

Spéciation et devenir du tritium organiquement lié (OBT) dans les écosystèmes terrestres : Approche intégrée par fractionnement géochimique, spectrométrie de masse ultra-haute résolution, mesure par scintillation liquide et modélisation des impacts radiologiques

(Projet **TROPIC** : **T**ritium **R**adio-**O**rganic **P**rofilng, **I**mpact and **C**haracterization)

Encadrants scientifiques du projet : Maxime BRIDOUX (CEA/DAM/DIF) et Yvan Losset (CEA/DAM/VA)

Contexte :

Le tritium, isotope radioactif de l'hydrogène est largement présent dans l'environnement tant dans l'atmosphère que dans l'hydrosphère, sous forme principalement d'eau tritiée (HTO). En raison de sa similitude chimique avec l'hydrogène stable, il participe aux grands cycles biogéochimiques et interagit étroitement avec les organismes vivants. A travers des processus métaboliques fondamentaux, tels que l'hydratation et la photosynthèse, le tritium peut être incorporé dans la matière organique, conduisant à la formation de tritium organiquement lié (TOL ou OBT pour Organically Bound Tritium).

Contrairement au tritium sous forme libre, caractérisé par une dynamique rapide d'échange avec l'eau corporelle, le TOL présente une rétention plus prolongée dans les tissus biologiques. Cette spécificité confère au TOL des propriétés radiobiologiques particulières, notamment un potentiel d'exposition interne accru lié à sa demi-vie biologique plus longue et à son incorporation dans des composés organiques stables. Par conséquent, le TOL est désormais considéré comme un paramètre clé dans l'évaluation de l'impact radiologique associé aux rejets de tritium issus des installations nucléaires.

Dans ce contexte, la caractérisation du TOL dans l'environnement constitue un enjeu scientifique et méthodologique majeur. Le choix du compartiment environnemental étudié — qu'il s'agisse des sols, des végétaux ou des sédiments — apparaît déterminant, dans la mesure où chaque matrice présente des capacités distinctes d'incorporation, de transformation et de rétention du tritium. La distinction entre bioaccumulateurs et bio-indicateurs, ainsi que les processus écophysologiques qui leur sont associés, influencent directement les concentrations mesurées et leur représentativité. Cette variabilité, encore difficile à quantifier de manière robuste, introduit des incertitudes significatives dans l'interprétation des données et, par conséquent, dans l'évaluation globale de l'impact environnemental du tritium. Dans cette perspective, il est essentiel de mieux comprendre les mécanismes gouvernant la formation et la distribution du TOL dans les différents compartiments de l'environnement, afin d'améliorer la pertinence des approches de surveillance et de renforcer la fiabilité des évaluations radiologiques^(1,2,3).

Les activités industrielles et nucléaires, historiques ou futures notamment dans les domaines de la gestion des déchets radioactifs et de la fusion nucléaire, soulèvent des enjeux majeurs en matière de radioprotection et d'évaluation des risques environnementaux. Parmi les radionucléides d'intérêt, le tritium organiquement lié (TOL) occupe une place particulière en raison de sa persistance dans les écosystèmes et de son potentiel de transfert au sein des réseaux trophiques.

Malgré les avancées récentes, les mécanismes gouvernant l'incorporation du tritium dans la matière organique et sa répartition entre les différentes fractions organiques demeurent encore imparfaitement compris. Cette méconnaissance constitue une limite importante à la prédiction des comportements écotoxicologiques et des doses associées à l'exposition interne, en particulier pour le biota et les compartiments environnementaux complexes.

Dans ce contexte, ce projet de recherche propose une approche intégrée visant à améliorer la compréhension de ces processus. Celle-ci repose sur la combinaison du fractionnement géochimique de la matière organique, de l'analyse moléculaire à très haute résolution par spectrométrie de masse

¹ International Atomic Energy Agency (2009). Quantification of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments for Radiological Assessments.(TRS No. 472)

² International Atomic Energy Agency (2010). Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments.

³ United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (2016). Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation.

Orbitrap, et de la modélisation des transferts environnementaux du tritium. L'objectif vise à réduire les incertitudes associées à la dynamique du Tritium organiquement lié (TOL) et à renforcer la robustesse des évaluations de risques radiologique.

Objectifs de la thèse :

Le tritium est l'un des radionucléides les plus rejetés dans l'atmosphère et contribue de manière significative à la dose annuelle reçue par les populations locales, principalement via l'ingestion de produits alimentaires issus de la production locale. Dans ce contexte, ce projet de recherche vise à étudier et évaluer les niveaux d'activité du tritium organiquement lié (TOL) dans les compartiments environnementaux, afin de :

- Évaluer l'impact radiologique associé aux activités passées, notamment en lien avec les rejets historiques de tritium.
- Anticiper les impacts radiologiques liés aux activités futures en intégrant les processus physiologiques et écologiques, et en identifiant les niveaux d'iso-activités au sein des différents compartiments environnementaux (sols, végétaux, chaîne trophique).

Pour atteindre ces objectifs globaux, le projet s'articule autour de quatre axes complémentaires :

1. Objectif analytique : Quantifier et spatialiser les activités en TOL dans les différents compartiments environnementaux étudiés.

- Déterminer les niveaux d'activité du tritium organiquement lié (TOL) dans les sols et les végétaux (feuilles, racines, cultures), en s'appuyant sur la technique scintillation liquide afin d'assurer une quantification précise des activités (Bq/kg).
- Établir des cartes d'iso-activités afin de visualiser la distribution spatiale du tritium organiquement lié (TOL) et d'identifier les zones d'intérêt ou sensibles, notamment les zones agricoles et les écosystèmes vulnérables.
- Évaluer la contribution des rejets historiques associés aux installations nucléaires et aux événements accidentels, ainsi que les impacts potentiels des activités futures (notamment les projets de fusion nucléaire, et les stratégies de gestion des déchets), en intégrant les principales voies d'exposition humaine en particulier l'ingestion et l'inhalation.

2. Objectif géochimique : Caractériser la spéciation moléculaire de TOL afin de mieux comprendre ses formes d'association au sein de la matière organique et sa distribution entre les différentes fractions géochimiques.

- Procéder au fractionnement de la matière organique des échantillons (végétaux, sols) à l'aide de techniques d'extraction accélérée par solvant (ASE) et de chromatographie semi-préparative (SPE/colonnes), afin d'isoler les principales fractions organiques, notamment les fractions lipidiques, hydrophiles, et macromoléculaires (telles que les acides humiques, polysaccharides).
- Identifier les compositions moléculaires associées au tritium organiquement lié (OBT) par spectrométrie de masse ultra-haute résolution (Orbitrap), en ciblant les principales familles de composés organiques, notamment les lipides, les protéines et les substances humiques.
- Corréler les profils moléculaires obtenus avec les activités mesurées afin d'identifier les fractions organiques jouant un rôle de réservoirs ou de vecteurs de transfert du tritium organiquement lié (TOL).

3. Objectif modélisation : Développer et appliquer des approches de modélisation permettant de prédire les impacts radiologiques et éco-toxicologiques associés au tritium organiquement lié (TOL) Développer un modèle de transfert environnemental intégrant :

- Les données de spéciation moléculaire (Orbitrap).
- Les activités mesurées (scintillation liquide).
- Les paramètres éco-physiologiques (ex. : métabolisme végétal, dégradation de la matière organique).

Proposer des scénarios prédictifs relatifs aux activités futures intégrant notamment les effets des changements climatiques et de nouveaux rejets potentiels et définir des seuils d'iso-activités pertinents pour l'évaluation et la gestion du risque radiologique.

4. Objectif appliqué : Développer des outils méthodologiques et opérationnels destinés à améliorer la gestion, la surveillance et la régulation des impacts associés au tritium organiquement lié dans l'environnement.

- Standardiser une méthodologie innovante combinant ASE, SPE et Orbitrap, afin de garantir une analyse reproductible du tritium organiquement lié (TOL) dans différents contextes, notamment les sites contaminés et les études de biodisponibilité

Déroulement de la thèse :

Ce projet de thèse qui se déroulera entre le site CEA de Bruyères-le-Châtel (expertise de spectrométrie de masse) et de Valduc (expertise Tritium), s'étendra sur 36 mois et s'organisera en six phases clés, associant travail de terrain, analyses en laboratoire, modélisation et valorisation des résultats. Chaque phase est structurée pour répondre aux objectifs scientifiques tout en assurant une progression cohérente, intégrée et collaborative.

Phase 1 : État de l'art et préparation (Mois 1–4)

Objectifs :

- Réaliser une synthèse des connaissances relatives à la spéciation de l'OBT, aux méthodes de fractionnement de la matière organique, et aux modèles de transfert environnemental.
- Identifier les sites d'étude (zones impactées par des rejets historiques et zones de référence) en collaboration avec le CEA et l'IRSN.
- Optimiser les protocoles d'échantillonnage et de conservation des matrices environnementales (sols, végétaux).

Livrables :

- Une revue bibliographique publiée sous forme d'article ou de rapport interne.
- Une liste des sites prioritaires ainsi qu'un plan d'échantillonnage validé en concertation avec les partenaires du projet

Phase 2 : Campagnes de terrain et échantillonnage (Mois 5–10)

Objectifs :

- Réaliser la collecte d'échantillons de sols (par horizons) et de végétaux (feuilles, racines, cultures locales) sur les sites d'étude sélectionnés.
- Assurer l'Archivage des échantillons pour des analyses ultérieures, incluant la conservation des matrices végétales à -80°C et l'alyophilisation des échantillons de sols).
- Documenter les conditions environnementales associées aux prélèvements (pH, humidité, type de culture) afin de faciliter l'interprétation des résultats analytiques.

Méthodes :

Réaliser des Prélèvements stratifiés en tenant compte de la profondeur pour les solset des différents organes pour les végétaux).

- Utilisation de protocoles standardisés (normes ISO pour les sols, méthodes CEA pour les végétaux).

Livrables :

- Constituer une base de données géoréférencée regroupant l'ensemble des échantillons (métadonnées : localisation, date, conditions).
- Rédiger Un rapport de terrain détaillant les sites étudiés ainsi que l'ensemble des échantillons collectés.

Phase 3 : Fractionnement et analyse de la matière organique (Mois 11–20)

Objectifs :

Extraire la matière organique des échantillons par ASE (Accelerated Solvent Extraction) en utilisant des solvants polaires et apolaires.

Fractionner la matière organique par SPE ou colonnes semi-préparatives pour isoler les fractions lipidiques, hydrophiles et macromoléculaires.

Déterminer les activités de tritium organiquement lié (TOL) dans chaque fraction par scintillation liquide, afin de caractériser leur distribution.

Méthodes :

Fractionnement sur colonnes de silice ou phases inversées (C18).

Analyse par scintillation liquide (compteur Tri-Carb ou équivalent) pour quantifier le TOL (Bq/kg).

Contrôle qualité : utilisation de standards certifiés et de blancs pour valider les résultats.

Livrables :

Un protocole optimisé pour le fractionnement et l'analyse du tritium organiquement lié (TOL).

Des données brutes d'activités et de répartition des fractions organiques en fonction des différents compartiments environnementaux

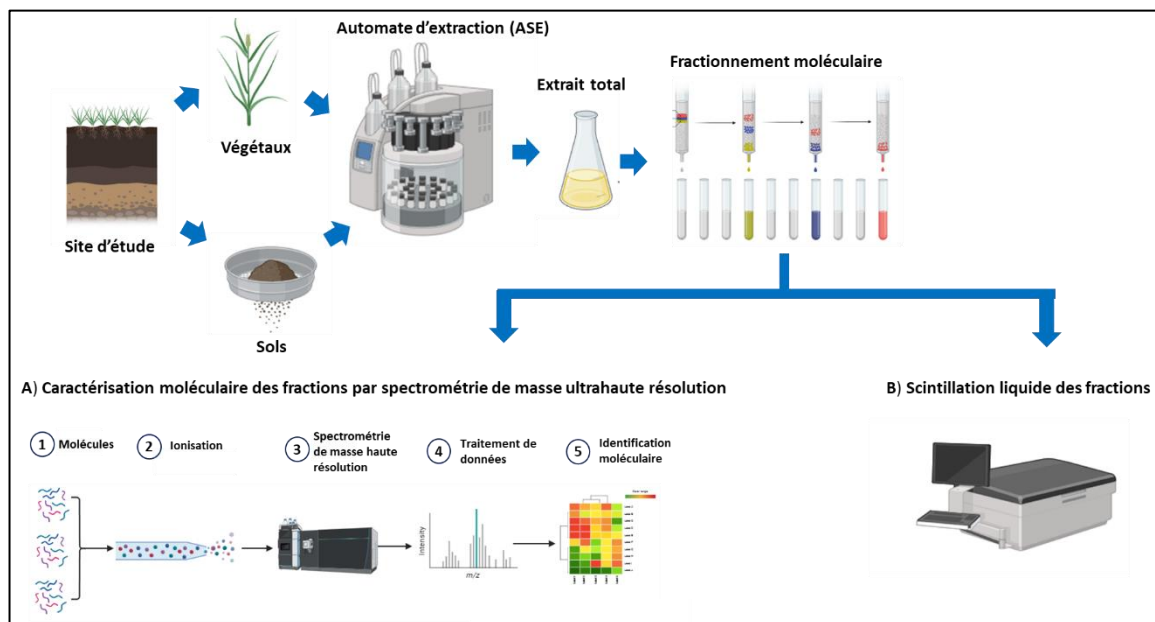


Schéma représentatif des étapes de fractionnement chimique à partir des échantillons de sols et de végétation et leur analyse par spectrométrie de masse et scintillation liquide.

Phase 4 : Caractérisation moléculaire par spectrométrie de masse ultrahaute résolution Orbitrap (Mois 18–24)

Objectifs :

Analyser les fractions organiques par spectrométrie de masse ultra-haute résolution (Orbitrap) pour identifier les compositions moléculaires associées aux atomes de tritium

Attribuer des formules chimiques (ex. : CHO, CHON, CHOS) et des familles de composés (lipides, protéines, substances humiques).

Corréler les profils moléculaires avec les activités en OBT mesurées précédemment.

Méthodes :

Ionisation par ESI (Electrospray Ionization) en mode positif/négatif.

Analyse par Orbitrap Fusion Lumos (résolution = 1 000 000) pour une identification précise.

Traitement des données avec des logiciels dédiés (ex. : MZmine, Autovectis).

Livrables :

Une base de données moléculaires des fractions organiques porteuses d'atomes de tritium.

Des cartes de distribution des familles de composés en fonction des activités.

Phase 5 : Modélisation des impacts radiologiques (Mois 22–30)

Objectifs :

Développer un modèle de transfert intégrant les données de spéciation chimique et d'activité radiologique du tritium sous forme de tritium organiquement lié), afin de prédire sa biodisponibilité et sa bioaccumulation dans les différents compartiments environnementaux et biologiques. Le modèle repose sur la prise en compte des mécanismes de transfert entre les milieux (eau, sol, biote), ainsi que sur la description des processus d'assimilation, d'incorporation et d'élimination dans les organismes. Simuler des scénarios d'exposition en considérant différents cas de figure, tels que des rejets futurs et des changements d'usage des sols, afin d'estimer les concentrations environnementales dans les compartiments concernés (eau, sol, biote). Les transferts vers les organismes et l'homme seront ensuite évalués pour calculer les doses engagées, en intégrant les voies d'exposition pertinentes (ingestion, inhalation et exposition externe) ainsi que les paramètres de biodisponibilité et de bioaccumulation issus du modèle de transfert.

Valider le modèle en le confrontant aux données de terrain disponibles afin d'évaluer sa capacité à reproduire les concentrations mesurées et les dynamiques observées dans les différents compartiments environnementaux. Une fois la validation établie, des indicateurs opérationnels sont proposés pour la gestion du risque, permettant de suivre l'évolution de l'exposition, d'identifier les situations critiques et d'appuyer la prise de décision en matière de protection des organismes et de l'homme.

Méthodes :

Utilisation de logiciels de modélisation (ex. : RESRAD-OBT, EcoLego).

Collaboration avec des experts en dosimétrie (ASNR) et en écotoxicologie (INRAE).

Livrables :

Un modèle prédictif des transferts et des impacts de l'OBT sera développé et validé à partir des données de terrain, permettant de simuler les dynamiques de transport, de transformation et d'accumulation dans les différents compartiments environnementaux ainsi que dans les organismes vivants. Un rapport technique sera élaboré afin de présenter les scénarios d'exposition étudiés ainsi que les recommandations associées, en s'appuyant sur les résultats du modèle de transfert et les estimations de doses engagées.