

Commission de Recherche et d'Information Indépendantes sur la Radioactivité

Analyse de phosphate bi calcique issu de l'usine Erkimia de Flix en Catalogne (Espagne)

Référence : CRIIRAD 05-39 / 30 janvier 2006/ V3

Analyses réalisées par le laboratoire de la CRIIRAD à la demande de monsieur Josep Ros

Contexte

L'usine Erkimia située sur la commune de Flix en Catalogne (Espagne) fabrique du phosphate bi-calcique à partir de phosphorite en provenance du Maroc.

Une étude conduite par des scientifiques catalans (Université Autonome de Barcelone et Conseil Supérieur d'Investigations Scientifiques CSIC) a révélé que les déchets solides de cette usine, rejetés dans le fleuve Ebre de 1973 à 1988 comportaient des teneurs en radionucléides naturels élevées (activité de l'uranium 238 comprise entre 700 et 11 700 Bq/kg, alors que l'activité moyenne de l'écorce terrestre est de 40 Bq/kg).

Courant 2004, une équipe de journalistes de la Télévision de Catalogne a conduit une enquête au cours de laquelle elle a découvert que ces déchets étaient désormais mis en décharge à quelques kilomètres du site industriel.

Un échantillon de ces boues a été adressé au laboratoire de la CRIIRAD et réceptionné le 21 septembre 2004. Les analyses réalisées au laboratoire de la CRIIRAD ont révélé la présence d'un excès de certains radionucléides naturels.

(cf note CRIIRAD N°04-45 du 5 octobre 2004 et annexes 1 et 2).

Logiquement la CRIIRAD et ses partenaires espagnols ont souhaité vérifier la teneur en radionucléides dans le phosphate bi calcique produit par l'usine.

Pour ce faire, les partenaires catalans ont adressé au laboratoire de la CRIIRAD en octobre 2004 et mars 2005 des lots de phosphate bi calcique achetés sur place.

Analyses de phosphate bi calcique au laboratoire de la CRIIRAD

A réception au laboratoire, la mesure du flux de rayonnement gamma¹ sur les matériaux bruts n'a pas révélé d'augmentation du niveau de rayonnement par rapport au bruit de fond ambiant (45 coups par seconde sur l'échantillon pour un bruit de fond de 45 c/s).

Afin de caractériser les échantillons, environ 500 grammes ont été conditionnés dans une géométrie calibrée (Marinelli) pour analyse par spectrométrie gamma au laboratoire de la CRIIRAD².

Pour comparaison une autre fraction du lot de mars 2005 a été comptée dans une géométrie Petri (69 grammes) qui permet de limiter les phénomènes d'atténuation des rayonnements gamma de basse énergie.

Compte tenu de l'importance de ce dossier, une fraction aliquote du lot de mars 2005 a été adressée en outre à l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, organisme expert de l'Etat français) pour comparaison des résultats de spectrométrie gamma d'une part et pour dosage du polonium 210 par spectrométrie alpha d'autre part.

Les résultats détaillés des analyses effectuées par les laboratoires de la CRIIRAD et de l'IRSN sont reportés dans le [tableau T1](#).

¹ Mesure effectuée au moyen d'un scintillomètre SPP2 de marque Saphymo.

² Le laboratoire de la CRIIRAD disposait en 2002 de l'agrément délivré par le Ministère de la Santé pour la mesure des radionucléides émetteurs gamma dans l'environnement et la chaîne alimentaire (Arrêté du 13 juin 2002 / JO du 16 juin 2002). Suite aux essais d'intercomparisons effectués en 2004 et 2005, la Commission d'Agrément a décidé de renouveler cet agrément.

Aucun radionucléide artificiel émetteur gamma n'a été mis en évidence.

On détecte par contre un **excès significatif de certains des radionucléides des chaînes de l'uranium 238 et 235.**

Les analyses par spectrométrie gamma, quels que soient le laboratoire et la géométrie de comptage, donnent des résultats comparables aux marges d'incertitude près :

- L'activité de **l'uranium 238**, déterminée à partir de son premier descendant le thorium 234 (émetteur bêta-gamma) est de l'ordre de **1 000 à 1 300 Bq/kg**, soit une valeur plus de 25 fois supérieure à la moyenne de l'écorce terrestre (40 Bq/kg selon l'UNSCEAR). Cette valeur était de 4 000 Bq/kg dans les déchets de l'usine, ce qui montre que la plus grande partie de l'uranium est éliminée dans les déchets.
- On constate un déséquilibre dans la chaîne de l'uranium 238 puisque l'activité du **thorium 230**, (émetteur alpha-gamma), 4^{ème} descendant de l'uranium 238 est inférieure aux limites de détection (< 58 à < 172 Bq/kg) alors que ce radionucléide était détecté dans les déchets (plus de 4 000 Bq/kg).
- Le **radium 226** présente une activité de l'ordre de **50 à 60 Bq/kg**. Cette valeur est près de 10 fois inférieure à celle mesurée dans les déchets.
- Le **plomb 210** a une activité¹ de l'ordre de **1 400 Bq/kg**, près de 5 fois supérieure à celle mesurée par la CRIIRAD dans les déchets (300 Bq/kg).

L'activité de **l'uranium 235** est de l'ordre de 40 à 69 Bq/kg (lot de mars 2005). Compte tenu des marges d'incertitude, ces différents résultats sont compatibles avec un rapport isotopique uranium 238 / uranium 235 correspondant à l'uranium naturel (le rapport théorique est de 21,7)

Les activités des autres radionucléides naturels émetteurs gamma de la chaîne du thorium 232 et celle du potassium 40 sont inférieures aux limites de détection.

Origine des radionucléides

Il est très probable que la phosphorite utilisée comme matière première par l'usine Erkimia présente des teneurs anormalement élevées en uranium, conduisant à une accumulation dans les

¹ Compte tenu de la très faible énergie de sa raie gamma à 46,5 keV, l'activité du plomb 210 est susceptible d'être fortement sous-estimée selon les caractéristiques de la géométrie de comptage utilisée. C'est ce qui explique a priori que l'IRSN mesure 880 Bq/kg (géométrie SG 500) et la CRIIRAD 1 267 à 1 402 Bq/kg (géométrie Pétri et Marinelli moins sensibles à l'auto-atténuation). Le dosage du polonium 210 par spectrométrie alpha réalisée par l'IRSN confirme que l'activité du plomb 210 est bien de l'ordre de 1 400 Bq/kg.

déchets et une présence résiduelle significative de radionucléides dans le phosphate bi calcique.

Les déséquilibres dans la chaîne de l'uranium 238 indiquent que le procédé industriel a agit de façon sélective selon les radionucléides. On notera en particulier que les teneurs résiduelles en uranium 238 et plomb 210 dans le phosphate bi calcique sont élevées. L'activité du plomb 210 dans le phosphate commercialisé est supérieure à celle mesurée dans les déchets.

Risques radiologiques potentiels

Selon nos partenaires catalans, le phosphate bi calcique produit par l'usine Erkimia de Fix est utilisé comme **additif pour l'alimentation animale.**

Il n'est pas exclu qu'il soit en outre utilisé comme **additif alimentaire** pour des produits directement consommés par l'homme, puisque les phosphates bi-calciques figurent clairement dans la composition de certains aliments destinés à l'homme, y compris aux jeunes enfants. En effet, il constituerait un moyen d'apport de calcium à l'organisme.

Bien que naturels, l'uranium 238 et certains de ses descendants sont très radiotoxiques.

Le plomb et le polonium 210 par exemple, présentent une radiotoxicité par ingestion supérieure à celle du plutonium 238.

Or les analyses par spectrométrie alpha confirment que l'activité du **polonium 210** est égale à celle du **plomb 210** et de l'ordre de **1 400 Bq/kg**.

Compte tenu des concentrations élevées en plomb 210 et polonium 210 mesurées, le phosphate bi calcique présente donc des risques significatifs en terme d'exposition aux rayonnements ionisants.

Les calculs reproduits dans les [tableaux T2 A et B](#) montrent que plus de 94 % de la dose par ingestion liée à la consommation de phosphate bi calcique est liée à la présence de plomb 210 et de polonium 210.

A partir des facteurs de dose officiels, on peut estimer que la dose efficace engagée est de l'ordre de 2,8 microSieverts par gramme de phosphate bi calcique pour un adulte et 9,5 microSieverts par gramme pour un enfant de 2 à 7 ans.

L'ingestion de seulement 0,3 gramme de phosphate bi calcique par jour pendant chaque jour de l'année conduirait, pour un enfant de 2 à 7 ans, à dépasser la dose maximale annuelle admissible (1 000 µSv/an pour l'ensemble des pratiques au sens de la Directive Euratom 96/29).

Recommandations

Il convient de rappeler qu'au sens de la Directive Euratom 96 / 29, **l'ajout de substances radioactives dans les denrées alimentaires est interdit** (titre IV, article 6-5 : « *Les Etats membres n'autorisent ni l'addition intentionnelle de substances radioactives dans la production de denrées alimentaires, de jouets, de parures et de produits cosmétiques, ni l'importation ou l'exportation de tels produits* »).

Ce texte s'applique aux pratiques nucléaires, mais on ne voit pas pourquoi cette logique ne serait pas d'application universelle.

Les substances manipulées dans l'usine Erkimia présentent des concentrations en radionucléides telles que l'on peut les qualifier de produits radioactifs au sens de la directive Euratom 96 / 29 (cf note CRIIRAD N°4-45). Leur manipulation et leur utilisation doit donc être strictement contrôlée.

Il est nécessaire de s'interroger sur la justification de l'utilisation de ces substances pour fabriquer des additifs alimentaires et de vérifier :

- a / si cette pratique est réellement indispensable et,
- b / si des alternatives ne peuvent être trouvées pour limiter la radioactivité mise en œuvre (choix des matières premières, amélioration du procédé, etc.).

La CRIIRAD considère qu'une expertise approfondie de la situation radiologique doit être conduite sur le site de l'usine Erkimia à travers l'analyse des matières premières, des déchets (liquides, solides, poussières) et des produits finis.

Les différentes voies d'exposition aux rayonnements ionisants doivent impérativement être analysées à toutes les étapes du procédé industriel.

Il convient d'évaluer et de limiter en particulier les risques liés à :

- L'inhalation de poussières de phosphorite, lors de l'acheminement des matières premières vers l'usine.
- L'inhalation d'un gaz radioactif, le radon 222 produit par la désintégration du radium 226 (chaîne de l'uranium 238) présent dans la phosphorite et les déchets de l'usine.
- L'inhalation de poussières lors du transport des déchets. En effet, un témoin oculaire nous a indiqué que les déchets étaient acheminés par camions non bâchés, depuis l'usine de Fix vers la décharge située à 5 km environ (1 camion toutes les 30 minutes, en octobre 2004, selon ce témoin).
- L'ingestion de radionucléides transportés par les eaux, en particulier pour les déchets anciens. On

parle en effet de plusieurs centaines de milliers de tonnes de déchets stockés, en partie sous eau, dans un barrage implanté dans le cours de l'Ebre en amont de Flix.

- L'ingestion d'aliments contenant du phosphate bi calcique par les consommateurs.
- L'exposition externe, notamment dans l'usine, au rayonnement bêta-gamma émis par certains descendants de l'uranium 238.

Ces différentes voies d'exposition devront être examinées pour :

- Les travailleurs (transport des matériaux, fonctionnement de l'usine).
- L'environnement.
- Les riverains du site industriel et de la décharge.
- Les populations situées en aval du barrage de Flix.
- Les consommateurs d'aliments contenant du phosphate bi calcique.

Il faudrait bien entendu connaître la teneur exacte en phosphate bi calcique dans les aliments pour effectuer des calculs de dose précis.

Dans l'hypothèse où la teneur effective serait de 0,5 %, on peut établir que la consommation de 2 cuillères à café d'un tel aliment chaque jour pourrait conduire un enfant de 2 à 7 ans à subir une dose annuelle de 174 microSieverts (voir tableau T2).

Cette valeur est 17 fois supérieure au seuil du risque négligeable au sens de la Directive Euratom 96 / 29 (10 microSieverts par an) et nettement supérieure, par exemple, à la valeur recommandée par l'OMS pour statuer sur la potabilité des eaux de consommation (100 microSieverts par an).

Le fait que les travailleurs des industries conventionnelles soient moins bien protégés contre les risques liés à l'exposition aux rayonnements ionisants que les travailleurs de l'industrie nucléaire constitue une anomalie.

La directive Euratom 96 / 29 impose que, dans tous les Etats Membres, avant l'année 2000, soient inventoriées toutes les industries mettant en jeu des matériaux à radioactivité naturelle renforcée et que les doses subies par les travailleurs concernés soit évaluées.

Rédacteur : Bruno Chareyron, ingénieur en physique nucléaire, responsable du laboratoire CRIIRAD.

Renseignements à la CRIIRAD (France) : Bruno Chareyron, Tel : 04.75.41.82.50

Contacts en Espagne : DR Josep Puig, GCTPFNN, tel : (34)° 629932908 et M. Josep Ros, Tel : (34) 652966478

Annexe 1 : Analyse préliminaire des déchets de l'usine ERKIMIA réalisée au laboratoire de la CRIIRAD / spectrométrie gamma (rappel)

NATURE	Déchet de décharge usine Erkimia
Date de prélèvement	septembre 2004
Lieu de prélèvement	Flix/ Tarragona / Catalogne
N° d'analyse	C 21515
Date d'analyse	22/09/04
Temps de comptage (s)	30 320
Géométrie	Marinelli
Masse analysée (g)	612,21

Radioactivité naturelle

Chaîne de l' Uranium 238			
uranium 238 / thorium 234*	4 000	±	440
thorium 230	4 900	±	1 000
Plomb 214	670	±	72
Bismuth 214	580	±	63
Plomb 210*	300	±	50
Chaîne de l' Uranium 235			
Uranium 235	140	±	30
Protactinium 231	256	±	77
Thorium 227	290	±	42
Radium 223	153	±	31
Radon 219	160	±	31
Plomb 211	222	±	45
Chaîne du Thorium 232			
Actinium 228	25	±	5
Plomb 212	78	±	11
Thallium 208	24	±	4
Potassium 40		<	60
Beryllium 7		<	4

Radioactivité artificielle

Césium 137		<	0,5
Césium 134		<	0,5
Cobalt 58		<	0,5
Cobalt 60		<	0,4
Manganèse 54		<	0,5
Antimoine 125		<	19,2
Iode 131		<	0,5
Cérium 144		<	4,1
Argent 110m		<	0,4
Américium 241*		<	1,8
Iode 129*		<	1,4
Ruthénium 106		<	4,2

< : valeur inférieure au seuil de quantification.

+/- : marge d'incertitude.

* : l'activité de ces radionucléides est estimée par défaut compte tenu des phénomènes d'autoatténuation dus à leur faible énergie gamma (< 100 keV)

Annexe 2 : Remarques sur les mesures effectuées en 1993

Selon des documents qu'à pu consulter la CRIIRAD, la police aurait effectué en 1993 des mesures sur des matériaux présents sur le site industriel Erkimia de Flix.

Ces documents font état d'une activité en radium 226 de 5 700 Bq/kg, soit une valeur environ 140 fois supérieure à la moyenne de l'écorce terrestre.

Dans le cas de ces matériaux, du fait de la forte activité du radium 226, on peut estimer à environ 2 microSieverts par heure l'exposition théorique à 1 mètre d'une surface constituée de ce type de matériaux (soit 40 fois le niveau naturel moyen de l'exposition d'origine tellurique).

A l'époque, les instances officielles espagnoles avaient invoqué une limite d'activité de 500 000 Bq/kg pour les substances solides naturelles. Le même discours était tenu par les autorités françaises. En deçà de ce seuil, les matériaux n'étaient pas considérés comme « radioactifs ».

La CRIIRAD a pourtant démontré depuis le début des années 1990, que ces seuils extrêmement élevés pouvaient conduire pour les travailleurs et le public à un dépassement très significatif des limites sanitaires en vigueur à l'époque (5 milliSieverts par an).

La limite de 500 000 Bq/kg ne pouvait en aucun cas être considérée comme un critère pour la banalisation des matériaux. La directive Euratom 96 / 29 a pris en compte ces incohérences puisque les limites pour les radionucléides comme l'uranium ont été abaissées à 10 000 voire 1 000 Bq/kg.

T1 / RESULTATS DES ANALYSES EN SPECTROMETRIE GAMMA
EFFECTUEES PAR LE LABORATOIRE DE LA CRIIRAD + Intercomparaison IRSN

Phosphate bi-calciq ue produit par l'Usine ERKIMIA de FLIX (Tarragona, Catalogne).

Code CRIIRAD	121004A2	240305A1-2	240305A1-1	240305 A1-4
Lieu de prélèvement	Usine Erkimia à Flix	Usine Erkimia à Flix	Usine Erkimia à Flix	Usine Erkimia à Flix
Nature de l'échantillon	Phosphate bicalciq ue	Phosphate bicalciq ue	Phosphate bicalciq ue	Phosphate bicalciq ue
N° analyse CRIIRAD	21580	21712	21713	IRSN
Géométrie	C MAR	C MAR	C P	SG 500
Etat F/S?	f	f	f	f
Masse analysée (g)	489,81	534,25	68,74	non précisée
Temps de comptage (s)	31 120	54 690	26 060	non précisé
Date de la mesure	08/11/2004	24/03/2005	25/03/2005	09/06/2005
Date de réception CRIIRAD	Octobre 2004	Mars 2005	Mars 2005	Mars 2005

Naturels	Energie (KeV)
----------	---------------

Résultats exprimés en Becquerel par kilogramme (Bq/kg)

Chaîne de l'uranium 238

Th234*	63,3	966 ± 113	1 269 ± 141	1 026 ± 147	1 100 ± 450
Pa234 m	1 001,0	1 507 ± 260	1 899 ± 279	1 519 ± 542	1 400 ± 200
Th230*	67,7	< 75	< 58	< 172	< 150
Ra226**	186,1	62 ± 8	58 ± 7	51 ± 11	
Pb214	295,1	67 ± 9	59 ± 8	52 ± 14	
Pb214	351,9	63 ± 8	60 ± 7	50 ± 11	47 ± 6
Bi214	609,3	61 ± 8	56 ± 7	53 ± 11	47 ± 6
Pb210*	46,5	1 585 ± 179	1 402 ± 155	1 267 ± 173	880 ± 260
Po 210	spect. Alpha				1 400 ± 110

Chaîne de l'uranium 235

U235	163,4	88 ± 16	69 ± 12	43 ± 30	66 ± 10
Pa231	283,7	< 11	< 9	< 51	< 14
Th227	256,2	< 3	< 2	< 12	< 4
Ra223	323,9	< 5	< 4	< 24	< 9
Rn219	401,7	< 3	< 2	< 16	< 5
Pb211	831,9	< 7	< 5	< 37	< 13

Chaîne du thorium 232

Ac228	911,2	< 2,9	< 4,0	< 6,7	< 3,0
Pb212	238,6	< 1,1	< 2,0	< 2,1	< 1,0
Tl208	583,0	< 1,0	< 0,8	< 1,7	< 0,63
K40	1 460,8	< 7	< 14	< 36	< 11
Be7	477,6	< 2	< 1	< 10	< NM

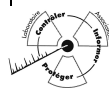
Artificiels	Energie (KeV)
Cs137	661,6
Cs134	604,7

< 0,3	< 0,2	< 1,3	< 0,50
< 0,2	< 0,2	< 1,1	< 0,56

* : 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 Plomb 214 et Bismuth 214 à l'équilibre.

Ratio Th 234 / U5 10,9 18,5 23,9 16,7



Tab T2 A / Calculs d'exposition interne pour un adulte

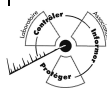
A / Facteurs de dose par ingestion (adulte)

(Arrêté du 1^{er} septembre 2003)

	Facteur de Dose par ingestion adulte (μSv/Bq)	Activité massique (Bq/kg)	Dose massique (μSv/Kg)	Contribution du radionucléide
Chaîne de l'uranium 238				
U 238	4,50E-02	1 300	58,5	2,1%
Th 234	3,40E-03	1 300	4,4	0,2%
Pa 234m	5,10E-04	1 300	0,7	0,0%
U 234	4,90E-02	1 300	63,7	2,3%
Th 230	2,10E-01	0	0,0	0,0%
Ra 226	2,80E-01	58	16,2	0,6%
Pb 214	1,40E-04	58	0,0	0,0%
Bi 214	1,10E-04	58	0,0	0,0%
Pb 210	6,90E-01	1 400	966,0	34,6%
Bi 210	1,30E-03	1 400	1,8	0,1%
Po 210	1,20E+00	1 400	1680,0	60,1%
Chaîne de l'uranium 235				
U 235	4,70E-02	60	2,8	0,1%
Dose totale			2 794 μSv/kg	

B / Estimation des doses liées à l'ingestion d'aliments contenant un additif à base de phosphate bi calcique

Pourcentage de phosphate bicalcique dans l'aliment %	0,50	1	2
Quantité d'aliments par jour (2 cuillères à café) en grammes.	10	10	10
Quantité d'aliments par an en grammes	3 650	3 650	3 650
Quantité de phosphate par an en gramme	18,25	36,5	73
Dose annuelle par ingestion (pour un adulte) en microSieverts	51	102	204



Tab T2 B / Calculs d'exposition interne pour un enfant de 2 à 7 ans

A / Facteurs de dose par ingestion (enfant de 2 à 7 ans)

(Arrêté du 1^{er} septembre 2003)

	Facteur de Dose par ingestion enfant 2 à 7 ans ($\mu\text{Sv/Bq}$)	Activité massique (Bq/kg)	Dose massique ($\mu\text{Sv/Kg}$)	Contribution du radionucléide
Chaîne de l'uranium 238				
U 238	8,00E-02	1 300	104,0	1,1%
Th 234	1,30E-02	1 300	16,9	0,2%
Pa 234m	1,70E-03	1 300	2,2	0,0%
U 234	8,80E-02	1 300	114,4	1,2%
Th 230	3,10E-01	0	0,0	0,0%
Ra 226	6,20E-01	58	36,0	0,4%
Pb 214	5,20E-04	58	0,0	0,0%
Bi 214	3,60E-04	58	0,0	0,0%
Pb 210	2,20E+00	1 400	3080,0	32,3%
Bi 210	4,80E-03	1 400	6,7	0,1%
Po 210	4,40E+00	1 400	6160,0	64,7%
Chaîne de l'uranium 235				
U 235	8,50E-02	60	5,1	0,1%
Dose totale			9 525 $\mu\text{Sv/kg}$	

B / Estimation des doses liées à l'ingestion d'aliments contenant un additif à base de phosphate bi calcique

Pourcentage de phosphate bicalcique dans l'aliment %	0,50	1	2
Quantité d'aliments par jour (2 cuillères à café) en grammes.	10	10	10
Quantité d'aliments par an en grammes	3 650	3 650	3 650
Quantité de phosphate par an en gramme	18,25	36,5	73
Dose annuelle par ingestion (pour un enfant) en microSieverts	174	348	695

