

Commission de Recherche et d'Information Indépendantes sur la Radioactivité

**Rapport CRIIRAD N°07-117  
Huelva (phosphogypse et déchets Cs 137)**

**Contrôles radiologiques sur les lagunes de stockage  
de phosphogypse et la décharge CRI-9**

**Mesure de l'exposition externe  
Caractérisation radiologique des sols, déchets et eau**

**Etude réalisée par le laboratoire de la CRIIRAD  
à la demande de Greenpeace Espagne**

Edition du 29 novembre 2007

Responsable d'étude : Bruno CHAREYRON, ingénieur en physique nucléaire

Missions de terrain : Christian COURBON, technicien spécialisé

Préparation des échantillons : Jocelyne RIBOUET, préparatrice

Analyses par spectrométrie gamma : Stéphane PATRIGEON, technicien métrologue

**LABORATOIRE DE LA CRIIRAD**  
471, Avenue Victor Hugo, 26000 Valence  
laboratoire@criirad.org  
☎ 04 75 41 82 50      📠 04 75 81 26 48

**SOMMAIRE**

<b><u>1. CONTEXTE OBJECTIFS ET METHODOLOGIE .....</u></b>	<b><u>2</u></b>
<b><u>2. IMPACT DES STOCKAGES DE PHOSPHOGYPSE .....</u></b>	<b><u>4</u></b>
2.1. CONTROLES RADIOMETRIQUES.....	4
2.2. RESULTATS DES ANALYSES EN LABORATOIRE .....	8
<b><u>3. IMPACT DE LA DECHARGE CRI-9 .....</u></b>	<b><u>11</u></b>
<b><u>4. SYNTHESE ET CONCLUSION .....</u></b>	<b><u>14</u></b>

## **1. CONTEXTE OBJECTIFS ET METHODOLOGIE**

### **Mission CRIIRAD**

Greenpeace Espagne a demandé au laboratoire de la CRIIRAD (France) de réaliser des mesures radiométriques et des prélèvements d'échantillons dans les lagunes où sont entreposés les déchets de phosphogypse produits par les usines du complexe industriel de Huelva.

Plus de **120 millions de tonnes** de ces déchets, produits principalement par les usines **FERTIBERIA** sont en effet entreposées à même le sol sur une surface de 1 200 hectares dans les lagunes de Huelva entre le rio Tinto et le rio Odiel.

La réalisation de contrôles radiologiques est indispensable car les phosphogypses sont susceptibles de contenir des radionucléides certes naturels mais à des concentrations anormalement élevées. Il s'agit des familles de l'uranium (238 et 235) et du thorium 232 (voir Annexe 1).

En effet les phosphates d'origine minérale présentent des concentrations en substances radioactives naturelles élevées (concentration en uranium 238 de plusieurs milliers de becquerels par kilogramme) qui posent des problèmes<sup>1</sup> pour les travailleurs, la population et l'environnement.

La stratégie de contrôle a été élaborée par M. Bruno Chareyron, ingénieur en physique nucléaire, responsable du laboratoire de la CRIIRAD.

Les mesures de terrain et les prélèvements ont été effectuées par M. Christian Courbon, technicien spécialisé (laboratoire CRIIRAD) les **3 et 4 octobre 2007**, en présence de représentants de Greenpeace. La priorité de la CRIIRAD était de caractériser le phosphogypse.

Une rapide mission exploratoire a également été conduite sur la couverte de la décharge CRI-9 située au nord des lagunes de stockage de phosphogypse. Cette décharge a accueilli, entre autres, des matières contaminées par le césium 137 (radionucléide artificiel, émetteur bêta et gamma) en provenance de la société ACERINOX.

La méthodologie et les résultats sont présentés au paragraphe 2.

### **Mission de Greenpeace International**

En outre, une équipe de Greenpeace International a effectué le **17 octobre 2007** des contrôles au moyen d'un spectromètre gamma portatif sur la bordure de la décharge CRI-9. Ces contrôles ont mis en évidence des fuites radioactives de césium 137.

Les échantillons de sédiments et d'eau prélevés par Greenpeace International au niveau de cette fuite ont été adressés au laboratoire de la CRIIRAD pour analyses par spectrométrie gamma (afin de mesurer la concentration en césium 137 et autres substances radioactives).

Les résultats sont présentés au paragraphe 3.

### **Méthodologie d'analyse au laboratoire CRIIRAD**

Tous les échantillons (sols, sédiments, déchets solides, eau) ont été analysés par **spectrométrie gamma** haute résolution (Hp Ge) au laboratoire de la CRIIRAD.

---

<sup>1</sup> Les usines qui utilisent comme matière première ces phosphates produisent très souvent des matières et des déchets qui reconcentrent certaines de ces substances radioactives. Le laboratoire de la CRIIRAD a eu l'occasion de démontrer ces problèmes dans le cas de l'usine ERKIMIA à Flix (Catalogne) en 2004 et 2005. Cette usine utilise comme matière première des phosphorites. La CRIIRAD a mesuré une concentration en uranium 238 de 4 000 Bq/kg dans les déchets de l'usine ERKIMIA et des concentrations en uranium 238 et plomb 210 supérieures à 1 000 Bq/kg dans le phosphate bi-calcique fabriqué par l'usine (additif alimentaire). Ces résultats ont été présentés lors d'une conférence de presse à Barcelone le 6 février 2006.

Les modalités de traitement et d'analyse des échantillons sont précisées dans les rapports d'essai. Les échantillons solides collectés par la CRIIRAD ont été analysés à l'**équilibre**<sup>2</sup> sur matière sèche de manière à mesurer avec précision l'activité du radium 226.

Les échantillons de sédiments et eau collectés par Greenpeace sur la décharge CRI-9 ont été analysés frais et sans délai compte tenu du souhait de Greenpeace d'obtenir des résultats rapidement pour le césium 137. Pour ces résultats, l'activité du radium 226 est donnée par défaut. Les solides ont ensuite été desséchés en étuve de manière à pouvoir exprimer les résultats en Becquerels par kilogramme sec.

La spectrométrie gamma permet de détecter et de quantifier de nombreux radionucléides naturels (potassium 40 et descendants de l'uranium 238, de l'uranium 235 et du thorium 232) et artificiels (césium 137, cobalt 60, iode 131, américium 241, etc.).

Cependant certains radionucléides ne peuvent être détectés par spectrométrie gamma. C'est le cas des radionucléides qui n'émettent en se désintégrant que des rayonnements bêta (par exemple tritium, carbone 14, strontium 90) ou alpha (plutonium 238, 239, 240 ; uranium 234).

### Agréments du laboratoire de la CRIIRAD

Le laboratoire de la CRIIRAD participe régulièrement à des exercices d'intercomparaison nationaux ou internationaux. Il obtient régulièrement le renouvellement de son certificat de qualification technique qui atteste de ses capacités métrologiques.

L'arrêté du 11 août 2006 fixant la liste des laboratoires agréés par le ministre chargé de l'environnement et par le ministre chargé de la santé pour les mesures de la radioactivité de l'environnement atteste que le **laboratoire de la CRIIRAD est agréé** jusqu'au 31 décembre 2008 pour tous les agréments métrologiques qu'il a demandés :

1 / **Les eaux** : émetteurs gamma < 100 keV, et > 100 keV et tritium.

2 / **Les sols** : uranium et descendants, thorium et descendants, Ra 226 et descendants, Ra 228 et descendants.

3 / Les matrices biologiques : émetteurs gamma < 100 keV et > 100 keV.

La décision N°2007-DC-0064 du 10 juillet 2007 de l'Autorité de Sureté Nucléaire portant agrément des laboratoires pour les mesures de la radioactivité de l'environnement atteste en outre que le laboratoire de la CRIIRAD est agréé jusqu'au 10 juillet 2011 pour la mesure des **émetteurs gamma** d'énergie supérieure à 100 keV dans les matrices de **type sol** (terres, sédiments, boues).



Salle de comptage par spectrométrie gamma (laboratoire CRIIRAD)

---

<sup>2</sup> Lorsque les comptages par spectrométrie gamma sont effectués à l'**équilibre**, soit plus de 21 jours après conditionnement, il est possible d'évaluer le radium 226 sur ses descendants plomb 214 et bismuth 214 (après 21 jours, l'équilibre entre le radium 226 et ses deux descendants est rétabli à 98 %).

## 2. IMPACT DES STOCKAGES DE PHOSPHOGYPSE

### 2.1. Contrôles radiamétriques

#### Méthodologie / mesure du flux de rayonnement gamma

Afin de repérer les secteurs contenant des substances radioactives, le technicien CRIIRAD a réalisé des mesures du **flux de rayonnement gamma** au moyen d'un scintillomètre DG5 de marque Novelec.

Les mesures en mode exploratoire au cours des repérages sont réalisées en dynamique c'est-à-dire sans arrêt lors du déplacement de l'opérateur.

Lorsqu'un point est déterminé comme représentatif d'une zone ou qu'une anomalie est détectée, la mesure est effectuée en statique : l'opérateur place le scintillomètre sur ce point (au contact et / ou à 1 m du sol) et attend la stabilisation de la mesure (soit un minimum de 15 secondes). Les mesures sont exprimées en **coups par seconde (c/s)**.

Le technicien CRIIRAD a réalisé :

- des mesures dans l'environnement naturel a priori hors influence directe des déchets (station ST0, dans les marais à Corrales à l'ouest de Huelva). Il s'agissait d'établir le niveau du rayonnement naturel du secteur.
- un balayage radiamétrique sur les zones de stockage des déchets, en particulier les lagunes contenant le phosphogypse (stations ST1 et ST2), et un secteur contenant des déchets liés à l'industrie du titane (ST3) au niveau du CRI-9.
- des mesures dans le village de Palos de l'autre côté du Rio Tinto, sous les vents du stockage de phosphogypse (ST4).

Les stations de mesure figurent sur la carte C1 ci-dessous.

Carte C1 : localisation des stations de mesure et prélèvements (CRIIRAD, octobre 2007)



**Méthodologie / mesure du débit d'équivalent de dose**

En complément, le technicien CRIIRAD a réalisé des mesures de débit de dose, en statique, sur des points fixes dont le niveau de flux gamma avait été préalablement relevé à l'aide d'un scintillomètre.

L'appareil utilisé est un compteur proportionnel Berthold LB123 compensé en énergie (sonde LB 1236). Il est étalonné par un organisme agréé.

A chaque point de contrôle, une série de plusieurs mesures intégrées (3 au minimum) d'une durée de 100 secondes a été réalisée.

Les résultats représentent la moyenne de ces mesures.

Ils sont exprimés en **microSieverts par heure** ( $\mu\text{Sv}\cdot\text{h}^{-1}$ ).

Ces mesures permettent d'évaluer l'exposition externe ajoutée pour les populations riveraines de l'installation en fonction du temps passé à chaque station.



**Radiamètres DG5 et LB 123 / CRIIRAD, octobre 2007**



**Déchets Titane (400 à 600 c/s DG5) / usines de Huelva**

**Résultats des mesures radiométriques**

Les résultats des mesures radiométriques sont reportés dans le tableau T1 ci-dessous.

Tableau T1 : mesures radiométriques CRIIRAD (octobre 2007)

Code station	ST0	ST1	ST2	ST3	ST4
Nature	Terre de marais	Déchet phosphogypse (noir)	Déchet phosphogypse (blanc)	Déchet titane	Terre superficielle sous les vents
Localisation	Corrales (marais)	Huelva (est lagunes de décantation)	Huelva (est lagunes de décantation)	Décharge CRI-9	Palos (verger)
Date prélèvement	03/10/2007	03/10/2007	03/10/2007	04/10/2007	04/10/2007

**Mesures radiométriques sur le terrain**

Flux gamma contact (DG5) c/s	90	3 500	500	630	80
Flux gamma à 1 m (DG5) c/s	70	1 300	100	500	70

Débit de dose contact (LB123) µSv/h	0,16	3,1	0,39	0,54	0,12
Débit de dose à 1 m (LB123) µSv/h	0,12	0,90	0,33	0,42	0,11

**Evaluation de l'exposition externe ajoutée**

Exposition ajoutée (µSv/h)	0,78	0,21	0,30
Exposition ajoutée pour 100 heures par an	78	21	30

**Niveau naturel de radiation**

Hors influence du rayonnement direct émis par les matériaux radioactifs entreposés sur le sol (soit aux stations ST0 et ST4), les flux de rayonnement gamma au contact du sol sont de **80 à 90 c/s** et les débits d'équivalent de dose gamma à 1 mètre au dessus du sol sont compris entre **0,11 et 0,12 µSv/h**.

Ces valeurs sont **classiques pour la région** compte tenu de la nature du sol et correspondent à la somme des composantes cosmiques (rayonnement en provenance de l'espace) et telluriques (présence dans le sol de radionucléides naturels des familles de l'uranium 238 et 235, du thorium 232 et potassium 40).

**Augmentation du niveau de radiation imputable au phosphogypse**

A proximité des stockages de phosphogypse et de déchets de titane, les flux de rayonnement gamma sont plus de 5 fois supérieurs à la normale :

- **500 c/s** à la station ST2 au contact de phosphogypse de couleur blanche,
- **630 c/s** à la station ST3 au contact de déchets de l'industrie du titane,
- jusqu'à **3 500 c/s** au contact de matières de couleur noire. Cette valeur est **38 fois supérieure à la normale**.

Les valeurs de débit de dose gamma à 1 mètre au dessus de ces déchets sont anormalement élevées : de **0,3 à 0,9 µSv/h**.

Les mesures réalisées en mode dynamique sur d'autres secteurs du site ont montré que dès lors que les déchets de phosphogypse sont à l'air libre, le niveau de rayonnement gamma est 3 à 6 fois supérieur à la normale (300 à 600 c/s et plus). Ceci concerne d'ailleurs des secteurs considérés officiellement comme réaménagés. C'est par exemple le cas à la station « Radia Huelva » (cf. carte C1) [voir photographie ci-dessous].



**Secteur soit disant réaménagé : terre de couverture du phosphogypse lessivée par la pluie (niveau de rayonnement gamma 2 à 9 fois supérieur à la normale)**



**Phosphogypse non recouvert**

### **Estimation de l'exposition ajoutée**

A partir des mesures CRIIRAD a priori représentatives de moyennes annuelles, on peut calculer l'exposition horaire ajoutée au dessus des déchets.

Les calculs sont reportés dans le tableau T1. L'exposition ajoutée est obtenue pour chaque station en soustrayant la composante naturelle estimée à 0,12  $\mu\text{Sv/h}$ . L'exposition ajoutée pour seulement 100 heures de présence par an est comprise entre 21 et 78 microSieverts.

Cette exposition n'est pas négligeable sur le plan sanitaire. Même si l'industrie des engrais n'est pas une « pratique nucléaire », on peut rappeler ici que la directive Euratom 96/29 considère qu'au-delà de 10 microSieverts par an, l'impact d'une pratique n'est pas négligeable.

Rappelons, par ailleurs, que la directive<sup>3</sup> 96/29/Euratom du 13 mai 1996 impose, à son titre VII, la mise en œuvre de mesures de protection vis-à-vis de l'exposition aux sources naturelles de rayonnement. Les Etats membres doivent notamment recenser les activités professionnelles à risques et notamment celles qui utilisent des matières (ou produisent des résidus) contenant des niveaux élevés de radionucléides naturels et susceptibles d'entraîner une élévation notable de l'exposition des personnes du public ou des travailleurs.

L'industrie des phosphates et des engrais fait partie de ces activités à risque. Les expositions qu'elle génère doivent être contrôlées et complétées, le cas échéant, de mesures correctrices destinées à limiter l'exposition des personnes. Les Etats membres devaient transposer les prescriptions de la directive européenne au plus tard le 13 mai 2000.

---

<sup>3</sup> Directive 96/29/Euratom du Conseil fixant les normes de base relatives à la protection sanitaire de la population et des travailleurs contre les dangers résultants des rayonnements ionisants

## 2.2. Résultats des analyses en laboratoire

Les 3 et 4 octobre 2007, le technicien CRIIRAD a procédé à l'échantillonnage de sol « naturel » du secteur (ST0 et ST4) et des déchets de phosphates et de titane (ST1, ST2 et ST3). En outre de l'eau a été échantillonnée au contact des déchets de phosphogypse à la station ST1.

Les prélèvements de solides ont été effectués sur une profondeur de 10 cm. Les échantillons ont été conditionnés dans des sacs en polyéthylène pour leur acheminement au laboratoire.

Les résultats détaillés des analyses par spectrométrie gamma effectuées au laboratoire de la CRIIRAD sont reportés en Annexe 2. Les principaux résultats d'analyse des solides sont reportés dans le tableau T2 ci-dessous

Tableau T2 : résultats des analyses par spectrométrie gamma sur solides CRIIRAD (octobre 2007)

Code station	ST0	ST1	ST2	ST3	ST4
Code échantillon	081007 A1	081007 A6	081007 A4	081007 A3	081007 A2
Nature	Terre de marais	Déchet phosphogypse (noir)	Déchet phosphogypse (blanc)	Déchet titane	Terre superficielle sous les vents
Localisation	Corrales (marais)	Huelva (est lagunes de décantation)	Huelva (est lagunes de décantation)	Décharge CRI-9	Palos (verger)
Coordonnées GPS	N°138	N°139	N°140	N°141	N°142
Strate (cm)	0-10	0-10	0-10	0-10	0-10
Mode prélèvement	Pelle	Pelle	Pelle	Pelle	Pelle
Date prélèvement	03/10/2007	03/10/2007	03/10/2007	04/10/2007	04/10/2007

### Mesures radiométriques sur le terrain

Flux gamma in situ contact (DG5) c/s	90	3500	500	630	80
--------------------------------------	----	------	-----	-----	----

### Mesures radiométriques sur échantillon au laboratoire CRIIRAD

Flux gamma au laboratoire (SPP2) c/s	40	190	60	60	45
--------------------------------------	----	-----	----	----	----

### Éléments radioactifs "naturels"

### Activités exprimées en Becquerels par kilogramme sec (Bq/kg sec)

#### Chaîne de l'Uranium 238

Thorium 234**	270 ± 60	3 020 ± 470	770 ± 120	150 ± 60	< 30
Thorium 230**	< 390	11 100 ± 3 000	< 310	< 330	< 120
Radium 226	156 ± 22	18 000 ± 1 900	1 070 ± 120	540 ± 70	23 ± 6
Plomb 210**	219 ± 45	10 100 ± 1 200	17 600 ± 1 900	370 ± 70	< 44

#### Chaîne de l'Uranium 235

Uranium 235	< 42	< 300	< 70	< 27	< 11
-------------	------	-------	------	------	------

#### Chaîne du Thorium 232

Actinium 228	56 ± 16	< 100	19 ± 9	1 280 ± 160	30 ± 9
Plomb 212	50 ± 8	129 ± 25	19 ± 5	590 ± 70	27 ± 5

Potassium 40	< 600	< 310	< 100	< 390	350 ± 80
--------------	-------	-------	-------	-------	----------

### Éléments radioactifs artificiels

Césium 137	10,1 ± 3,0	< 4,4	< 1,1	< 2,6	< 0,9
Césium 134	< 0,8	< 4,2	< 1,1	< 2,2	< 0,7

Activité +/- incertitude ou limite de détection si <

\*\* compte tenu de la faible énergie de leur raie gamma, l'activité de ces radionucléides peut être sous-évaluée

### **Radionucléides artificiels**

Un seul radionucléide artificiel émetteur gamma a été détecté, le **césium 137**, et uniquement dans le **sol** des marais de Corrales (10 Bq/kg sec).

Il est possible en théorie de mesurer dans les sols d'Espagne des traces de césium 137 du fait du reliquat des retombées des essais nucléaires atmosphériques (principalement dans les années 50-60) et de la catastrophe de Tchernobyl en 1986.

On remarque cependant que le césium 137 n'est pas détecté dans la terre de Palos (ST4 : < 0,9 Bq/kg sec). Ce qui est logique dans la mesure où l'Espagne est un des territoires d'Europe les moins touchés par les retombées de Tchernobyl.

Dans le cas des marais de Corrales, il n'est donc pas possible d'exclure une contamination en césium 137 d'origine locale.

### **Radionucléides « naturels » : uranium 238 et descendants**

L'uranium 238 est détecté par spectrométrie gamma à partir de son premier descendant le thorium 234 (cf. Annexe 1).

Les activités mesurées dans la **terre** de Palos sont faibles (moins de 44 Bq/kg) et comparables à la moyenne de l'écorce terrestre (40 Bq/kg). Dans le sol des marais de Corrales les valeurs sont plus élevées (156 à 270 Bq/kg).

On observe des concentrations très supérieures à la normale et des déséquilibres importants de la chaîne de l'uranium 238 dans les déchets de

- **phosphogypse blanc** (uranium 238 = 770 Bq/kg ; plomb 210 = 17 600 Bq/kg) et
- **phosphogypse noir** (uranium 238 = 3 000 Bq/kg ; thorium 230 = 11 100 Bq/kg ; radium 226 = 18 000 Bq/kg ; plomb 210 = 10 100 Bq/kg).

Les **déchets de titane** présentent également des activités supérieures à la normale (radium 226 = 540 Bq/kg).

Les analyses effectuées par la CRIIRAD sur les **eaux** au contact du phosphogypse à la station ST1 ont révélé une forte acidité (pH de 2,47), une forte charge ionique (conductivité supérieure à 4 000 µS/cm) et une contamination importante par le plomb 210 (30 +/- 9 Bq/l). Ce résultat est cohérent avec le déficit en plomb 210 (par rapport au radium 226) constaté dans le phosphogypse de la station ST1. Le plomb 210, radionucléide à très forte radiotoxicité par ingestion, est donc transporté par les eaux de ruissellement.

### **Radionucléides « naturels » : thorium 232 et descendants**

Les activités mesurées dans la **terre** de Palos et le sol des marais de Corrales sont faibles (30 à 56 Bq/kg) et comparables à la moyenne de l'écorce terrestre (40 Bq/kg).

Les **déchets de titane** présentent des activités anormalement élevées avec un déséquilibre des activités de l'actinium 228 (1 280 Bq/kg) par rapport au plomb 212 (590 Bq/kg).



**Phosphogypse nu (station ST2) / station ST1**



**Structure du phosphogypse ST1**



**Lagunage du phosphogypse / décharge d'inertes**

### 3. IMPACT DE LA DECHARGE CRI-9

#### Description des prélèvements

Le **17 octobre 2007** une équipe de Greenpeace International a effectué des mesures radiologiques au moyen d'un spectromètre portable sur la bordure de la décharge CRI-9 (Centro de Recuperacion de Inertes) située au nord des lagunes de Huelva.

La décharge CRI-9 a reçu en 1998 des déchets contaminés par le **césium 137** suite à l'accident intervenu à l'usine **ACERINOX à Algeciras (Cadiz)**. Environ **7 000 tonnes** de ces déchets auraient été déversées sur le site au dessus de déchets de **phosphogypse**, puis recouverts de 1 à 2 mètres de terre.



CRI-9, mesures réalisées par GREENPEACE (17 octobre 2007).

Les mesures effectuées par Greenpeace ont permis de mettre en évidence la contamination en césium 137 d'un écoulement en provenance des flancs de la décharge CRI-9. Cette fuite alimente ensuite un petit ruisseau aboutissant très probablement au Rio Tinto.

L'équipe Greenpeace a prélevé 2 échantillons d'eau et 4 échantillons de sédiments :

- Eau W3 prélevée dans le ruisseau, en aval immédiat du point présentant la plus forte contamination en césium 137.
- Eau W4 prélevée à environ 4 mètres de profondeur dans le piézomètre S4-5.
- Sédiments S1/0 prélevés en surface, sur la pente où a lieu la fuite de liquide.
- Sédiments S2/0 ; S2/10 et S2/20 prélevés sur les berges du ruisseau au pied de la butte et correspondant à 3 couches successives : surface ; 0-10 cm ; 10-20 cm.

### **Traitement des échantillons à la CRIIRAD**

Les échantillons ont été réceptionnés au laboratoire de la CRIIRAD le 25 octobre 2007.

Les sédiments ont été homogénéisés, conditionnés frais en géométrie Petri et analysés par spectrométrie gamma sans délai. Ils ont ensuite subi une dessiccation en étuve à 105 °C afin d'exprimer les résultats en Becquerels par kilogramme sec.

Les résultats détaillés des analyses par spectrométrie gamma effectuées sur les sédiments sont reportés dans le tableau T3 ci-après.

Les eaux ont été analysées dans un premier temps brutes, puis les eaux W3 ont été filtrées à 8 microns pour analyse séparée des fractions solubles et insolubles.

Les résultats détaillés des analyses par spectrométrie gamma effectuées sur les eaux sont reportés en Annexe 3.

### **Contamination par le césium 137**

Un seul radionucléide artificiel émetteur gamma a été détecté dans les sédiments et les eaux, le **césium 137**.

La contamination a été détectée dans tous les échantillons de sédiments à des niveaux compris entre 276 et **3 195 Bq/kg sec**.

Ces activités élevées - très supérieures aux valeurs mesurées dans la terre de Palos (< 0,9 Bq/kg sec) et dans celle des marais de Corrales (10 Bq/kg sec) - ne peuvent être imputables au reliquat des retombées des essais nucléaires atmosphériques (principalement dans les années 50-60) et de la catastrophe de Tchernobyl en 1986. Elles témoignent d'une contamination par des déchets radioactifs stockés dans la décharge CRI-9.

La contamination se poursuit actuellement puisque les eaux de surface sont contaminées par le césium 137 (**1,73 Bq/l** dans la fraction insoluble et **0,41 Bq/l** dans la fraction soluble).

Par contre le césium 137 n'est pas détecté dans les eaux souterraines (< 0,1 Bq/l).

On peut imaginer que les eaux de pluie qui traversent la couche de terre atteignent les déchets ACERINOX, entraînent le césium 137 (élément très soluble) puis s'écoulent sur les flancs de la décharge au dessus de la couche de phosphogypse.

### **Radionucléides « naturels »**

Dans les **sédiments**, les activités des radionucléides des chaînes de l'uranium 238 et du thorium 232 sont relativement faibles et comparables à la moyenne de l'écorce terrestre (40 Bq/kg).

Mais on observe un excès **d'uranium 238** (thorium 234) par rapport au plomb 210 dans les 4 sédiments et en particulier à la station S2 dans la couche 10-20 cm (**275 Bq/kg sec**) et dans une moindre mesure dans la couche 0-10 cm (131 Bq/kg sec).

Ces résultats suggèrent un transfert d'uranium à partir des déchets, transfert plus important dans le passé. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une mobilisation par les eaux de pluie de l'uranium contenu dans le phosphogypse (les analyses effectuées par la CRIIRAD ont montré que certains déchets associés au phosphogypse pouvaient présenter des activités en uranium 238 de plusieurs milliers de becquerels par kilogramme).

Cette hypothèse est étayée par la présence de niveaux élevés d'uranium 238 (thorium 234) dans la fraction insoluble des **eaux** de surface W3 (**14,6 Bq/l**).

**Table 3 / Sediments samples S1 and S2**
**HUELVA / SPAIN (CRI-9 dump)**
**Sampling by GREENPEACE**
**Gamma spectrometry analysis by the CRIIRAD Laboratory (France)**

CRIIRAD code	251007A1	251007A2	251007A3	251007A4
Sample code	S1/0	S2/0	S2/10	S2/20
Sampling location	HUELVA Top layer of sediment taken on the slope where water leaks out	HUELVA Top layer of sediment taken at river bank at foot of slope	HUELVA Second layer of sediment (0-10cm) same spot as S2/0	HUELVA Third layer of sediment (10-20cm) same spot as S2/0
Sampling day	17/10/2007	17/10/2007	17/10/2007	17/10/2007
Sample type	Sediment (approx. 1 kg wet)	Sediment (approx. 1 kg wet)	Sediment (approx. 1 kg wet)	Sediment (approx. 1 kg wet)
Preparation of sample by CRIIRAD lab.	Homogeneization	Homogeneization	Homogeneization	Homogeneization
Analysis number	23337	23339	23342	23341
Counting geometry	B P	B P	C P	B P
Wet (W) or Dry (D) when analysed	W	W	W	W
Weight (grams)	124,42	136,60	119,07	123,37
Dry / Wet ratio (%)	64,00	77,00	69,50	66,70
Counting time (seconds)	29 325	54 644	27 627	28 217
Counting day	25/10/2007	25/10/2007	26/10/2007	26/10/2007

Natural nuclides	Energy (KeV)
------------------	--------------

**Results in Bq/kg dry (Becquerel per kilogram dry)**
**Uranium 238 decay chain**

Thorium 234 *	63,3	64 ± 30	41 ± 15	131 ± 39	275 ± 52
Radium 226**	186,1	29 ± 9	18 ± 4	38 ± 9	62 ± 11
Lead 214	351,9	33 ± 11	17 ± 4	41 ± 10	69 ± 11
Bismuth 214	609,3	26 ± 8	19 ± 4	35 ± 8	55 ± 10
Lead 210*	46,5	42 ± 28	< 40	41 ± 26	119 ± 33

**Uranium 235 decay chain**

Uranium 235	163,4	< 20	< 7,7	< 13,8	< 13,1
-------------	-------	------	-------	--------	--------

**Thorium 232 decay chain**

Actinium 228	911,2	56 ± 12	17 ± 5	47 ± 12	49 ± 12
Lead 212	238,6	48 ± 9	21 ± 4	56 ± 10	55 ± 9
Thallium 208	583,0	15 ± 4	7,6 ± 1,9	15 ± 4	19 ± 4

Potassium 40	1 460,8	520 ± 97	302 ± 57	846 ± 133	818 ± 132
Beryllium 7	477,6	< 20	< 7	< 12	< 9

Artificial nuclides <sup>1</sup>	Energy (KeV)
----------------------------------	--------------

Caesium 137	661,6	3 195 ± 339	680 ± 74	1 788 ± 195	276 ± 34
Caesium 134	604,7	< 1,3	< 0,5	< 0,7	< 0,9
Cobalt 58	810,8	< 0,8	< 0,4	< 0,7	< 0,9
Cobalt 60	1 332,5	< 0,8	< 0,4	< 0,7	< 0,7
Manganese 54	834,8	< 0,9	< 0,4	< 0,6	< 1,0
Antimony 125	427,9	< 7,0	< 2,2	< 4,0	< 3,0
Iodine 131	364,5	< 4,0	< 1,4	< 3	< 2
Cerium 144	133,5	< 7,8	< 3,0	< 5,0	< 5,0
Silver 110m	657,7	< 1,5	< 0,6	< 1,0	< 0,9
Americium 241 *	59,5	< 2,1	< 0,9	< 1,23	< 1,6
Iodine 129*	29,6	< 2,2	< 0,8	< 1,3	< 1,4
Ruthenium / Rhodium 106	621,9	< 13,4	< 5,2	< 7,9	< 8,6

\* : For low energy gamma emitters (<100 keV), given values could be underestimated due to self absorption

\*\* : Radium 226 is estimated using the mean value of lead 214 and bismuth 214 without waiting for equilibrium (at least 21 days after preparation).

1 : No other gamma emitting artificial nuclides have been identified on the gamma spectra (gamma energy between 20 keV and 2 MeV)

## 4. SYNTHÈSE ET CONCLUSION

### Introduction

**Greenpeace Espagne** a demandé au laboratoire de la CRIIRAD (France) de réaliser des mesures radiométriques préliminaires et des prélèvements d'échantillons dans les lagunes de stockage de phosphogypse produit par les usines du complexe industriel de Huelva.

Plus de **120 millions de tonnes** de ces déchets, produits principalement par les usines **FERTIBERIA** sont en effet entreposées à même le sol sur une surface de 1 200 hectares dans les lagunes de Huelva entre les Rio Tinto et Odiel.

La réalisation de contrôles radiologiques est indispensable car les phosphogypses sont susceptibles de contenir des radionucléides des familles de l'uranium (238 et 235) et du thorium 232 à des concentrations anormalement élevées.

Les mesures de terrain et prélèvements ont été effectuées par la CRIIRAD les **3 et 4 octobre 2007**, en présence de représentants de Greenpeace. La priorité de la CRIIRAD était de caractériser le phosphogypse.

Une rapide mission exploratoire a également été conduite sur la couverture de la **décharge CRI-9** (Centro de Recuperacion de Inertes) située au nord des lagunes de stockage de phosphogypse.

Cette décharge a accueilli, entre autres, en 1998 des déchets contaminés par le **césium 137** suite à l'accident intervenu à l'usine **ACERINOX à Algeciras (Cadix)**. Environ **7 000 tonnes** de ces déchets auraient été déversés sur le site au dessus de déchets de **phosphogypse**, puis recouverts de 1 à 2 mètres de terre. La décharge contient également diverses sortes de déchets dont des déchets de l'industrie du Titane.

Une équipe de Greenpeace International a effectué le **17 octobre 2007** des contrôles au moyen d'un spectromètre gamma portatif sur la bordure de la décharge CRI-9 et a repéré des fuites radioactives de césium 137.

Des échantillons de sédiments et d'eau prélevés par Greenpeace International ont été adressés au laboratoire de la CRIIRAD pour analyses par spectrométrie gamma afin de mesurer la concentration en césium 137 et autres substances radioactives.

Tous les échantillons (sols, sédiments contaminés par les fuites du CRI-9, déchets de phosphogypse, déchets de l'industrie du titane, eau) ont été analysés par **spectrométrie gamma** haute résolution (Hp Ge) au laboratoire de la CRIIRAD. Le laboratoire est agréé par le ministère de la Santé et par le ministère de l'Environnement (France).

### Problèmes posés par le phosphogypse

Dans les terres naturelles de Palos, les activités des descendants de l'uranium 238 (thorium 230, radium 226, plomb 210) sont comparables à la moyenne de l'écorce terrestre (40 Bq/kg sec). C'est également le cas des descendants du thorium 232 (actinium 228, plomb 212).

Dans les déchets de phosphogypse la CRIIRAD a mesuré par contre des concentrations élevées en radionucléides des chaînes de désintégration de l'uranium 238 et 235.

La concentration en uranium est comprise entre 770 et 3 000 Bq/kg.

Celle du thorium 230 peut dépasser 11 000 Bq/kg ; celle du radium 226 est comprise entre 1 000 et 18 000 Bq/kg et celle du plomb 210 entre 10 000 et 17 600 Bq/kg.

On observe de plus dans les déchets de titane des concentrations élevées des radionucléides de la famille du thorium 232 (actinium 228 = 1 280 Bq/kg).

Les déchets de phosphogypse sont donc caractérisés par :

- Des radionucléides de très longue période physique (4,5 milliards d'années pour l'uranium 238, 75 000 ans pour le thorium 230 et 1 600 ans pour le radium 226).
- Des radionucléides très radiotoxiques par ingestion. Le polonium 210 (descendant du plomb 210) présente une radiotoxicité supérieure à celle du plutonium 239.
- Des radionucléides très radiotoxiques par inhalation. Le thorium 230 présente une radiotoxicité comparable à celle du plutonium 239 par inhalation.
- De plus, ces déchets produisent en permanence un gaz radioactif le radon 222, qui s'échappe dans l'atmosphère. Le caractère cancérigène de ce gaz est bien connu et les spécialistes estiment qu'il serait responsable de 10 % des cancers du poumon.
- Certains déchets n'étant même pas recouverts de matériaux inertes, le niveau de radiation gamma à leur contact est plus de 5 à 38 fois supérieur à la normale. Le débit d'équivalent de dose mesuré par la CRIIRAD à 1 mètre du sol est 2 à 7 fois supérieur à la normale (jusqu'à 0,9 µSv/h). Il suffit de rester 9 minutes par jour, chaque jour de l'année pour recevoir une dose cumulée supérieure à 10 microSieverts par an. C'est la valeur au-delà de laquelle la directive EURATOM 96-29 considère que les risques sanitaires (cancers) ne sont plus négligeables.
- Les déchets de phosphogypse contiennent en plus des matières chimiques dont des métaux lourds. Les eaux qui stagnent sur les déchets de phosphogypse sont acides (pH = 2,47), très chargées (conductivité supérieure à 4 000 µS/cm) et transportent du plomb 210 (30 Bq/l), élément très radiotoxique par ingestion et dont la désintégration donne naissance au polonium 210.

Les phosphogypses sont donc des déchets contenant des substances radioactives, de très longue période physique et de très forte radiotoxicité. De tels déchets devraient être conditionnés dans des containers étanches, disposés dans un site ad hoc présentant d'excellentes garanties de confinement et sur le très long terme.

Les observations de terrain montrent qu'à Huelva c'est le contraire qui est fait.

Les déchets ont été déversés en vrac, sans couche imperméable au niveau du sol (a priori), dans une zone marécageuse, en bordure de rivage, sans confinement pérenne de la surface (couche de terre de quelques dizaines de centimètres qui est entraînée par les pluies), sans dispositif empêchant l'accès des promeneurs, pêcheurs, etc.

### **Le problème du césium 137**

De plus, les autorités ont ajouté à cette pollution par des radionucléides liés au phosphogypse, une pollution par du césium 137. Le césium 137 est un radionucléide artificiel, émetteur bêta et gamma, de période physique égale à 30 ans c'est-à-dire que sa radioactivité est divisée par 2 au bout de 30 ans, par 4 au bout de 60 ans, etc.

Les mesures effectuées au laboratoire de la CRIIRAD sur les échantillons d'eau et de sédiments prélevés par Greenpeace sur la bordure de la décharge CRI-9 confirment que du césium 137 est entraîné par les eaux de ruissellement (césium 137 : 1,73 Bq/l dans la fraction insoluble et 0,41 Bq/l dans la fraction soluble). Une partie s'accumule dans les sédiments en aval (jusqu'à 3 200 Bq/kg sec pour le césium 137).

Il existe également des fuites d'uranium 238 contenu dans les déchets de phosphogypse amoncelés dans la décharge CRI-9 (Uranium 238 : 14,6 Bq/l dans la fraction insoluble des eaux de ruissellement).

## **Conclusion**

Les déchets de phosphogypse et les déchets ACERINOX contenant du césium 137 posent de sérieux problèmes de radioprotection. Face à cette situation la CRIIRAD recommande :

1. La réalisation d'une expertise radioécologique complète comportant des mesures des taux d'émanation de radon dans l'atmosphère, des contrôles de radioactivité de la faune et de la flore, des eaux de surface et souterraines, des bioindicateurs atmosphériques et aquatiques, des sédiments et des denrées alimentaires du secteur. Cette expertise devra également faire l'inventaire de l'ensemble des substances radioactives (tonnage, activité massique, activité totale).
2. Le lancement d'une étude de faisabilité concernant la possibilité de reprise des déchets de phosphogypse et des déchets ACERINOX et leur transfert vers un site de stockage adapté.
3. Si le transfert des déchets vers un site adapté n'est pas faisable, il est nécessaire de prévoir des travaux visant à :
  - améliorer le confinement des déchets, ralentir et limiter au maximum les transferts de radionucléides vers l'environnement et les populations (transferts à l'atmosphère et via le ruissellement),
  - mettre en place un plan de surveillance chimique et radiologique approfondi ;
  - mettre en place les dispositifs permettant de garantir la mémoire du site sur le long terme (plusieurs centaines d'années pour le césium 137, plusieurs millions à milliards d'années pour le phosphogypse), et interdire la construction et certains travaux (fouilles, creusements) sur le site.
4. Rechercher les responsabilités dans ce dossier, en particulier au niveau des autorités qui ont autorisé de tels dysfonctionnements. S'agissant des substances contenant des radionucléides naturels à des taux élevés, comme le phosphogypse, la prise de conscience des risques radiologiques est assez récente (1986 pour la CIPR, 1996 pour la directive Euratom de mai 1996) et les Etats membres avaient jusqu'au 13 mai 2 000 pour mettre leur législation à niveau. Dans le cas du césium 137 il est difficile de trouver des excuses aux responsables qui ont autorisé le déversement délibéré de ces déchets radioactifs dans des conditions aussi défavorables à la protection de l'environnement et des populations.

## ANNEXE 1 / Chaînes de désintégration de l'uranium 238, uranium 235 et thorium 232

Note : les radionucléides figurant en gras sont détectables par spectrométrie gamma

### CHAINE RADIOACTIVE FAMILLE DE L'URANIUM 238

Radioéléments	Mode de désintégration	Période de radioactivité
Uranium 238	$\alpha$	4,5 milliards d'années
<b>Thorium 234</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>24 jours</b>
<b>Protactinium 234m</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>1,2 minutes.</b>
Uranium 234	$\alpha$	250 000 ans
<b>Thorium 230</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b>75 000 ans</b>
<b>Radium 226</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b>1 600 ans</b>
Radon 222	$\alpha$	3,8 jours
Polonium 218	$\alpha$	3 minutes
<b>Plomb 214</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>27 minutes</b>
<b>Bismuth 214</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>20 minutes</b>
Polonium 214	$\alpha$	$1,6 \cdot 10^{-4}$ secondes
<b>Plomb 210</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>22,3 ans</b>
Bismuth 210	$\beta$	5 jours
Polonium 210	$\alpha$	138,5 jours
Plomb 206		Stable

**CHAINE RADIOACTIVE**  
**Famille de l'Uranium 235**

Radioéléments	Mode de désintégration	Période radioactive
<b>Uranium 235</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b>700 millions d'années</b>
Thorium 231	$\beta$	25,6 heures
<b>Protactinium 231</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b>33 000 ans.</b>
Actinium 227	$\beta$	21,8 ans
<b>Thorium 227</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b>18,7 jours</b>
<b>Radium 223</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b>11,4 jours</b>
<b>Radon 219</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b>3,9 secondes</b>
Polonium 215	$\alpha$	1,8 $10^{-3}$ secondes
<b>Plomb 211</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>36 minutes</b>
Bismuth 211	$\alpha$	2,2 minutes
Thallium 207	$\beta$	4,8 minutes
Plomb 207		Stable

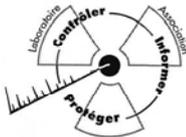
## CHAINE RADIOACTIVE

### *Famille du thorium 232*

Radioéléments	Mode de désintégration	Période de radioactivité
Thorium 232	$\alpha$	14 milliards d'années
Radium 228	$\beta$	5,8 ans
<b>Actinium 228</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>6,1 heures</b>
Thorium 228	$\alpha$	1,9 an
Radium 224	$\alpha$	3,7 jours
Radon 220	$\alpha$	55,6 secondes
Polonium 216	$\alpha$	0,15 secondes
<b>Plomb 212</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>10,6 heures</b>
<b>Bismuth 212</b>	<b><math>\alpha \beta</math></b>	<b>1 heure</b>
<b>Thallium 208</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>3 minutes</b>
Polonium 212	$\alpha$	$3 \cdot 10^{-7}$ secondes
Plomb 208		Stable

## ANNEXE 2 / Analyses par spectrométrie gamma sur les sols, déchets et eau prélevés par la CRIIRAD à Huelva

### LABORATOIRE DE LA CRIIRAD



Site internet : [www.criirad.org](http://www.criirad.org)  
E-mail : [laboratoire@criirad.org](mailto:laboratoire@criirad.org)

**Commission de Recherche  
et d'Information Indépendantes  
sur la Radioactivité**

Le Cime  
471 avenue Victor Hugo  
26000 Valence - France  
Tél. : + 33 (0)4 75 41 82 50  
Fax : + 33 (0)4 75 81 26 48

Valence, le 28/11/2007

Laboratoire agréé par les ministères chargés de la santé et de l'environnement pour les mesures de radioactivité de l'environnement – portée détaillée de l'agrément disponible sur demande ou consultable sur [www.criirad.org](http://www.criirad.org).

Méthode d'essai : spectrométrie gamma en containers de géométrie normalisée.  
Détecteur semi-conducteur au germanium hyperpur refroidi à l'azote liquide.  
Efficacité relative de 22 à 24 %. Résolution de 1,7 keV pour la raie à 1,33 MeV.

### RAPPORT D'ESSAI N°23378-1 PAGE 1 / PAGE 1 RESULTATS D'ANALYSE EN SPECTROMETRIE GAMMA

#### Identification de l'échantillon analysé

Etude HUELVA  
Code Prélèvement ST 0  
Code Enregistrement 081007A1  
N° d'analyse C 23378  
Nature de l'échantillon Terre de marais  
Strate 0-10 cm  
Taux de matière sèche 41,9%  
Lieu de prélèvement Huelva  
Localisation du prélèvement Espagne  
Corrales RD (marais)

Latitude, longitude (degrés minutes) N° 138

Le présent rapport comporte 1 page et ne concerne que l'échantillon soumis à l'analyse.  
La reproduction de ce rapport n'est autorisée que sous sa forme intégrale.

#### Prélèvement

Date de prélèvement 03/10/2007  
Opérateur de prélèvement Laboratoire de la CRIIRAD  
Mode de prélèvement Pelle

#### Pré-traitement

Date de préparation 11/10/2007  
Délai avant analyse (j) 34  
Conditions de préparation Mis à l'étuve. Température 105°C.  
Tamisé à 2 mm.

#### Analyse en spectrométrie gamma

Date de mesure 13/11/2007  
Géométrie de comptage Pétri  
Etat de l'échantillon à l'analyse Sec  
Masse analysée (g) 47,84  
Temps de comptage (s) 55 669

#### Mesures radiométriques in situ au point de prélèvement

Appareil de mesure Novelec DG5  
Flux gamma au contact du sol (C/S) 90  
Flux gamma à 1 m du sol (C/S) 70

#### Activités exprimées en Becquerels par kilogramme sec (Bq/kg sec)

Eléments radioactifs naturels*	Activité et incertitude ou limite de détection si <	
<b>Chaîne de l'Uranium 238</b>		
Thorium 234**	270	± 60
Protactinium 234m	<	500
Thorium 230**	<	390
Radium 226***	156	± 22
Plomb 214	161	± 23
Bismuth 214	152	± 22
Plomb 210**	219	± 45
<b>Chaîne de l'Uranium 235</b>		
Uranium 235	<	42
Protactinium 231	<	33
Thorium 227	<	8
Radium 223	<	15
Radon 219	<	10
Plomb 211	<	22
<b>Chaîne du Thorium 232</b>		
Actinium 228	56	± 16
Plomb 212	50	± 8
Thallium 208	17,8	± 4,4
Potassium 40	<	600
Béryllium 7	<	6
Eléments radioactifs artificiels	Activité et incertitude ou limite de détection si <	
Césium 137	10,1	± 3,0
Césium 134	<	0,8

Activités ramenées à la date de prélèvement

\* Eléments radioactifs existant à l'état naturel. Leur présence dans l'échantillon peut être naturelle ou liée à des activités humaines.

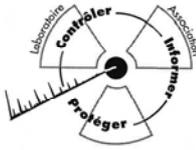
\*\* S'agissant de raies gamma à basse énergie (< 100 keV), les valeurs publiées constituent des valeurs par défaut, compte tenu des phénomènes d'autoatténuation possibles au sein de l'échantillon.

\*\*\* Le Radium 226 est évalué à partir de ses descendants le Plomb 214 et le Bismuth 214 à l'équilibre, soit plus de 21 jours après conditionnement de l'échantillon.

**Stéphane PATRIGEON**  
Technicien de laboratoire

**Bruno CHAREYRON**  
Responsable du laboratoire

## LABORATOIRE DE LA CRIIRAD



Site internet : [www.criirad.org](http://www.criirad.org)  
E-mail : [laboratoire@criirad.org](mailto:laboratoire@criirad.org)

**Commission de Recherche  
et d'Information Indépendantes  
sur la Radioactivité**

Le Cime  
471 avenue Victor Hugo  
26000 Valence - France  
Tél. : + 33 (0)4 75 41 82 50  
Fax : + 33 (0)4 75 81 26 48

Valence, le 28/11/2007

Laboratoire agréé par les ministères chargés de la santé et de l'environnement pour les mesures de radioactivité de l'environnement – portée détaillée de l'agrément disponible sur demande ou consultable sur [www.criirad.org](http://www.criirad.org).

Méthode d'essai : spectrométrie gamma en containers de géométrie normalisée.  
DéTECTEUR semi-conducteur au germanium hyperpur refroidi à l'azote liquide.  
Efficacité relative de 22 à 24 %. Résolution de 1,7 keV pour la raie à 1,33 MeV.

### RAPPORT D'ESSAI N° 23372-1 PAGE 1 / PAGE 1 RESULTATS D'ANALYSE EN SPECTROMETRIE GAMMA

#### Identification de l'échantillon analysé

Etude HUELVA

Code Prélèvement ST1  
Code Enregistrement 081007A6  
N° d'analyse C 23372

Nature de l'échantillon Déchet phosphogypse (noir)  
Strate 0-10 cm

Taux de matière sèche 53,2%

Lieu de prélèvement Huelva  
Localisation du prélèvement Espagne  
(Est des lagunes de décantation)

Latitude, longitude (degrés minutes) N° 139

#### Prélèvement

Date de prélèvement 03/10/2007  
Opérateur de prélèvement Laboratoire de la CRIIRAD  
Mode de prélèvement Pelle

#### Pré-traitement

Date de préparation 11/10/2007  
Décal avant analyse (j) 32  
Conditions de préparation Mis à l'étuve. Température 105°C.  
Tamisé à 2 mm.

#### Analyse en spectrométrie gamma

Date de mesure 12/11/2007  
Géométrie de comptage Pétri  
Etat de l'échantillon à l'analyse Sec  
Masse analysée (g) 55,07  
Temps de comptage (s) 27 553

Le présent rapport comporte 1 page et ne concerne que l'échantillon soumis à l'analyse.  
La reproduction de ce rapport n'est autorisée que sous sa forme intégrale.

#### Mesures radiométriques in situ au point de prélèvement

Appareil de mesure Novelec DG5  
Flux gamma au contact du sol (C/S) 3500  
Flux gamma à 1 m du sol (C/S) 1300

#### Activités exprimées en Becquerels par kilogramme sec (Bq/kg sec)

Eléments radioactifs naturels*	Activité et incertitude ou limite de détection si <		
<b>Chaîne de l'Uranium 238</b>			
Thorium 234**	3 020	±	470
Protactinium 234m	<		3 700
Thorium 230**	11 100	±	3 000
Radium 226***	18 000	±	1 900
Plomb 214	18 700	±	1 900
Bismuth 214	17 300	±	1 800
Plomb 210**	10 100	±	1 200
<b>Chaîne de l'Uranium 235</b>			
Uranium 235	<		300
Protactinium 231	<		190
Thorium 227	390	±	120
Radium 223	410	±	190
Radon 219	<		450
Plomb 211	<		450
<b>Chaîne du Thorium 232</b>			
Actinium 228	<		100
Plomb 212	129	±	25
Thallium 208	34	±	10
Potassium 40	<		310
Béryllium 7	<		34
<b>Eléments radioactifs artificiels</b>			
Activité et incertitude ou limite de détection si <			
Césium 137	<		4,4
Césium 134	<		4,2

Activités ramenées à la date de prélèvement

\* Eléments radioactifs existant à l'état naturel. Leur présence dans l'échantillon peut être naturelle ou liée à des activités humaines.

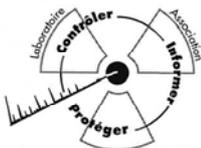
\*\* S'agissant de raies gamma à basse énergie (< 100 keV), les valeurs publiées constituent des valeurs par défaut, compte tenu des phénomènes d'autoatténuation possibles au sein de l'échantillon.

\*\*\* Le Radium 226 est évalué à partir de ses descendants le Plomb 214 et le Bismuth 214 à l'équilibre, soit plus de 21 jours après conditionnement de l'échantillon.

**Stéphane PATRIGEON**  
Technicien de laboratoire

**Bruno CHAREYRON**  
Responsable du laboratoire

## LABORATOIRE DE LA CRIIRAD



Site internet : [www.criirad.org](http://www.criirad.org)  
E-mail : [laboratoire@criirad.org](mailto:laboratoire@criirad.org)

### Commission de Recherche et d'Information Indépendantes sur la Radioactivité

Le Cime  
471 avenue Victor Hugo  
26000 Valence - France  
Tél. : + 33 (0)4 75 41 82 50  
Fax : + 33 (0)4 75 81 26 48

Valence, le 28/11/2007

Laboratoire agréé par les ministères chargés de la santé et de l'environnement pour les mesures de radioactivité de l'environnement – portée détaillée de l'agrément disponible sur demande ou consultable sur [www.criirad.org](http://www.criirad.org).

Méthode d'essai : spectrométrie gamma en containers de géométrie normalisée.  
Déflecteur semi-conducteur au germanium hyperpur refroidi à l'azote liquide.  
Efficacité relative de 22 à 24 %. Résolution de 1,7 keV pour la raie à 1,33 MeV.

## RAPPORT D'ESSAI N° 23379-1 PAGE 1 / PAGE 1 RESULTATS D'ANALYSE EN SPECTROMETRIE GAMMA

### Identification de l'échantillon analysé

Etude HUELVA  
Code Prélèvement ST2  
Code Enregistrement 081007A4  
N° d'analyse B 23379  
Nature de l'échantillon Déchet phosphogypse (blanc)  
Strate 0-10 cm  
Taux de matière sèche 66,6%  
Lieu de prélèvement Huelva  
Localisation du prélèvement Espagne  
(Est lagunes de décantation)

Latitude, longitude (degrés minutes) N°140

Le présent rapport comporte 1 page et ne concerne que l'échantillon soumis à l'analyse.  
La reproduction de ce rapport n'est autorisée que sous sa forme intégrale.

### Prélèvement

Date de prélèvement 03/10/2007  
Opérateur de prélèvement Laboratoire de la CRIIRAD  
Mode de prélèvement Pelle

### Pré-traitement

Date de préparation 11/10/2007  
Délai avant analyse (i) 34  
Conditions de préparation Mis à l'étuve. Température 105°C.  
Tamisé à 2 mm.

### Analyse en spectrométrie gamma

Date de mesure 13/11/2007  
Géométrie de comptage Pétri  
Etat de l'échantillon à l'analyse Sec  
Masse analysée (g) 64,06  
Temps de comptage (s) 55 349

### Mesures radiométriques in situ au point de prélèvement

Appareil de mesure Novelec DG5  
Flux gamma au contact du sol (C/S) 500  
Flux gamma à 1 m du sol (C/S) 100

### Activités exprimées en Becquerels par kilogramme sec (Bq/kg sec)

Eléments radioactifs naturels*	Activité et incertitude ou limite de détection si <	
<b>Chaîne de l'Uranium 238</b>		
Thorium 234**	770	± 120
Protactinium 234m	<	1 300
Thorium 230**	<	310
Radium 226***	1 070	± 120
Plomb 214	1 130	± 120
Bismuth 214	1 010	± 110
Plomb 210**	17 600	± 1 900
<b>Chaîne de l'Uranium 235</b>		
Uranium 235	<	70
Protactinium 231	<	50
Thorium 227	49	± 21
Radium 223	<	90
Radon 219	58	± 28
Plomb 211	<	31
<b>Chaîne du Thorium 232</b>		
Actinium 228	19	± 9
Plomb 212	19,0	± 4,6
Thallium 208	5,3	± 2,5
Potassium 40	<	100
Béryllium 7	<	9

Eléments radioactifs artificiels	Activité et incertitude ou limite de détection si <	
Césium 137	<	1,1
Césium 134	<	1,1

\* Eléments radioactifs existant à l'état naturel. Leur présence dans l'échantillon peut être naturelle ou liée à des activités humaines.

\*\* S'agissant de raies gamma à basse énergie (< 100 keV), les valeurs publiées constituent des valeurs par défaut, compte tenu des phénomènes d'autoatténuation possibles au sein de l'échantillon.

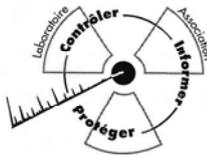
\*\*\* Le Radium 226 est évalué à partir de ses descendants le Plomb 214 et le Bismuth 214 à l'équilibre, soit plus de 21 jours après conditionnement de l'échantillon.

Activités ramenées à la date de prélèvement

**Stéphane PATRIGEON**  
Technicien de laboratoire

**Bruno CHAREYRON**  
Responsable du laboratoire

## LABORATOIRE DE LA CRIIRAD



Site internet : [www.criirad.org](http://www.criirad.org)  
E-mail : [laboratoire@criirad.org](mailto:laboratoire@criirad.org)

**Commission de Recherche  
et d'Information Indépendantes  
sur la Radioactivité**

Le Cime  
471 avenue Victor Hugo  
26000 Valence - France  
Tél. : + 33 (0)4 75 41 82 50  
Fax : + 33 (0)4 75 81 26 48

Valence, le 28/11/2007

Laboratoire agréé par les ministères chargés de la santé et de l'environnement pour les mesures de radioactivité de l'environnement – portée détaillée de l'agrément disponible sur demande ou consultable sur [www.criirad.org](http://www.criirad.org).

Méthode d'essai : spectrométrie gamma en containers de géométrie normalisée.  
DéTECTEUR semi-conducteur au germanium hyperpur refroidi à l'azote liquide.  
Efficacité relative de 22 à 24 %. Résolution de 1,7 keV pour la raie à 1,33 MeV.

### RAPPORT D'ESSAI N°23376-1 PAGE 1 / PAGE 1 RESULTATS D'ANALYSE EN SPECTROMETRIE GAMMA

#### Identification de l'échantillon analysé

Etude HUELVA  
Code Prélèvement ST3  
Code Enregistrement 081007A3  
N° d'analyse B 23376  
Nature de l'échantillon Déchet titane  
Strate 0-10 cm  
Taux de matière sèche 68,4%  
Lieu de prélèvement Huelva  
Localisation du prélèvement Espagne  
Décharge CRI-9

Latitude, longitude (degrés minutes) N° 141

Le présent rapport comporte 1 page et ne concerne que l'échantillon soumis à l'analyse.  
La reproduction de ce rapport n'est autorisée que sous sa forme intégrale.

#### Prélèvement

Date de prélèvement 04/10/2007  
Opérateur de prélèvement Laboratoire de la CRIIRAD  
Mode de prélèvement Pelle

#### Pré-traitement

Date de préparation 11/10/2007  
Décal avant analyse (i) 33  
Conditions de préparation Mis à l'étuve. Température 105°C.  
Tamisé à 2 mm.

#### Analyse en spectrométrie gamma

Date de mesure 13/11/2007  
Géométrie de comptage Pétri  
Etat de l'échantillon à l'analyse Sec  
Masse analysée (g) 51,93  
Temps de comptage (s) 29 858

#### Mesures radiométriques in situ au point de prélèvement

Appareil de mesure Novelec DG5  
Flux gamma au contact du sol (C/S) 630  
Flux gamma à 1 m du sol (C/S) 500

#### Activités exprimées en Becquerels par kilogramme sec (Bq/kg sec)

Eléments radioactifs naturels*	Activité et incertitude ou limite de détection si <	
<b>Chaîne de l'Uranium 238</b>		
Thorium 234**	150 ±	60
Protactinium 234m	<	300
Thorium 230**	<	330
Radium 226***	540 ±	70
Plomb 214	570 ±	70
Bismuth 214	500 ±	70
Plomb 210**	370 ±	70
<b>Chaîne de l'Uranium 235</b>		
Uranium 235	<	27
Protactinium 231	<	90
Thorium 227	<	21
Radium 223	<	38
Radon 219	<	25
Plomb 211	<	50
<b>Chaîne du Thorium 232</b>		
Actinium 228	1 280 ±	160
Plomb 212	590 ±	70
Thallium 208	175 ±	24
Potassium 40	<	390
Béryllium 7	<	17
<b>Eléments radioactifs artificiels</b>		
Activité et incertitude ou limite de détection si <		
Césium 137	<	2,6
Césium 134	<	2,2

Activités ramenées à la date de prélèvement

\* Eléments radioactifs existant à l'état naturel. Leur présence dans l'échantillon peut être naturelle ou liée à des activités humaines.

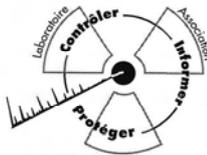
\*\* S'agissant de raies gamma à basse énergie (< 100 keV), les valeurs publiées constituent des valeurs par défaut, compte tenu des phénomènes d'autoatténuation possibles au sein de l'échantillon.

\*\*\* Le Radium 226 est évalué à partir de ses descendants le Plomb 214 et le Bismuth 214 à l'équilibre, soit plus de 21 jours après conditionnement de l'échantillon.

**Stéphane PATRIGEON**  
Technicien de laboratoire

**Bruno CHAREYRON**  
Responsable du laboratoire

## LABORATOIRE DE LA CRIIRAD



Site internet : [www.criirad.org](http://www.criirad.org)  
E-mail : [laboratoire@criirad.org](mailto:laboratoire@criirad.org)

**Commission de Recherche  
et d'Information Indépendantes  
sur la Radioactivité**

Le Cime  
471 avenue Victor Hugo  
26000 Valence - France  
Tél. : + 33 (0)4 75 41 82 50  
Fax : + 33 (0)4 75 81 26 48

Valence, le 28/11/2007

Laboratoire agréé par les ministères chargés de la santé et de l'environnement pour les mesures de radioactivité de l'environnement – portée détaillée de l'agrément disponible sur demande ou consultable sur [www.criirad.org](http://www.criirad.org).

Méthode d'essai : spectrométrie gamma en containers de géométrie normalisée.  
DéTECTEUR semi-conducteur au germanium hyperpur refroidi à l'azote liquide.  
Efficacité relative de 22 à 24 %. Résolution de 1,7 keV pour la raie à 1,33 MeV.

### RAPPORT D'ESSAI N°23373-1 PAGE 1 / PAGE 1 RESULTATS D'ANALYSE EN SPECTROMETRIE GAMMA

#### Identification de l'échantillon analysé

Etude HUELVA  
Code Prélèvement ST4  
Code Enregistrement 081007A2  
N° d'analyse B 23373  
Nature de l'échantillon Terre superficielle  
Strate 0-10 cm  
Taux de matière sèche 88,6%  
Lieu de prélèvement Huelva  
Localisation du prélèvement Espagne  
Palos (verger)

Latitude, longitude (degrés minutes) N° 142

Le présent rapport comporte 1 page et ne concerne que l'échantillon soumis à l'analyse.  
La reproduction de ce rapport n'est autorisée que sous sa forme intégrale.

#### Prélèvement

Date de prélèvement 04/10/2007  
Opérateur de prélèvement Laboratoire de la CRIIRAD  
Mode de prélèvement Pelle

#### Pré-traitement

Date de préparation 11/10/2007  
Décal avant analyse (i) 32  
Conditions de préparation Mis à l'étuve. Température 105°C.  
Tamisé à 2 mm.

#### Analyse en spectrométrie gamma

Date de mesure 12/11/2007  
Géométrie de comptage Pétri  
Etat de l'échantillon à l'analyse Sec  
Masse analysée (g) 80,22  
Temps de comptage (s) 27 132

#### Mesures radiométriques in situ au point de prélèvement

Appareil de mesure Novelec DG5  
Flux gamma au contact du sol (C/S) 80  
Flux gamma à 1 m du sol (C/S) 70

#### Activités exprimées en Becquerels par kilogramme sec (Bq/kg sec)

Eléments radioactifs naturels*	Activité et incertitude ou limite de détection si <	
<b>Chaîne de l'Uranium 238</b>		
Thorium 234**	<	30
Protactinium 234m	<	140
Thorium 230**	<	120
Radium 226***	23 ±	6
Plomb 214	22 ±	6
Bismuth 214	23 ±	6
Plomb 210**	<	44
<b>Chaîne de l'Uranium 235</b>		
Uranium 235	<	11
Protactinium 231	<	34
Thorium 227	<	8
Radium 223	<	16
Radon 219	<	9
Plomb 211	<	21
<b>Chaîne du Thorium 232</b>		
Actinium 228	30 ±	9
Plomb 212	27 ±	5
Thallium 208	8,2 ±	2,3
Potassium 40	350 ±	80
Béryllium 7	<	6
<b>Eléments radioactifs artificiels</b>		
Activité et incertitude ou limite de détection si <		
Césium 137	<	0,9
Césium 134	<	0,7

Activités ramenées à la date de prélèvement

\* Eléments radioactifs existant à l'état naturel. Leur présence dans l'échantillon peut être naturelle ou liée à des activités humaines.

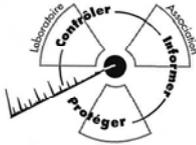
\*\* S'agissant de raies gamma à basse énergie (< 100 keV), les valeurs publiées constituent des valeurs par défaut, compte tenu des phénomènes d'autoatténuation possibles au sein de l'échantillon.

\*\*\* Le Radium 226 est évalué à partir de ses descendants le Plomb 214 et le Bismuth 214 à l'équilibre, soit plus de 21 jours après conditionnement de l'échantillon.

**Stéphane PATRIGEON**  
Technicien de laboratoire

**Bruno CHAREYRON**  
Responsable du laboratoire

## LABORATOIRE DE LA CRIIRAD



Site internet : [www.criirad.org](http://www.criirad.org)  
E-mail : [laboratoire@criirad.org](mailto:laboratoire@criirad.org)

**Commission de Recherche  
et d'Information Indépendantes  
sur la Radioactivité**

Le Cime  
471 avenue Victor Hugo  
26000 Valence - France  
Tél. : + 33 (0)4 75 41 82 50  
Fax : + 33 (0)4 75 81 26 48

Valence, le 28/11/2007

Laboratoire agréé par les ministères chargés de la santé et de l'environnement pour les mesures de radioactivité de l'environnement – portée détaillée de l'agrément disponible sur demande ou consultable sur [www.criirad.org](http://www.criirad.org).

Méthode d'essai : spectrométrie gamma en containers de géométrie normalisée.  
DéTECTEUR semi-conducteur au germanium hyperpur refroidi à l'azote liquide.  
Efficacité relative de 22 à 24 %. Résolution de 1,7 keV pour la raie à 1,33 MeV.

### RAPPORT D'ESSAI N°23380-1 PAGE 1 / PAGE 1 RESULTATS D'ANALYSE EN SPECTROMETRIE GAMMA

#### Identification de l'échantillon analysé

Etude HUELVA  
Code Prélèvement ST1  
Code Enregistrement 081007A7  
N° d'analyse C 23380  
Nature de l'échantillon Eau  
Ecoulement sur  
déchet phosphogypse

#### Prélèvement

Date de prélèvement 04/10/2007  
Opérateur de prélèvement Laboratoire de la CRIIRAD  
Mode de prélèvement Flacon

#### Pré-traitement

Date de préparation 09/10/2007  
Délai avant analyse (j) 36

#### Analyse en spectrométrie gamma

Date de mesure 14/11/2007  
Géométrie de comptage B250  
Etat de l'échantillon à l'analyse Frais  
Masse analysée (g) 277,73  
Temps de comptage (s) 86 156

Lieu de prélèvement Huelva  
Localisation du prélèvement Espagne  
(Est lagunes de décantation)

Le présent rapport comporte 1 page et ne concerne que l'échantillon soumis à l'analyse.  
La reproduction de ce rapport n'est autorisée que sous sa forme intégrale.

#### Activités exprimées en Becquerels par kilogramme frais (Bq/kg frais)

Éléments radioactifs naturels*	Activité et incertitude ou limite de détection si <	
<b>Chaîne de l'Uranium 238</b>		
Thorium 234**	<	18
Protactinium 234m	<	90
Thorium 230**	<	23
Radium 226***	<	1,3
Plomb 214	<	1,3
Bismuth 214	<	2,9
Plomb 210**	30	± 9
<b>Chaîne de l'Uranium 235</b>		
Uranium 235	<	5
Protactinium 231	<	8
Thorium 227	<	2,1
Radium 223	<	3,6
Radon 219	<	2,2
Plomb 211	<	5
<b>Chaîne du Thorium 232</b>		
Actinium 228	<	2,8
Plomb 212	<	1,3
Thallium 208	<	0,7
Potassium 40	<	50
Béryllium 7	<	1,5
<b>Éléments radioactifs artificiels</b>		
Activité et incertitude ou limite de détection si <		
Césium 137	<	0,22
Césium 134	<	0,19

Activités ramenées à la date de prélèvement

\* Éléments radioactifs existant à l'état naturel. Leur présence dans l'échantillon peut être naturelle ou liée à des activités humaines.

\*\* S'agissant de raies gamma à basse énergie (< 100 keV), les valeurs publiées constituent des valeurs par défaut, compte tenu des phénomènes d'autoatténuation possibles au sein de l'échantillon.

\*\*\* Le Radium 226 est évalué à partir de ses descendants le Plomb 214 et le Bismuth 214 à l'équilibre, soit plus de 21 jours après conditionnement de l'échantillon.

**Stéphane PATRIGEON**  
Technicien de laboratoire

**Bruno CHAREYRON**  
Responsable du laboratoire

## ANNEXE 3 / Analyses par spectrométrie gamma sur les eaux prélevées par Greenpeace sur le site CRI-9 à Huelva

Table 4 / Water samples W3 and W4

HUELVA / SPAIN (CRI-9 dump)

Sampling by GREENPEACE

Gamma spectrometry analysis by the CRIIRAD Laboratory (France)

Final results

CRIIRAD code	251007A5	251007A5	251007A5	251007A6
Sample code	W3	W3	W3	W4
Sampling location	Taken from a small stream, just downstream from where the highest levels of Cs-137 were measured by in situ spectrometry (Greenpeace)	Taken from a small stream, just downstream from where the highest levels of Cs-137 were measured by in situ spectrometry (Greenpeace)	Taken from a small stream, just downstream from where the highest levels of Cs-137 were measured by in situ spectrometry (Greenpeace)	From monitoring station S4-5, a few hundred meters from where Greenpeace found the leaking Cs 137 Water level -4 m from surface
Sampling day	17/10/2007	17/10/2007	17/10/2007	17/10/2007
Sample type	Water (1 liter)	Water (1 liter)	Water (1 liter)	Water (1 liter)

Preparation of sample by CRIIRAD lab.	No filtration	Fraction > 8 microns	Fraction < 8 microns	No filtration

Analysis number	23338	23368	23383	23340
Counting geometry	C MAR	Petri	B MAR	C MAR
Wet (W) or Dry (D) when analysed	W	W	W	W
Weight (grams)	553,23	36,21	570,00	586,63
Counting time (seconds)	26 471	26 917	142 206	54 593
Counting day	25/10/2007	09/11/2007	14/11/2007	25/10/2007

Natural nuclides	Energy (KeV)	Results in Bq/l (Becquerel per liter)				
Uranium 238 decay chain						
Thorium 234 *	63,3	< 8,8	14,6 +/- 3,2	< 1,6	< 4,4	
Th230*	67,7	< 15,4	< 4,8	NM	< 9,4	
Lead 214	351,9	< 2,1	< 0,4	< 0,5	< 0,4	
Bismuth 214	609,3	< 1,7	< 0,3	< 0,3	< 0,8	
Lead 210*	46,5	< 5,8	traces < 5,2	< 3,0	< 3,4	
Uranium 235 decay chain						
Uranium 235	163,4	< 6,0	traces < 2,7	< 0,8	< 1,6	
Thorium 232 decay chain						
Actinium 228	911,2	< 1,2	< 0,7	< 0,5	< 1,7	
Lead 212	238,6	< 0,6	< 0,4	< 0,2	< 0,3	
Thallium 208	583,0	< 0,4	< 0,2	< 0,2	< 0,3	
Potassium 40	1 460,8	< 23,3	< 8,4	< 7,4	< 31,4	
Beryllium 7	477,6	< 1,0	< 0,4	< 0,5	< 0,6	

Artificial nuclides <sup>1</sup>	Energy (KeV)	Results in Bq/l (Becquerel per liter)				
Caesium 137 (2)	661,6	Detected (see 2)	1,73 +/- 0,35	0,41 +/- 0,14	< 0,1	
Caesium 134	604,7	< 0,1	< 0,04	< 0,1	< 0,1	
Cobalt 58	810,8	< 0,1	NM	< 0,1	< 0,1	
Cobalt 60	1 332,5	< 0,1	NM	< 0,1	< 0,1	
Manganese 54	834,8	< 0,1	NM	< 0,1	< 0,1	
Antimony 125	427,9	< 0,3	NM	< 0,2	< 0,2	
Iodine 131	364,5	< 0,2	NM	< 0,6	< 0,1	
Cerium 144	133,5	< 0,6	NM	< 0,4	< 0,4	
Silver 110m	657,7	< 0,1	NM	< 0,1	< 0,1	
Americium 241 *	59,5	< 0,2	NM	< 0,1	< 0,1	
Iodine 129*	29,6	< 0,2	NM	< 0,1	< 0,1	
Ruthenium / Rhodium 106	621,9	< 1,0	NM	< 0,6	< 0,7	

\* : For low energy gamma emitters (<100 keV), given values could be underestimated due to self absorption

1 : No other gamma emitting artificial nuclides have been identified on the gamma spectra (gamma energy between 20 keV and 2 MeV)

2 : CS 137 is actually present in the sample but the activity has to be calculated after filtering the sample first.