

La datation des vins : une application des mesures des très faibles radioactivités

par **Philippe HUBERT, Françoise HUBERT**
et **Véronique RAFFESTIN-TORT**

Centre d'études nucléaires de Bordeaux-Gradignan (CENBG)
Domaine du Haut-Vigneau - BP 120 - 33175 Gradignan Cedex
hubertp@cenbg.in2p3.fr

RÉSUMÉ

La mesure par spectrométrie gamma bas bruit de fond a permis de mettre au point une technique de datation des vins. Cette méthode exploite les infimes traces de radioactivité contenues dans les vins millésimés et notamment le ^{137}Cs qui provient essentiellement des essais nucléaires atmosphériques et de l'accident de Tchernobyl. Le vin garde en mémoire ces événements. Ainsi, à partir de la mesure de l'activité en ^{137}Cs contenu dans chaque bouteille, et par comparaison avec une courbe de référence, le millésime d'un vin peut être vérifié, et ceci sans ouvrir la bouteille.

1. INTRODUCTION

Le marché mondial du vin, et en particulier celui des vieux millésimes, est en constante expansion, tant au niveau du nombre de transactions que du chiffre d'affaire. Certaines bouteilles peuvent atteindre des prix considérables. Un marché aussi prospère ne peut qu'attirer la convoitise de fraudeurs en tout genre et il est vraisemblable qu'un certain nombre de faux millésimes circule parmi les milliers de bouteilles vendues chaque mois dans le monde. La mise au point d'une méthode permettant de vérifier le millésime des vins s'avérait donc essentielle afin de garantir les investissements des acquéreurs de ces précieux flacons.

Le vin, comme tout matériau, contient d'infimes traces de radioactivité. L'idée de déterminer l'âge d'un vin en mesurant sa radioactivité n'est pas nouvelle. En effet, dès 1954, W.F. LIBBY (prix Nobel de chimie en 1960 pour la datation au ^{14}C) a démontré la possibilité de dater les vins en mesurant leur activité en tritium [1]. Mais cette étude a été réalisée avant le développement de l'industrie nucléaire et les essais nucléaires atmosphériques qui ont considérablement modifié les données... Dans les années 1970, P. MARTINIÈRE et al. (laboratoire d'œnologie, Bordeaux) ont étudié l'évolution du taux de ^{14}C dans les vins de Bordeaux et appliqué également la méthode à la recherche des millésimes [2].

Depuis 2001, le Centre d'études nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG), en

collaboration avec le laboratoire interrégional de la Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF) et le département de géologie et océanographie de l'université de Bordeaux 1, met à profit ses compétences dans le domaine de la mesure des très faibles radioactivités afin d'élaborer une méthode permettant de dater les vins en fonction des divers radio-isotopes qu'ils contiennent [3].

2. L'UTILISATION DU ^{137}Cs POUR LA DATATION DES VINS

2.1. Principe de la mesure : spectrométrie gamma bas bruit de fond

La plupart des noyaux radioactifs présents dans l'environnement, qu'ils soient naturels (comme le potassium 40, les familles de l'uranium et du thorium) ou anthropogéniques ⁽¹⁾ (comme le césium 137) sont émetteurs de rayonnements gamma dont l'énergie et l'intensité sont des caractéristiques du noyau émetteur. Enregistrer un spectre en énergie des gammas émis par un échantillon permet d'identifier les noyaux radioactifs présents et d'en mesurer l'activité.

La technique de spectrométrie gamma, couramment utilisée, est basée sur un cristal de germanium de gros volume (100 à 1000 cm³), maintenu sous vide, refroidi à la température de l'azote liquide dans un cryostat, et fonctionnant comme une diode électronique polarisée en inverse. Lorsqu'un rayonnement gamma interagit avec le cristal par effet photoélectrique, par diffusion Compton ou par création d'une paire e⁺ e⁻, les électrons émis créent un ensemble de particules-trous qui donnent une impulsion électrique proportionnelle à l'énergie déposée. Cette impulsion analogique est codée en numérique, puis traitée par un système d'acquisition pour conduire à un spectre en énergie. Tout rayonnement gamma détecté se traduit dans le spectre par un « pic » d'énergie bien définie dont l'intensité permet de remonter à l'activité du noyau émetteur.

Pour pouvoir mesurer des activités les plus faibles possibles, les cryostats des détecteurs du CENBG sont fabriqués à partir de matériaux sélectionnés pour leur faible teneur ou absence d'éléments radioactifs (configuration bas bruit de fond). Rappelons rapidement que tout matériau contient de la radioactivité, naturelle comme U/Th/Ra/⁴⁰K ou artificielle comme le ¹³⁷Cs, ou encore d'origine cosmique comme le ¹⁴C, le tritium, etc. Un blindage formé d'une succession de couches de plomb (contre les gammas externes) et de couches de polyéthylène boré (contre les neutrons) entoure complètement le cryostat. La partie interne du blindage, proche du cristal de germanium, est formée de deux couches de plomb archéologique de 2 cm chacune. L'intérêt de ce plomb, datant de l'époque romaine, est qu'il ne contient aucune trace de ²¹⁰Pb (période 22,3 ans) ni d'éléments cosmogéniques ⁽²⁾. Au-dessus du capot du cryostat, un volume d'environ 100 cm³

(1) *Anthropogénique* : créé par l'homme, ou par les activités humaines. Le ¹³⁷Cs n'existe pas dans la nature, il ne peut qu'être créé par la fission, soit lors des essais nucléaires, soit dans une centrale.

(2) *Cosmogénique* : créé par le rayonnement cosmique. Il s'agit de la radioactivité induite lorsque les particules très énergétiques tapent sur les noyaux ¹⁶O, ¹²C, ¹⁴N, etc. en pénétrant dans l'atmosphère. L'exemple type est le ¹⁴C utilisé pour les datations.

est aménagé pour placer l'échantillon à mesurer (cf. figure 1). Enfin, l'ensemble de ce dispositif, cryostat plus blindage, est entouré de scintillateurs plastiques utilisés en veto anti-cosmique⁽³⁾. Le tout est installé dans un site souterrain, en l'occurrence le sous-sol du bâtiment de recherches-chimie de l'université de Bordeaux 1, pour diminuer encore l'influence du rayonnement cosmique. Dans cette configuration, la réduction du bruit de fond est de trois ordres de grandeur par rapport au même cristal Ge sans blindage.

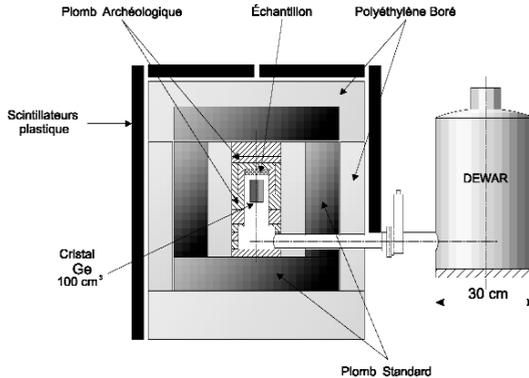


Figure 1 : Schéma descriptif d'un spectromètre Ge bas bruit de fond installé à Bordeaux.

Ces spectromètres gamma bas bruit de fond ont été développés dans le cadre de l'expérience internationale NEMO, installée au Laboratoire souterrain de Modane (LSM) et consacrée à l'étude de la masse des neutrinos [4]. Le LSM est situé sous la montagne du Fréjus, au milieu du tunnel du même nom, à la frontière France-Italie. Le détecteur NEMO a été construit uniquement avec des matériaux devant contenir des niveaux extrêmement faibles sinon nuls de radioactivité, matériaux qu'il a fallu sélectionner et contrôler.

Des activités aussi faibles que 0,1 mBq/kg peuvent ainsi être mesurées, suivant le type de noyaux radioactifs présents dans l'échantillon, la taille et la géométrie de l'échantillon, le volume du cristal de Ge et le temps de la mesure (typiquement 1 à plusieurs jours). Rappelons que dans la nature on trouve couramment des activités de 10 à 1000 Bq/kg. La technique de spectrométrie gamma bas bruit de fond, grâce à sa grande sensibilité, est utilisée dans de nombreuses disciplines dès que l'on veut étudier ou suivre le comportement de noyaux radioactifs.

2.2. Mise en place des mesures réalisées sur des vins du bordelais

Dans un premier temps, les analyses ont porté sur une série de vingt-neuf vins de

(3) *Veto anti-cosmique* : il s'agit d'un dispositif expérimental qui détecte le rayonnement cosmique et permet de réduire le bruit de fond des spectromètres gamma. Si le spectromètre gamma et le détecteur des particules cosmiques ont simultanément une impulsion en sortie, il y a de fortes chances que l'événement du spectromètre gamma ait pour origine le rayonnement cosmique, donc cet événement n'est pas intéressant et il est rejeté. D'où le nom de « veto ».

la région bordelaise, provenant de différentes appellations (Pomerol, Saint-Émilion, Fron-sac, etc.), et dont les années de production s'échelonnent de 1950 à 1998.

Afin d'obtenir la meilleure sensibilité possible, les premières mesures ont été effectuées sur des échantillons de cendres obtenues après évaporation du vin puis calcination à 500°C. Les cendres, transférées dans des boîtes cylindriques en plexiglas (préalablement sélectionnées pour leur absence de radioactivité γ mesurable), sont placées directement sur le capot du détecteur (cf. figure 1). La figure 2 montre le spectre en énergie obtenu avec 750 ml de Pomerol 1966 ainsi réduit en cendres. On y voit très nettement deux raies gamma indiquant la présence des noyaux radioactifs de ^{137}Cs ($E_\gamma = 661 \text{ keV}$) et de ^{40}K ($E_\gamma = 1461 \text{ keV}$).

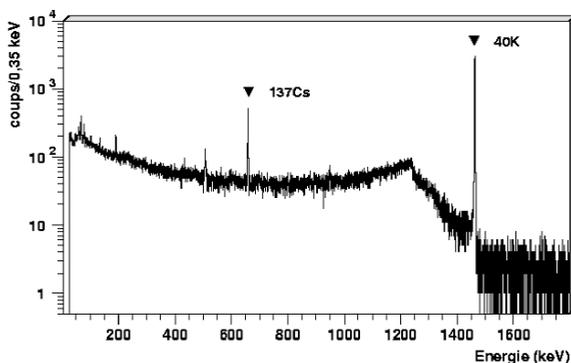


Figure 2 : Spectre en énergie d'un échantillon de vin mesuré par un spectromètre germanium (Pomerol 1966).

Mais réduire des vins en cendres afin d'en mesurer leur activité ne peut évidemment pas être réalisé de manière systématique, surtout s'il s'agit de grands crus ou de vieux millésimes. C'est pourquoi il était nécessaire de travailler sur une méthode non-destructive du vin.

Le principe de la mesure non-destructive, sans ouvrir la bouteille, consiste uniquement à coucher celle-ci sur le capot du spectromètre germanium (après modification du blindage interne), et à enregistrer le spectre des rayonnements gamma émis par les radionucléides contenus dans le vin (cf. figure 3). En effet, les rayonnements gamma émis peuvent facilement traverser l'épaisseur de vin et de verre avant d'interagir avec le cristal de Ge. La bouteille est cependant préalablement lavée pour enlever les poussières collées qui peuvent elles-mêmes contenir des impuretés radioactives. Toutefois, par rapport à un échantillon réduit en poudre, la géométrie est beaucoup moins compacte, et par suite l'efficacité de détection des gammas est plus faible. D'autre part, il est bien connu que le verre contient en général des taux d'activité non négligeables en ^{40}K et U/Th/Ra qui induisent un bruit de fond supplémentaire sur les spectres gamma. Pour ces deux raisons, la sensibilité de la mesure est plus faible, et pour obtenir la meilleure sensibilité possible, toutes les mesures « non-destructives » ont, jusqu'à présent, été effectuées avec un spectromètre germanium de 400 cm³, encore plus performant, car placé au LSM.



Figure 3 : Mesure non-destructive : installation de la bouteille de vin sur le détecteur.

Cette méthode non-destructive a été appliquée à la détection du ^{137}Cs sur une série de bouteilles supplémentaires, millésimées de 1929 à nos jours. Avant de valider cette méthode, il a fallu s'assurer que l'origine du ^{137}Cs était bien le vin et non un autre composant tel que le verre ou le bouchon. Pour cela, les taux de radioactivité des verres de quelques bouteilles et bouchons d'origines diverses ont été également mesurés par spectrométrie gamma. Les quantités de ^{137}Cs détectées sont négligeables en comparaison de celles observées dans les vins.

2.3. Résultats et datation des vins

Les résultats sur l'ensemble des échantillons mesurés montrent qu'un vin contient essentiellement du ^{40}K à un niveau de 30 Bq par litre. Rien de surprenant à cela puisque, selon leur origine, les vins contiennent de 0,5 à 2 g/l de potassium (sous forme de bitartrate de potassium) et que ceux de la région bordelaise ont une teneur moyenne d'environ 0,9 g/l. Le ^{40}K est un des éléments radioactifs primordiaux (période $1,3 \cdot 10^9$ ans) très fréquent dans la nature et représente 0,012 % du potassium naturel.

Quant au ^{137}Cs (période trente ans) trouvé dans le vin, il n'est pas naturel mais produit par les activités humaines. L'évolution des teneurs en ^{137}Cs est tracée figure 4 en fonction du millésime. Cette courbe met clairement en évidence une forte corrélation entre la quantité de ^{137}Cs et l'année : aucune trace de ^{137}Cs n'a pu être détectée dans le vin de 1950 (< 6 mBq/l), alors que dès l'année 1955 le taux monte à 350 mBq/l. Entre les années 1960-1962, les points, assez dispersés, montrent une légère décroissance. Le plus spectaculaire est le maximum très prononcé obtenu pour l'année 1963 pour laquelle on a mesuré 1070 mBq/l, soit une variation de plus de deux ordres de grandeur. Puis, on observe une décroissance jusque vers les années 1980.

Ce comportement est bien expliqué par l'histoire des retombées radioactives des essais nucléaires atmosphériques réalisés dans les années 1950-1963 comme le montre la figure 4 qui présente également le dépôt annuel de ^{137}Cs (dans l'hémisphère Nord aux latitudes de la France) lié aux essais atmosphériques [5] pondéré par la période de décroissance du ^{137}Cs .

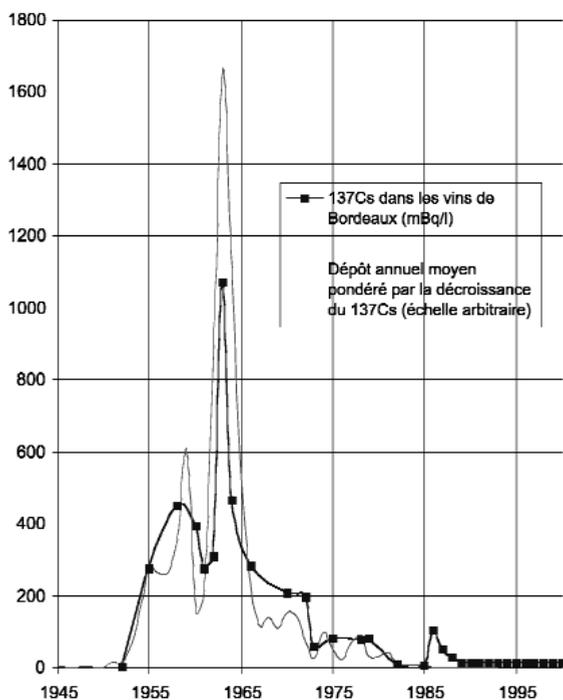


Figure 4 : Relation entre le dépôt annuel de ^{137}Cs (hémisphère Nord, 40-50°) lié aux essais atmosphériques pondéré par la période de décroissance du ^{137}Cs et l'activité moyenne en ^{137}Cs des vins de Bordeaux.

En 1986, on constate une brusque remontée, conséquence de l'accident de Tchernobyl au cours duquel d'importantes quantités de ^{137}Cs ont été libérées dans l'atmosphère. Au-delà de l'année 1990 les teneurs en ^{137}Cs redeviennent faibles, proches de la limite de détection du spectromètre germanium, mais encore mesurables.

Du début des essais nucléaires atmosphériques jusqu'en 1986, le césium mesuré dans les aérosols atmosphériques provenait de la stratosphère (haute atmosphère) et de la troposphère (couches atmosphériques basses) qui se comportaient comme des réservoirs. L'accident de Tchernobyl a rejeté du ^{137}Cs dans la troposphère uniquement. De 1986 à nos jours, le césium a rejoint les plus basses couches atmosphériques pour se déposer sur le sol. De là, il est régulièrement remis en suspension dans les aérosols : le césium déposé au sol est devenu prépondérant par rapport à celui issu du réservoir stratosphérique non réalimenté depuis l'arrêt des essais atmosphériques. À titre d'information, actuellement, les niveaux de ^{137}Cs mesurés dans les aérosols à la station de Bordeaux de l'IRSN (Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire) sont de l'ordre de 0,2 à 0,6 $\mu\text{Bq}/\text{m}^3$ [12].

La mesure du taux de ^{137}Cs dans un vin permet, en utilisant la courbe de la figure 4, de déterminer le millésime ou à tout le moins, de vérifier celui affiché sur l'étiquette ou

le bouchon. Ainsi un vin de 1930 ne doit pas contenir de ^{137}Cs . Inversement un vin inconnu dans lequel sont mesurées des activités en ^{137}Cs de l'ordre de 800 mBq/l ou plus ne peut correspondre qu'à l'année 1963.

Malgré la géométrie moins compacte qu'avec une poudre, et surtout le bruit de fond plus élevé dû essentiellement à la radioactivité dans le verre des bouteilles, la méthode de datation non-destructive peut être considérée comme validée, au moins pour les années 1950 à 1980.

Remarquons que la datation au ^{137}Cs a déjà été utilisée dans diverses disciplines, notamment pour l'étude de l'érosion des sols et la sédimentation. La nouveauté ici est d'avoir pu mettre en évidence la présence du ^{137}Cs dans le vin en quantité infinitésimale.

L'année 1986 est très particulière puisque l'accident de Tchernobyl est un événement très ponctuel dans le temps, et les retombées de ^{137}Cs sont très dépendantes du lieu géographique et de la quantité de précipitations lors de l'été suivant. Ceci a été vérifié en mesurant une série de vins millésimés 1986 du bordelais et d'autres régions viticoles de France (cf. figure 5). Les taux d'activité en ^{137}Cs pour les vins de Bordeaux restent inférieurs à 120 mBq/l, tandis que les vins d'Alsace se situent entre 150 et 300 mBq/l et ceux de la région du Rhône ou du sud-est de la France au-dessus de 300 mBq/l, à l'exception toutefois d'un Bourgogne (82 mBq/l) qui se rapproche des valeurs observées dans le bordelais. On retrouve, pour cette distribution des activités en ^{137}Cs dans les vins, la même tendance que celle observée par l'IPSN dans le lait [6], c'est-à-dire des activités bien plus fortes dans les départements de l'est et du sud de la France que dans les régions ouest.

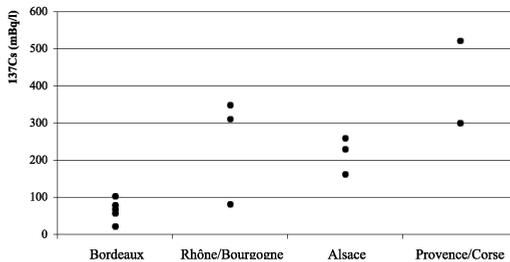


Figure 5 : Activités en ^{137}Cs de vins d'origine française, millésime 1986.

Enfin, il faut noter que les taux de ^{137}Cs restent extrêmement faibles et sont de plusieurs ordres de grandeur en dessous des limites réglementaires. Bien qu'associer les termes « vin et radioactivité » puisse parfois effrayer, un rapide calcul permet de montrer qu'il faudrait boire 74 000 bouteilles par an de Bordeaux millésime 1963 pour atteindre la limite de dose annuelle fixée pour le public (en dehors de la radioactivité naturelle), soit 1 mSv !

Outre les isotopes ^{40}K et ^{137}Cs , quelques spectres γ montrent la présence de ^{226}Ra (< 10 mBq/l) et de ^{228}Ra (< 100 mBq/l). Ces deux radio-nucléides appartiennent aux familles radioactives naturelles de l'uranium 238 et du thorium 232, et se retrouvent souvent dans

la nature. Leurs activités sont très faibles, proches des limites de détection du spectromètre utilisé.

3. PERSPECTIVES DANS LE DOMAINE VITI-VINICOLE

3.1. Datation du vin à l'aide d'autres radio-nucléides

La méthode de datation du vin à partir du ^{137}Cs n'est pas applicable aux vins jeunes ou aux millésimes antérieurs aux essais nucléaires. Elle permet simplement de vérifier que le millésime inscrit sur une bouteille est compatible avec l'âge du vin contenu. Si l'on veut pouvoir authentifier clairement des millésimes récents ou très anciens, il faut se doter de techniques de datation complémentaires, par exemple en utilisant d'autres radio-nucléides, en particulier le ^{210}Pb , le ^{14}C , le tritium, ou encore le ^{90}Sr .

3.1.1. Plomb 210 (période 22,3 ans)

L'idée de départ pour la datation d'un vin était d'utiliser l'isotope radioactif ^{210}Pb , naturellement présent dans notre environnement. Son origine est un gaz radioactif, le ^{222}Rn (période 3,8 jours), présent dans l'air au niveau de quelques Bq/m^3 d'air. Après décroissance radioactive, les descendants du radon, dont le ^{210}Pb , se fixent sur les poussières et aérosols de l'air, puis retombent sur le sol (donc sur les grappes de raisin) avec les précipitations. Au niveau de la région bordelaise, le taux moyen des retombées de ^{210}Pb est d'environ $80 \text{ Bq}/(\text{m}^2.\text{an})$.

Présent naturellement dans le vin, après mise en bouteille, le taux de ^{210}Pb ne peut que décroître suivant sa période de 22,3 ans. Donc, si le taux moyen est connu au moment de la mise en bouteille, la mesure de l'activité du ^{210}Pb permet de remonter à l'âge du vin. Notons que cette méthode est indépendante des essais nucléaires atmosphériques et des accidents du type Tchernobyl, et pourrait permettre une datation sur environ cent ans, soit cinq fois la valeur de sa période de décroissance. La technique de datation par ^{210}Pb est couramment utilisée dans d'autres disciplines, telles que la géologie et l'océanographie.

Le ^{210}Pb décroît par émission β^- vers le ^{210}Bi , et dans 4 % des décroissances un photon de 46,5 keV est émis. Malgré plusieurs tentatives avec différents spectromètres germanium, la présence de ce photon de 46,5 keV dans le vin n'a pu être mise en évidence par spectrométrie gamma. Ceci résulte du fait que le vin contient environ 30 Bq/l de ^{40}K , ce qui induit un bruit de fond élevé à basse énergie sur les spectres gamma. Par contre, cela indique que le taux de ^{210}Pb est faible, inférieur à 100 mBq/l , limite de la détection gamma à cette énergie.

Une autre façon de rechercher le ^{210}Pb est de mesurer la décroissance du noyau fils, le ^{210}Po . En effet, après quelques mois, l'équilibre dans la décroissance du ^{210}Pb est établi, ce qui signifie que les activités en ^{210}Pb et ^{210}Po sont identiques. Comme le parcours

d'une particule α dans la matière n'est que de quelques microns, il faut d'abord procéder à une extraction chimique du ^{210}Po , puis à un comptage des particules α émises. Un premier essai a été effectué en 2002 en collaboration avec le Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement (LSCE) de Gif-sur-Yvette (Essonne), à partir de trois vins de la région bordelaise millésimés 1998, 1988 et 1961, soit respectivement âgés de 4, 14 et 41 ans. Les résultats sont donnés dans la figure 6, qui représente l'activité du ^{210}Pb en fonction de l'âge du vin. Nous noterons le niveau faible de l'activité, < 50 mBq/l.

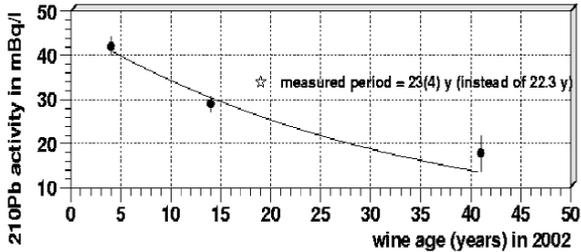


Figure 6 : Activités en ^{210}Pb de vins millésimés 1998, 1988 et 1961. La courbe de décroissance est ajustée par la méthode des moindres carrés sur les trois points expérimentaux.

L'ajustement, par la méthode des moindres carrés, d'une courbe exponentielle décroissante sur les trois points expérimentaux, conduit à une période de 23 ± 4 ans, en excellent accord avec la période de 22,3 ans du ^{210}Pb . Donc, la méthode de datation par ^{210}Pb semble être utilisable. Toutefois, avant de pouvoir la valider définitivement, il faut effectuer tout un ensemble de mesures par spectrométries gamma et alpha. Il est nécessaire de savoir d'une part, si pour une année donnée, le taux de ^{210}Pb est constant pour les différents crus du bordelais et, d'autre part, si pour un même vin, le taux initial de ^{210}Pb (au moment de la mise en bouteille) est constant en fonction de l'année.

C'est l'un des thèmes de recherche principaux qui sera abordé au CENBG dès 2004. Notons enfin que, si elle est validée, cette méthode sera toujours destructive car elle nécessite une extraction chimique. Il faudra donc la considérer comme complémentaire de la datation par ^{137}Cs .

3.1.2. Carbone 14

La technique de datation au ^{14}C est actuellement utilisée en Australie dans le cadre d'une collaboration entre le département d'oenologie de l'université d'Adélaïde et l'Australian nuclear science and technology organisation [13]. Comme pour le ^{137}Cs , la méthode est basée sur les variations dans l'environnement du ^{14}C associées aux essais nucléaires atmosphériques. La mesure du ^{14}C est réalisée par AMS (spectrométrie de masse sur accélérateur). La méthode est donc destructive. L'allure globale de la courbe de variation du ^{14}C dans le vin (cf. figure 7) est similaire à celle obtenue pour le ^{137}Cs (à ceci près que le pic de ^{137}Cs en 1963 dans l'hémisphère Nord n'est atteint qu'un an plus tard dans l'hémisphère Sud pour le ^{14}C), mais l'amplitude de variation est beaucoup plus faible.

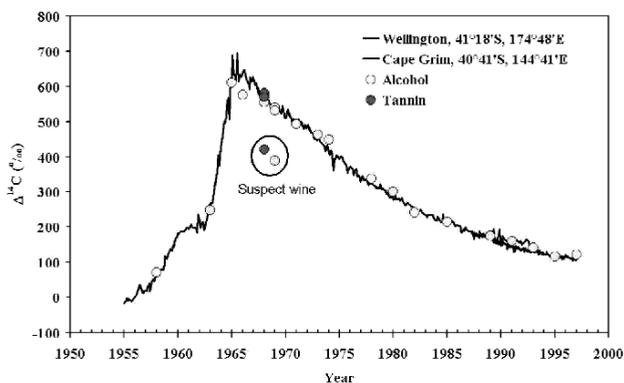


Figure 7 : Variation du ^{14}C par rapport à la teneur naturelle dans les vins australiens en fonction du millésime [8].

En Autriche, une équipe de l'Office pour l'étude et la recherche dans le domaine des produits alimentaires (BALUF), a réalisé en 1989 des mesures de ^{14}C par scintillation liquide sur des vins autrichiens [7]. L'allure de la courbe obtenue est similaire à celle des Australiens. En France les mesures sont effectuées par le Centre de Datation par le Radiocarbone à l'université Claude Bernard de Lyon.

3.1.3. Tritium

Le tritium est un radionucléide d'origine cosmogénique (*cf.* note 2) naturellement présent dans l'environnement. Il est émetteur β^- pur (énergie moyenne 5,7 keV, énergie maximum 18,6 keV) et sa période est de 12,3 ans. À ce tritium d'origine naturelle, s'ajoute celui produit par les essais nucléaires atmosphériques et les installations nucléaires (civiles et militaires). Il se trouve principalement présent sous forme d'eau tritiée et il participe de ce fait au cycle normal de l'eau. On le retrouve donc tout naturellement dans le vin qui est composé de plus de 85 % d'eau.

Comme il a été évoqué en introduction, c'est le prix Nobel de chimie W.F. LIBBY, qui a le premier étudié la possibilité de dater les vins en mesurant leur activité en tritium. Ainsi, à partir de mesures réalisées sur onze vins de différentes origines et pour des millésimes allant de 1928 à 1952 (avant les essais nucléaires), il a démontré que l'activité en tritium de l'eau contenue dans le vin décroît, en fonction du millésime, quasiment selon la même période que la demi-vie du tritium [1].

Parallèlement aux mesures de ^{14}C dans les vins autrichiens, l'équipe du BALUF a réalisé des mesures de tritium par scintillation liquide [7]. L'allure de la courbe obtenue est similaire à celle que nous avons obtenue pour le ^{137}Cs , avec un premier pic en 1959 et un second pic beaucoup plus important en 1963.

Là encore, la mesure est destructive et n'est donc pas intéressante pour les vieux millésimes. Par contre, elle peut être appliquée aux vins récents. Mais avant toute mesure,

il convient d'étudier en détail la répartition locale du tritium. En effet, bien que le niveau de tritium dans les eaux ait considérablement baissé depuis la fin des essais nucléaires, il reste néanmoins supérieur à la concentration d'équilibre du tritium naturel (qui est de l'ordre de 1 Bq/l). En outre, il existe ponctuellement des concentrations plus élevées (jusqu'à plusieurs dizaines de Bq/l) liées en particulier aux rejets des installations nucléaires [8].

3.1.4. Strontium 90

Comme le ^{14}C et le tritium, le ^{90}Sr est un émetteur β^- pur (énergie maximum 2,3 MeV, moyenne 934 keV). Sa présence dans l'environnement est due aux essais nucléaires atmosphériques, comme pour le ^{137}Cs . Sa période de 28,5 ans est proche de celle du ^{137}Cs . Dans le cadre de la datation des vins, la mesure du ^{90}Sr peut être un complément à l'utilisation du ^{137}Cs si les deux radio-nucléides ont des comportements différents dans l'environnement.

Alors que le transfert sol-plante du césium est dominé par la compétition avec le potassium [14], le strontium se comporte comme le calcium. Il est relativement mobile dans le sol, ce qui facilite son absorption racinaire. De plus, une étude réalisée en Italie concernant l'absorption foliaire et racinaire du strontium et du césium montre que le césium est absorbé préférentiellement par les feuilles alors que le strontium l'est plus par les racines [9]. En outre, le césium absorbé semble se concentrer principalement dans les baies alors que le strontium s'accumule dans les feuilles.

A priori, le strontium a donc bien un comportement dans l'environnement différent de celui du césium. Avant toute chose, il serait indispensable d'effectuer des mesures de ^{90}Sr dans le vin afin de déterminer d'une part, si les activités présentes sont suffisamment élevées pour être facilement détectables, et, d'autre part, si la courbe de variation de ces activités en fonction du millésime est vraiment différente de celle du césium et peut être exploitée de manière complémentaire. Il faut toutefois préciser que la mesure du ^{90}Sr dans le vin demeure une méthode destructive.

3.2. Datation des eaux-de-vie

La principe de la datation des vins peut être applicable à d'autres alcools millésimés, tels que les eaux-de-vie de raisin (cognac, armagnac) ou de pomme (calvados). Jusqu'à présent, seule la méthode ^{14}C a été utilisée avec succès pour ces alcools. Toutefois cette méthode reste limitée à la période des essais nucléaires atmosphériques, et devient difficile d'application pour les années récentes, le taux de ^{14}C devenant quasiment constant d'une année sur l'autre. À la différence du vin qui reflète directement la teneur en radioactivité des raisins, les eaux-de-vie sont issus de la distillation de vin ou de cidre. Au cours de cette opération de distillation, qui est en fait un processus de purification, seule une très faible partie des radio-nucléides émetteurs gamma, tels que ^{137}Cs et ^{40}K , contenus dans le vin de base est entraînée dans l'alambic avec l'alcool. Les taux d'activité dans les eaux-de-vie seront donc plus faibles que dans le vin, mais restent néanmoins détectables.

Une première série de mesures en spectrométrie gamma a été réalisée en 2003 sur trois armagnac millésimés 2000, 1986 et 1974. Comme attendu, les teneurs en ^{137}Cs sont faibles, entre 1 et 3 mBq/l. À partir de ces trois points, il ne nous est pas possible aujourd'hui de conclure sur la faisabilité d'une datation par ^{137}Cs , bien d'autres mesures pour d'autres millésimes paraissent nécessaires.

En dehors des émetteurs gamma, il est envisageable de mesurer le tritium contenu dans les eaux-de-vie. Mais cette mesure doit impérativement être effectuée avant la réduction de l'eau-de-vie par ajout des « petites eaux ». En effet, cette opération destinée à ajuster la teneur en alcool, est réalisée en fin d'élevage, souvent peu de temps avant la mise en bouteille d'un lot. Cette réduction peut donc intervenir plusieurs années, voire des dizaines d'années après la distillation et le tritium contenu dans l'eau ajoutée viendrait fausser la datation.

3.3. Transfert sol-vigne du césium

Le vin garde donc la mémoire du ^{137}Cs émis dans l'air à la suite d'expériences ou d'erreurs humaines, ce qui se comprend bien en raison des échanges constants entre l'atmosphère et la biosphère, échanges qui l'amènent à se déposer sur le sol et les végétaux. La même évolution du ^{137}Cs dans les sédiments avait déjà été notée par le département de géologie de l'université de Bordeaux 1 [11]. Dans le cas du vin, on peut se demander quel est le mécanisme responsable de la présence du ^{137}Cs ? Est-ce une conséquence des retombées atmosphériques directes qui amènent un dépôt sur les feuilles et le raisin, ou la resuspension du ^{137}Cs de la surface du sol par les poussières soulevées au moment des différentes phases de traitement de la vigne, ou encore une migration du césium dans la plante *via* les sols ?

Afin de répondre à cette question, nous avons initié une étude de la radioactivité dans les sols, les ceps de vigne (bois, feuilles, raisins) et les vins associés. Les premières mesures effectuées sur des échantillons prélevés sur différents ceps de vigne semblent indiquer que le ^{137}Cs ne remonte pas du sol, mais a été directement déposé sur les grappes. Cette hypothèse est confortée par la très bonne corrélation qui existe entre les taux de ^{137}Cs mesurés dans le vin et les dépôts de ^{137}Cs associés aux essais atmosphériques (*cf.* figure 4). Mais le problème est très complexe, demande de nombreuses mesures, et notamment d'étudier l'influence de la nature du sol, du terroir, des conditions climatiques, des pratiques viticoles (fertilisation, conduite du vignoble, surface foliaire, traitements), des porte-greffe et des cépages. En 2003, des mesures tout au long de la maturation des raisins jusqu'à l'élaboration des vins vont être réalisées, en parallèle pour un cépage blanc et un cépage rouge.

3.4. Origine géographique des vins

On peut remarquer qu'au niveau des sensibilités actuelles des mesures de radioactivité, autour du mBq/l, toute une série d'isotopes radioactifs doit pouvoir être détectée

dans le vin. On peut alors imaginer que les distributions des activités de tous ces isotopes soient typiques d'un vin donné, donc différentes, par exemple, entre un vin de Bordeaux, un Bourgogne, ou un vin étranger. Dans ce cas, on obtiendrait une possibilité d'identification de l'origine.

Mais déterminer précisément l'origine d'un vin à partir de sa « carte d'identité radioactive » reste un objectif encore lointain, de nombreuses mesures avec différentes techniques de pointe seront nécessaires. Mais c'est l'objectif même de la recherche, qu'un rêve devienne réalité !

CONCLUSION

Une première étape importante dans l'authentification des millésimes a été franchie avec la datation non-destructive à partir du ^{137}Cs . Cette technique est maintenant validée et permet dans de nombreux cas de lever un doute sur l'authenticité d'une bouteille. Mais cette méthode peut encore être améliorée et complétée par exemple avec l'utilisation d'autres radionucléides présents dans le vin.

Par ailleurs, le fait de disposer de techniques de détection extrêmement sensibles a ouvert la voie à de nombreuses études comme la compréhension des mécanismes physico-chimiques et biologiques responsables de la présence de tel ou tel radionucléide dans le vin ou encore l'étude de l'origine des vins à partir de leurs activités caractéristiques.

Nul doute que de nombreux champs d'application restent à explorer dans les prochaines années tant dans le secteur viti-vinicole que dans beaucoup d'autres domaines.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier le Conseil interprofessionnel des vins de Bordeaux (CIVB) pour leur support lors de la réalisation de ce travail, M. Jean-Claude BERROUET, œnologue aux Établissements MOUEIX de Libourne (Gironde), pour nous avoir procuré la plupart des vins millésimés, et Mme E. VIRASSAMYNAIKEN ET M. J. GAYE pour avoir assuré la préparation d'un grand nombre d'échantillons.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] KAUFMAN S. et LIBBY W.L. The Natural Distribution of Tritium. *Physical Review*, 1954, **93**, p. 1337-1344.
- [2] MARTINIÈRE P., GAULTIER J.-M., SUDRAUD P., SEVERAC J. et CAUSSANEL J.-L. Évolution de la radioactivité par le carbone 14 des vins de Gironde - Application à la recherche de millésimes. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, 1979, **72**, p. 263-274.
- [3] HUBERT Ph., HUBERT F., OHSUMI H., GAYE J., MÉDINA B. et JOUANNEAU J.-M. Application de l'analyse par spectrométrie gamma bas bruit de fond à la datation des vins d'origine française. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, 2001, **957**, p. 357-368.

- [4] BOUCHEZ J. La saga des neutrinos. *Bulletin de la Société Française de Physique*, 2001, **132**, p. 9.
- [5] UNSCEAR. Sources and Effects of Ionizing Radiation, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, New York, 2000.
- [6] RENAUD Ph., DEAGELIN K., MAUBERT H. et LEDENVIC Ph. *Les retombées en France de l'accident de Tchernobyl*. IPSN, EDP Sciences, 1999.
- [7] SCHONHOFER F. The use of liquid scintillation spectrometry for low-level measurements. Dans : *Third International Summer School, Low-Level Measurements of Radioactivity in the Environment, Techniques and Applications, September 20 - October 2, 1993, Huelva, Spain*.
- [8] BELOT Y., ROY M. et MÉTIVIER H. *Le tritium de l'environnement à l'homme*. IPSN, Éditions de Physique, 1996.
- [9] LECOMPTE Y. *Radioécologie et radiotoxicologie du strontium 90*. École du service de santé des armées de Lyon-Bron, 2001.
<http://ispb.univ-lyon1.fr/lyon-pharma/LYON2-01/PDF/radioecologie.pdf>
- [10] CARINI F. et LOMBI E. Foliar and soil uptake of ^{134}Cs and ^{85}Sr by grape vines. *The Science of the Total Environment*, 1997, **207**, p. 157-164.
- [11] GROUSSET F.E., JOUANNEAU J.-M., LAVAUX G. et LATOUCHE C. 70 year record of Contamination from Industrial Activity along the Garonne River and its Tributaries. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 1999, **48**, p. 401.

SUR LA TOILE

- [12] IRSN : Réseau OPERA, Observatoire de la radioactivité de l'environnement, Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire : <http://www.irsn.fr/opera>
- [13] ANSTO : http://www.ansto.gov.au/ansto/environment1/ams/ams_Bomb-pulse.htm
- [14] NIRS : Japan national institute of radiological science : <http://www.nirs.go.jp/report/nene/H8/nene-10.htm>



Philippe HUBERT : Physicien CNRS, au CENBG, travaille actuellement sur la physique du neutrino et les expériences de double décroissance bêta sans neutrino.



Véronique RAFFESTIN-TORT : Ingénieur en génie atomique (INSTN Saclay) et titulaire du diplôme national d'oenologie (Faculté d'oenologie de Bordeaux).



Françoise HUBERT : Physicienne CNRS, au CENBG, travaille également sur la physique du neutrino et les problèmes de bruit de fond liés à la radioactivité dans les matériaux.