fractionnement isotopique

- ❑ Il est plus lourd que l'hydrogène
Il peut donc s'enrichir ou s'appauvrir / à l'hydrogène lors des changements de phases de l'eau (fractionnement par effet cinétique)
- ❑ Il modifie le moment dipolaire de la molécule d'eau
La mobilité de la molécule d'eau tritiée est ainsi sensiblement différente de celle de l'eau « légère »
(fractionnement par effet thermodynamique)
- ❑ Le taux de fractionnement théorique des molécules d'eau tritiées / au molécules d'eau « légère » est toutefois < 10% dans l'environnement, soit inférieur à l'incertitude de mesure ...



Le tritium est-il seulement sous forme « libre » (HTO) ?

- ❑ Le tritium intègre le cycle de l'eau (HTO)
- ❑ Il intègre également le cycle de la matière organique via les processus métaboliques (photosynthèse, respiration, croissance végétale ...)



Le tritium « libre » (HTO) et le tritium organiquement lié (TOL)

Un marquage ubiquiste de l'atmosphère, de l'hydrosphère et de la biosphère terrestre et aquatique (continentale et marine);

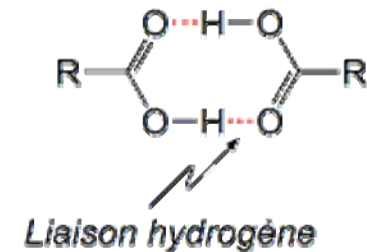
C'est un élément constitutif de la matière organique

Le tritium organiquement lié (TOL)

- ❑ Interactions avec d'autres atomes et liaisons chimiques au sein de la matière organique

- Liaisons hydrogènes

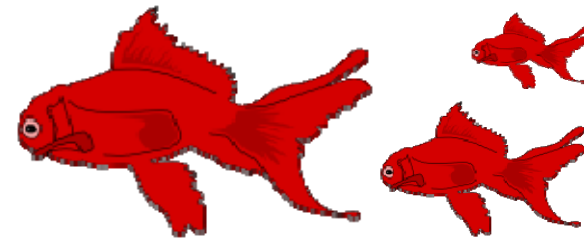
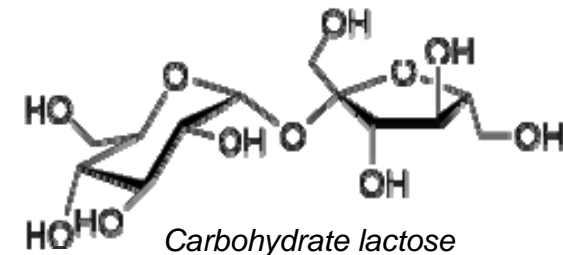
- ~ du Tritium Organiquement Lié Echangeable : TOL-E



- Liaison covalentes

- ~ du Tritium Organiquement Lié Non Echangeable : TOL- NE

- ❑ Le Tritium intègre la matière organique mais ne se « bio accumule » pas
Aucun mécanisme physique ou chimique ne pourrait l'expliquer ...

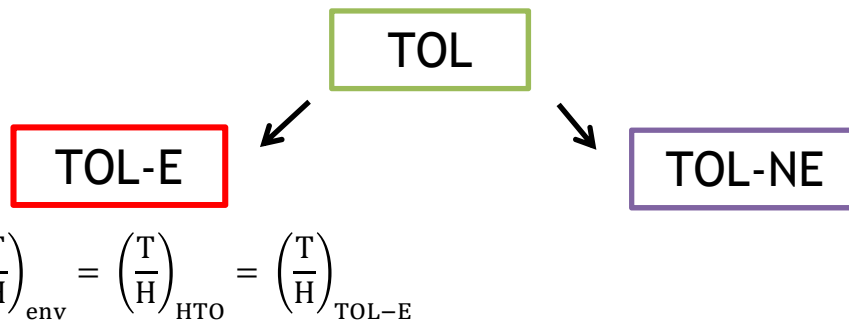


Tritium Organiquement Lié Non Echangeable (TOL-NE)

Intérêt du TOL-NE :

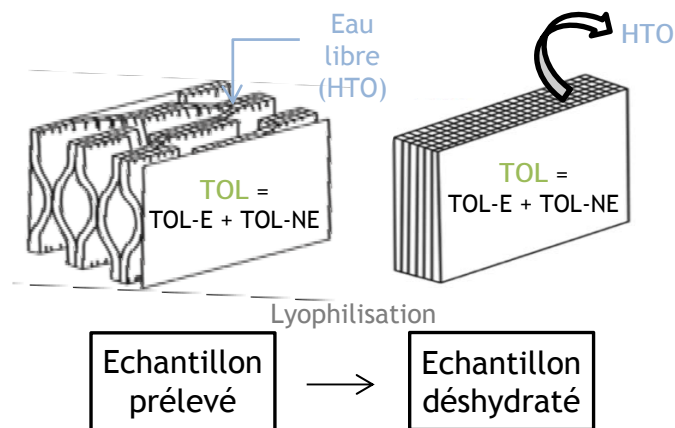
- ❑ Etudes rétrospectives des rejets tritiés.
- ❑ Distribution du tritium dans l'environnement.

En équilibre avec les hydrogènes environnants



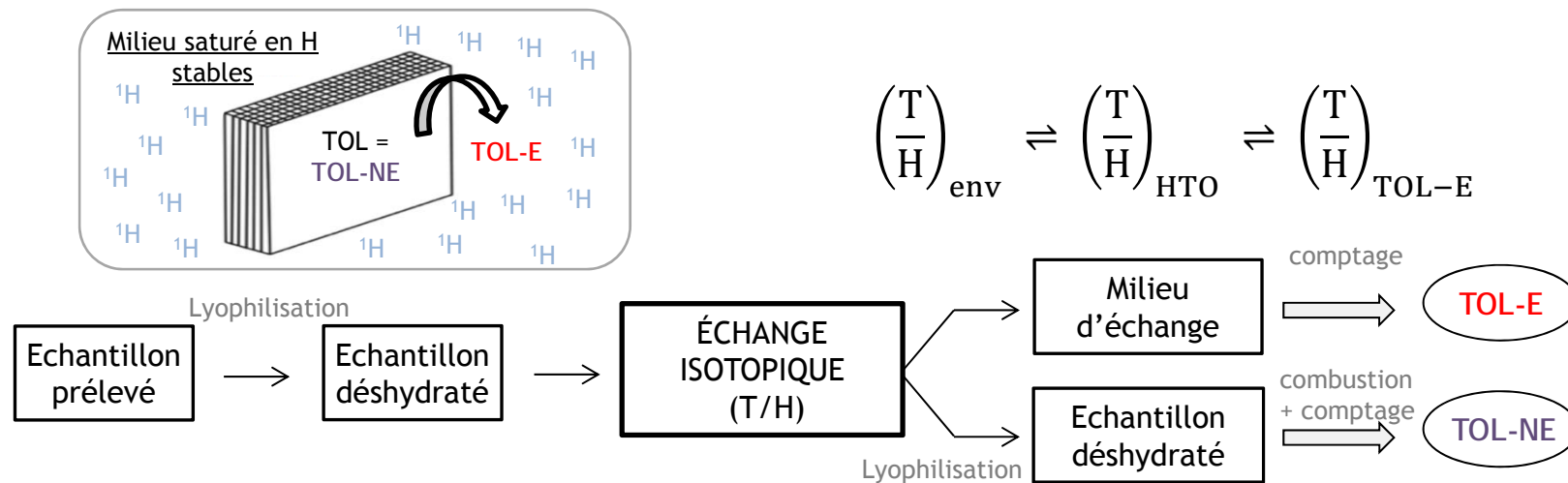
$$\left(\frac{T}{H}\right)_{\text{env}} = \left(\frac{T}{H}\right)_{\text{HTO}} = \left(\frac{T}{H}\right)_{\text{TOL-E}}$$

Pas d'échange avec les hydrogènes environnants
Dépend du métabolisme des molécules porteuses



Tritium Organiquement Lié Non Echangeable (TOL-NE)

La procédure d'analyse des fractions TOL-E et TOL-NE :



Tritium Organiquement Lié Non Echangeable (TOL-NE)

Zones de prélèvements des bio-indicateurs (Myriophylles)



*Myriophyllum
Spicatum*



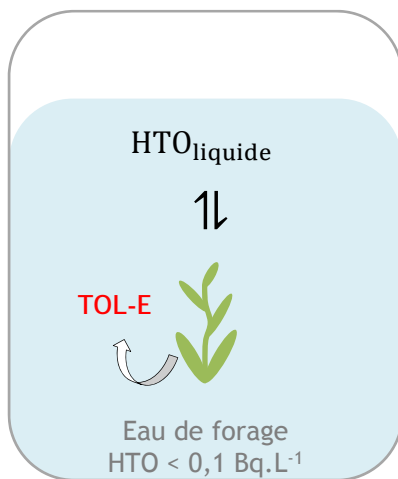
2km CNPE Dampierre
France (La Loire)

TOL = $18,6 \pm 3,8$
Bq. kg⁻¹ sec

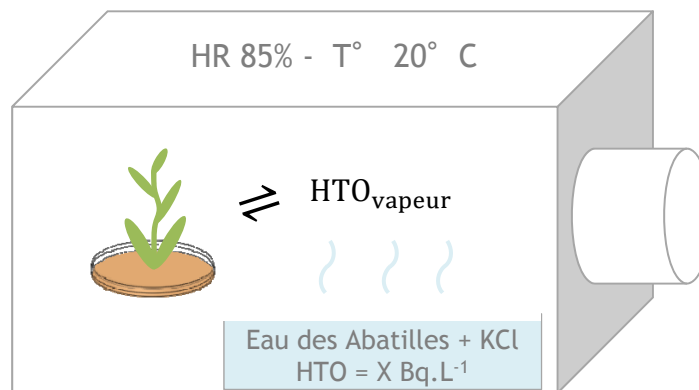
- *Protéines*
- *Amidon*
- *Cellulose*
- *Lignine*
- *Hémicellulose*
- *Lipides*
- *Sucres*

Tritium Organiquement Lié Non Echangeable (TOL-NE)

Méthode « voie dure »



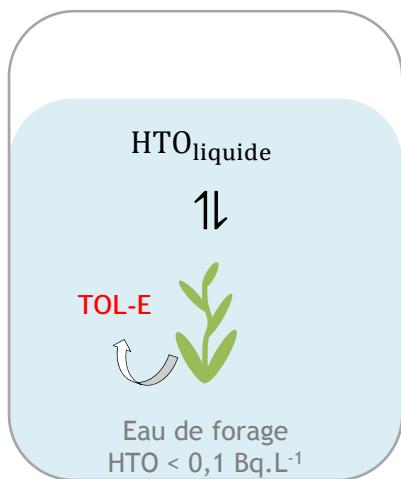
Méthode « voie douce »



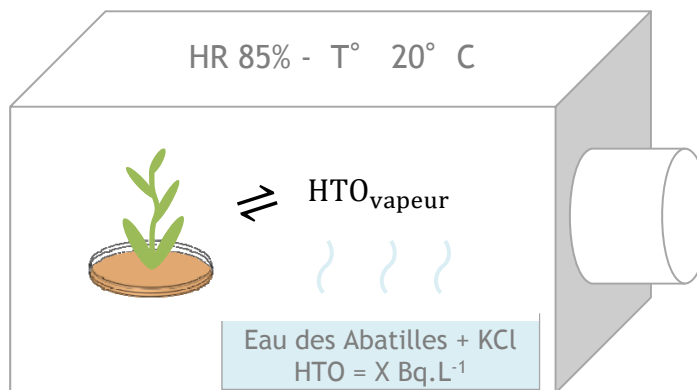
→ 4 séries d'échanges
isotopiques $X \in [0,01 ; 900]$ Bq.L⁻¹

Tritium Organiquement Lié Non Echangeable (TOL-NE)

Méthode « voie dure »

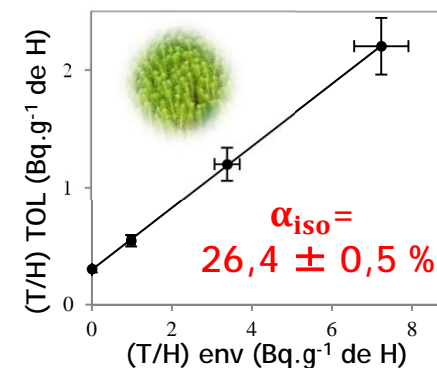


Méthode « voie douce »



→ 4 séries d'échanges isotopiques X ∈ [0,01 ; 900] Bq.L⁻¹

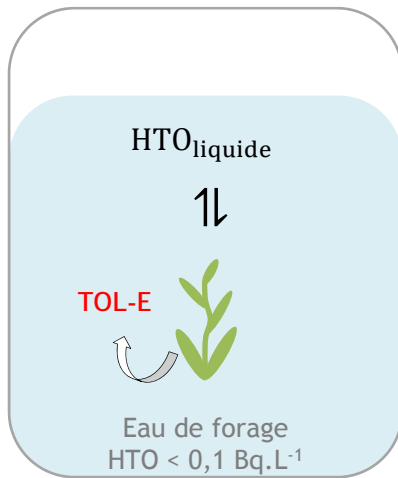
La détermination du paramètre α_{iso} :



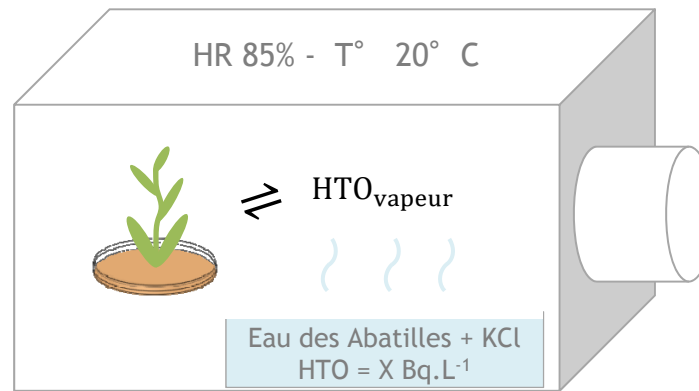
$$\alpha_{iso} = \frac{\Delta \left(\frac{T}{H} \right)_{TOL}}{\Delta \left(\frac{T}{H} \right)_{env}}$$

Tritium Organiquement Lié Non Echangeable (TOL-NE)

Méthode « voie dure »

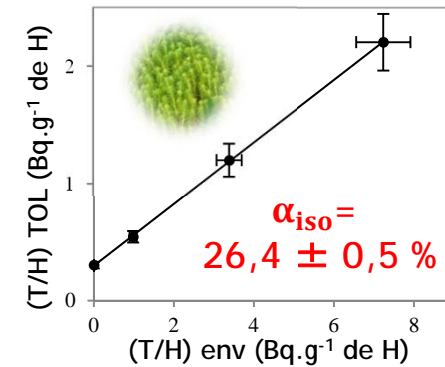


Méthode « voie douce »



→ 4 séries d'échanges isotopiques $X \in [0,01 ; 900] \text{ Bq.L}^{-1}$

La détermination du paramètre α_{iso} :



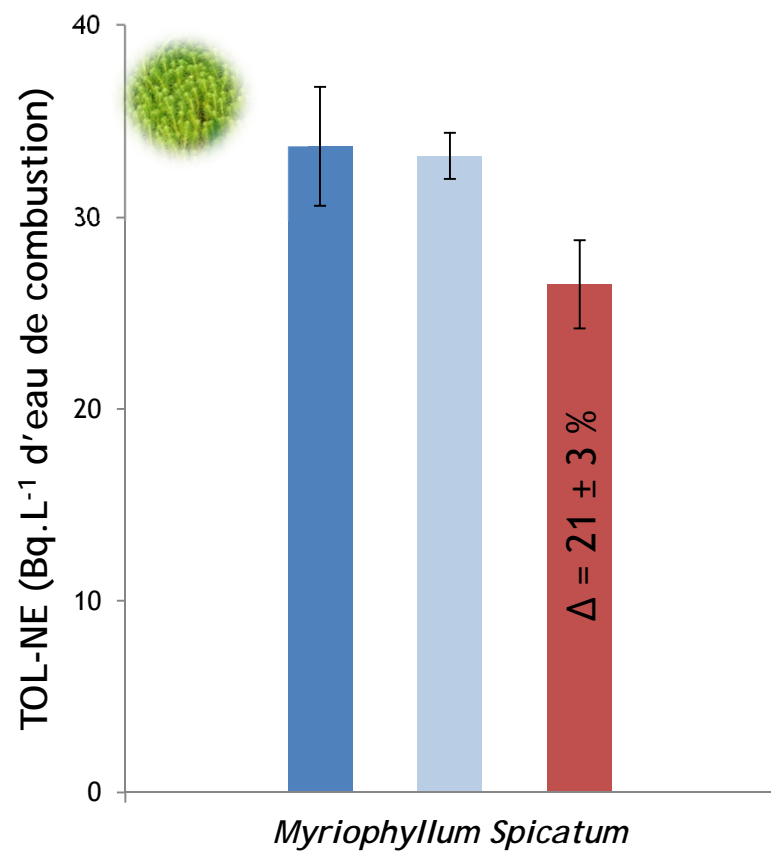
$$\alpha_{iso} = \frac{\Delta \left(\frac{T}{H} \right)_{TOL}}{\Delta \left(\frac{T}{H} \right)_{env}}$$

- Identification des structures moléculaires génératrices de tritium enfoui
- Et calcul du TOL-NE

$$\left(\frac{T}{H} \right)_{TOL-NE} = \frac{\left(\frac{T}{H} \right)_{TOL} - \alpha_{iso} \times \left(\frac{T}{H} \right)_{env}}{1 - \alpha_{iso}}$$

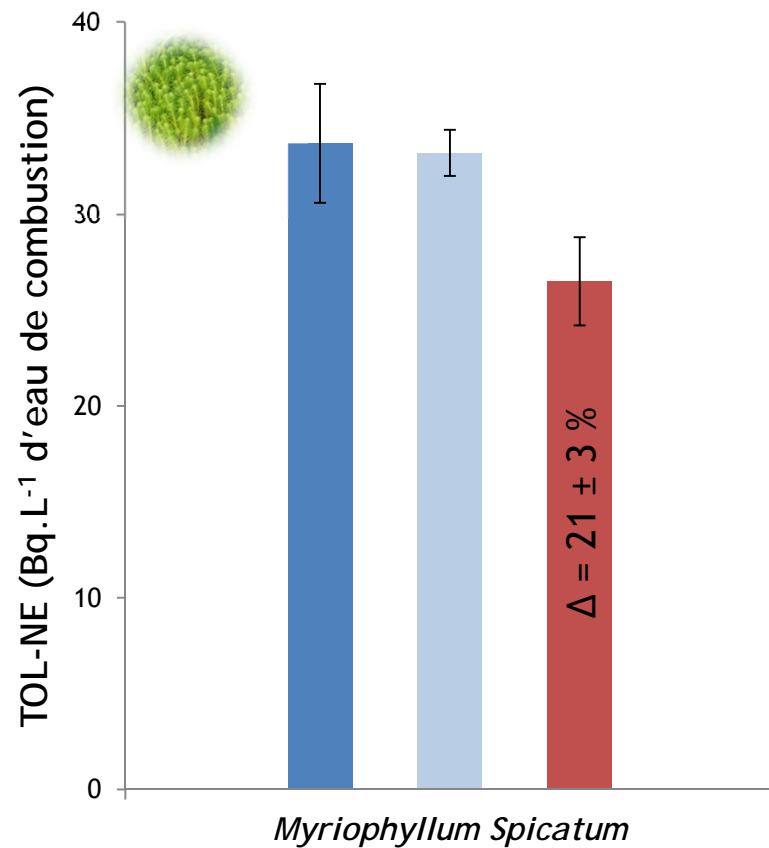
Tritium Organiquement Lié Non Echangeable (TOL-NE)

■ [TOL-NE]_{douce-mesuré} / ■ [TOL-NE]_{douce-calculé} / ■ [TOL-NE]_{dure-mesuré}



Tritium Organiquement Lié Non Echangeable (TOL-NE)

■ [TOL-NE]_{douce-mesuré} / ■ [TOL-NE]_{douce-calculé} / ■ [TOL-NE]_{dure-mesuré}



Méthode « voie douce »

=

robuste et fiable

Méthode « voie dure »

=

biais non négligeables

Conclusion

- ❑ Le tritium est essentiellement sous forme libre dans l'environnement (HTO = molécules d'eau tritiée)
- ❑ Il est de ce fait extrêmement mobile à l'instar des molécules d'eau et se disperse facilement
- ❑ Lors de la photosynthèse et des réactions métaboliques, il peut être séquestré dans la matière organique, au prorata des teneurs en HTO dans le milieu ambiant
- ❑ Les formes liées « non échangeables » peuvent perdurer ; les temps de rémanence dépendent alors des taux de recyclage de la matière organique