POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

De l'échantillonnage à l'analyse : les isotopes du radium, traceurs temporels pertinents de l'eau douce d'infiltration ?

SABINE VEUILLE

Département des génies civil, géologique et des mines

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie minéral

Décembre 2025

© Sabine Veuille, 2025.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

De l'échantillonnage à l'analyse : les isotopes du radium, traceurs temporels pertinents de l'eau douce d'infiltration ?

présentée par **Sabine VEUILLE**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Robert CHAPUIS, président
Dominique CLAVEAU-MALLET, membre et directrice de recherche
Paul BAUDRON, membre et codirecteur de recherche
Florent BARBECOT, membre et codirecteur de recherche
Maria PRIETO ESPINOZA, membre
Michel CONDOMINES, membre externe
Arnold MOLINA PORRAS, membre externe

DÉDICACE

À mes terrains sahéliens,

à leurs eaux visibles et invisibles,

et aux Kikirsé, leurs gardiens.

REMERCIEMENTS

N'étant pas géologue de formation, les eaux souterraines m'ont toujours paru énigmatiques et mystérieuses. Pourtant, mon intérêt pour elles n'a jamais décru. Initialement formée en Master à la modélisation physique des écoulements, j'ai été ensuite en Afrique sahélienne afin de comprendre la gestion sociale de cette ressource rare. Après ce détour par l'anthropologie, j'ai travaillé sur les impacts thermiques des écoulements souterrains sur le dégel du pergélisol dans les régions froides et arctiques. Malgré ces expériences, mes connaissances pratiques en hydrogéologie demeuraient incomplètes. Je remercie donc Paul Baudron de m'avoir donné mon premier cours d'hydrogéologie. C'est à ce moment-là que j'ai compris la direction que je souhaitais donner à mon parcours scientifique. Je le remercie d'autant plus qu'il m'a ensuite proposé ce sujet de thèse sur l'utilisation du radium comme traceur des eaux douces d'infiltration. Je remercie bien sûr Florent Barbecot, mon co-directeur, dont l'expertise, l'exigence et la culture isotopique m'ont permis de poser les bases et les orientations de ce travail. Mes remerciements vont également à Dominique Claveau-Mallet qui, sans hésiter, a repris la direction de mon doctorat lorsque mon directeur principal a été appelé sur d'autres continents. Dominique a toujours su me donner des conseils pratiques, rigoureux et logiques pour la poursuite de mes travaux, avec une disponibilité et une efficacité forçant l'admiration.

Je suis honorée que Michel Condomines et Arnold Molina-Porras aient accepté d'être membres externes du jury pour réviser cette thèse. Je remercie également les autres membres du jury pour leur disponibilité.

Je remercie Janie-Masse Dufresne pour le partage de ses connaissances sur le radium et sur son site d'étude. Je remercie Jérôme Leroy pour sa disponibilité au laboratoire, ses conseils judicieux sur les protocoles expérimentaux que j'ai réalisés, ainsi que pour sa présence bienveillante dans les moments de doute. Je remercie enfin Adriano Mayer, avec qui j'ai pu discuter passionnément de RaDeCC, de ^{212}Po et de politique européenne. Merci également aux collègues et amis : Coralie, Maximilien, Marc, Laurence, Francis et Azzurra.

Mes pensées vont enfin à ma fille, qui m'a donné la force de soulever des montagnes et à qui j'espère montrer un peu la voie, ainsi qu'à mon père, dont le soutien et l'expertise scientifique m'ont permis de réaliser ce parcours. Je n'oublie pas non plus ma mère, mes amis, proches ou plus éloignés, car tous à leur niveau m'ont aidé.

RÉSUMÉ

Dans ce travail il était question d'évaluer si les isotopes du radium pouvaient être utilisés comme traceurs potentiels de l'eau douce d'infiltration. Le radium est déjà utilisé comme traceur en milieu salé, mais son comportement change dans l'eau douce, et, dans ce nouveau contexte, il n'est plus conservatif. En eau douce le radium dissous est considéré provenir quasi exclusivement de la désorption du radium adsorbé sur la matrice de l'aquifère. Cependant, les hypothèses sur lesquelles repose cette affirmation sont très réductrices et basées sur des simplifications qui ne sont pas valides pour tous types d'environnement.

L'examen de l'éligibilité du radium comme traceur de l'eau douce d'infiltration est passé par trois étapes.

La première consistait à valider si les méthodes d'échantillonnage de l'eau salée pouvaient être appliquées à l'eau douce. À cette fin, des expériences furent menées *in situ* et en laboratoire. Des solutions sources de ^{232}Th et de ^{226}Ra ont été utilisées pour simuler un échantillonnage avec différents temps d'attente entre échantillonnage de l'eau et filtration. Les résultats ont montré une adsorption différentielle entre l'eau douce et l'eau salée pour le radium et le thorium. Cette adsorption est aussi dépendante aussi du temps d'attente. En conséquence un fractionnement chimique s'est produit entre le radium et le thorium. Un test de désorption a montré qu'une partie du radium adsorbé sur les parois du contenant pouvait aussi se désorber à l'échantillonnage suivant. Enfin, un essai de saturation des bidons n'a pas été concluant.

Dans un second temps, la méthode de Geibert et al., (2013) a été améliorée pour réduire l'incertitude sur la mesure du ^{226}Ra par l'outil d'analyse RaDeCC, ce dernier mesurant déjà les isotopes à vie courte du radium avec précision (Giffin et al., 1963; Moore & Arnold, 1996). L'amélioration du protocole et du post-traitement a ramené l'erreur relative à 12 % pour le meilleur compteur. Les échantillons contenant du ^{224}Ra, provenant du ^{228}Ra ou du ^{228}Th, ont montré que l'activité biaisait la mesure de l'activité du ^{226}Ra. Une correction a donc été mise en place avec deux échantillons synthétiques existants, ramenant l'incertitude sur les échantillons mixtes à ± 2,5 dpm. D'autres expériences de correction sur les interférences entre les isotopes pendant et après la mesure ont été menées, mais restent à améliorer.

Enfin les mesures de ^{224}Ra, ^{223}Ra, ^{226}Ra et ^{228}Ra ont été obtenues à partir d'échantillons existants prélevés durant 18 mois sur un site de filtration sur berge. Des méthodes statistiques classiques ont

montré que la salinité ne pouvait pas à elle seule expliquer toutes les variations du radium. Une fois démêlées les variations du radium selon les différents régimes hydrologiques, il s'est avéré que l'activité du radium pouvait augmenter avec la distance dans la berge en l'absence de changement de salinité. Le calcul du coefficient de partition a par ailleurs montré que ce dernier était peu relié à la salinité, ce qui mène à des temps de désorption du même ordre de grandeur que le temps de séjour dans l'aquifère.

Ce travail présente plusieurs avancées. Tout d'abord, la question de l'échantillonnage du radium, dont le traitement est absent de la littérature, a mis en valeur les biais possibles et probables d'échantillonnages du radium dus à la différence de salinité de l'eau. Ce résultat pourrait avoir des conséquences sur les résultats de recherche produits jusqu'ici. Des corrections et un changement radical dans les procédures d'échantillonnage doivent être réalisés. Un grand pas a été réalisé concernant l'analyse du ^{226}Ra au RaDeCC. Deux obstacles majeurs à l'utilisation de la méthode ont été identifiés et partiellement levés. Enfin il a été démontré que la part de radium produite par désintégration du thorium contenu dans la matrice de l'aquifère pouvait de manière quantifiable être distinguée de la part désorbée. Cette étape est un jalon indispensable pour considérer sérieusement la possibilité d'utiliser le radium comme traceur de l'eau douce d'infiltration. D'autres étapes restent cependant indispensables à franchir pour construire la méthode.

ABSTRACT

This work evaluates the potential of radium isotopes as tracers of infiltrating freshwater. While radium is commonly used as a tracer in saline environments, its behaviour differs markedly in freshwater systems, where it is no longer conservative. In such settings, dissolved radium is commonly assumed to originate almost exclusively from the desorption of radium adsorbed onto the aquifer matrix. However, the assumptions supporting this interpretation are overly restrictive and rely on simplifications that do not hold for all environmental contexts.

Assessing the suitability of radium as a tracer for infiltrating freshwater involved three preliminary steps.

The first step was to determine whether sampling methods used in saline water could be applied to freshwater. To this end, *in situ* and laboratory experiments were conducted. These experiments were using source solutions of ^{232}Th and ^{226}Ra to simulate samplings with a varying delay between water collection and filtration. Results showed differential adsorption in freshwater compared to saltwater, also depending on waiting time. This differential adsorption led to isotopic fractionation between radium and thorium. A desorption test showed that part of the radium adsorbed on the container walls could desorb during subsequent sampling. A container saturation test, however, was inconclusive.

As a second step, the method of Geibert et al. (2013) was improved to reduce uncertainty in measuring ^{226}Ra with the RaDeCC system, which already accurately measures short-lived radium isotopes (Giffin et al., 1963; Moore and Arnold, 1996). Protocol and posttreatment improvements reduced the relative error to 12% for the best detector. Samples containing ^{224}Ra, derived from ^{228}Ra or ^{228}Th, showed that their activity biased the measurement of ^{226}Ra. A correction method using two existing synthetic samples was developed, reducing uncertainty in mixed samples to ±2.5 dpm. Additional correction experiments addressing isotope interferences during and after measurement, as well as a ^{226}Ra measurement using the RAD7, were also conducted but require further improvement.

Finally, measurements of ^{224}Ra, ^{223}Ra, ^{226}Ra, and ^{228}Ra were obtained from existing samples collected over 18 months from a small river bank filtration site. Usual statistical methods showed that salinity alone could not explain all radium variations. After disentangling radium variations under varying hydrogeological regimes, it appeared that radium activity could increase with

distance along the river bank in the absence of changes in salinity. The calculation of the partition coefficient showed that, in this case, it was weakly linked to salinity, leading to desorption timescales comparable to residence times in the aquifer.

This work presents several advances. In particular, it addresses the issue of radium sampling, which has received little attention in the literature, and highlights potential biases related to differences in water salinity. These results may affect the interpretation of previously published data and suggest that corrections and modifications to existing sampling procedures are necessary. In addition, substantial progress was made in the analysis of ^{226}Ra using RaDeCC, with two major methodological limitations identified and partially resolved.

Together, these methodological advances provide the necessary framework to address the central objective of this work which demonstrates that the radium fraction produced by the decay of thorium within the aquifer matrix can be quantitatively distinguished from the desorbed fraction. This represents a key milestone toward the robust application of radium as a tracer of infiltrating freshwater. Nevertheless, additional steps are still required to fully establish the method.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ V

ABSTRACT VII

LISTE DES TABLEAUX XV

LISTE DES FIGURES XVIII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XXII

LISTE DES ANNEXES XXV

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Contexte 1

1.2 Objectif général et sous-objectifs de la thèse 4

1.3 Provenance des échantillons 5

1.4 Organisation du manuscrit 5

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 8

2.1. Radioactivité et chaînes U-Th 8

2.1.1 Déséquilibre U-Th 8

2.1.2 Concepts de base 9

2.1.3 Mécanismes physico-chimiques de libération et de rétention des éléments de la chaîne 11

2.1.4 Application aux radionucléides 17

2.1.5 De l'équilibre au fractionnement : portrait général des activités des nucléides d'intérêt dans l'eau souterraine 21

2.2 Répartition du radium dans les phases eau et matrice en eau douce 24

2.2.1 Dépôt secondaire de radium 24

2.2.2 Le rôle du dépôt secondaire dans le contrôle du radium 25

2.3 Modèles conventionnels de transport et d'adsorption 26

2.3.1 Modèle de base de Krishnaswami et al. (1982) 26

2.3.2 Modèles à trois phases 29

2.4 Critique du modèle de Krishnaswami et al. (1982) et des modèles de la même famille31

2.4.1 Influence du facteur de retard sur les variations d'activité 32

2.5 Radium en eau douce, production ou désorption ? 36

2.6 Description du site 39

2.6.1 Contexte hydrogéologique 39

2.6.2 Instrumentation du site et mise en pompage 40

2.6.3 Géochimie 41

2.6.4 Modèle conceptuel du site 41

2.7 Méthodes d'analyse des isotopes du radium 42

2.7.1 Vue d'ensemble des méthodes d'analyse 42

2.7.2 Détecteur à coïncidence retardée 44

2.7.3 RAD7 45

2.8 Rappel des objectifs et hypothèses de recherche 45

2.8.1 Objectifs 45

2.8.2 Hypothèses de recherche 46

CHAPITRE 3 DONNÉES COMPLÉMENTAIRES : RENDEMENT DIFFÉRENTIEL ET CINÉTIQUE D'ADSORPTION DU RADIUM AU COURS DE L'ÉCHANTILLONNAGE EN EAU DOUCE 47

Résumé 47

3.1 Introduction 47

3.2 Matériels et méthodes 49

3.2.1 Procédure d'échantillonnage 49

3.2.2 Enrichissement d'eau en ^{232}Th et ^{226}Ra, variations de salinité et cinétique de réaction 50

3.2.3 Extraction de l'effluent dans un contenant après échantillonnage 52

3.2.4 Saturation des sites d'adsorption 53

3.2.5 Analyse et traitement des données 54

3.3 Résultats 56

3.3.1 Adsorption différentielle des radioéléments de la chaîne du ^{232}Th 56

3.3.2 Adsorption différentielle du ^{226}Ra et variations de pH 59

3.3.3 Relargage de radium dans l'effluent 60

3.3.4 Essai de saturation des sites d'adsorption 61

3.4 Discussion 62

3.5 Conclusion 65

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: FACTORS AFFECTING THE MEASUREMENT OF LOW ^{226}RA ACTIVITY IN FRESHWATER ENVIRONMENTS USING RADECC 67

4.1 Introduction 68

4.2 Material and procedure 70

4.2.1 Principle of ^{226}Ra measurement with RaDeCC 70

4.2.2 Methodological limitations of existing methods 73

4.2.3 Protocols of validation with five ^{226}Ra unmixed standards 75

4.2.4 ^{212}Po interference correction using ^{232}Th synthetic samples 81

4.2.5 Assessment of uncertainty 82

4.3 Assessment and discussion 83

4.3.1 Protocol assessment 83

4.3.2 Optimization of data acquisition time 89

4.3.3 Interference of ^{212}Po originated from the ^{232}Th chain 93

4.3.4 Final assessment with synthetic samples 95

4.4 Conclusion 98

4.5 Supplementary material 100

4.5.1 Uncertainty calculation 100

4.5.2 Experimental data used for the protocol assessment 100

4.5.3 Minimal Detectable Activity 104

4.5.4 ^{212}Po background effect 105

4.5.5 Cumulative uncertainty assessment 106

CHAPITRE 5 DONNÉES COMPLÉMENTAIRES : DEUX PISTES D'AMÉLIORATIONS DE LA MÉTHODE DE MESURE DU ^{226}RA AU RADECC 112

5.1 Contexte 112

5.2 Partie 1 : Corrections du ^{212}Po après l'analyse 112

5.2.1 Objectif 112

5.2.2 Méthode 113

5.2.3 Résultats et discussion 114

5.2.4 Conclusion objectif 1 117

5.3 Partie 2 : Corrections des coïncidences croisées dans le canal 220 118

5.3.1 Objectif 2 118

5.3.2 Théorie 120

5.3.3 Matériel et méthode 123

5.3.4 Résultats 124

5.3.5 Conclusion objectif 2 126

CHAPITRE 6 NOUVELLES PERSPECTIVES POUR L'APPLICATION DES ISOTOPES DU RADIUM COMME TRACEUR DE L'INFILTRATION DES EAUX DOUCES 127

6.1 Résumé 127

6.2 Introduction 128

6.3 Matériel et méthodes 130

6.3.1 Contexte hydrogéologique 130

6.3.2 Traceur conservatif : conductivité électrique 131

6.3.3 Échantillonnage et analyses 132

6.4 Résultats 136

6.4.1 Caractérisation de l'environnement chimique 136

6.4.2 Dépendance entre la radioactivité et l'environnement chimique 138

6.4.3 Corrélation entre données isotopiques et physico-chimiques 139

6.4.4 Évolution des isotopes du radium selon la salinité du milieu 141

6.4.5 Profils EC et radioactivité sur une ligne d'infiltration 142

6.4.6 Corrélation différenciée d'infiltration selon le régime hydraulique 146

6.5 Discussion 148

6.5.1 Dynamique radon et radium dans les eaux de surface 148

6.5.2 Cinétique d'adsorption de désorption du radium durant la crue au piézomètre Z16 150

6.5.3 Acquisition du ^{224}Ra en phase d'infiltration 152

6.5.4 Normalisation des activités en radium par la conductivité électrique 154

6.6 Conclusion 156

6.7 Matériel supplémentaire 158

6.7.1 Corrélation entre les deux méthodes de calcul du ^{228}Th 158

6.7.2 Corrélation matrice et environnement 160

6.7.3 Corrélation matrice totale 161

6.7.4 Profils des isotopes du radium au piézomètre Z16 162

6.7.5 Évolution des variables dans le temps le long du transect 1 162

CHAPITRE 7 DISCUSSION 165

7.1 Biais d'échantillonnage 165

7.2 Biais de mesure 168

7.3 Acquisition du radium 169

7.4 Considérations cinétiques 170

7.5 Considérations hydrogéologiques 172

CHAPITRE 8 CONCLUSION 173

RÉFÉRENCES 175

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1. Activité massique d'uranium et de thorium, tous isotopes confondus, pour différentes catégories de roches, tiré de Garcia-Orellana et al. (2021). 22

Tableau 2.2. Activité maximale (%) et période de variation de l'activité (j) par isotope et pour différentes valeurs de Ri (-). 34

Tableau 2.3. Valeurs de Kd pour différents milieux. Tableau adapté de la revue de littérature de Beck and Cochran (2013). 35

Tableau 2.4. Valeurs de la Kd pour différents sorbants. Adapté de le revue de littérature de Beck and Cochran (2013). 37

Tableau 2.5. Synthèse des avantages et inconvénient des techniques de mesure des isotopes du radium (^{226}Ra et ^{228}Ra majoritairement). 44

Tableau 3.1. Échantillons et variables utilisées pour tester l'adsorption différentiées du radium à l'échantillonnage. 52

Tableau 3.2. Cubitainer et méthode utilisées pour déterminer la désorption du radium dans l'effluent. 53

Tableau 3.3. Taux de récupération Th et Ra pour une eau salée (TAC) ou non salée (TAP) et le temps d'attente entre le spike et la filtration. 58

Tableau 3.4. Taux de récupération du ^{226} Ra pour une eau salée (TAC) ou non salée (TAP) et selon le pH de la solution. 60

Tableau 3.5. Taux de récupération de l'effluent. 61

Tableau 4.1. Activity of standard samples. 77

Tableau 4.2. Variables used in the reference protocol, the variation protocol (1-4) and the post-processing step (5-7). 79

Tableau 4.3. Comparing reference protocol and variations protocol. 85

Tableau 4.4. Percent observations below three uncertainty thresholds (5 %, 10 %, and 15 %) for initial waiting time varying t_0 between 0 and 300 min. 89

Tableau 4.5. Calibration statistics for all counters and for the optimal counter. 95

Tableau 4.6. Measured and calibrated ^{226}Ra activities in synthetic samples, with associated uncertainties and relative errors. 98

Tableau 4.7. Statistical data for standard protocol. 100

Tableau 4.8. Statistical data for the potential sources of errors. 101

Tableau 4.9. Statistical data for comparison of standard protocol and potential sources of errors. 102

Tableau 4.10. Statistical data for comparison between pooled data (P) and retained data (R).. 103

Tableau 4.11. Minimal, median ad 75th percentile activities for shallow potable groundwater, according to Szabo and dePaul, (1998). Presented in Figure 4.8. 110

Tableau 5.1. Variables d'ajustement pour quelques mesures post-analyses. 116

Tableau 5.2. Moyenne et écart type en ^{226}Ra des blancs dans les détecteurs..... 117

Tableau 6.1. Matrice de corrélation radioactivité et salinité*. 140

Tableau 6.2. Tableau des corrélations en régime de crue*. 147

Tableau 6.3. Tableau des corrélations pour un régime sans crue*..... 147

Tableau 6.4. Matrice de correlation radioactivité et environnement..... 160

Tableau 6.5. Matrice de correlation comprenant toutes les variables. 161

Tableau A1. Géométrie des puits dans le site d'étude 197

Tableau A.2. Propriété des massifs filtrants des points d'échantillonage..... 198

Tableau B.1. Calibration du ^{224}Ra pour les six compteurs utilisés 199

Tableau B.2. Résultats d'analyses des échantillons de ^{232}Th selon un protocole de mesure du ^{224}Ra. 202

Tableau B.3. Résultats d'analyses réalisés avec des échantillons de ^{226}Ra..... 210

Tableau B.4. Résultats d'analyses des rinçages multiples et vieux cubitainer. 213

Tableau C.1. Résultats des mesures multiples des cinq échantillons standards non mixtes de ^{226}Ra analysés selon le protocole standard 215

Tableau C.2. Résultats des mesures multiples des cinq échantillons standards non mixtes de ^{226}Ra analysés avec variation de protocole. 218

Tableau C3. Résultats de mesures multiples sur les sept échantillons non mixtes de ^{232}Th pour corriger l'activité du ^{226}Ra artificiel 222

Tableau C4. Résultats de mesures multiples sur les trois échantillons mixtes de ^{226}Ra et ^{232}Th pour vérifier la correction sur le ^{226}Ra artificiel. 225

Tableau D1. Résultats d'analyses de radioactivité sur le site d'étude. 229

Tableau D2. Résultats de analyses chimiques et physico-chimiques sur le site d'étude. 239

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1. Chaînes de désintégration U-Th 8

Figure 2.2. Équilibre séculaire. 11

Figure 2.3. Schémas de différents scénarios d'éjection par effet recul, tiré de Sakoda (2011) 13

Figure 2.4. Illustration du phénomène de dispersion mécanique. Tirée de (Fetter et al., 2017)... 16

Figure 2.5. Évolution du ^{226}Ra dissous dans l'eau selon la salinité, modèle et données expérimentales effectuées sur des sédiments marins 125 µm < d <500 µm par Webster et al. (1995). 20

Figure 2.6. Répartition du ^{228}Ra et du ^{226}Ra dans des eaux souterraines selon l'âge de l'eau et des conditions redox, tiré de Stackelberg et al. (2018)..... 23

Figure 2.7. Activités ^{222}Rn et ^{226}Ra pour des eaux douces et souterraines, tirée de Girault et al. (2018). 24

Figure 2.8. Modèle d'émanation du radon avec et sans dépôt de surface, tiré de Sakoda (2011). 25

Figure 2.9. Solutions de l'équation (2.32) pour les quatre isotopes du radium, pour des valeurs de Ri variant de 1 à 10^5. L'activité à l'équilibre est de 100 (unité fictive) et l'activité initiale est nulle. 33

Figure 2.10. a) Localisation du site d'étude et b) écoulement régional dans la paléo-vallée et position des lacs. Source Masse-Dufresne et al. (2019)..... 39

Figure 2.11. a) Positionnement des puits, b) coupe stratigraphique et c) forçage anthropique de l'écoulement. Tiré et adapté de Masse-Dufresne et al. (2019)..... 41

Figure 2.12. Pourcentage d'incertitude de mesure selon l'activité et le type de méthode d'analyse. Tiré de la revue de littérature de Girault et al. (2018)..... 43

Figure 3.1. Évolution du ^{224}Ra non corrigé en temps en fonction du temps écoulé depuis la filtration. Les courbes en pointillés représentent le modèle et les cercles les données..... 57

Figure 3.2. Activités par échantillon en fonction du nombre de rinçages..... 62

Figure 4.1. Delayed coincidence counting principle..... 71

Figure 4.2. ^{226}Ra determination method: spectrum (gray dots) in the total channel after Garcia-Solsona et al., (2008) corrections, and linear regression curve (black line). 72

Figure 4.3. ^{226}Ra determination method under theoretical conditions and for high activities. 74

Figure 4.4. Radium activity for variation protocol measurement parameters using the five ^{226}Ra standards (STD1 through STD5); horizontal line: mean of the reference dataset. 84

Figure 4.5. Estimates of pooled data (blue), retained data (green), and excluded data (red) for each ^{226}Ra standard; horizontal line: activity spiked for each standard (STD1 through STD5). Numbers indicate the number of observations. 86

Figure 4.6. Activity (column 1), relative uncertainty (column 2), and relative uncertainty of replicates (column 3) as a function of time for, top to bottom: low (STD1 and STD2), medium (STD3 and STD4), and high (STD5) activity levels. Dashed lines indicate the expected value for each standard (column 1), the 5 % uncertainty threshold (column 2), and the 10 % uncertainty threshold (column 3); the measurements displayed were sampled at random; a color code (blue/orange) identifies the two kinds of detectors used. 91

Figure 4.7. Relationship between artificial ^{226}Ra and $final220$ before (red) and after (gray) correction for artificial ^{226}Ra. The domain affected by ^{212}Po was defined according to Diego-Feliu et al. (2020). 93

Figure 4.8. ^{226}Ra calibration curve and cumulative uncertainty for several $final220$ activities; Crosses represent measurements of synthetic mixed samples. The typical radium activity range (from minimum to 75th percentile) is based on data from (Stackelberg et al., 2018). 97

Figure 4.9. Evolution of MDA as a function of time; blue curves: two best detectors; orange curves: two other detectors 104

Figure 4.10. Background level of ^{226}Ra equivalent remaining in RaDeCC after a ^{232}Th analysis. 105

Figure 4.11. Calibration method for the best detector..... 110

Figure 5.1. Effet du ^{212}Pb et de ses descendants alpha sur les désintégrations comptées dans le canal total ($cpmtotal$)..... 113

Figure 5.2. Exemple de radioactivité présente dans le canal total ($cpmtotal$) après une analyse, et modèle théorique de décroissance. À gauche (2A) un modèle sous Python avec une forte activité initiale. À droite (2B) un modèle Excel, les données pour ce modèle ont été moyennées. 114

Figure 5.3. Effet des désintégrations croisées dans les canaux 220 et 219 dû à une forte activité en ^{226}Ra. 120

Figure 5.4. Exemple du modèle de coïncidence de Giffin et al. (1963) appliqué à un cas de comptage. 122

Figure 5.5. Comparaison de la correction de Giffin et al. (1963) et du modèle polynomial. 124

Figure 5.6. Comparaison entre le modèle polynomial (gris) et le modèle classique (rouge) selon l'activité de l'échantillon. Les croix représentent l'activité d'échantillons de différentes activités à 1000 min. 125

Figure 6.1. Niveaux d'eau, diagramme de Stiff et diagramme de Piper. Le ligne en pointillée correspond au niveau d'eau permettant la connexion entre le lac DM et le lac A. Tiré de (Masse-Dufresne, 2021; Masse-Dufresne et al., 2020, 2021). 131

Figure 6.2. Diagrammes en boîte de la conductivité électrique selon le point d'échantillonnage. Adapté de Masse-Dufresne et al., (2019). 132

Figure 6.3. ACP environnement chimique. 137

Figure 6.4. ACP Radioactivité et environnement physico-chimique. 138

Figure 6.5. Distribution des isotopes du radium par pôles selon la conductivité électrique. La droite en pointillé est la droite de régression limitant qui semble être la limite de l'activité en radium pour une conductivité donnée. 142

Figure 6.6. Diagramme en boîte pour EC, ^{222}Rn, ^{224}Ra,^{226}Ra et ^{228}Ra le long du transect 1 pour les périodes avec et sans crue. 143

Figure 6.7. Interprétation de l'évolution du ^{224}Ra au piézomètre Z16 durant la crue. La ligne de niveau d'eau du lac DM alimentant le lac A est tirée et adaptée de Masse-Dufresne et al., (2019). 151

Figure 6.8. Activité normalisée par la salinité en fonction du temps. 156

Figure 6.9. Calibrations des méthodes de mesure du ^{228}Th. 159

Figure 6.10. Profils des isotopes du radium au Z16. 162

Figure 6.11. Profils des 3 principaux isotopes du radium et du chlore en fonction du temps le long du transect 1. 163

Figure 6.12. Profils du radon et du chlore en fonction du temps le long du transect 1. 164

Figure 7.1. a) ^{224}Ra en fonction de EC pour les échantillons de la première campagne d'échantillonnage et b) représente tous les points échantillonnés à l'exception des eaux de surfaces. 167

Figure 7.2. Évolution de la Ki telle que définie par Krishnaswami (1982) en fonction de ^{224}Ra et EC pour les piézomètres. 171

Figure B1. Résultats d'analyses des mêmes échantillons selon D1 et D3 en fonction du temps écoulé depuis la préparation des échantillons 200

Figure B.2 Courbe de calibration D1 en fonction de D3 201

Figure E.1 Activité en ^{222}Rn mesurées à l'équilibre séculaire pour les 12 échantillons 249

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

A	Activité
ACP	Analyse en composantes principales
α_L	Dispersivité dynamique longitudinale
α_T	Dispersivité dynamique transverse
b	Ratio massique matrice/eau
Cu	Coefficient d'uniformité
δ	Incertitude relative
$D*$	Coefficient de diffusion incluant la tortuosité
$\frac{\partial}{\partial t}$	Évolution de la quantité selon la variable t
$\frac{\partial}{\partial x}$	Évolution de la quantité selon la variable x
DIW	Eau déionisée
D_L	Coefficient de dispersion hydrodynamique selon la direction de l'écoulement
DM	Deux montagnes
dpm	Désintégrations par minute
D_T	Coefficient de dispersion hydrodynamique selon la direction transverse de l'écoulement
Δt	Intervalle de temps
EMMAH	Environnement méditerranéen et modélisation des agrohydrosystèmes
EC	Conductivité électrique
Er	Erreur relative
ε	Efficacité de la détection dans le détecteur du RaDeCC
ε_i	Fraction de recul pour le nucléide d'intérêt
F	Flux massique
f_i	Fraction du nucléide d'intérêt produit par l'adsorption des parents et éjecté dans l'eau
FSB	Filtration sur berge

i_{ADS}	Concentration massique ou molaire de solide du nucléide d'intérêt adsorbé
ICP-MS	Inductively coupled Plasma mass spectrometry
i_R	Concentration massique ou molaire du nucléide d'intérêt contenu dans la matrice
i_w	Concentration massique ou molaire du nucléide d'intérêt dans l'eau souterraine
K	Conductivité hydraulique
K_d	Coefficient de partition
K_i	Coefficient de distribution
k_1^i	Constante d'adsorption massique du premier ordre (s^{-1})
k_{-1}^i	Constante de désorption massique du premier ordre (s^{-1})
λ_i	Constante de désintégration du nucléide
MDA	Activité détectable minimale
$m_{standard}$	Pente de la droite d'approximation linéaire dérivée de l'analyse du ^{226}Ra d'un échantillon standard
$m_{theoretical}$	Pente de la droite d'approximation linéaire théorique pour une valeur donnée de ^{226}Ra
n	Porosité
n_e	Porosité effective de l'aquifère
ORP	Potentiel d'oxydo-réduction
P	Production du nucléide par effet recul ou dissolution
p_R	Concentration massique ou molaire du nucléide parent dans la matrice
p_{ADS}	Concentration massique ou molaire par masse de solide du nucléide parent sorbé
p_w	Concentration massique ou molaire du nucléide parent dans l'eau souterraine
Q_i	Ratio de précipitation (s^{-1})
$^{226}Ra_{artificial}$	Activité en ^{226}Ra artificiel provenant de la présence de ^{224}Ra dans l'échantillon

$^{226}Ra_{apparent}$	Activité en ^{226}Ra donnée par l'appareil de mesure avec correction et calibration
$^{226}Ra_{calibrated}$	Activité en ^{226}Ra calibrée pour un appareil
$^{226}Ra_{sample}$	Activité en ^{226}Ra d'un échantillon quelconque une fois corrections et calibration effectuées
$^{226}Ra_{standard}$	Activité de ^{226}Ra supposée de l'échantillon standard
RH	Ratio d'humidification des fibres de manganèses
R_i	Facteur de retard
ρ_s	Masse volumique des grains solides en g/cm^3
σ	Écart type des observations
SGD	Submarine groundwater discharge
TIMS	Thermal ionization mass spectrometry
t_0	Temps initial à partir duquel les comptages d'une analyse sont pris en compte
v_x	Vitesse moyenne selon l'axe principal de l'écoulement
w_i	Constante de premier ordre d'altération pour le nucléide d'intérêt
$\bar{X}$	Moyenne des observations

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A Chapitre 2 : Revue de littérature 197

ANNEXE B Chapitre 3 : Échantillonnage 199

ANNEXE C Chapitre 4 : Methode de mesure du ^{226}Ra au RaDeCC 214

ANNEXE D Chapitre 6 : Mise en application sur un site de FSB 228

ANNEXE E Analyse du ^{226}Ra dissous par émanation au RAD7 (Big Bottle) 248

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte

La plus grande partie de l'humanité vit à proximité des eaux de surface. La population mondiale s'accroissant, la pression sur les aquifères productifs va en s'accélérant. L'évaluation de la vulnérabilité des aquifères est aujourd'hui une question centrale. Cette évaluation passe en grande partie par un bilan hydrique. Les aquifères étant des «boîtes noires» différentes méthodes d'investigations coexistent pour en déterminer les variables. Parmi celles-ci, le temps de résidence de l'eau dans l'aquifère reste un paramètre clef, celui-ci étant fondamental à l'estimation de la réserve de l'aquifère.

L'estimation de ce temps de résidence passe en grande partie par l'utilisation de traceurs. Deux grandes familles de traceurs sont utilisées en hydrogéologie. La première correspond à la famille des traceurs artificiels : Br^-, Cl^-, NO_3^-, F^-, PO_4^{3-}, I^-, EDTA, Li^+ (Acevedo, 1996; Flury & Wai, 2003; LeBlanc et al., 1991) etc. Généralement conservatif, bien que dans certains cas des traceurs réactifs soient utilisés (Cao et al., 2020), un traceur idéal a un faible bruit de fond dans l'environnement, est mobile et soluble, facile à échantillonner et à analyser (Cook & Böhlke, 2000; Flury & Wai, 2003). Une injection ponctuelle, instantanée ou continue, et la récupération du traceur dilué en aval de l'écoulement par des puits d'observation permet d'obtenir à plus grande échelle que celle du laboratoire de géotechnique des informations sur la conductivité hydraulique, la porosité effective, la dispersion hydrodynamique verticale et horizontale dans les strates de l'aquifère (Divine & McDonnell, 2005). Ces paramètres sont cruciaux, notamment pour déterminer des aires de protection et protéger la nappe des contaminations. Cependant, plus qu'à la question du temps de résidence, ils répondent à celle du temps de parcours d'un contaminant d'un point A vers une zone B.

L'autre famille de méthodes consiste à utiliser des traceurs radioactifs. L'avantage de la radioactivité est qu'elle donne un chronométrage absolu si le traceur est bien contraint. Ces traceurs sont naturellement présents dans l'environnement. Ils ne sont donc pas artificiellement introduits dans l'aquifère. Ils sont regroupés en trois catégories. Les traceurs pour lesquels la décroissance radioactive est observée et la série temporelle initiale

connue, c'est le cas du ^{14}C par exemple. Les seconds sont les traceurs anthropogéniques, qui ont été introduits dans l'environnement à des moments précis et connu de l'histoire humaine : c'est le cas du ^{3}H ou des CFC pour ne citer qu'eux. Enfin, les traceurs cumulatifs, c'est-à-dire que l'accumulation du traceur d'un point A vers un point B peut être reliée au temps nécessaire à la production de ce traceur. C'est le cas des traceurs radiogéniques descendant des chaînes radioactives de l'uranium et du thorium (Cook & Böhlke, 2000).

Une des principales contraintes de méthodes de traçage naturelles est que la fenêtre temporelle de chronométrage dépend de l'isotope choisi. L'autre contrainte est conceptuelle. L'analogie de l'âge de l'eau ou de son temps de résidence, si elle est intuitive, reste un concept flou, puisqu'une quantité d'eau n'est jamais que la somme d'un mélange de molécules d'eau provenant de divers endroits (McCallum et al., 2015; Suckow, 2014). C'est donc la question posée qui va orienter le type de modèle conceptuel choisi. Par temps de séjour, on entend le temps mis par l'eau pour parcourir le chemin de la zone de recharge au point d'échantillonnage dans l'aquifère (Cook & Böhlke, 2000). Cependant, le caractère transitoire de la recharge, les différents chemins d'écoulement dans l'aquifère ainsi que le mélange amené par la dispersion hydrodynamique créent plus une distribution d'âge pondérée dont la résultante est ce qui est appelé le temps de séjour de l'eau ou âge apparent (McCallum et al., 2015; Suckow, 2014). Pour ce type de problème, un traçage idéal utiliserait donc plusieurs traceurs à travers des points d'échantillonnages à différentes profondeurs sur les puits ayant de petites crépines afin de capter plusieurs lignes d'écoulements d'âge différentes. Une méthode bien rodée consiste ensuite à d'utiliser ensuite les modèles LPM (Lumped Parameters Models) qui reconstituent la distribution des temps de séjour à partir de modèle de dispersion préprogrammé (piston, exponentiel, exponentiel partiel, etc.) (Jurgens et al., 2016; Suckow, 2014; Visser et al., 2013). Ces méthodes font l'abstraction des paramètres classiques de l'hydrogéologie, jugés trop anisotropes et dépendant de l'échelle étudiée pour être fiables (Cook & Böhlke, 2000), pour ne se concentrer que sur la chronologie du traceur utilisé. La dispersivité hydrodynamique n'est pas une variable recherchée. Elle est plutôt étudiée à travers le prisme de la distribution des temps de séjours de l'eau. Cependant, certaines études

s'attachent à relier la cohérence entre dispersion et âge apparent de l'eau (Massmann et al., 2009) quand d'autres en notent les faiblesses théoriques (Chapuis, 2017).

Pour pallier ces difficultés, et ouvrir la possibilité de nouvelles fenêtres temporelles, les méthodes de développement de nouveaux traceurs sont toujours d'actualité (Massmann et al., 2008; Moeck et al., 2017; Poulain et al., 2021), notamment les traceurs à demi-vie courte (M. Schubert et al., 2024)

Parmi les traceurs cumulatifs, le ^{222}Rn, un descendant de la chaîne du ^{238}U, est depuis quelques décennies utilisé comme traceur de l'eau d'infiltration (Bourke et al., 2014; Close et al., 2014; Cook et al., 2008, 2018; Hoehn & Von Gunten, 1989; Lamontagne & Cook, 2007; Peel et al., 2022; M. Schubert et al., 2006; Stellato et al., 2008), notamment pour estimer le temps de séjour de l'eau dans les procédés de filtration sur berge (Bertin & Bourg, 1994; Frei & Gilfedder, 2021; Freyer et al., 1997; Hoehn et al., 1992; Kuehn & Mueller, 2000; Massmann et al., 2008). La méthode, et ses limites, permettant d'inférer la croissance du radon à un temps de séjour, y compris en milieu stratifié (Frei & Gilfedder, 2021), de colmatage (Macheleidt et al., 2006) ou de réorganisation des écoulements dans la zone hyporhéique (Cranswick et al., 2014; Gilfedder et al., 2019) est balisée. Le ^{222}Rn utilisé comme traceur bénéficie donc d'une certaine expertise pour caractériser le temps de séjour de l'eau d'infiltration. L'intérêt du radon est qu'il s'agit d'un gaz inerte, il n'interagit pas chimiquement avec l'aquifère. Mais avec une demi-vie de 3,82 jours, sa fenêtre de traçage n'est que de deux à trois semaines. Le précurseur du radon, le radium, présente l'avantage d'avoir plusieurs isotopes ayant un panel plus varié de demi-vies. Comme il appartient aux mêmes chaînes U-Th une certaine analogie dans l'accumulation et donc l'utilisation de méthodes appliquée au ^{222}Rn peut être envisagée.

Le radium a quatre isotopes naturels dont les demi-vies sont : 1600 ans pour le ^{226}Ra, 5,75 ans pour le ^{228}Ra, 3,66 jours pour le ^{224}Ra et 11,43 jours pour le ^{223} Ra. Les isotopes du radium sont à l'instar du ^{222}Rn, déjà des traceurs utilisés en eau de mer pour estimer le temps de résidence des eaux près des côtes. Cependant, dans un contexte d'eau douce, le radium n'est plus conservatif. Ce changement de comportement a un impact majeur. D'abord sur les techniques d'échantillonnage qui doivent être adaptées à l'eau douce, donc contrer la capacité du radium à s'adsorber. Ensuite, sur les méthodes d'analyses qui doivent

avoir une suffisamment bonne limite de détection pour pouvoir mesurer de faibles concentrations en radium, mais aussi être suffisamment économiques pour pouvoir permettre un suivi spatio-temporel rigoureux. Enfin, et surtout, sur la capacité du radium à être un bon traceur.

1.2 Objectif général et sous-objectifs de la thèse

L'objectif de cette thèse est donc d'évaluer le potentiel du radium comme traceur temporel de l'eau douce d'infiltration récente.

Pour atteindre cet objectif, plusieurs sous-objectifs doivent préalablement être traités :

Le **premier sous-objectif** (SO1) tend à traiter des limites posées par les méthodes existantes des procédures d'échantillonnage en eau salée. Le radium est conservatif en eau salée, mais fortement adsorbable en eau douce. Ce changement de contexte géochimique nécessite donc de vérifier que les méthodes d'échantillonnage utilisées en eau salée peuvent l'être en eau douce. Cela concerne l'adsorption du radium sur les contenants, le rendement différencié qui peut en résulter, et le relargage à l'échantillonnage suivant, tout en prenant en compte la cinétique de ces réactions.

Le **second sous-objectif** (SO2) tient à la mesure du radium lui-même. Étant donné le coût des analyses et l'importance de mesurer les quatre isotopes du radium, tout en considérant la nécessité d'obtenir de nombreux échantillons, il est proposé d'utiliser le RaDeCC. Dans cette perspective, plusieurs variables clefs sont à cibler pour améliorer la reproductibilité, l'incertitude et la précision de la méthode de mesure. Cela comprend l'amélioration du protocole, l'optimisation du post-traitement et l'élimination, post-traitement aussi, des isotopes se désintégrant en aval de la chaîne et perturbant la mesure.

Le **troisième sous-objectif** (SO3) est d'évaluer si, dans ce nouveau contexte et avec ces outils, le radium peut s'acquérir par production dans des proportions quantifiables. Si c'est le cas, la possibilité de séparer la part du radium acquise par transport de celle acquise par désorption est à démontrer. Enfin, il reste à savoir lesquels des quatre isotopes du radium entrent dans la fenêtre temporelle adéquate pour capter la distribution de temps de séjour, ceci en tenant compte du facteur de retard. L'analyse se bornera à l'aspect géochimique du

problème, l'hydrogéologie ne restant à ce stade de la question essentiellement qu'un support à fournir des données pour valider la géochimie.

1.3 Provenance des échantillons

Le travail sur les questions d'échantillonnage (SO1) a été réalisé en laboratoire et celui du développement de la méthode de mesure (SO2) ont été réalisés avec des solutions standard de ^{232}Th à l'équilibre séculaire et de ^{226}Ra (NIST- SRM4969). Ces échantillons synthétiques, leurs analyses et interprétations ont été réalisées dans le cadre de ce doctorat.

Les échantillons utilisés pour la validation géochimique du radium *in situ* sur le site de filtration sur berge (SO3) ont été récoltés dans le cadre d'une précédente thèse soutenue à Polytechnique Montréal (Masse-Dufresne, 2021) et ayant déjà mené à la publication de trois articles scientifiques (Masse-Dufresne et al., 2019, 2020, 2021). L'analyse et le développement de la base de données des isotopes du radium et leur interprétation ont été développés dans le cadre de cette thèse.

Une procédure de terrain a été réalisée dans le cadre de ce doctorat pour la question de la validité de l'échantillonnage (SO1).

1.4 Organisation du manuscrit

Après cette introduction qui correspond au **chapitre 1**, le **chapitre 2**, présente la revue de littérature, ce qui permet à la fin du chapitre de resituer les objectifs de la thèse, la question de recherche et les sous-objectifs. Le site d'où sont tirées les données sera présenté à la fin du chapitre 2.

Le **chapitre 3** répond aux questions d'échantillonnage du radium en eau douce (SO1). Il s'agit d'un chapitre de **données complémentaires**. Dans ce travail, les procédures d'échantillonnage classiques ont été reproduites en laboratoire avec de l'eau du robinet, salée artificiellement ou non, et des solutions standards de ^{226}Ra ou ^{232}Th pour évaluer si l'adsorption du radium et du thorium sur les parois des contenants limitait le rendement d'échantillonnage. Une attention particulière a été mise sur la cinétique d'adsorption.

Le **chapitre 4** traite de l'évaluation de la méthode de mesure du ^{226}Ra au RaDeCC (SO2). Il fait l'objet d'un **article soumis** dans la revue : «Limnology and Oceanography : Methods». Dans ce travail, les différents échantillons synthétiques de ^{226}Ra et de ^{232}Th, ainsi que des échantillons mixtes ont permis d'évaluer la précision de la méthode de mesure du ^{226}Ra au RaDeCC. Plusieurs variables influençant la précision ont été identifiées. Des méthodes de correction associées aux interactions entre différents nucléides de la chaîne ont été développées.

Le **chapitre 5** est un chapitre de données complémentaires d'amélioration de la mesure du ^{226}Ra au RaDeCC (SO2). Il s'agit de deux sous-parties en lien direct avec le chapitre 4 mais qui mériteraient un développement ultérieur. La première partie propose une correction de l'effet des désintégrations des isotopes en aval de la chaîne qui continuent de se désintégrer après l'analyse et peuvent de ce fait biaiser les résultats de l'analyse suivante. La seconde valide une équation de correction existante (Giffin et al., 1963) des isotopes descendants de la chaîne du ^{226}Ra qui nuisent à l'estimation du ^{224}Ra et finalement au ^{226}Ra et donne des pistes pour l'élaboration d'une nouvelle correction.

Le **chapitre 6** répond au dernier sous-objectif de cette thèse qui est d'évaluer les qualités géochimiques du radium comme traceur en eau douce. Il est prévu de le soumettre comme article juste après le dépôt final de la thèse. Dans ce travail, l'analyse des données pour les quatre isotopes du radium ainsi que les paramètres physico-chimiques ont d'abord permis de déterminer les liens statistiques géochimique entre salinité et radium. La séparation de chaque régime hydrique, écoulement, crues, mais aussi eau d'infiltration et eau de surface, ont permis de distinguer la part de l'activité du radium associée à l'adsorption-désorption de celle associée à la production.

Le **chapitre 7** remet en contexte les résultats des chapitres précédents pour apporter un éclairage final ainsi que des perspectives à la question initiale. Le **chapitre 8** conclut cette thèse.

Les **quatre premières annexes** présentent des tableaux et résultats d'analyses ainsi que des précisions sur certaines méthodes de calcul. Dans la dernière **annexe**, des résultats

complémentaires sont donnés dans le cadre de la recherche d'une méthode de mesure économique du 226-Ra menés au RAD7. Une **seconde annexe** présente tous les tableaux de résultats d'analyse dans l'ordre d'apparition du corps du texte.

CHAPITRE 2 Revue de littérature

2.1. Radioactivité et chaînes U-Th

2.1.1 Déséquilibre U-Th

Les éléments des séries U-Th sont naturellement présents dans les roches. Alpha- ou beta-émetteurs, ils aboutissent en bout de chaîne à des éléments stables. Les demi-vies des radioéléments varient de milliards d'années à quelques microsecondes (Figure 2.1). Les méthodes de datation sont basées sur l'histoire de leur fractionnement à partir d'un équilibre initial en système fermé.

À l'échelle d'un aquifère, le système est ouvert. L'histoire de la roche inclut, en plus de l'altération physico-chimique, les phénomènes de transport des nucléides, leurs comportements chimiques différenciés qui vont complexifier l'interprétation du fractionnement isotopique (Chabaux et al., 2003; S. Luo et al., 2000; Osmond & Cowart, 2000; Runde & Neu, 2011; Sun & Semkow, 1998).

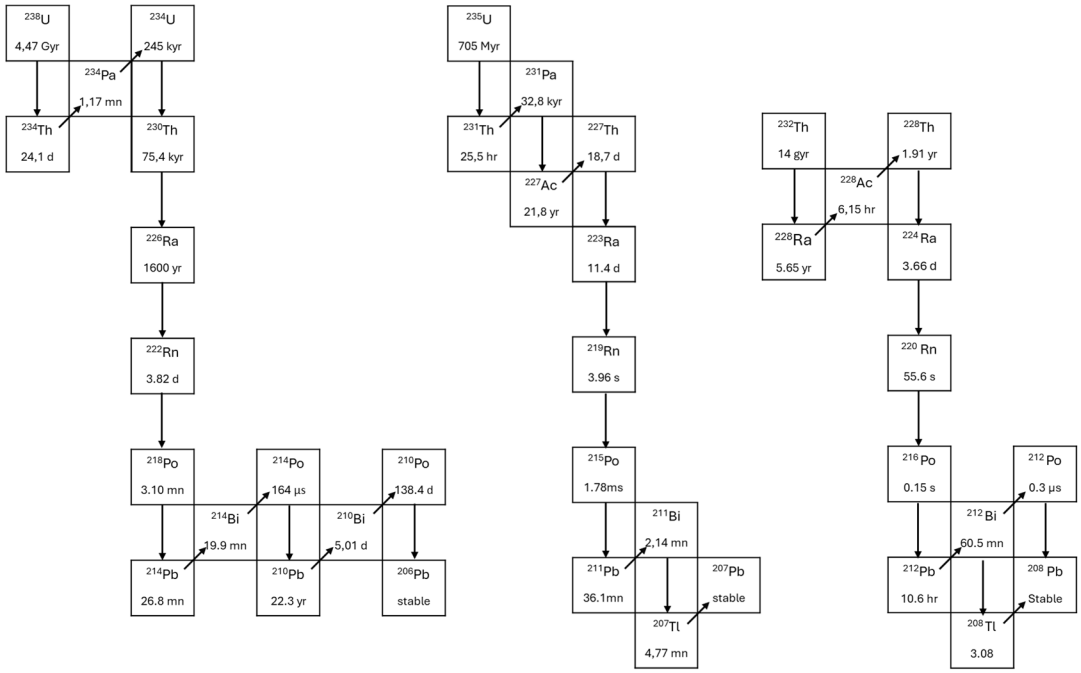


Figure 2.1. Chaînes de désintégration U-Th

2.1.2 Concepts de base

2.1.2.1 Décroissance radioactive

Le long des trois chaînes, chaque élément « père » se désintègre en produisant un élément « fils ». Pour un élément donné, la loi de désintégration est fonction de sa constante de désintégration λ, invariante quelles que soient les conditions environnantes. Si N est le nombre d'atomes du radionucléide considéré et N_0 le nombre d'atomes à l'état initial, alors le taux de désintégration est défini par :

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \tag{2.1}$$

dont la solution après intégration est :

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \tag{2.2}$$

2.1.2.2 Demi-vie et activité

Le temps de demi-vie - temps nécessaire pour que la moitié de la quantité de départ se soit désintégrée - se déduit de cette équation :

$$t_{1/2} = \frac{ln2}{\lambda} \tag{2.3}$$

Si la quantité d'atomes, via la mole ou la masse, est une notion opérante en chimie classique, elle l'est moins en géochimie isotopique, où le nombre de moles de radionucléide est à l'état de traces dans l'environnement. La notion d'activité (A) est privilégiée et définie comme suit :

$$A = \lambda N \tag{2.4}$$

L'activité représente un nombre de désintégrations par unité de temps. Les unités les plus utilisées en environnement sont les dpm (désintégrations par minute), le Bq (désintégrations par seconde), le Picocurie (1 pCi = 0,037 Bq).

L'équation (2.1) se complexifie avec la prise en compte de *n* éléments (Bateman, 1910) :

$$A_n(t) = \sum_{i=1}^{n} \left(\prod_{j=1}^{n-1} \lambda_{j,j+1} \times \sum_{j=1}^{n} \frac{A_i(0)e^{-\lambda_j t}}{\prod_{p=1;p\neq j}^{n}(\lambda_p - \lambda_j)} \right) \quad (2.5)$$

L'équation est un système linéaire d'ordre *n,* qui correspond au nombre de nucléides dans la chaîne, si les *n* quantités initiales de nucléides sont connues, une solution explicite existe.

Des hypothèses admises amènent des simplifications (Baskaran, 2016) :

- L'abondance des premiers éléments des trois chaînes est supposée constante aux échelles de temps considérées en environnement.
- Lorsque la demi-vie d'un isotope est très grande devant l'échelle de temps de l'étude, cet isotope est considéré constant.
- Lorsque la demi-vie d'un élément de la chaîne est très petite devant son parent, son activité est supposée égale à celle du parent.
- Lorsqu'un nucléide est séparé physiquement de sa chaîne, il devient le premier élément de la chaîne.

2.1.2.3 Équilibre séculaire

Dans un système fermé depuis suffisamment longtemps, tous les nucléides « fils » ont la même activité que leurs « pères ». Ils sont dits à l'équilibre séculaire.

$$(N_1\ \lambda_1) = (N_2\ \lambda_2) = (N_3\ \lambda_3) \quad (2.6)$$

La part de production de l'isotope est contrebalancée par sa désintégration. Tous les isotopes ont la même activité égale à celle du parent ayant la demi-vie la plus longue. Cependant activité similaire ne signifie pas que les quantités d'atomes le soient les mêmes.

Lorsqu'il y a déséquilibre et remise à l'équilibre séculaire, l'équation décrivant l'évolution de l'activité en fonction du temps est définie par :

$$A(t) = A^{\infty}\left(1 - e^{-\lambda t}\right) \quad (2.7)$$

Où :

Où A^{∞} est l'activité à l'infini. Elle est atteinte pour un temps supérieur à 6 - 10 demi-vies

La Figure 2.2 montre cette évolution.

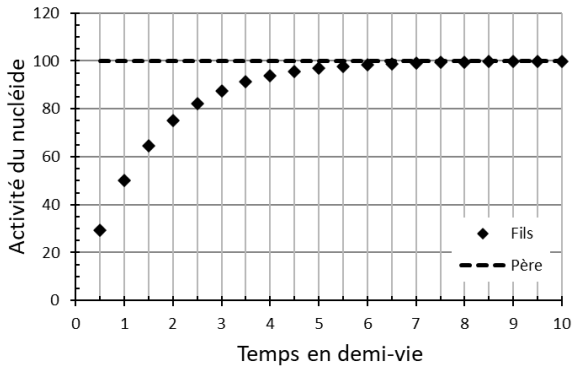


Figure 2.2. Équilibre séculaire.

L'équilibre séculaire d'un élément évolue selon sa propre demi-vie, et non pas selon celle du parent. En cas de déséquilibre c'est l'isotope ayant la demi-vie la moins longue qui contrôle la production.

Lorsque *t* est proche de *t=0* l'activité est en phase de production. Elle augmente car elle n'est pas contrebalancée par la décroissance radioactive. Lorsque la valeur de *t* approche six fois la demi-vie de l'isotope, la désintégration radioactive contrebalance en partie la production et tend asymptotiquement vers une valeur limite. L'équilibre séculaire est atteint.

L'équilibre séculaire est atteint, et l'activité du « fils » est égale à celle du « père ». L'équilibre séculaire des « fils » évolue selon la demi-vie des nucléides « fils » et non de celle de leurs « pères ».

2.1.3 Mécanismes physico-chimiques de libération et de rétention des éléments de la chaîne

2.1.3.1 L'effet de recul

Par conservation de la quantité de mouvement, l'émission d'une particule alpha projette le radionucléide formé dans la direction opposée à celle de la particule alpha. Ce phénomène est appelé l'effet de recul (Cecil & Green, 2000; Osmond & Cowart, 2000; Sakoda et al., 2011; Tanner, 1980). L'énergie associée à la distance de recul est le «recoil range». Il correspond à la distance parcourue entre la position initiale du nucléide et la position finale. C'est un mécanisme majeur de libération des radionucléides dans l'environnement.

L'énergie de recul diffère sensiblement selon le nucléide mais aucun effet sur une distance de recul différenciée par isotope menant à une spéciation n'a été encore relevée (Osmond & Cowart, 2000; Porcelli, 2008). Cependant, en considérant la chaîne de désintégration, les reculs successifs dans un grain mènent à terme à une répartition vers la surface des isotopes situés en aval de la chaîne de désintégration, et donc à un fractionnement isotopique à la surface et à l'éjection (Sun & Semkow, 1998). Le nombre de désintégrations alpha diffère d'une chaîne à l'autre ce qui entraîne un fractionnement entre les éléments des chaînes (Diego-Feliu et al., 2021; Osmond & Cowart, 2000; H. Sun & Semkow, 1998).

La porosité a peu d'effet sur l'effet de recul, car la distance inter-porale est généralement inférieure à la distance de recul, donc le nucléide est en grande probabilité projeté dans un grain adjacent (Cecil & Green, 2000; Chabaux et al., 2008; Tanner, 1980). En revanche quand le pore est saturé, la distance de recul est très inférieure à celle dans l'air et le nucléide a une forte probabilité d'être projeté dans l'eau (Cecil & Green, 2000; Tanner, 1980). La distance de recul dans l'air est de l'ordre du micromètre, celle dans l'eau et dans le quartz est de l'ordre du nanomètre. La distance de recul dans l'eau est deux fois plus grande que dans le quartz (Chabaux et al., 2008; Sakoda et al., 2011).

La granulométrie affecte le facteur d'éjection (Chabaux et al., 2008; Tanner, 1980) par son lien direct avec la surface spécifique. De plus, la nature géologique différente entre les fractions sableuses et les fines crée aussi des différences dans la libération des nucléides (Sakoda et al., 2011). L'homogénéité et la dureté de la roche support joue un rôle important dans l'éjection et peut produire un déséquilibre (Chabaux et al., 2008). La Figure 2.3 illustre les différentes configurations connues d'éjection du nucléide.

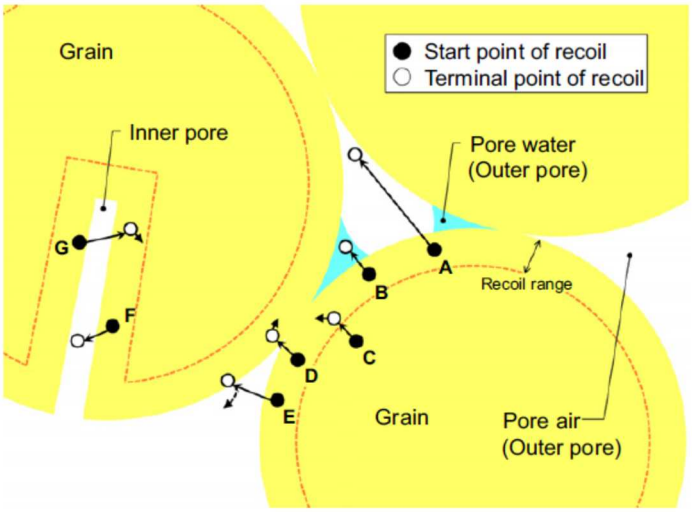


Figure 2.3. Schémas de différents scénarios d'éjection par effet recul, tiré de Sakoda (2011)

Les cas A et B de la Figure 2.3 illustrent les cas d'éjection dans l'air et dans l'eau. Ce qui montre qu'un nucléide est plus susceptible d'être libéré en zone saturée par effet de recul (Chabaux et al., 2008). Les cas C et D de la même figure illustrent respectivement une éjection dans un même grain, la position du nucléide de départ étant supérieure à la distance de recul à l'interface, et une éjection dans le grain adjacent, la position du nucléide de départ étant cette fois à l'intérieur de la distance de recul. Les cas F et G de la figure montrent des phénomènes semblables aux configurations précédentes mais à l'intérieur du grain plutôt qu'à sa surface. Dans ce dernier cas, la probabilité de libération est beaucoup plus faible qu'en surface puisque les interstices sont peu distants.

2.1.3.2 Altération et lessivage

L'incrustation du nucléide dans le grain, comme présenté dans les cas C, D et G de la Figure 2.3, favorise à terme l'altération de la roche. Les dommages exercés sur les roches par les projections dues à l'effet recul augmentent la capacité de libération des nucléides implantés ou adsorbés en surface (Sakoda et al., 2011). Cet effet s'appelle le recul indirect (Fleischer, 1982). Ces dommages contribuent à l'altération de la roche pour qui la présence d'eau favorisera à nouveau la libération des nucléides, y compris les moins solubles (Rama & Moore, 1984). Le déséquilibre U-Th ne peut être expliqué que par cette distribution secondaire et non par l'altération naturelle de la roche (Chabaux et al., 2008).

Le séjour de la roche en milieu non saturé, qui du fait de l'augmentation de la distance de recul dans l'air par rapport à l'eau et donc les projections dans la roche adjacente, en favorise l'altération. L'éjection d'un nucléide dans le solide adjacent favorise aussi sa libération du fait que son enchâssement est moins solide qu'un nucléide natif, sauf au-delà d'une période qui peut varier de 100 000 à 15 000 ans selon le type de roche et qui permet une solidification. Les nucléides à vie courte ont donc une plus grande probabilité d'être relargués (Chabaux et al., 2008).

L'effet de recul indirect est très sensible au type de roche considéré, selon qu'il s'agisse de quartz ou de carbonate, mais la chimie de l'eau c'est à dire son pH et les conditions d'oxydo-réduction ont un fort impact (Chabaux et al., 2008).

2.1.3.3 Transport en milieu saturé et isotrope

Diffusion

Le transport du radionucléide libéré dans la phase liquide de l'aquifère saturé est assuré par diffusion et est contrôlé par la 1ère loi de Fick, hors considérations d'advection et de dispersion. Le phénomène de diffusion peut se produire aussi lorsque le nucléide se trouve réimplanté dans la roche après effet de recul (Sakoda et al., 2011). La diffusion est donc très variable selon que le sol est saturé ou non. La diffusion dépend du type de sol, de la granulométrie, de la porosité et de l'interconnectivité des pores (Baskaran, 2016). La diffusion peut être inhibée totalement ou partiellement par les propriétés de l'élément qui peuvent réagir à la chimie de l'eau. Les isotopes d'un même élément peuvent avoir un temps de parcours différents dû au fait que leurs demi-vies diffèrent (Rama & Moore, 1984).

Classiquement le phénomène de diffusion est représenté par la 1ère loi de Fick, qui a une dimension, selon l'axe x, est donné par :

$$F = -D^* \frac{di_w}{dx} \tag{2.8}$$

Où :

F est le flux massique (g/m^2.s)

$D*$ le coefficient de diffusion pour l'aquifère qui inclue la tortuosité (m^2·s]

i_w la concentration du nucléide dans l'eau (g/m^3)

Dans les équations de transport

La seconde loi de Fick est donnée par :

$$\frac{\partial i_w}{\partial t} = -D * \frac{\partial^2 i_w}{\partial x^2} \tag{2.9}$$

Advection

Simplifiéè à une dimension, l'advection est fonction de la porosité effective et de la vitesse moyenne :

$$v_x = \frac{K}{n_e}\frac{dh}{dx} \tag{2.10}$$

Où :

v_x est la vitesse moyenne selon l'axe *x* (axe principal de l'écoulement) [m/s]

K la conductivité hydraulique [m/s]

n_e la porosité effective de l'aquifère [-]

$\frac{dh}{dx}$ le gradient hydraulique [m/m]

Le nucléide A est aussi transporté par advection par le fluide porteur, ce qui classiquement se modélise (en projetant sur l'axe x) par :

$$\frac{\partial i_w}{\partial t} = -v_x \frac{\partial i_w}{\partial x} \tag{2.11}$$

Dispersion mécanique

Si le mouvement macroscopique des fluides est exprimé en moyenne, localement la matrice de l'aquifère et la disposition des pores génèrent des chemins d'écoulement où les vitesses de fluides et leurs directions varient. Le nucléide transporté se mélange le long de ces lignes d'écoulement ce qui crée une dilution selon le front de dispersion (voir Figure 2.4) dans l'axe de la vitesse d'écoulement. Dans l'axe de la vitesse d'écoulement la dispersion est dite longitudinale, selon l'axe transverse, elle est dite dispersion transverse.

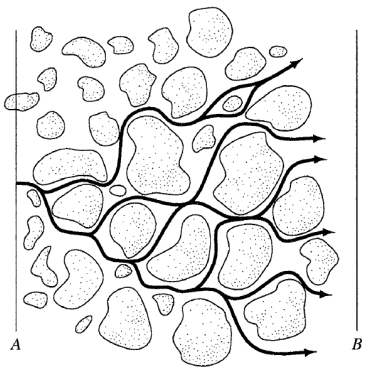


Figure 2.4. Illustration du phénomène de dispersion mécanique. Tirée de (Fetter et al., 2017).

La dispersivité mécanique est fonction de la vitesse du fluide mais aussi de l'échelle considérée (Gelhar, 1986). La dispersivité longitudinale est supérieure à la dispersivité transversale.

Dispersion hydrodynamique

La dispersion hydrodynamique correspond au couplage de la diffusion et de la dispersion mécanique.

Un modèle de dispersion hydrodynamique est donné par :

$$D_L = \alpha_L v_x + D^* \tag{2.12}$$

$$D_T = \alpha_T v_x + D^* \tag{2.13}$$

Où :

D_L le coefficient de dispersion hydrodynamique selon l'axe de la direction de l'écoulement (m^2/s)

D_T le coefficient de dispersion hydrodynamique selon l'axe de la direction transverse de l'écoulement (m^2/s)

α_L la dispersivité dynamique longitudinale (mécanique) (m)

α_T la dispersivité dynamique transverse (mécanique) (m)

Le nombre de Peclet permet d'exprimer le rapport du transport de masse par advection sur celle de la diffusion ou dispersion. Lorsque la vitesse de l'écoulement est faible, la

diffusion ou dispersion domine le mélange. Au-delà d'un certain seuil, l'advection domine le mélange (Perkins, 1963).

2.1.3.4 Processus physico-chimiques

Les comportements des éléments des chaînes U-Th dépendent de la spéciation chimique et de l'état d'oxydation de l'élément considéré. Cette spéciation agit sur la capacité d'adsorption, qui est associée au seuil de sorption lié au pH de la solution et à la réactivité de la surface (Runde & Neu, 2011). Ces propriétés seront vues plus précisément dans le cas du radium, mais d'une manière générale, les actinides et le radium sont particulièrement sensibles aux processus physico-chimiques d'adsorption et de désorption et à la réactivité des surfaces. Ils sont moins solubles dans les eaux naturelles que dans les eaux de mer. Dans les eaux à bas pH, il y a plus de radioéléments qu'à fort pH (Porcelli, 2008). Les processus d'adsorption désorption sont modélisés par une cinétique d'adsorption du premier ordre (Krishnaswami et al., 1982; Porcelli, 2008).

2.1.3.5 Les colloïdes

Les colloïdes sont définis comme des particules de diamètre compris entre 1 nm et 1 µm (Buffle & Leppard, 1995), donc beaucoup ne sont pas recueillis par les filtres de 0,45 µm. Les colloïdes jouent un rôle très important dans la mobilité des nucléides des chaînes U et Th (Chabaux et al., 2008). La composition des colloïdes varie entre des composants inorganiques (Fe, Mn, argile) et des composants organiques (acide humique et fulvique, microorganismes). Ils sont caractérisés par une grande surface d'échange. Ces composés sont difficiles à classer tant ils diffèrent de par leur nature géométrique et physique. Leur effet de rétention sur les nucléides sont tout aussi variés. Leur implication précise dans les processus de transport reste encore peu documentée.

2.1.4 Application aux radionucléides

Chaque élément chimique issu des chaînes U/Th a un comportement différent dans l'eau selon sa valence et sa capacité à s'adsorber. La composition chimique de l'eau affecte ces deux paramètres.

2.1.4.1 Les éléments hautement adsorbables en eau douce : Th, Pb, Po

La valence du thorium est +4. Au-delà de ph 5, la thorianite est sa forme dominante, hautement insoluble, elle forme un complexe à la surface de la roche (Osmond & Cowart, 2000; Porcelli, 2008). Le thorium est cependant libéré dans l'aquifère par des processus d'altération et de recul secondaire (Fleischer, 1980, 1982). Son temps de séjour moyen est d'une heure dans l'aquifère pour 3000 ans à l'état adsorbé (Tricca et al., 2002). La présence de thorium est cependant attestée dans les eaux souterraines au-dessus de sa limite de solubilité. Une telle concentration ne s'explique que par l'existence de colloïdes et de ligands pour lesquels le thorium a une très forte affinité, plus que pour l'uranium. La présence de ces colloïdes est suffisante pour inclure le thorium dans les équations de transport mais les connaissances restent limitées pour comprendre plus précisément les processus (Chabaux et al., 2008; Porcelli, 2008).

Le plomb et le polonium sont trouvés en faible concentration dans les aquifères. Ils sont très adsorbable (Aieta et al., 1987). La présence de ^{210}Pb et ^{210}Po, si elle peut avoir une provenance endogène liée à la présence d'uranium, est surtout due à un apport exogène via le ^{222}Rn (IAEA, 2017). Elle est donc généralement en excès dans l'aquifère, dû au dépôt et à la désintégration du ^{222}Rn exogène dans la zone vadose. Il est malgré cela généralement considéré à l'équilibre avec le ^{222}Rn (Porcelli, 2008).

2.1.4.2 Éléments très sensibles à l'environnement chimique : U, Ra

Le ^{238}U est surtout relâché par altération dans la zone vadose, mais aussi dans une moindre mesure dans la zone saturée (Porcelli, 2008). Il a deux états de valences : sa forme hexavalente (+VI) le rend très mobile sous condition oxydante, alors qu'en condition réduite (+IV) il est très peu soluble. Dans ce cas deux phénomènes d'adsorption prédominent : une adsorption principale sur les argiles, les carbonates et la matière organique, sensible au pH et à la salinité de l'eau mais relativement irréversible; une adsorption réversible sur les minéraux secondaires d'oxyde de fer, les formes amorphes ayant une plus grande capacité d'adsorption que les formes cristallines (Osmond & Cowart, 2000; Porcelli, 2008). Les colloïdes ont une grande capacité de rétention de l'uranium (Porcelli, 2008).

Le radium est libéré dans l'eau, essentiellement par désorption et par effet de recul. Il est soluble dans l'eau douce sous sa forme libre divalente. Il n'est pas saturé dans les eaux naturelles (Langmuir & Riese, 1985). Comme alcalino-terreux, son comportement chimique est proche du calcium, du strontium et du baryum. Son comportement est d'autant plus proche de ces deux derniers qu'ils sont tous les deux des éléments lourds comme le radium.

La co-précipation avec les sulfates de baryum, de strontium ou de carbonate est un mécanisme de rétention du radium (Aieta et al., 1987) plutôt observé en milieu très salé, comme les eaux de rejet des sites de fracturation hydraulique (Martin & Akber, 1999; Zhang et al., 2014). Le radium peut aussi être libéré par altération ou dissolution, mais ces mécanismes sont plutôt dominants en milieu karstique (Garcia-Orellana et al., 2021).

Les espèces ioniques en solution affectent l'adsorption du radium. Les ions Ca^{2+} peuvent freiner l'adsorption du radium (Riese, 1982). Il n'est par contre pas clairement établi que la présence de cations monovalents en solution inhibe l'adsorption du radium plus que celle des cations divalents (Chen & Kocar, 2018; Vinson, 2011).

Le radium a une forte tendance à l'adsorption et sa mobilité est fortement dépendante des paramètres physico-chimiques de l'eau. Il est connu pour être très sensible à la salinité du milieu. La compétition pour les sites d'adsorption de la matrice de l'aquifère entraîne une diminution de l'adsorption avec l'augmentation de la force ionique. Il en résulte une augmentation de la présence de radium avec la salinité (Webster et al., 1995) comme présenté en Figure 2.5.

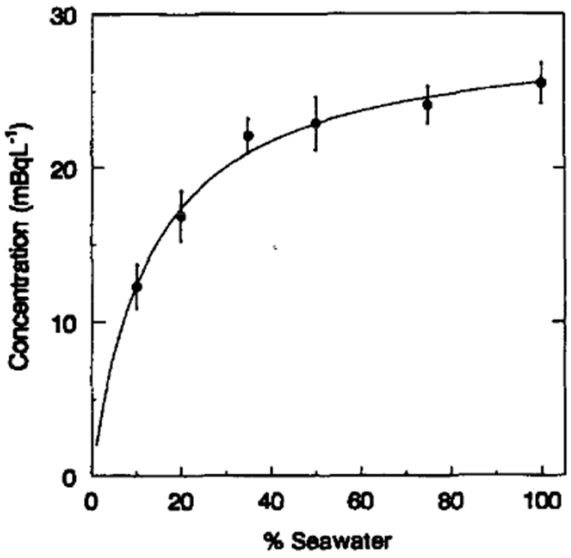


Figure 2.5. Évolution du ^{226}Ra dissous dans l'eau selon la salinité, modèle et données expérimentales effectuées sur des sédiments marins 125 µm < d <500 µm par Webster et al. (1995).

Cette capacité d'adsorption reste très liée au pH de la solution, la compétition avec les protons diminuant la surface d'adsorption disponible (Beneš and Strejc, 1986a; Gonneea et al., 2008). La régulation de l'adsorption par le pH est aussi dépendante du type de surface présente dans l'aquifère. Le radium précipite notamment sur les surfaces très réactives des oxydes de fer et plus fortement sur les oxydes de manganèse (Moore & Reid, 1973). Le type d'oxyde présent joue un rôle, puisque la surface spécifique diffère de l'un à l'autre (Clearfield, 1988), les oxydes amorphes étant les plus réactifs. La composition des oxydes peut même prédominer sur la salinité (Beck and Cochran, 2013). Globalement, le seuil de sorption du radium sur ces surfaces réactives suit celui de leurs ZPE (zéro point charge). Le pH de la ZPE pour les oxydes de fer est, pour la majorité d'entre deux, autour de 8,5 - 9,3 (Appelo & Postma, 2004; Clark, 2015). Les mécanismes précis d'adsorption sur ces surfaces, notamment la modélisation des couches favorisant l'adsorption restent cependant des mécanismes de chimie-physique qui font toujours l'objet de recherches (Chen & Kocar, 2018; Shi et al., 2020).

En conséquence, les conditions d'oxydo-réduction du milieu qui ont un impact direct sur les surfaces des précipités d'oxydes de fer et de manganèse libèrent ou inhibent la présence de radium (Garcia-Orellana et al., 2014; Gonneea et al., 2008; Vinson, 2011).

Le radium n'a pas d'affinité pour les acides humiques, mais, du fait de sa forte réactivité, reste attiré par les autres colloïdes (Porcelli, 2008). L'apport du radium dans l'eau de surface provenant de la zone vadose, qui contient du radium de façon très hétérogène, est non-négligeable, mais là encore le mécanisme est peu étudié (Porcelli, 2008).

2.1.4.3 Élément inerte : Rn

Le radon est un élément gazeux. Il est classé dans la colonne des gaz rares. Il est donc chimiquement inerte et ne se trouve que sous sa forme élémentaire. Dans l'aquifère, il ne s'adsorbe pas, bien qu'à l'échelle des pores, une fraction du radon produit reste à l'interface. Cette fraction varie en fonction de la température, mais les variations sont très faibles, et négligées, aux températures habituelles des aquifères (Sakoda et al., 2011). En revanche le radon exhale à l'interface. Le coefficient de diffusion dans l'air est supérieur de quatre ordres de grandeur à celui de l'eau. La diffusion est donc très variable selon que le sol est saturé ou non (Baskaran, 2016). La prise en compte de la diffusion du radon dans les bilans de masse est nécessaire. Les différences de demi-vie des isotopes du radon, appartenant chacun à une chaîne différente rend impossible la mesure in-situ du ^{219}Rn (3,96 s), et difficile celle du ^{220}Rn (55,60 s) et accessible celle du ^{222}Rn (3,82 j).

2.1.5 De l'équilibre au fractionnement : portrait général des activités des nucléides d'intérêt dans l'eau souterraine

À l'échelle de la croûte terrestre, les ratios d'activité entre les nucléides en tête de chaîne sont (Porcelli, 2008):

$$\frac{^{238}U}{^{232}Th} \sim 0{,}8 \text{ à } 1$$

$$\frac{^{235}U}{^{238}U} \sim 0{,}046$$

Le Tableau 2.1 présente l'activité massique d'uranium et thorium selon le type de roche.

Tableau 2.1. Activité massique d'uranium et de thorium, tous isotopes confondus, pour différentes catégories de roches, tiré de Garcia-Orellana et al. (2021).

Éléments	U	Th
Unités	$Bq.kg^{-1}$	$Bq.kg^{-1}$
Roches ignées	1,2-75	0,8-134
Roches métamorphiques	25-60	20-110
Roches sédimentaires	<1,2-40	<4-40

Comme l'uranium est plus soluble que le thorium, le ^{238}U est généralement plus abondant que le ^{232}Th dans les eaux souterraines et l'uranium adsorbé en surface que dans les particules solides de l'aquifère (Stackelberg et al., 2018). Cependant les carbonates sont enrichis en uranium quand les feldspath et l'argile le sont en thorium (Garcia-Orellana et al., 2021; Stackelberg et al., 2018). Ce différentiel a un impact direct sur les ratios des isotopes dans l'eau. Par ailleurs, comme nous l'avons vu plus haut, les désintégrations alpha successives amènent en surface une différentiation du ratio initial de la roche (Sun & Semkow, 1998). La portion de chaîne allant du ^{238}U au ^{226}Ra contient plus d'alphas de celle allant du ^{232}Th au ^{228}Ra. Le déséquilibre amène des ratios $^{226}Ra/^{228}Ra$ pouvant aller jusqu'à 1,75 ainsi que des déséquilibres $^{224}Ra/^{228}Ra$ de 1 à 2.2 (Davidson & Dickson, 1986; Diego-Feliu et al., 2021; Krishnaswami et al., 1982). Il est donc difficile de prévoir a priori le ratio U-Th dans la matrice d'un aquifère (Porcelli, 2008).

Les activités en ^{226}Ra et ^{228}Ra les plus élevées dans les eaux souterraines sont généralement celles qui sont associées à des eaux anoxiques, très minéralisées et anciennes. La Figure 2.6 présente les résultats d'une étude réalisée sur plusieurs aquifères aux États-Unis et associe la présence de radium à l'ancienneté de l'eau. On remarque aussi que plus l'eau est anoxique plus l'eau est ancienne. Par ailleurs ces aquifères profonds sont aussi associés à une plus grande salinité.

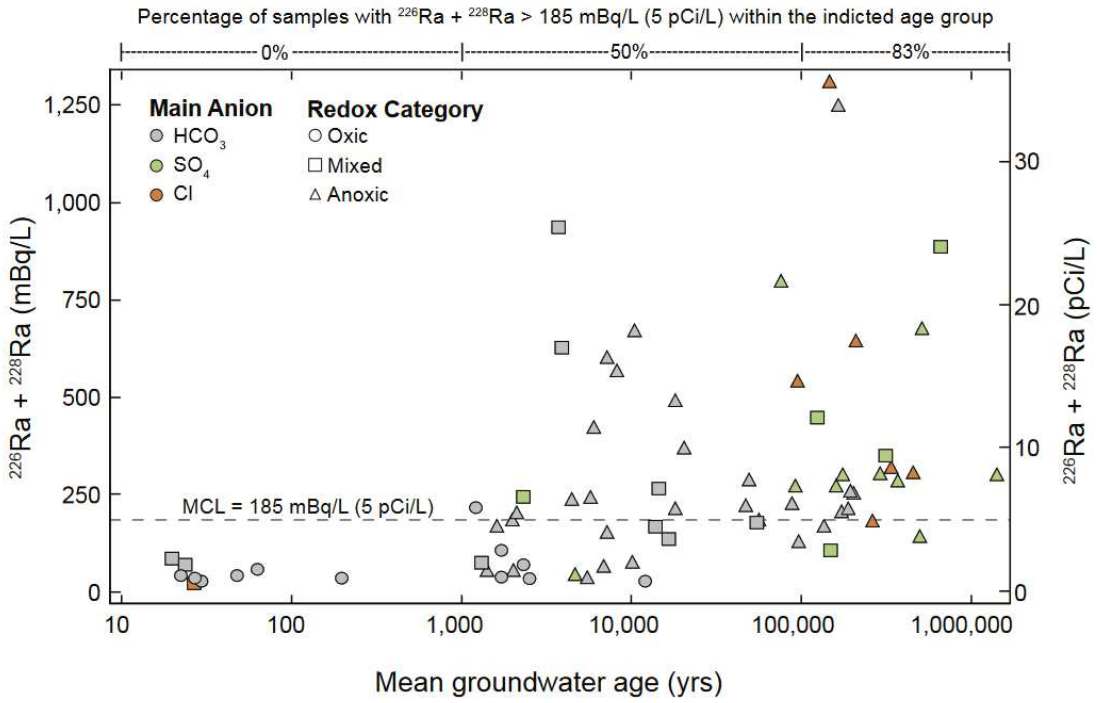


Figure 2.6. Répartition du ^{228}Ra et du ^{226}Ra dans des eaux souterraines selon l'âge de l'eau et des conditions redox, tiré de Stackelberg et al. (2018).

La Figure 2.7 présente des activités en ^{222}Rn et ^{226}Ra pour des eaux souterraines et des eaux de surface. Le ^{226}Ra a une activité plus élevée dans les eaux souterraines que dans les eaux de surface. Les eaux souterraines sont généralement plus chargées en ^{222}Rn, ce qui s'explique par la partition eau / air du radon.

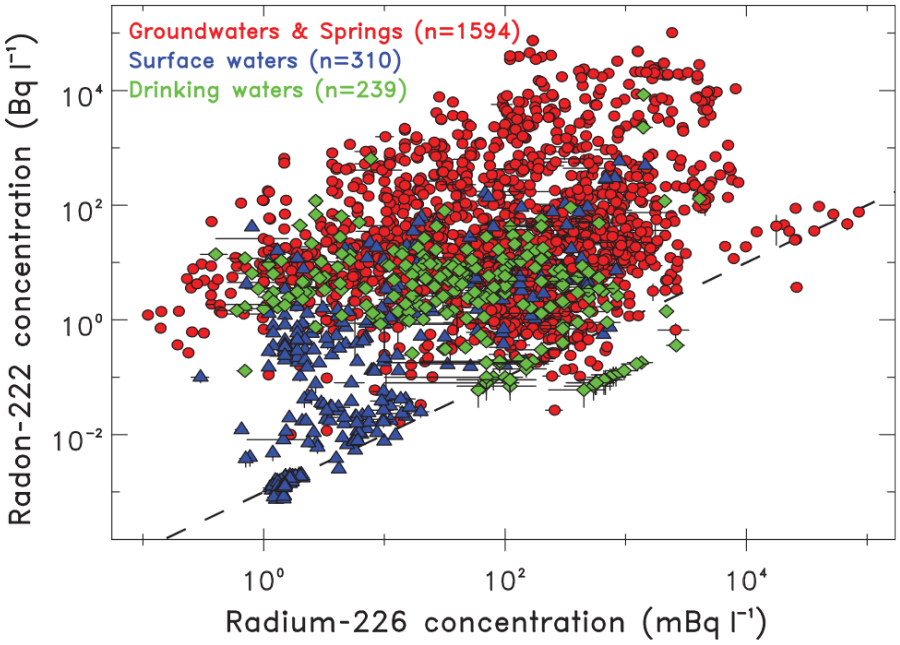


Figure 2.7. Activités ^{222}Rn et ^{226}Ra pour des eaux douces et souterraines, tirée de Girault et al. (2018).

Les activités de ^{222}Rn et ^{226}Ra dissout dans les eaux souterraines sont très variables d'un site à l'autre. Mais celle du ^{222}Rn excède dans 99% des cas celle du ^{226}Ra dissout, généralement de 3 ordres de grandeurs, mais cela peut aller jusqu'à 6 (Cecil & Green, 2000; Girault et al., 2018; Krishnaswami et al., 1982; Rama & Moore, 1984; Szabo & Zapecza, 1991). Ces disparités sont bien documentées et illustrées dans la Figure 2.7, où la ligne en pointillé représente l'équilibre séculaire.

L'équilibre séculaire entre le ^{226}Ra et le ^{222}Rn dissout n'est presque jamais atteint, le ^{222}Rn dissout provient donc peu du ^{226}Ra dissout. Par ailleurs le contenu en ^{226}Ra des roches constituant l'aquifère ne peut expliquer à lui seul l'activité en ^{222}Rn dans l'eau (Porcelli, 2008).

2.2 Répartition du radium dans les phases eau et matrice en eau douce

2.2.1 Dépôt secondaire de radium

Le radon est un gaz soluble dans l'eau et il est admis qu'il a une facilité à passer en phase dissoute. Sa forte émission laisse supposer une répartition homogène du ^{226}Ra à la surface

(Chabaux et al., 2003). Cependant, la richesse de la roche en U/Th et la granulométrie ne suffisent pas à expliquer l'ordre de grandeur de l'activité du ^{222}Rn dissout dans l'eau (Porcelli, 2008; Rama & Moore, 1984; Sakoda et al., 2011).

Seule un dépôt secondaire de radium en surface ou encore « surface bound Ra», qui le rend plus disponible, peut expliquer une activité aussi forte. Cette hypothèse est illustrée sur la Figure 2.8. Passé les fractions granulométriques fines, les activités en radon dissoutes dans l'eau devraient diminuer avec la surface spécifique.

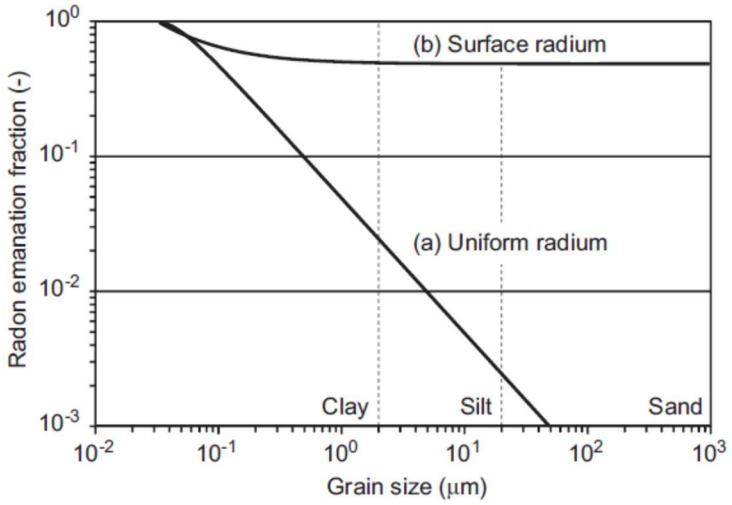


Figure 2.8. Modèle d'émanation du radon avec et sans dépôt de surface, tiré de Sakoda (2011).

La richesse du grain en minéraux primaires contenant du radium n'est donc pas le principal facteur de la présence du radium dans l'eau. C'est ce dépôt secondaire, riche en radium, qui contrôle l'émanation du radon et favorise la présence de radium dans l'eau.

2.2.2 Le rôle du dépôt secondaire dans le contrôle du radium

Ce dépôt secondaire est une surface d'échange. Son implication dans la présence du radium et la diffusion du radon dans l'eau sont assez consensuelles. (Gonneea et al., 2008; Luo et al., 2000; Sakoda et al., 2011; Semkow & Parekh, 1990). Deux mécanismes de contrôle du radium sont identifiés. Le premier vient de la couche de thorium précipitée en surface, qui est non désorbable sous conditions oxydantes (Tricca et al., 2000). Ce thorium produit du radium par « *alpha recoil* ». Le second mécanisme correspond à la sorption du radium

appartenant à cette couche de dépôt secondaire mobilisable et en contact avec l'eau (Gonneea et al., 2008). Ce dernier processus est réversible.

L'effet de la composition de la couche sur la libération du radium et sa cinétique est moins investigué (Gonneea et al., 2008). Par conséquent la domination d'un mécanisme physico-chimique par rapport à l'autre, concernant la libération du radium, n'est pas vraiment connue, même si le lien avec la salinité reste fort.

Cette couche est constituée d'oxyde de fer et de manganèses. Cependant la quantité, le type d'oxyde, les conditions d'oxydo-réduction et l'épaisseur de cette couche, affectent sa capacité de rétention/libération. Par ailleurs l'histoire propre de la matrice de l'aquifère, les déplacements de nucléides par transport dans l'eau souterraine, l'adsorption, précipitation, changent sa richesse en nucléides (Gonneea et al., 2008; Osmond & Cowart, 2000; Porcelli, 2008; Sakoda et al., 2011; Tricca et al., 2002).

L'influence de cette couche ou plutôt de son contenu et de de sa géométrie est propre à chaque site (Gonneea et al., 2008). La mesure de ces effets passe par des procédures de séparation chimique et des tests d'adsorption/désorption (Beck & Cochran, 2013).

2.3 Modèles conventionnels de transport et d'adsorption

2.3.1 Modèle de base de Krishnaswami et al. (1982)

À partir de neuf échantillons provenant de cinq aquifères différents, sans suivi temporel et sans considérations, Krishnaswami et al. (1982) proposent un modèle géochimique qui sera largement repris par la suite.

L'équation de l'état adsorbé est décrite ainsi :

$$k_1^i i_w = i_{ADS} k_{-1}^i + \lambda_i i_{ADS} \tag{2.14}$$

Où :

L'indice i fait référence au nucléide, dans ce cas, le radium.

Nb : le développement des équations est fait ici en masse, puisqu'il s'agit d'un bilan massique. Pour passer en activité il est nécessaire d'utiliser l'équation (2.4) donc de multiplier la quantité par la constante de décroissance radioactive.

i_w est la concentration massique ou molaire du nucléide d'intérêt dans l'eau souterraine

i_{ADS} est concentration massique ou molaire de solide du nucléide d'intérêt adsorbé

λ_i est la constante de désintégration du nucléide (s^{-1})

k_1^i est la constante d'adsorption massique du premier ordre (s^{-1})

k_{-1}^i est la constante de désorption massique du premier ordre (s^{-1})

Par ailleurs l'équilibre stationnaire dans la phase liquide est posé par :

$$P + i_{ADS}k_{-1}^i = \lambda_i i_w + k_1^i i_w \tag{2.15}$$

Où :

P est la production du nucléide par effet recul ou dissolution ($g/cm^3.s$)

En posant :

$$K_i = \frac{i_{ADS}}{i_w} \tag{2.16}$$

Où K_i est le coefficient de distribution [-]

Le facteur de retard R_i se déduit de K_i par :

$$R_i = 1 + K_i \tag{2.17}$$

Le coefficient de distribution volumique se déduit des tests d'adsorption par :

$$K_d = \frac{i_{ADS\,d}}{i_w} \tag{2.18}$$

Où :

K_d est le coefficient de partition exprimé en masse par unité de volume (g/cm^3)

$i_{ADS\,d}$ est la concentration des nucléides adsorbés sur la phase solide en activité massique

$$K_i = K_d\left[\frac{\rho_s(1-n)}{n}\right] \tag{2.19}$$

Où :

ρ_s est la masse volumique des grains solides en g/cm^3

n est la porosité

K_i et K_d sont donc du même ordre de grandeur.

Avec l'équation (2.14), K_i et R_i deviennent :

$$K_i = \frac{k_1^i}{k_{-1}^i + \lambda_i} \tag{2.20}$$

$$R_i = \frac{k_1^i + k_{-1}^i + \lambda_i}{k_{-1}^i + \lambda_i} \tag{2.21}$$

Les constantes d'adsorption sont de la même unité que les constantes de désintégration. Leur unité s'exprime en temps $^{-1}$.

Si $\lambda_i \ll k_{-1}^i$ donc si la demi-vie de l'isotope est grande, Kdevient :

$$K_i = \frac{k_1^i}{k_{-1}^i} \tag{2.22}$$

Si par ailleurs $\lambda_i \ll k_{-1}^i \ll k_1^i$

$$R_i = \frac{k_1^i}{k_{-1}^i} \tag{2.23}$$

À partir de là, Krishnaswami et al. (1982) déduisent le facteur de retard, les constantes d'adsorption et le terme de production en faisant plusieurs approximations et hypothèses.

Le ratio ^{222}Rn/^{226}Ra donne le taux d'éjection par effet recul du ^{222}Rn. Il sera supposé égal à 1 étant donné les incertitudes analytiques. Le taux d'éjection du ^{224}Ra est déduit de ce taux d'éjection et du ratio ^{228}Th/^{226}Ra (1,7) mesuré dans l'eau d'un (seul) puits, lui-même supposé égal au ratio ^{232}Th/^{238}U (1,7). Les écarts entre le ratio ^{232}Th/^{238}U dans l'eau et le ratio ^{224}Ra/^{226}Ra (~10^{-4}) sont attribuées à l'adsorption. Avec ces résultats, l'hypothèse d'une cinétique d'adsorption du premier ordre implique un temps de résidence de 0,1 à 2 min et un facteur de retard variant de 4 500 à 200 000 pour les aquifères considérés.

2.3.2 Modèles à trois phases

Le modèle de Krishnaswami et al. (1982) a largement inspiré d'autres modèles plus complexes incluant le transport. Ces modèles classiques incluent le transport et considèrent le dépôt secondaire, une adsorption réversible du premier ordre et prennent en compte l'ensemble de la chaîne de désintégration.

En considérant le bilan massique, Porcelli (2008) développe les équations 1D selon l'axe *x*, suivantes à partir des modèles existants :

$$\Delta\text{time} = advection + érosion + recul + désorption + production - precipitation - decay - adsorption$$

$$\frac{\partial i_w}{\partial t} = v_x \left(\frac{\partial i_w}{\partial x}\right) + \text{b}w_i i_R + b\varepsilon_i \lambda_P p_R + i_{ADS} k_{-1}^{i} + (f_i \lambda_P p_{ADS} + \lambda_P p_w) - Q_i i_w - \lambda_i i_w - k_1^i i_w \quad (2.24)$$

Où, en plus des variables précédemment citées :

p_w est la concentration massique ou molaire du nucléide parent dans l'eau souterraine

i_R est la concentration massique ou molaire du nucléide d'intérêt contenu dans la matrice

p_R est la concentration massique ou molaire du nucléide parent dans la matrice

p_{ADS} est la concentration massique ou molaire par masse de solide du nucléide parent sorbé

w_i une constante de premier ordre d'altération pour le nucléide d'intérêt (s^{-1})

ε_i est la fraction de recul pour le nucléide d'intérêt [-]

λ_P sont les constantes de désintégration des nucléides d'intérêt et du nucléide parent (s^{-1})

Q_i est le ratio de précipitation (s^{-1})

f_i est la fraction du nucléide d'intérêt produit par l'adsorption des parents et 'recoilé' dans l'eau [-]

v_x est la vitesse moyenne de l'eau souterraine (cm/s)

x est la distance le long de la ligne de courant (cm)

b est le ratio massique matrice/eau [-]

Donc, si l'érosion et la précipitation sont négligeables l'équation (2.24) appliquée au radium, devient :

$$\frac{\partial i_w}{\partial t} = v\left(\frac{\partial i_w}{\partial x}\right) + b\varepsilon_i\lambda_P p_R + i_{ADS}k_{-1}^i + (f_i\lambda_P p_{ADS} + \lambda_P p_w) - \lambda_i i_w - k_1^i i_w \qquad (2.26)$$

En posant P_i terme de production :

$$P_i = b\varepsilon_i\lambda_P p_R + f_i\lambda_P p_{ADS} + \lambda_P p_w \qquad (2.27)$$

Le thorium et l'actinium, parent du radium, ne sont pas solubles dans l'eau. En supposant que tout le radium produit provient du dépôt de surface, le terme de production devient :

$$P_i = f_i\lambda_P p_{ADS} \qquad (2.28)$$

Le terme f_i représente l'efficacité de l'éjection par effet recul dans l'eau. Ce terme est compris entre 0 et 1. Sur le dépôt secondaire, l'efficacité d'éjection est plus forte que sur le minéral.

L'équation (2.26) devient :

$$\frac{\partial i_w}{\partial t} = v\left(\frac{\partial i_w}{\partial x}\right) + P_i + i_{ADS}k_{-1}^i - \lambda_i i_w - k_1^i i_w \qquad (2.29)$$

Dans le cas d'un équilibre stationnaire $\frac{\partial i_w}{\partial t} = 0$, l'équation devient :

$$v\left(\frac{\partial i_w}{\partial x}\right) = P_i + i_{ADS}k_{-1}^i - \lambda_i i_w - k_1^i i_w \qquad (2.30)$$

En opérant un changement de variable avec R_i et en intégrant, une solution de l'équation différentielle est :

$$i_w(x) = \frac{P_i}{\lambda_i R_i}\left(1 - e^{-\frac{\lambda_i R_i}{v_x}x}\right) + i_{w0}e^{-\frac{\lambda_i R_i}{v_x}x} \qquad (2.31)$$

Si elle est exprimée en distance.

Quand $x = 0$, c'est-à-dire à l'interface entre l'eau de surface et l'aquifère, $i_w(x) = i_{w0}$

Quand $x \longrightarrow \infty$, à l'équilibre séculaire $i_w(x) = \frac{P_i}{\boldsymbol{\lambda}_i R_i}$

Si elle reste exprimée en temps, l'équation (2.31) devient :

$$i_w(t) = \frac{P_i}{\lambda_i R_i}\left(1 - e^{-\lambda_i R_i t}\right) + \ i_{w0} e^{-\lambda_i R_i t} \tag{2.32}$$

L'équation (2.31) et l'équation (2.32) décrivent l'activité d'un isotope en fonction respectivement de la distance ou du temps. Si l'activité initiale en radium i_{w0} est nulle, la quantité de radium augmente durant une première phase de croissance, puis stagne quand la quantité produite est contrebalancée par la désintégration et par l'adsorption. L'évolution de la courbe est du même type que celle de l'atteinte de l'équilibre séculaire (Figure 2.2), mais l'effet de la constante de désintégration (λ_i) sur la disparition du radium est amplifiée par la magnitude du facteur de retard. Si l'activité initiale est non nulle, le second membre des deux équations influence la quantité de radium total selon une loi typique de décroissance radioactive où la constante de désintégration est impactée par le facteur de retard.

Plus récemment, Diego-Feliu et al., (2021) ont proposés un modèle original prenant en compte les ratios isotopiques ^{224}Ra/^{228}Ra et ^{222}Rn/^{228}Ra. L'intérêt d'utiliser des ratios provenant de la même chaîne vient de la réduction des inconnues liées à la production de chaque isotope, ce qui diminue une incertitude de type méthodologique. Les équations de transport sont réduites à une équation avec les quatre nucléides d'intérêt. Ce modèle permet notamment de réaliser l'interface entre les eaux douces et les eaux côtières salées, ce qui s'applique donc bien au domaine de la SGD. En revanche les hypothèses de base, telles que posées par Krishnaswami et al., (1982) et les suivant, qui consistent à considérer un modèle d'adsorption à l'équilibre, restent les mêmes. En outre le modèle de Diego-Feliu et al., (2021) est à l'équilibre stationnaire.

2.4 Critique du modèle de Krishnaswami et al. (1982) et des modèles de la même famille

Le modèle de Krishnaswami et al. (1982) considère donc dès le départ une cinétique réversible et surtout un état stationnaire. Il considère aussi que tout le radium «absent» est

nécessairement adsorbé. D'une certaine manière, l'immobilité du radium est déjà définie par hypothèse. Enfin les échantillons utilisés sont peu situés géologiquement, les temps de séjour de l'eau pas connus et aucun suivi temporel n'est réalisé.

Les modèles qui se sont inspirés des travaux de Krishnaswami et al. (1982) ne remettent pas en cause les hypothèses de bases du modèle initial (Luo et al., 2000; Tricca et al., 2000, 2002). Ils ont cependant été critiqués pour leur prise en compte trop généraliste des phénomènes d'adsorption/désorption (McKinley and Alexander 1996), pour avoir négligé l'effet des nanopores dans la diffusion du radon qui fractionne le ratio ^{222}Rn /^{226}Ra et de ce fait surestimé l'effet de recul (McKinley and Alexander 1996). Davidson and Dickson (1986) de leur côté, proposent un modèle théorique de transport à trois phases avec moins d'approximations que dans les modèles de Krishnaswami et al. (1982). Ils en concluent que, si les différences d'ordre de magnitude entre le ^{222}Rn et le ^{226}Ra sont en effet bien réelles (2 à 4 ordres de magnitude), les valeurs trouvées par Krishnaswami et al. (1982) sont excessives et sont peut-être liées au choix du site d'étude. Garcia-Orellana et al., (2021) suggèrent par ailleurs que l'absence de prise en compte du fractionnement dans la chaîne isotopique, menant à un appauvrissement des isotopes en amont de la chaîne à la surface par rapport aux isotopes en aval de celle-ci (Diego-Feliu et al., 2021; Fleischer 1982), ne permet pas de transposer la valeur de l'effet de recul du couple ^{222}Rn/^{226}Ra à d'autres «couples» d'isotopes.

Notons que le modèle de Davidson and Dickson (1986) est le seul prenant en compte la dispersion hydrodynamique. Les auteurs en concluent qu'étant donné la taille d'un aquifère et considérant la demi-vie des isotopes à vie longue, la dispersion hydrodynamique a peu d'effet sur les ^{226}Ra et ^{228}Ra. Par contre elle pourrait en avoir pour le ^{223}Ra et le ^{224}Ra en prolongeant leur présence dans l'eau si la vitesse du fluide est suffisamment faible.

2.4.1 Influence du facteur de retard sur les variations d'activité

2.4.1.1 Cas théoriques

L'influence du facteur de retard sur l'évolution des quatre isotopes du radium en considérant une activité initiale nulle est présentée sur la Figure 2.9.

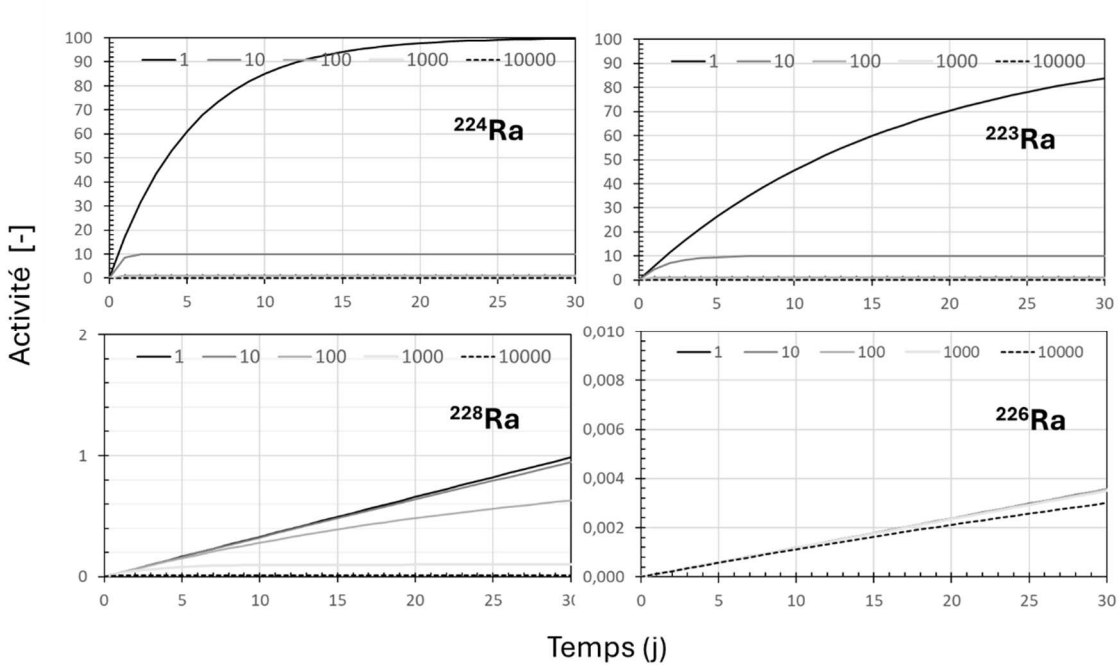


Figure 2.9. Solutions de l'équation (2.32) pour les quatre isotopes du radium, pour des valeurs de R_i variant de 1 à 10^5. L'activité à l'équilibre est de 100 (unité fictive) et l'activité initiale est nulle.

Cette figure illustre bien comment le facteur de retard R_i (équation (2.17)) réduit la période de la phase de croissance pour chaque isotope du radium. La fenêtre temporelle permettant en théorie de relier la variation d'activité à une période égale à six fois la demi-vie de l'isotope est drastiquement réduite si le facteur de retard est supérieur à 1. Pour les isotopes à vie courte, la phase asymptotique est atteinte pour un facteur de retard de 10, tandis que pour les isotopes à vie longue, cette phase n'est pas atteinte sur une fenêtre temporelle de 30 jours, quel que soit le facteur de retard considéré. En conséquence, l'activité des isotopes à vie longue reste faible puisque la phase asymptotique est loin d'être atteinte à l'intérieur de cette fenêtre temporelle.

Le Tableau 2.2 synthétise l'information de la Figure 2.9 en chiffrant l'activité et la durée durant laquelle cette activité évolue en fonction du temps pour les quatre isotopes du radium et les cinq valeurs choisies du facteur de retard. L'activité exprimée en pourcentage est normalisée par rapport à la valeur du seuil asymptotique, donc la valeur maximale produite.

Tableau 2.2. Activité maximale (%) et période de variation de l'activité (j) par isotope et pour différentes valeurs de R_i (-).

	R_i	**1**	**10**	**10^2**	**10^3**	**10^4**	**10^5**
^{224}Ra	Activité (%)	100	10	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
	t (j)	30	4	0	0	0	0
^{223}Ra	Activité (%)	84	10	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
	t (j)	>30	11	1	0	0	0
^{228}Ra	Activité (%)	$9{,}9\text{x}10^{-1}$	$9{,}4\text{x}10^{-1}$	$6{,}3\text{x}10^{-1}$	$8{,}1\text{x}10^{-2}$	$9{,}9\text{x}10^{-3}$	$1{,}0\text{x}10^{-3}$
	t (j)	>30	>30	>30	5	2	1
^{226}Ra	Activité (%)	$3{,}6\text{x}10^{-3}$	$3{,}6\text{x}10^{-3}$	$3{,}6\text{x}10^{-3}$	$3{,}5\text{x}10^{-3}$	$3{,}0\text{x}10^{-3}$	$3{,}0.10^{-3}$
	t (j)	>30	>30	>30	>30	>30	>30

Lorsque $R_i = 1$ seule la constante de désintégration contrôle la croissance du radium. La fenêtre d'évolution de l'activité en fonction du temps est donc idéale pour les isotopes à vie courte avec des variations entre 0 et 100% ou 0 et 84% du seuil asymptotique selon l'isotope considéré. Quand $R_i = 10$ la fenêtre de variation temporelle est réduite à 4 jours pour le ^{224}Ra et à 11 jours pour le ^{223}Ra. Les activités varient de 0 à 10 % de l'activité maximale. À partir de 100, le facteur de retard ne permet plus d'avoir une variation temporelle pour le ^{224}Ra et pour le ^{223}Ra.

Les isotopes à vie courte n'atteignent pas de plateaux sur une période de 30 jours, même avec les facteurs de retard de 5 ordres de grandeur différents considérés. Pour le ^{226}Ra les variations sont très faibles et trouver un outil de mesure avec une définition suffisamment fine pour les quantifier reste un défi. Ces variations sont plus fortes pour le ^{228}Ra.

Il est important de noter qu'à partir de $R_i > 10^2$ plus aucun isotope à vie courte ne peut en théorie varier temporellement et les isotopes à vie longue varient probablement trop peu pour être mesurables.

Tel que défini par l'équation (2.20) (modèle d'adsorption à l'équilibre) le coefficient de partition est dépendant de la constante cinétique d'adsorption, de désorption et de la constante de désintégration du nucléide. Les cinétiques d'adsorption et de désorption doivent être grandes devant les cinétiques de désintégration pour que cette dernière soit négligée. C'est le cas des isotopes à vie longue et cela doit être discuté pour les isotopes à

vie courte. La différence dans les cinétiques affecte l'ordre de grandeur du coefficient de partition. Si les cinétiques d'adsorption et de désorption sont égales entre isotopes, le coefficient de partition ne l'est pas.

2.4.1.2 Facteur de retard : valeurs réelles

L'estimation du facteur de retard du radium, ou du coefficient de partition, des modèles numériques ou géochimiques d'adsorption, font l'objet de recherches depuis plusieurs décennies (Chen & Kocar, 2018; Kang et al., 2025; Serra-Ventura et al., 2025; Shi et al., 2020; Tachi et al., 2001). Ce facteur varie selon le site, la provenance, l'agencement et la taille des grains (Li et al., 2021), le contenu en matière organique, en argile ou oxydes de fer de la matrice (Chen & Kocar, 2018) mais aussi de l'eau (Beck & Cochran, 2013; Tamamura et al., 2014). Mais cette diversité de facteurs n'explique pas à elle seule les variations parfois jusqu'à 5 ordres de grandeur trouvées (Kumar et al., 2020). Finalement, même concernant la réversibilité (Serra-Ventura et al., 2024) ou la force de l'adsorption du radium (Urso et al., 2019), la littérature ne présente pas de consensus formel.

Par ailleurs, le Tableau 2.3, qui donne plusieurs valeurs de K_d observées pour différents types d'eau (douce à salées), montre aussi de grandes variétés d'ordre de grandeurs pour un même type d'eau.

Tableau 2.3. Valeurs de K_d pour différents milieux. Tableau adapté de la revue de littérature de Beck and Cochran (2013).

Type d'eau	$\boldsymbol{K_d}$ (L/kg)
Eaux souterraines douces	10^2-10^4
Eaux douces	10^1-10^4
Eaux salées	1-5. 10^3
Eaux saumâtres	5 -2. 10^3

Pour rappel, la valeur de la K_i est de l'ordre de grandeur de la K_d (équation (2.19). Pour les ordres de grandeurs regardés, $R_i = K_d$.

La gamme de valeurs de K_d pour l'eau douce varie de deux ordres de grandeurs. Si l'on constate qu'en effet la K_d a tendance à être plus élevée en eau douce, les fourchettes de valeurs par type d'eau montrent que cette tendance est toutefois à nuancer. Des nuances sont donc à apporter aux conclusions de Krishnaswami et al. (1982).

Or nous l'avons montré plutôt, la valeur du facteur de retard est déterminante pour envisager la possibilité d'utiliser le radium. Le Tableau 2.3 montre que des valeurs de K_d comprises entre 10^2 et10^4 sont réalistes. Selon un scénario optimiste, si la valeur de K_d est la plus basse 10^2, les quatre isotopes pourraient être utilisés en même temps. Si la valeur est la plus haute, (10^4), seul le ^{228}Ra pourrait être utilisé (Tableau 2.2). Pour ce qui est des taux de recouvrement (Tableau 2.2), le cas présenté ici est théorique et ne montre pas de valeurs réalistes de taux de production. Il est possible que toutes activités, même des activités élevées, soient mesurables à condition que le taux de production de la matrice soit élevé et que l'instrument de mesure soit suffisamment précis.

2.5 Radium en eau douce, production ou désorption ?

Les conclusions à tirer de cette revue de littérature pour ce qui est de la mobilité du radium en eau douce pointent plutôt vers une forte adsorption qui limite complétement les possibilités de libération du radium dissous. Les conséquences d'une baisse de la salinité, libérant les sites d'adsorption pour les rendre disponibles au radium d'une part, et l'existence d'une couche homogène riche en radium et réactive d'autre part, facilitent l'adsorption du radium et l'équilibre adsorption-désorption. Les conséquences sont que le facteur de retard est élevé. Il réduit la demi-vie apparente des isotopes du radium, les rendant constants très rapidement le long de la ligne d'écoulement. Dans le cas du ^{226}Ra, cette réduction de la phase transitoire n'est cependant pas suffisante pour compenser la demi-vie très longue de l'isotope, ce qui le rend tout aussi inutile que les autres isotopes comme traceur temporel. Dans un scénario optimiste, un facteur de retard pas trop élevé donnerait au ^{228}Ra la possibilité de candidater au titre de traceur approprié pour les temps de séjour de l'ordre du mois (Tableau 2.2). À condition cependant que les méthodes d'analyses puissent le détecter.

Toutes ces hypothèses reposent sur des bases qui restent discutables. La toute première tient du raisonnement implicite consistant à considérer que la baisse de salinité entraîne la disponibilité de la couche de surface riche en Ra et que, quelle que soit sa composition, elle adsorbe le radium. C'est considérer que tous les processus d'adsorption sont identiques et se modélisent de la même façon. C'est aussi implicitement ne pas tenir compte de la composition de la couche adsorbante et de la composition du substrat. Or le Tableau 2.3

montre que, certes, la salinité joue un rôle indiscutable dans la diminution du radium dissout, mais le Tableau 2.4 montre en revanche que le substrat a aussi son rôle à jouer. La variabilité de la K_d est aussi reliée au substrat.

Un autre point est important à rappeler, toutes les hypothèses de ces modèles supposent un modèle à l'équilibre stationnaire et reposent sur quelques échantillons prélevés dans différents aquifères, relativement profonds, anciens et sans aucun suivi temporel.

Tableau 2.4. Valeurs de la K_d pour différents sorbants. Adapté de le revue de littérature de Beck and Cochran (2013).

K_d (L/Kg)	**Sorbant**	**Type d'eau**
10^2	Tourbe	Eaux souterraines douces
10^1	Granite/basalt	Eaux douces
10^4 -10^1	Sable	Eaux douces, eaux souterraines douces, eaux salées
10^4 -10^0	Silt ou fine (non défini)	Eaux douces, eaux salées
10^4 -10^3	Argile	Eaux douces, eaux salées

Les modèles de transport couplés aux variables de sorption, tels que présentés dans la partie précédente ont déjà été utilisés en eau douce. Notamment par Krest & Harvey (2003) pour déterminer la charge et la décharge dans un système d'eau douce ou par Krall et al. (2020) qui utilisent le transport du radium en eau douce pour tracer les anomalies en uranium. Cependant dans les deux cas des erreurs de calcul se sont glissées dans l'intégration de l'équation à l'équilibre stationnaire. La K_d n'est pas montée dans l'exponentielle, ce qui de fait réduit son influence.

Luo & Jiao (2019) déterminent le temps de transit moyen, de quelques semaines, de la décharge printanière avec les isotopes de radium et du ^{222}Rn. Mais de leur propre aveu, les incertitudes de mesures restent assez élevées compte tenu de la période rapide de décharge ce qui réduit la portée des résultats. Avec des K_d relativement faibles (< 10^2) et des tests d'hypothèse sur les différents paramètres influençant le modèle (temps de séjour, production alpha, facteur de retard), Rajaomahefasoa et al., (2019) déterminent avec les

ratios $^{228}Ra/^{226}Ra$ le temps de résidence de l'eau et donc la vulnérabilité d'un aquifère peu profond avec cette donnée. Dans les cas cités, la relation entre les isotopes du radium ou leur ratio et le temps de séjour est prise pour acquis, sans démonstration.

Molina-Porras et al. (2017, 2020) qui utilisent le ratio $^{228}Ra/^{226}Ra$ pour tracer les différents pôles géochimiques d'un aquifère karstique complexe, démontrent que, l'excès de ^{224}Ra et ^{223}Ra est bien acquis par production alpha, et ce dans des zones où l'aquifère est rempli de sables alluvionnaires. Par ailleurs, le ^{223}Ra n'ayant que des ascendants insolubles, donc une production plus facile à caractériser contrairement au ^{224}Ra descendant du ^{228}Ra, serait en conséquence un meilleur traceur pour des temps de transit de quelques jours.

Tous ces travaux, tendent à montrer que suspectées, suggérées ou démontrées *in situ*, les preuves de concordances entre le temps de transit et l'activité des isotopes s'accumulent. Par ailleurs, la somme des travaux montre que l'intérêt de la communauté est là.

Un contexte idéal pour tester le potentiel du radium comme traceur de l'eau douce d'infiltration serait un site plutôt sableux pour réduire la K_d (voir Tableau 2.4) et où les écoulements seraient suffisamment rapides pour que la vitesse du fluide ne soit pas négligeable devant les cinétiques d'adsorption et/ou de désorption.

Les dépôts quaternaires situés près des rivières et lacs sont des lieux privilégiés pour l'approvisionnement en eau des municipalités, notamment au Québec. Ce qui place de fait beaucoup d'entre eux dans la catégorie des sites de filtration sur berge (Patenaude et al., 2020). En forçant le passage dans les berges, les eaux de surface sont naturellement filtrées. Ce procédé presque naturel diminue les coûts de traitement des eaux, mais réduit aussi la pression sur les aquifères profonds, puisque l'eau pompée qui en résulte est un mélange (Bourg & Bertin, 1993; Hiscock & Grischek, 2002; Kuehn & Mueller, 2000). Ces aquifères granulaires contiennent des quantités variables d'oxydes de fer ou de manganèse, ce qui conditionne beaucoup leur capacité de rétention du radium. Ces aquifères sableux sont relativement perméables et les temps de séjour dans la berge adjacente en conditions naturelles peuvent être inférieurs à 30 jours. Des équilibres stationnaires sont certes possibles si le pompage sont continu, mais le temps de séjour de l'eau dans l'aquifère s'en trouve alors réduit.

2.6 Description du site

2.6.1 Contexte hydrogéologique

Le site d'étude approvisionne en eau potable une ville du sud du Québec (Canada) d'environs 18 000 habitants (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. a). Il s'agit d'un site de filtration sur berge encastré dans une paléo-vallée entourée d'argile de la mer de Champlain (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. b). Le site en lui-même est constitué de sable et de deux lacs artificiels (Lac A et Lac B), le premier creusé par une ancienne sablière (Lac B) et l'autre par une sablière toujours en activité (Lac A). L'écoulement régional traverse la paléo-vallée (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** b) selon une orientation NE-SO. (AGEOS, 2010; Masse-Dufresne et al., 2019).

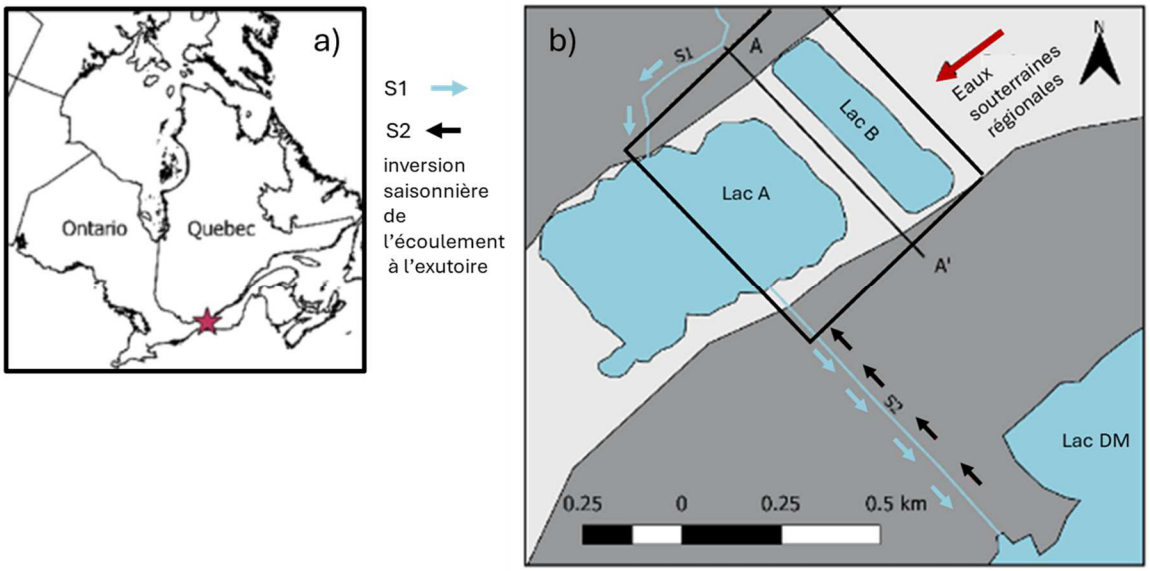


Figure 2.10. a) Localisation du site d'étude et b) écoulement régional dans la paléo-vallée et position des lacs. Source Masse-Dufresne et al. (2019).

La Lac A est de surface 2.8×10^5 m^2 la hauteur maximale observée est de 20 m. Il est approvisionné, en plus de l'écoulement régional par le ruisseau S1 (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** b). Une partie de l'eau du Lac A se déverse dans le Lac des Deux Montagnes (DM). Au printemps et parfois à l'automne, la connexion est inversée et le lac DM approvisionne une partie du lac A. En été la connexion entre S1 et le lac A est très faible voire nulle. Au contraire, le lac B, de surface $7{,}6 \times 10^4$ m^2 la hauteur maximale

observée est de 19 m, ne bénéfice d'aucun approvisionnement en eau de surface, celui-ci est donc hormis les précipitations, entièrement approvisionné en eau souterraine, soit un lac d'aquifère (AGEOS, 2010; Masse-Dufresne et al., 2019).

Le banc de sable central qui constitue l'aquifère a une longueur approximative de 600 m, la largeur variant de de 100 à 120 m et sa profondeur de 26 mètres en moyenne. L'aquifère est à nappe libre et son niveau d'eau est approximativement de 4 mètres sous la surface. L'aquifère est productif. Il est relativement homogène constitué de sable alluvionnaire moyen de granulométrie uniforme (C_u ~ 2), la fraction fine silteuse étant inférieure à 1,4 %. La conductivité hydraulique a été estimée par essai de pompage avant la mise en route du site en 2010 à 2,7 x 10^{-1} cm/s par la société AGEOS (2010). Elle a été ensuite estimée à Polytechnique Montréal par des méthodes empiriques NAVFAC DM7 (1974) et Chapuis (2012). Elle se situe entre 1,13 x 10^{-1} et 9,05 x 10^{-2} cm/s.

2.6.2 Instrumentation du site et mise en pompage

Le site contient 8 puits de pompage placés le long de la ligne A-A' (Figure 2.10 b). La distance de cette ligne au lac A est en moyenne de 70 à 80 m, tandis que cette distance est de 30 à 35 m avec le lac B. L'instrumentation de ce site est complétée par10 piézomètres et 6 pointes filtrantes Les puits sont espacés de 30 à 60 m entre eux.

Les crépines des puits sont de 8 m, à l'exception du puits 5 qui a une crépine de 4 m. Les crépines des piézomètres varient de 1 m à 9 mètres. Les piézomètres 12 et 13 ont la crépine la plus grande, 9 m, tandis que le piézomètre 16 a une crépine de 1,5 m, le piézomètre VP ne semble pas avoir de crépine. Plus de détails sur les crépines sont donnés en annexe.

Les échantillonnages utilisés dans la présente étude ont été réalisés sur un nombre plus réduit de points, ce sont ceux qui sont présentés sur la Figure 2.11. a). Les huit puits de productions (P1 à P8) ont été installés en 2010 par une firme spécialisée pour approvisionner la ville en eau potable. Ils ont été forés selon un diamètre de 400 mm pour équipement de 250 mm. L'espace intermédiaire a été bouché avec de la bentonite sur les 9 premiers mètres pour isoler la nappe des eaux de surfaces. Les puits ont été scellés par un couvercle soudé. (AGEOS, 2010). Le piézomètres Z15 a été mis en place suite à la construction des puits par la même entreprise.

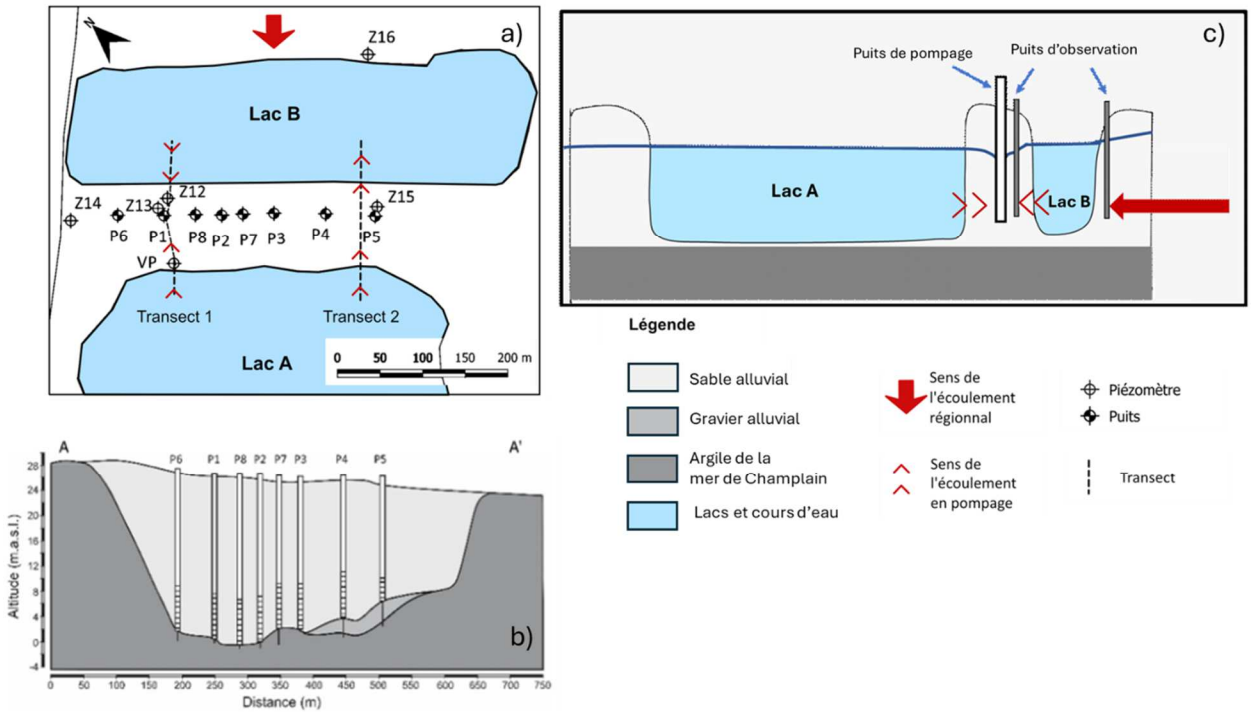


Figure 2.11. a) Positionnement des puits, b) coupe stratigraphique et c) forçage anthropique de l'écoulement. Tiré et adapté de Masse-Dufresne et al. (2019).

Les piézomètres 12 et 13 ont été mis en place en 2007 en vue de l'instrumentation du site. Il s'agissait de trous de forages réinstallés en piézomètres. Le piézomètre VP a été posé en 1983. Enfin aucune information n'a été fournie sur le piézomètre 16 à l'extérieur du site sur la rive au N-E du site (AGEOS, 2010).

2.6.3 Géochimie

Le lac B un profil bicarbonaté 136 mg/L, chloré 111 mg/L, calcique 76,1 mg/L, un pH moyen de 7,2, une minéralisation moyenne de 456 mg/L et une dureté de 231 mg/L. Le lac A présente un faciès bicarbonaté 154 mg/L, chloré 46,5 mg/L, calcique 46,2 mg/L, un pH moyen de 7,6, une minéralisation de 297 mg/L, élevée pour une eau de surface, et une dureté excédant légèrement les normes des eaux potables 202 mg/L (AGEOS, 2010).

2.6.4 Modèle conceptuel du site

L'écoulement souterrain régional alimente naturellement le site du NE vers le SE. Étant donné l'encastrement de la paléo-vallée dans la mer de Champlain constituée d'argile, il est raisonnable de considérer le site comme une boîte fermée sans communication avec

d'autres écoulements régionaux. Les autres approvisionnements en eau sont l'écoulement de surface du ruisseau S1 dans le lac A, la communication saisonnière avec le lac DM et les précipitations. La topographie étant relativement plate, aucun ruissellement n'est considéré. Avant la mise en pompage, le temps de résidence de l'eau dans l'aquifère était de 30 jours (AGEOS, 2010). Le piézomètre 16 étant le seul piézomètre suffisamment échantillonné, situé sur la rive NE, il est considéré représenter géochimiquement l'écoulement régional, avec toutes les incertitudes que cette approximation entraîne. Les études précédentes ont mis en évidence une signature géochimique distincte des deux lacs et la conductivité électrique conservative dans l'aquifère, ce qui désigne ce dernier paramètre comme un traceur naturel du site (Masse-Dufresne et al., 2019).

L'utilisation des puits de pompages pour alimenter la ville en eau potable est variable. Durant la période d'échantillonnage les puits P1, P6 et P3 étaient pompés en continu, les puits P2, P7 et P8 étaient pompés de façon intermittente en fonction de la demande. Enfin les puits P4 et P5 n'étaient pompés que pour les opérations de contrôle ou pour réaliser des échantillonnages de contrôle de qualité. Ce schéma de pompage a entraîné une inversion de l'écoulement sur la partie E, non sollicitée, de l'aquifère et l'écoulement s'écoule maintenant du SO vers le NE, voir Transect 2, Figure 2.11. a, (Masse-Dufresne et al., 2019).

2.7 Méthodes d'analyse des isotopes du radium

2.7.1 Vue d'ensemble des méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse du radium sont classées en cinq familles. La spectrométrie alpha et la spectrométrie gamma détectent le rayonnement alpha et gamma selon le spectre de rayonnement énergétique. Les méthodes d'émanation utilisent les propriétés gazeuses du radon pour détecter le radium. Les méthodes de scintillation utilisent l'émission de photons lors de la désintégration alpha associée à des méthodes de comptage. Enfin, la spectrométrie de masse utilise les différences de masse entre les isotopes pour les identifier.

Toutes ces méthodes ne peuvent pas mesurer les quatre isotopes. L'isotope le plus facilement mesuré est le ^{226}Ra. Le ^{228}Ra étant un émetteur beta, toutes les techniques d'analyse ne peuvent pas le mesurer avec précision. Les isotopes à vie courte doivent être

mesurés rapidement du fait de leur demi-vie. Le ^{223}Ra est le plus problématique, car il est en faible quantité dans les échantillons et le domaine de ses spectres entraîne des problèmes méthodologiques de détection. Toutes les techniques de mesure nécessitent une concentration et éventuellement une séparation du radium sur l'échantillon. Cette concentration peut être faite par des procédés chimiques de séparation, d'évaporation, ou d'oxydation de l'échantillon. Les procédés peuvent être complexes et nécessiter des connaissances pointues en chimie. Enfin, les appareils de mesure vont du simple matériel transportable sur le terrain, comme le RAD7, à l'ICP-MS nécessitant du personnel hautement qualifié pour l'utiliser. Toutes ces différences jouent sur la précision et freinent l'accessibilité à des mesures de qualité et à leur nombre.

La Figure 2.12 présente une synthèse de littérature (Girault et al., 2018) et montre l'incertitude de mesure en fonction de l'activité, et surtout selon la famille de méthode.

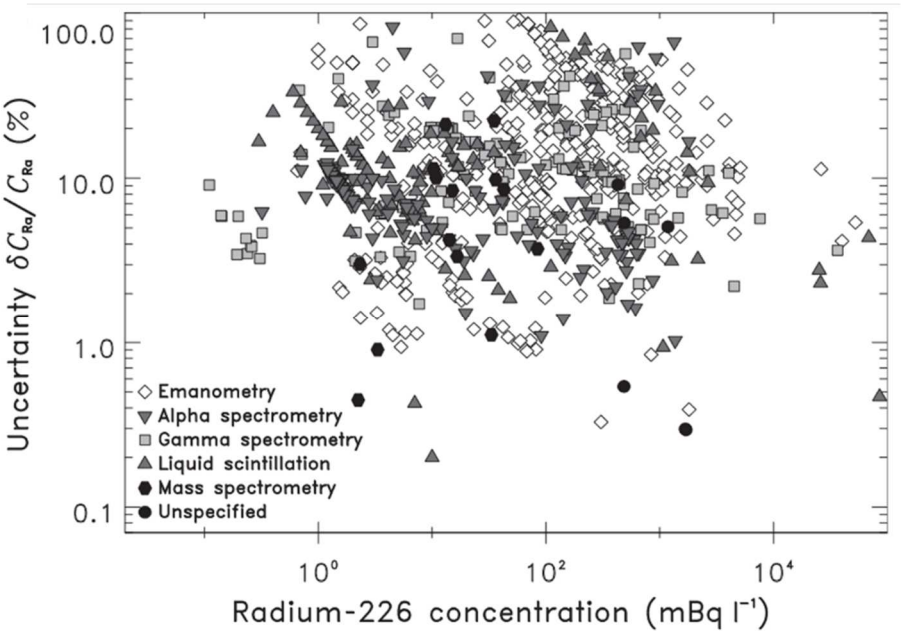


Figure 2.12. Pourcentage d'incertitude de mesure selon l'activité et le type de méthode d'analyse. Tiré de la revue de littérature de Girault et al. (2018).

On observe une très grande variabilité (1 à 100%) dans l'incertitude des méthodes d'émanation, de spectrométrie alpha et gamma, ce qui démontre que la qualité de l'appareil et le savoir-faire de l'utilisateur influencent pour beaucoup dans la précision. Les méthodes de scintillation suggèrent un lien entre l'activité mesurée et l'incertitude. Plus l'activité est

faible, plus l'incertitude est grande (40 % pour 1 %). Les méthodes de spectrométrie de masse (TIMS et ICP-MS) ont une précision sous la barre des 10 %.

Tableau 2.5. Synthèse des avantages et inconvénient des techniques de mesure des isotopes du radium (^{226}Ra et ^{228}Ra majoritairement).

	α		γ				TIMS		ICP-MS		LSC (α)		RaDeCC			
Ra isotope number	226	228	224	223	226	228	226	228	226	226	226	228	223	224	226	228
Temps attente	1 m	6-12 m	2-7 j	2-7 j	21 j	2 j	4-5 h	4-5 h	2-4 h		2-4 j	1-2 j	1 sem	0	1 m	1 a
Complexité concentration*	+++		++				+++		+++		++		+			
Volume d'eau (L)	1-50		20-300		20-300		na		0,1 -20		na		20-100			
Limite de detection (mBq)	2	0,2	na	na	80	100	37	12	0,5		0,1-1,4	24	0	2	33	na
Incertitude	10 %		2-3 %		2-12%		na		3 %		4 %		12 %	7 %	15 %	na
Reproductibilité	+++		na	na	++		+++		+++		+++		+	+	++	+
Temps comptage	16h	2-3 j	2-7 j				20-30 min		na		6 h	60 min	2 h	1 h	16 h	2 h

* + sans compétences particulières, ++ compétences intermédiaires, +++ compétences spécialisées

Ce tableau présente la synthèse de plusieurs ouvrages : Al-Hamarneh & Almasoud, (2018); Condomines et al. (2010); Geibert et al.(2013); Ghaleb et al. (2004); Giffin et al.(1963); Jia & Jia (2012); Molina Porras et al. (2017); Moore & Arnold (1996); Thakur et al. (2021); Vieira et al. (2021)

2.7.2 Détecteur à coïncidence retardée

Le RaDeCC est un instrument de mesure qui utilise l'énergie des photons pour détecter les particules alpha. La chambre de détection contient une paroi en ZnS ainsi qu'un amplificateur qui convertit l'énergie en signal électrique. Le RaDeCC ne détecte pas les niveaux d'énergies, comme le font les spectromètres alpha et gamma. Par un système d'enregistrement de canal dont le temps d'ouverture est optimisé selon la demi-vie des paires ^{219}Rn-^{215}Po et ^{220}Rn - ^{216}Po les activités en ^{223}Ra et ^{224}Ra sont déduites après corrections (Giffin et al., 1963; Moore, 2008; Moore & Arnold, 1996). Le RaDeCC est un

appareil peu encombrant, moins cher que d'autres détecteurs. Sa prise en main est rapide. La procédure d'échantillonnage consiste à laisser le radium s'adsorber sur des fibres de manganèse par contact avec l'eau. Il n'y a donc pas de lourdes procédures de concentration.

Le RaDeCC a été conçu à la base pour détecter les isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra (Giffin et al., 1963; Moore & Arnold, 1996). Le ^{228}Ra peut se déduire du ^{224}Ra si des mesures sont réalisées régulièrement pendant 6 mois à un an. Des avancées récentes ont montré qu'il était possible d'obtenir aussi le ^{226}Ra.

2.7.3 RAD7

Le RAD7 est un appareil de mesure portatif et relativement peu coûteux. Il est utilisé pour mesurer les éléments radiogéniques liés à la désintégration des ^{222}Rn et ^{220}Rn dans l'air ou dans l'eau, après un processus de dégazage de l'eau vers l'air. Les isotopes du polonium (^{218}Po et ^{214}Po pour la chaîne ^{238}U; ^{216}Po pour la chaîne ^{232}Th) sont entraînés dans la chambre de détection où les radiations alpha sont converties en signal électrique. Le RAD7 détecte les niveaux d'énergie alpha ce qui permet, hors nucléides ayant un chevauchement de spectre comme les descendants du ^{219}Rn, d'identifier directement les nucléides sans travail de post-traitement. Le RAD7 est un matériel robuste avec une prise en main relativement facile. Plusieurs tentatives pour mesurer le ^{226}Ra des échantillons en fibres de manganèse sont répertoriées dans la littérature (Peterson et al., 2009; Waska et al., 2008), elles nécessitent toutefois de fortes activités car le seuil de détectabilité est assez élevé.

2.8 Rappel des objectifs et hypothèses de recherche

2.8.1 Objectifs

Le site d'étude, de par ses dimensions réduites, confiné dans une vallée paléo-glaciaire et constitué de sable homogène, et ses écoulements rapides, présente une opportunité unique de déterminer si malgré l'adsorption du radium sur les parois de la matrice de l'aquifère, il est aussi possible que le radium s'acquière par production.

Dans ce nouveau contexte, où les hypothèses sont radicalement changées par rapport à celles de la littérature, évaluer le potentiel du radium comme traceur temporel de l'eau

douce d'infiltration récente devient une question pertinente. Mais, pour cela plusieurs zones d'ombre doivent être éclaircies.

La première tient aux procédures d'échantillonnages (SO1) : les méthodes d'échantillonnages utilisées en eau salées sont-elles applicables à l'eau douce ?

La seconde tient à la mesure du radium lui-même (SO2) : est-il possible de mesurer, dans des échelles d'incertitudes acceptables, et à faible coût, les quatre isotopes du radium ?

La troisième est d'évaluer, en se restreignant à la géochimie, si sur le site proposé, propice aux renversements des hypothèses traditionnelles concernant l'immobilité du radium, il est possible de détecter la part de radium adsorbé de la part de radium produite (SO3) pour au moins un isotope du radium.

2.8.2 Hypothèses de recherche

Ce travail repose sur les hypothèses suivantes :

- À salinité donnée, les cinétiques d'adsorption et de désorption sont les mêmes pour tous les isotopes du radium.
- Une corrélation forte et identique aux marqueurs géochimiques de la salinité pour au moins deux isotopes de demi-vie longue et courte entraîne la dépendance totale à la salinité et ne permet pas d'évaluer la production.
- L'analyse du ^{226}Ra au RaDeCC pour des échantillons de 20 L d'eau et pouvant contenir plusieurs isotopes du radium donne une précision suffisante pour répondre aux enjeux de mobilité du radium dissous en eau douce.

CHAPITRE 3 Données complémentaires : rendement différentiel et cinétique d'adsorption du radium au cours de l'échantillonnage en eau douce

Résumé

L'utilisation de fibres de manganèse pour échantillonner le radium est une procédure bien connue et documentée. Cependant, cette méthode a essentiellement été développée en eau salée, et sa transposition pour l'échantillonnage en eau douce a été peu explorée. Alors que le radium est conservatif en milieu salé, il est très adsorbable en eau douce. Cela peut entraîner des conséquences lors de l'échantillonnage, où 20 L d'eau sont habituellement prélevés dans des cubitainers avant la filtration sur fibres de manganèse. Cet article examine cette procédure, ainsi que le temps d'attente entre prise d'eau et filtration. Il teste aussi qualitativement la désorption à l'échantillonnage suivant. Dans ce but, des solutions de ^{232}Th et de ^{226}Ra sont utilisées comme solutions sources pour déterminer le taux de recouvrement. Il apparaît que le taux d'adsorption du radium est plus faible en eau douce qu'en eau salée, mais il revient à 100 % après trois jours. Le taux de recouvrement du thorium en eau douce diminue avec le temps de stagnation dans le cubitainer pour n'être plus qu'à 50 % de taux de recouvrement après 3 jours. Ces deux phénomènes peuvent avoir des conséquences sur le fractionnement chimique à l'échantillonnage, car si le radium est adsorbé sur les parois du contenant, il peut être relargué à l'échantillonnage suivant. Un essai consistant en la saturation des sites d'adsorption a été réalisé, mais n'a pas offert de solution permettant de résoudre le problème de l'adsorption sur les cubitainers.

3.1 Introduction

Le développement par Moore d'une méthode d'échantillonnage sur fibres de manganèse permettant d'adsorber le radium dissout a permis de s'affranchir de méthodes d'extraction chimique lourdes pour échantillonner cet élément dans l'eau de mer (Moore & Reid, 1973). Les isotopes à vie longue du radium ont alors été utilisés pour tracer la trajectoire des masses d'eau océanique (Moore et al., 1985). La redécouverte par le même Moore (Moore & Arnold, 1996) du compteur à coïncidence retardée (Giffin et al., 1963), léger, maniable

et bon marché, utilisé pour analyser les isotopes du radium à vie courte, (^{223}Ra $T_{1/2} = 11{,}4$ jours, ^{224}Ra, $T_{1/2} = 3{,}66$ jours), a étendu le champ d'étude à l'apport des eaux douces continentales souterraines (SGD), comptabilisé dans le bilan massique des eaux de mer près des côtes (Charette et al., 2007; Moore, 2000a; Moore et al., 2006), associant deux disciplines : l'océanographie et l'hydrogéologie. La multiplication des études au cours des vingt dernières années à complexifié l'objet de recherche, qui commence aujourd'hui à s'étendre au domaine des eau souterraines douces (Krall et al., 2020; Liao et al., 2020;. Luo & Jiao, 2019; Molina Porras et al., 2017; Rajaomahefasoa et al., 2019; Vinson et al., 2018).

Alors que le radium est conservatif en eau salée, il est fortement adsorbable en eau douce. Le pH et le potentiel d'oxydo-réduction de la solution ont aussi un impact sur les capacités d'adsorption du radium dissout (Beck & Cochran, 2013; Chen & Kocar, 2018; Gonneea et al., 2008; Webster et al., 1995). Dans ce changement de contexte géochimique, il apparaît nécessaire d'évaluer la transposition à l'eau douce des méthodes d'échantillonnage utilisées en eau salée, d'autant qu'en SGD, les pôles de décharge d'eaux souterraines sont aussi partiellement échantillonnés en eau douce (Garcia-Orellana et al., 2021; Gonneea et al., 2008). La dépendance au pH et aux espèces chimiques en solution à l'adsorption sur les parois en verre et en polyéthylène des contenants est déjà démontrée (Beneš, Obdržálek, et al., 1986b; Tsezos et al., 1986). En effet, la diminution de la compétition ionique sur les parois augmente la capacité d'adsorption du radium sur ces surfaces, rendant la disponibilité du radium dans l'eau moins grande pour l'échantillonnage. La question reste de déterminer l'étendue du biais dû à l'adsorption du radium sur les contenants lors de l'échantillonnage. Trois conséquences de cet abaissement de l'efficacité de l'adsorption sont préoccupantes. La première est de savoir si la cinétique d'adsorption est du même ordre de grandeur que la procédure d'échantillonnage. La seconde relève du possible rendement différencié d'adsorption qui pourrait varier selon les conditions du milieu aqueux. Enfin ce rendement différencié pourrait bien dépendre aussi du relargage, éventuellement différencié, du radium adsorbé sur les parois, lors de l'échantillonnage suivant.

Ce chapitre de données complémentaires réunit plusieurs expériences qui apportent un éclairage nouveau sur les conséquences de l'adsorption sur le rendement d'échantillonnage en eau douce. Celui-ci a été estimé avec des solutions standard de ^{232}Th et de ^{226}Ra à travers plusieurs expériences simulant un échantillonnage en laboratoire avec de l'eau du robinet, douce ou salée. À cette occasion, la cinétique de réaction a aussi été observée, et aussi, dans une moindre mesure, les changements de pH. Ensuite ont été menés sur les cubitainers des essais de désorption, à l'eau déminéralisée et à l'acide, afin de pouvoir analyser l'activité de l'effluent en radium. Pour limiter les effets de la désorption, un essai exploratoire a par ailleurs été mené pour saturer les sites d'adsorption des parois des cubitainers servant à l'échantillonnage.

3.2 Matériels et méthodes

3.2.1 Procédure d'échantillonnage

La procédure classique d'échantillonnage sur fibres de manganèse est la suivante : les fibres d'acryliques sur lesquelles est déposé un précipité d'oxyde de manganèse (Moore and Reid, 1973) dans une proportion de l'ordre de 8 %, en grammes de dépôt par gramme de fibres (Jia & Jia, 2012), sont humidifiées et étirées manuellement afin d'augmenter leur surface spécifique. L'échantillon d'eau est prélevé au point d'échantillonnage dans un contenant. Ce contenant est généralement de 20 L, soit le volume d'un cubitainer classique, ce qui reste le meilleur compromis entre une faible incertitude (Garcia-Solsona et al., 2008), une logistique raisonnable sur le terrain et la facilité de se le procurer. Ce volume d'eau est ensuite passé à un débit de 1 L/min à travers une cartouche contenant 20 g de fibres (Garcia-Solsona et al., 2008; Moore, 2008). Aucune contrainte sur le temps d'attente entre prise d'eau et filtration n'est précisée dans la littérature. Le radium dissout s'adsorbe de cette façon sur les oxydes de manganèse des fibres. Les fibres sont ensuite rincées à l'eau distillée ou de-ionisée pour dissoudre le sel, qui diminue l'émanation (. Sun & Torgersen, 1998). Aucun protocole précis concernant le rinçage des fibres n'est donné dans la littérature. Les fibres sont ensuite séchées, sous une hotte ou avec de l'air comprimé, pour atteindre un taux d'humidité permettant d'optimiser l'émanation du radon (Y. Sun & Torgersen, 1998). Après cette procédure, les fibres sont prêtes à être analysées.

Dans ce travail, les essais effectués en laboratoire ont au mieux respectés la procédure d'échantillonnage sur site. Les essais réalisés sur site l'ont parfaitement respectée. Les seules modifications portaient sur le rinçage des échantillons, car ceux-ci n'étaient pas rincés lorsqu'il s'agissait d'un échantillonnage ou pseudo-échantillonnage en eau douce. Lorsqu'il s'agissait d'un pseudo-échantillonnage en eau salée, les fibres ont été rincées directement dans la cartouche à 500 mL de DIW (eau déionisée). Les échantillons ont été mis à sécher une nuit sous hotte pour atteindre l'optimum, mais lorsqu'ils devaient être séchés rapidement, ils ont été essorés manuellement avec du papier essuie-tout de laboratoire.

3.2.2 Enrichissement d'eau en ^{232}Th et ^{226}Ra, variations de salinité et cinétique de réaction

Pour estimer le rendement d'adsorption et sa cinétique, plusieurs cubitainers neufs de 20 L remplis d'eau salée (témoins) et d'eau douce (variable), ont été enrichis en radium. L'eau utilisée était de l'eau du robinet. Les échantillons ont ensuite été filtrés et analysés. Un délai de zéro à trois jours (0,1, 2 ou 3) a été observé entre l'injection et la filtration. Par la suite, ce délai sera appelé «temps d'équilibration».

Les opérations ont été menées dans deux laboratoires différents. La première a été mené en 2022 à l'Université d'Avignon, où du ^{232}Th en solution à l'équilibre séculaire était disponible. L'autre a été mené en 2024 à Polytechnique Montréal, où une solution de ^{226}Ra était disponible. Les solutions utilisées ont été : pour le ^{232}Th, une solution provenant de l'IAEA à l'équilibre séculaire d'activité 25,62 dpm/g; et pour le ^{226}Ra, une solution source NIST SRM 4969 d'activité 182,82 dpm/g.

La procédure a été la suivante. Plus de 120 L d'eau du robinet ont été prélevés. La moitié a été salée avec du sel de table en cristaux pour obtenir une salinité de l'ordre de celle de l'eau de mer, soit 2082 g de sel (+/- 0,1 g). L'autre moitié a été laissée telle quelle. Les deux quantités ont ensuite été filtrées avec une cartouche de fibre de manganèse (20 g) pour enlever tout le radium de l'eau. Six contenants d'échantillonnage, type cubitainer LDPE de 20 L, ont été remplis avec cette eau. Les cubitainers ont été regroupés par paire, l'un contenant de l'eau salée (TAC) et l'autre de l'eau douce (TAP).

Les cubitainers ont ensuite été enrichis en radium avec une pipette de précision. La solution source a été pesée pour s'assurer que la quantité voulue était bien prélevée. Par contre, il n'était pas possible de peser les cubitainers avec la même précision, ceux-ci étant trop lourds. Une fois le liquide injecté dans le cubitainer, sans contact avec l'eau ni avec les bords, la pipette était mise en contact avec l'eau pour ré-aspirer et réinjecter le contenu. La réinjection a été faite trois fois par injection. Ce mode opératoire permet de s'assurer au mieux que toute la solution source est injectée. On note qu'en Avignon la pipette était moins précise qu'à Montréal (de l'ordre du microlitre dans ce dernier cas) et que plusieurs injections étaient nécessaires.

Lorsque cela était nécessaire, le pH de l'eau était réajusté à 7,5 pour obtenir un pH proche des conditions d'échantillonnage (sauf cas spécifique de test de pH), mais aussi pour éviter la formation de thorium sous forme colloïdale (Dimova et al., 2008). Des solutions de HNO_3 ou NH_4OH de degré pur étaient disponibles pour ajuster le pH. Les cubitainers ont ensuite été mélangés avec un agitateur en téflon (Avignon) ou secoués (Montréal), puis mis au repos. Une fois le temps d'attente écoulé, les cubitainers ont été filtrés, puis rapidement analysés au RaDeCC (pour la solution de ^{232}Th au moins).

Précisons que pour les expériences avec le ^{226}Ra, la cinétique de réaction n'était pas une variable testée, et que, pour des raisons logistiques, le temps d'attente entre les expériences à pH 6 ou à pH 8 étaient différents. Précisons par ailleurs que la variable pH était mesurée au papier pH, donc avec une précision de 1 unité de pH, pour les expériences au ^{226}Ra. Cette variable n'est donc qu'indicative.

Le Tableau 3.1 donne le détail des échantillons et des conditions expérimentales.

Tableau 3.1. Échantillons et variables utilisées pour tester l'adsorption différentiées du radium à l'échantillonnage.

Échantillon ID	Activité injectée de radium dans la solution dpm/éch	Date filtration	Labo-ratoire	Isotope du radium visé	Type de solution	Temps équilibration j	pH
TAP0J	8,14 ± 0,13	2022-06-20	Avignon	^{224}Ra - ^{228}Ra	douce	0	~7
TAC0J	8,06 ± 0,28	2022-06-21	Avignon	^{224}Ra - ^{228}Ra	salée	0	~7
TAP1J	7,81 ± 0,65	2022-06-23	Avignon	^{224}Ra - ^{228}Ra	douce	1	7,0
TAC1J	6,34 ± 0,46	2022-06-23	Avignon	^{224}Ra - ^{228}Ra	salée	1	7,0
TAP3J	6,85 ± 0,25	2022-06-20	Avignon	^{224}Ra - ^{228}Ra	douce	3	7,4
TAC3J	7,11 ± 0,56	2022-06-20	Avignon	^{224}Ra - ^{228}Ra	salée	3	7,2
TAP06	18,84±0,08	2024-06-04	Montréal	^{226}Ra	douce	2	6
TAC06	18,69±0,08	2024-06-04	Montréal	^{226}Ra	salée	2	6
TAP08	19,01±0,31	2024-06-12	Montréal	^{226}Ra	douce	3	8
TAC08	18,83±0,32	2024-06-12	Montréal	^{226}Ra	salée	3	8

3.2.3 Extraction de l'effluent dans un contenant après échantillonnage

Plusieurs tests ont été réalisés pour évaluer le risque de désorption à l'échantillonnage suivant, du radium adsorbé sur les parois du contenant d'échantillonnage. Les propriétés désorbantes de la DIW et de l'acide chlorhydrique ont été utilisées à cette fin.

La procédure a consisté à remplir avec 20 L de DIW un cubitainer utilisé dans l'expérience précédente (TAP06) ainsi qu'un cubitainer souvent utilisé pour des campagnes de terrain sur un piézomètre dont l'eau est riche en radium (Z16 variant de 5 à 30 dpm /20 L). Après remplissage, l'eau était filtrée sur des cartouches de manganèse. Une seconde procédure a été réalisée sur le premier cubitainer (celui ayant produit TAP06). Après le premier rinçage à la DIW, un second rinçage à l'acide a été réalisé avec du HCl 1 M. Environ 10 % du

bidon a été rempli, puis le tout a été secoué vigoureusement pendant une vingtaine de minutes sur toutes les faces internes, avant d'être évacué dans un bécher. Le pH a ensuite été ramené à la neutralité en plusieurs fois et filtré à travers des fibres de manganèse en s'inspirant de la méthode de Scholten et al. (2010), recommandées pour la fabrication d'échantillons standards.

Le temps n'était pas une variable prise en compte par l'expérience. Pour des raisons logistiques, deux jours se sont écoulés entre la mise en eau et la filtration pour l'effluent de TAP06 (ETAP06). Pour Z16, la filtration a été réalisée après 2 jours, du fait d'un début de fuite du cubitainer, et l'effluent acide (ETAPA6) a été retiré du cubitainer après quelques minutes de mélange.

Les taux de recouvrement pour ETAP06 et ETAPA6 ont été calculés à partir de l'activité estimée de la solution injectée dans TAP06. Pour EPZ16 c'est l'activité moyenne de Z16, soit 20 dpm qui a été choisie pour faire ce calcul.

Tableau 3.2. Cubitainer et méthode utilisées pour déterminer la désorption du radium dans l'effluent.

Échantillon ID	Type de désorbant	Nom de l'échantillon initial	pH aval avant filtration
ETAP06	DIW	TAP06	6
ETAPA6	HCl	ETAP06	1
EPZ16	DIW	Z16	6

3.2.4 Saturation des sites d'adsorption

Cette expérience a consisté à vérifier la possibilité d'atteindre un seuil de saturation des sites d'adsorption sur les parois intérieures des contenants servant à l'échantillonnage. Pour cela plusieurs remplissages successifs des cubitainers ont été effectués.

La démarche a été la suivante. Sur un même piézomètre (Z12), après une purge d'une heure, ce qui correspond approximativement à 3,5 fois de volume d'eau de la colonne, les paramètres physico-chimiques ont été mesurées. Une fois ceux-ci stabilisés, plusieurs

cubitainers de 20 L étaient remplis, puis vidés avant d'être remplis pour l'échantillonnage final. L'opération a duré trois heures. Cinq bidons ont été remplis respectivement : 0, 1, 2, 3 et 4 fois avant l'échantillonnage. De plus, un cubitainer souvent utilisé sur le site pour puiser l'eau d'un lac d'aquifère a été utilisé pour un échantillonnage de comparaison. Il est appelé «vieux cubitainer». On note cependant qu'une panne de sonde multi paramètres est survenue et n'a pas permis de mesurer l'ensemble des paramètres physico-chimiques durant toute l'expérience.

3.2.5 Analyse et traitement des données

Tous les analyses ont été réalisées au RaDeCC (Giffin et al., 1963; Moore & Arnold, 1996). Les isotopes à vie courte ont été mesurés selon la procédure classique de Moore (2008). Le ^{226}Ra a été mesuré selon la procédure de Geibert et al., (2013) adaptée par Diego-Feliu et al., (2020) et Veuille et al. (2025 *à paraître*). Deux paires de RaDeCC étaient disponibles à Polytechnique Montréal de Montréal et une autre à l'Université d'Avignon. Les appareils étaient tous calibrés les uns par rapport aux autres et avec un échantillon standard de référence pour pouvoir travailler sur une seule série de données (les détails de la calibration sont donnés en annexe). En cas de contradiction dans les résultats obtenus, les données provenant des détecteurs présentant le plus de variabilité étaient retirées (O1 pour Montréal, D3 pour Avignon). Les données manifestement erronées sont restées sur les graphiques, mais n'ont pas été prises en compte dans l'optimisation visuelle entre les courbes théoriques et expérimentales.

Le traitement des données pour l'expérience de saturation des contenants d'échantillonnage a été faite pour le ^{224}Ra et le ^{223}Ra, corrigées en dpm/20 L (désintégrations par minutes) ce qui correspond à des dpm par échantillon. Le ^{224}Ra a été analysé dans les sept jours suivant l'échantillonnage et le ^{223}Ra après sept jours d'échantillonnage, selon la procédure standard (Garcia-Solsona et al., 2008). Les incertitudes de mesure présentées correspondent à l'écart type sur l'estimation de l'activité. L'incertitude cumulée moyenne par cette méthode est de 7 % pour le ^{224}Ra et de 12 % pour le ^{223}Ra (Garcia-Solsona et al., 2008).

Le traitement des données pour le ^{226}Ra est celui présenté par Veuille et al. (2025 *à paraître*). L'incertitude de mesure a été calculée par rapport à l'incertitude mesurée sur

l'estimation de la pente de croissance seulement. L'incertitude moyenne cumulée pour cette méthode est de 10 %.

Pour l'expérience menée avec le ^{232}Th et ses descendants, c'est le ^{224}Ra apparent qui a été calculé, c'est-à-dire la valeur sans correction pour le temps entre l'échantillonnage et l'analyse, mais corrigé pour l'efficacité des détecteurs. L'évolution de cette activité non corrigée dans le temps permettait de remonter, via l'équation de Bateman (1910), aux activités des ^{228}Th, ^{228}Ra et ^{232}Th adsorbés sur les fibres le jour de l'échantillonnage. Pour cette étape, un modèle théorique basé sur l'équation de Bateman (1910) a été construit et comparé visuellement aux données. Ce modèle a été validé avec les figures 1 et 2 de l'article de Scholten et al. (2010). Quatre inconnues doivent être levées pour résoudre cette équation. Ce sont les activités initiales en ^{224}Ra, ^{228}Th, ^{228}Ra et ^{232}Th. Le ^{224}Ra se détermine selon les analyses faites durant la semaine suivant l'échantillonnage. Le ^{228}Th se détermine avec les analyses faites entre deux et quatre semaines après l'échantillonnage, quand tout le ^{224}Ra initial est désintégré et que le ^{228}Ra, qui s'acquière en continu, a encore un niveau d'activité trop faible pour être détectable. Le ^{228}Ra commence à être perceptible six mois après l'échantillonnage, mais un temps plus long est nécessaire pour plus de précision. Passé deux ans, le ^{232}Th commence à être perceptible, bien qu'il soit difficile à séparer du ^{228}Ra qu'il soutient. Compte tenu de l'incertitude de mesure, et malgré les mesures successives, il n'a pas toujours été possible de déterminer clairement l'activité initiale de l'échantillon. Nous avons donc admis l'hypothèse que l'adsorption entre les isotopes d'un même élément était identique. Donc l'activité adsorbée est la même pour le couple ^{224}Ra et ^{228}Ra et elle est la même pour le couple ^{228}Th et ^{232}Th. Les courbes ont ensuite été ajustées visuellement pour prendre en compte le ^{228}Th et le ^{228}Ra. Les valeurs des activités adsorbées pour le ^{224}Ra et le ^{232}Th ont été extraites par la suite. À partir de ces activités initiales, le taux de recouvrement qui correspond à l'activité mesurée par rapport à l'activité injectée dans les cubitainers a été calculé par échantillon.

Les échantillons issus de la solution de ^{232}Th ont donc été mesurés régulièrement pendant deux ans. La fabrication d'échantillons a été faite à l'Université d'Avignon après une série de mesures sur place, dont la dernière a été réalisée six mois après leur fabrication. Les échantillons ont été transférés à Polytechnique Montréal huit mois après leur fabrication. Sur l'évaluation du ^{224}Ra apparent, la différence d'activité sur cet intervalle de temps a été

de 4 %, soit un écart faible. Ces deux mesures ont donc servi à confirmer la calibration des appareils les uns par rapport aux autres. Seconde difficulté : lors des premières mesures ayant suivi la fabrication des échantillons, plusieurs « spikes » sur les spectres d'analyse se sont produits, suite à des vibrations trop fortes exercées sur les appareils. Suite à ces « spikes », l'efficacité de la détection est temporairement apparue moins précise. Lorsqu'il y avait des contradictions manifestes, l'estimation du ^{224}Ra s'est reportée sur l'estimation ^{228}Ra (même taux d'adsorption), qui était mesuré plus tard, et pour lequel plusieurs mesures non rapprochées suffisent.

3.3 Résultats

3.3.1 Adsorption différentielle des radioéléments de la chaîne du ^{232}Th

La Figure 3.1 montre l'évolution dans le temps du ^{224}Ra apparent (c'est-à-dire non corrigé pour le temps) en fonction du temps écoulé depuis l'échantillonnage. Chaque ligne présente en premier l'évolution de l'activité de 0 à 5 jours donc celle du ^{224}Ra, en second l'évolution de l'activité de 0 à 250 jours, majoritairement dominée par le couple ^{228}Th et ^{228}Ra, enfin la totalité du spectre qui permet à cette échelle de visualiser plutôt le ^{228}Ra. Les échantillons sont présentés deux par deux par ordre croissant de temps d'équilibration (0, 1, 3) avec en premier l'eau douce (TAP) puis l'eau salée (TAC). L'incertitude des valeurs expérimentales est calculée sur final220 (dpm) tel que défini par (Garcia-Solsona et al., 2008).

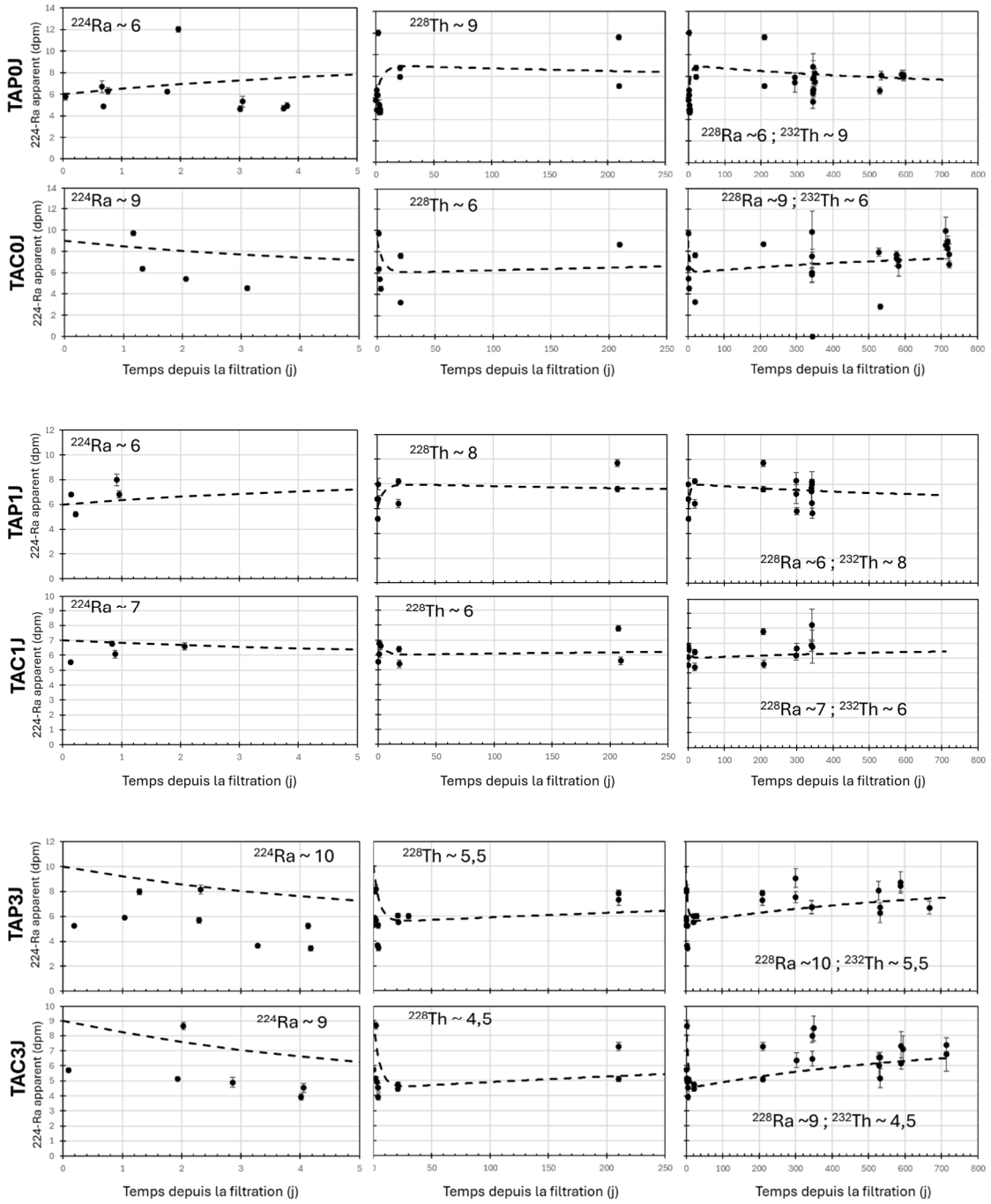


Figure 3.1. Évolution du ^{224}Ra non corrigé en temps en fonction du temps écoulé depuis la filtration. Les courbes en pointillés représentent le modèle et les cercles les données.

La première colonne représente un zoom du modèle de 0 à 5 jours, quand le ^{224}Ra corrigé est dominant, la seconde colonne de 0 à 250 jours quand le ^{228}Th est dominant la dernière de zéro à 800 jours, le ^{228}Ra est dominant. Chaque ligne correspond à un échantillon. Ceux-

ci sont présentés deux par deux, la première ligne correspond à l'échantillon en eau douce (TAP), le second à l'eau salée (TAC). Les deux premières lignes sont les échantillons sans jour d'attente, les troisièmes et quatrièmes lignes correspondent aux échantillons à deux jours d'attente, les cinquièmes et sixièmes lignes à trois jours.

Globalement il a été difficile d'ajuster les courbes théoriques et expérimentales sur tout le profil temporel, et cela pour tous les échantillons. On note cependant qu'elles sont ajustées au mieux pour qu'un maximum de points expérimentaux correspondent aux tendances données par la courbe théorique.

Lorsque le temps d'équilibration est compris entre 0 et 1 jour la quantité de thorium mesurée, donc adsorbéee sur les fibres de manganèse, est plus élevé que celle du radium. C'est l'inverse qui se produit en eau salée entre 0 et 1 jour, où la quantité de thorium adsorbée sur l'échantillon est inférieure à la quantité de radium adsorbée. Cette tendance n'est pas observée après un temps d'équilibration de 3 jours, dans ce cas la quantité de radium adsorbé est toujours plus élevée que celle du thorium.

Les résultats de la Figure 3.1 sont utilisés pour extraire le rendement d'adsorption sur les fibres de manganèse des nucléides par rapport à la quantité injectée dans les cubitainers. Ces chiffres sont présentés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3. Taux de récupération Th et Ra pour une eau salée (TAC) ou non salée (TAP) et le temps d'attente entre le spike et la filtration.

	Activité initiale dpm/20L		Taux de récupération %		Ratio récupération eau douce/eau salée %
ID	Thorium	Radium	Thorium	Radium	Radium
TAP0J	9	6	92	61	67
TAC0J	6	9	61	91	
TAP1J	8	6	82	61	73
TAC1J	6	7	71	83	
TAP3J	5,5	10	56	102	112
TAC3J	4,5	9	45	91	

Le Tableau 3.3 montre que, pour un temps d'équilibration entre 0 et 1 jour, la quantité de thorium a un meilleur taux de récupération que celle du radium en eau douce. L'inverse se produit lorsque l'eau est salée, la quantité de radium ayant un meilleur taux de récupération que celle de thorium. Le taux de récupération du radium est donc inférieur en eau douce par rapport à celui en eau salée. Il est d'environ 70% pour un temps d'équilibration entre 0 et 1 jour, si l'on considère la moyenne des résultats. Le taux de récupération du radium en eau salé n'est pas pour autant de 100%. Le taux de récupération du thorium est toujours supérieur en eau douce par rapport à l'eau salée.

Le taux de récupération du thorium diminue selon le temps d'équilibration, et cela sur les trois jours. Ce résultat est très net en eau douce, il l'est moins en eau salée. Le radium a un taux de récupération qui n'évolue pas lorsque la période d'équilibration est entre 0 et 1 jour, que ce soit en eau douce ou en eau salée.

À trois jours de temps d'équilibration, les résultats diffèrent radicalement. Le taux de récupération du radium est le même en eau douce et en eau salée. Ce taux de récupération est de l'ordre de 100 %, compte tenu des incertitudes. Le taux de récupération du thorium est lui aussi presque semblable en eau douce et en eau salées à trois jours. Mais contrairement au radium, ce taux de recouvrement n'est que de 50 %.

En résumé le radium en eau douce a un taux récupération de 100 % à condition d'attendre trois jours entre l'échantillonnage et la filtration. En eau salée, la cinétique n'est pas un enjeu pour le radium, car le taux de récupération reste le même quel que soit le temps d'équilibration. Pour le thorium, le taux de récupération diminue dans le temps, au moins en eau douce, et peut être aussi en eau salée. Ce taux de récupération tombe à 50 % à trois jours de délai entre échantillonnage et filtration.

3.3.2 Adsorption différentielle du ^{226}Ra et variations de pH

Le Tableau 3.4 présente des résultats complémentaires à ceux de la partie précédente. Il correspond au même protocole que celui observé avec la solution de ^{232}Th, mais l'échantillon a cette fois été réalisé avec du ^{226}Ra. Les échantillons ont été analysés dans le même laboratoire de l'école Polytechnique. En outre le pH a été modifié entre les deux expériences. Le temps d'équilibration était cette fois de deux jours pour la paire à pH 6 et de trois jours pour la paire à pH 8. L'activité injectée était d'environ 20 dpm.

Tableau 3.4. Taux de récupération du ^{226}Ra pour une eau salée (TAC) ou non salée (TAP) et selon le pH de la solution.

	^{226}Ra mesuré* dpm/20L	σ ^{226}Ra mesuré dpm/20L	Taux de récupération %	Ratio récupération eau douce/eau salée %
TAP06	18,2	2,3	97	87
TAC06	20,7	2,3	111	
TAP08	18.1	2,5	95	91
TAC08	19,8	2,3	105	

*moyenne mesurée sur les deux meilleurs compteurs (G2 et O2). L'activité corrigée et l'incertitude associées sont corrigées par compteur, c'est une incertitude maximale (voir chapitre 4 et annexes du chapitre 4). Une activité de 13,76 dpm sur TAP06 a été enlevée car très inférieure aux autres valeurs. Si elle avait été ajoutée, elle confirmerait malgré tout la tendance observée.

Les activités mesurées sont toutes dans la même fenêtre d'incertitude. Cependant les valeurs centrales pour ces activités pointent vers la même tendance : le taux de récupération est inférieur en eau douce par rapport à celui en eau salée, après 2 ou 3 jours d'équilibration et pour les deux valeurs de pH. Ces résultats sont semblables à ceux trouvés pour les ^{228}Ra et ^{224}Ra, pour des temps d'équilibration inférieurs à 3 jours. L'incertitude ne permet cependant pas de pousser plus loin les conclusions.

3.3.3 Relargage de radium dans l'effluent

Tableau 3.5 montre les activités mesurées et les taux de récupération subséquents dans les solvants (DIW et acide) utilisés pour désorber le radium adsorbé sur les parois internes des cubitainers d'échantillonnage.

Tableau 3.5. Taux de récupération de l'effluent.

	^{226}Ra mesuré dpm/20L	σ ^{226}Ra mesuré dpm/20L	Taux de récupération* %
ETAP06	3,45	3	18
ETAPA6	0,36	2,8	0
EPZ16	0,58	3	so

*Le taux de récupération est calculé par rapport à l'activité injectée dans le cubitainer ayant produit TAP06.

L'effluent obtenu avec de la DIW contient une activité significative de ^{226}Ra. Ramené à l'activité injectée dans le cubitainer, le rendement de récupération obtenu est de 18 %. Par contre il n'y a pas d'activité significative pour l'échantillon produit par un second rinçage de ce bidon avec de l'acide. L'effluent de DIW produit par Z16 n'a pas non plus donné d'activité détectable. Ce dernier résultat est inattendu, du fait que le piézomètre en question est très productif en ^{226}Ra.

3.3.4 Essai de saturation des sites d'adsorption

La Figure 3.2 présente les résultats de l'expérience de saturation des contenants d'échantillonnage. Les activités en ^{223}Ra et ^{224}Ra sont présentées en fonction du nombre de rinçages (respectivement cercles gris et noirs). Par rinçages, on entend les remplissages précédant les 20 litres nécessaires à l'échantillonnage. Les résultats obtenus avec l'échantillonnage sur le vieux cubitainer est aussi présenté sur la figure (triangles).

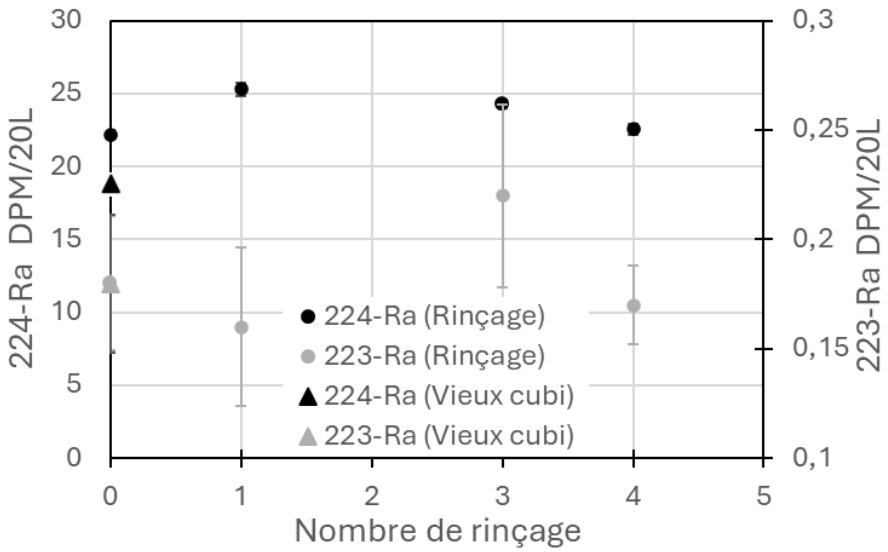


Figure 3.2. Activités par échantillon en fonction du nombre de rinçages.

La Figure 3.2 montre que l'activité en ^{223}Ra n'évolue pas, compte tenu de l'incertitude. Pour ce qui est du ^{224}Ra, l'activité augmente de zéro à un remplissage, stagne ensuite et diminue à quatre remplissages. L'activité en ^{223}Ra du vieux cubitainer est similaire à celle des cubitainers neufs. L'activité en ^{224}Ra du vieux cubitainer est par contre inférieure à celles des cubitainers neufs.

3.4 Discussion

La première expérience suggère que le taux de récupération dépend de facteurs cinétiques. Dans une première phase de régime transitoire, le taux de récupération du radium en eau douce est inférieur à celui de l'eau salée. Inversement, durant ce même régime, le thorium a un taux de récupération supérieur en eau douce à celui dans l'eau salée. Lors de la deuxième phase, le régime apparaît stationnaire. Les taux de récupération du radium et thorium sont identiques en eau douce et en eau salée. Cependant les taux de recouvrement sont différents pour chaque nucléide. Il est de 100% pour le radium et de seulement 50 % pour le thorium.

Nous avons fait dans ce travail l'hypothèse implicite qu'un taux de recouvrement inférieur à 100 % signifiait que la balance restante d'activité s'était adsorbée sur les parois du

contenant. Comme ce taux n'est pas de 100 % en eau douce, la question de la désorption à l'échantillonnage suivant se pose.

L'analyse des effluents montre que de l'eau à faible capacité tampon et à pH ~ 5, typique de la DIW, était suffisante pour désorber une partie, voire la totalité du radium adsorbé sur les parois du bidon. L'expérience qui consistait à utiliser de l'acide pour un deuxième rinçage n'a pas montré d'activité significative dans l'effluent. Cela suggérerait que le radium était désorbé dès le premier rinçage, ou que l'acide aurait abîmé le plastique LDPE pour y fixer le radium. L'effluent de rinçage du cubitainer Z16, régulièrement utilisé pour échantillonner un piézomètre productif en radium, n'a pas montré de désorption apparente.

L'expérience de saturation des cubitainers n'a pas validé les hypothèses. Il était attendu que les activités croissent avec le nombre de rinçages, par suite de la saturation progressive des parois du cubitainer donc de la moindre disponibilité du radium pour l'échantillonnage, jusqu'à atteindre un seuil asymptotique de saturation au-delà duquel, s'il n'y a pas de désorption donc de changement brusque de conditions physico-chimiques, les échantillonnages ne sont plus affectés par l'adsorption. Un plateau est certes observé pour le ^{223}Ra, mais l'incertitude ne permet pas d'affirmer la présence d'un plateau. Ce seuil ne semble pas avoir été atteint pour le ^{224}Ra. Un nombre plus grand d'analyses et de rinçages aurait été nécessaire.

Les variations dans l'activité du ^{224}Ra pourraient résulter des variations des mélanges des eaux d'infiltration durant la séquence de pompage. En effet rappelons que sur ce site, l'eau souterraine est essentiellement une eau d'infiltration récente provenant de deux lacs. Les taux de mélange sont variables. Ils sont essentiellement influencés par les pompages intermittents et continus des puits sur le site qui approvisionnent la ville en eau potable. Pour ces raisons le seuil de stabilité géochimique n'est pas toujours atteint. Dans ce contexte, la panne de sonde enregistrant les paramètres physico-chimiques qui s'est produite ce jour-là, n'a pas pu renseigner sur cette instabilité géochimique. Il est alors difficile de démêler ce qui tient de l'adsorption du radium et de la géochimie de l'eau échantillonnée.

La faible activité du vieux cubitainer est surprenante car elle est plus faible que toutes celles obtenues avec des cubitainers neufs. Ce récipient a été utilisé pour échantillonner un lac

alimenté principalement par de l'eau souterraine. Ses parois n'auraient pas été entièrement saturées en radium compte tenu de l'activité plus forte du piézomètre échantillonné pour l'expérience. Une valeur aussi basse est difficilement explicable, hormis erreur expérimentale.

Le radium est partiellement adsorbé sur les parois du contenant en eau douce, ce qui affecte le rendement d'échantillonnage. Le rendement peut être amélioré en observant un temps d'attente de quelques jours entre l'échantillonnage et la filtration, afin d'atteindre un régime stationnaire. Cependant, allonger le temps d'attente risque d'entraîner de la désorption sur des cubitainers usagés. Les résultats exploratoires menés sur l'effluent de TAP06 suggèrent que la désorption du radium à partir d'un contenant usagé est possible. Les conditions géochimiques de l'eau qui favorisent la désorption n'ont cependant pas été étudiées. Les analyses menées sur l'effluent de Z16, où deux jours se sont écoulés entre le remplissage et la filtration, n'ont pas mené à une désorption apparente. Une explication est que la cinétique de désorption augmente avec un temps d'attente entre les deux échantillonnages.

Il est surprenant que le taux récupération du thorium soit supérieur en eau douce à ce qu'il est en eau salée. Étant donné les propriétés très fortes d'adsorption du radium (Osmond & Cowart, 2000; Porcelli, 2008; Tricca et al., 2000), il était attendu d'en récupérer moins, voire de ne pas en récupérer du tout. La diminution du taux de récupération du thorium en eau douce, associée à l'augmentation du taux de récupération du radium suggère une possible compétition entre les deux nucléides, radium et thorium, sur les sites d'adsorption. Le thorium serait avantagé par rapport au radium, car plus adsorbable.

Un dernier point concernant le thorium reste d'interprétation difficile. Il concerne la variabilité du taux de récupération du thorium en eau salée. Nous avons vu que ce taux de récupération est inférieur à celui du thorium en eau douce, mais la tendance générale - augmentation ou diminution selon le temps d'attente - n'est pas claire. Il est possible que le rinçage des fibres à l'eau déminéralisée, réalisé pour enlever la couche de sel, affecte l'adsorption du thorium et non celle du radium. En effet Dimova et al. (2008) montrent que l'augmentation du pH qui suit le contact de la DIW avec les fibres de MnO_2 favorise la spéciation colloïdale du thorium, ce qui le fait s'échapper du pouvoir adsorbant des fibres.

L'étude du rendement différentiel d'adsorption n'a pu être menée assez loin, compte tenu du fait que les incertitudes analytiques ne permettaient pas de confirmer les différences observées. Cependant la similarité des résultats des expériences menées sur le ^{232}Th et le ^{226}Ra suggère leur possible reproductibilité. On remarque que les changements de pH n'ont pas affecté les conclusions concernant le rapport du taux de récupération eau douce sur eau salée. Dans ce dernier cas, toutefois, les chiffres diffèrent d'une expérience à l'autre. Cela peut résulter de la chaîne d'incertitude qui va de l'évaluation des isotopes issus du ^{232}Th à celle de l'estimation du ^{226}Ra. Mais cela pourrait aussi être lié aux différences d'alcalinité entre les eaux, l'eau de ville en Avignon étant plus alcaline qu'à Montréal.

3.5 Conclusion

Bien que les incertitudes analytiques soient fortes, les expériences menées pour évaluer l'adsorption du radium sur les parois des contenants d'échantillonnage suggèrent que le taux de récupération du radium en eau douce est inférieur à celui en eau salée. Ce résultat est crucial, puisque l'ignorer entraîne nécessairement une erreur sur l'estimation finale du radium dans l'eau. Ainsi, les comparaisons ou bilan de masse combinant des échantillonnages en eau douce et en eau salée devraient nécessairement utiliser un facteur de correction. La présente étude étant exploratoire, elle n'avait pas pour objet de proposer un tel facteur.

Ces résultats expérimentaux ont été établis avec des solutions comportant du thorium à l'équilibre séculaire pour une activité de 10 dpm. C'est une activité plus élevée que l'activité naturelle. Ce qui pourrait avoir des effets sur la compétition sur les sites d'adsorption. Les résultats sont moins contrastés lorsque seul du ^{226}Ra est présent en solution. Les résultats de la première expérience montrent que la différence dans les taux de récupération en eau douce et en eau salée peut être atténuée si l'équilibre stationnaire est atteint, soit trois jours de temps d'équilibration.

Un second biais d'échantillonnage important, révélé par l'étude et pouvant potentiellement nuire à l'estimation du radium en eau douce, est la capacité de celui-ci à se désorber des parois du cubitainer à l'échantillonnage suivant. Les conditions physico-chimiques de ce relargage devraient être déterminés avec un protocole précis. En attendant, un cubitainer

d'échantillonnage dédié par point d'échantillonnage, et une attente suffisante entre deux échantillonnages (un mois dans ce travail), permettraient d'éviter la désorption du radium à l'échantillonnage suivant.

D'autres variables mériteraient d'être considérées, comme l'influence de la température, les conditions de transports des cubitainers, le type précis de plastique constituant le cubitainer, ainsi que les aspérités de sa surface interne. Une façon de s'affranchir définitivement de ces contraintes serait de procéder directement à un échantillonnage à la pompe. Mais cela entraînerait d'autres contraintes logistiques, comme le maintien d'un débit faible, stable d'un puits à l'autre et d'un échantillonnage à l'autre, ainsi qu'une estimation précise du volume d'eau filtrée à chaque échantillonnage.

CHAPITRE 4 Article 1: Factors affecting the measurement of low ^{226}Ra activity in freshwater environments using RaDeCC

This chapter was submitted to *Oceanography and Limnology: methods*, the 30-07-2025.

By Sabine Veuille, Paul Baudron, Dominique Claveau-Mallet, Adriano Mayer, Florent Barbecot

HIGHLIGHTS

- Protocol adjustments enable precise RaDeCC monitoring of low ^{226}Ra in freshwater
- Fiber moisture and setup errors critically affect measurement accuracy
- Extended counting time reduces uncertainty, but decreases accuracy
- Artificial ^{226}Radium signals are corrected using ^{232}Th standards
- Protocol adjustments reduce error down to 12% at 0.3 dpm activity

ABSTRACT

Geochemical tracing and dating methods using radium isotopes in groundwater rely on the measurement of both short- and long-lived isotopes, along with multiple analyses, to capture spatial and temporal variations in activity, particularly within the surface water–groundwater continuum. The delayed coincidence alpha detection method (RaDeCC) is a widely recognized and low-cost analytical technique for quantifying ^{224}Ra, ^{223}Ra, and indirectly ^{228}Ra and ^{226}Ra activities through the growth curve of ^{222}Rn. However, the RaDeCC system records decay events without energy discrimination, leading to two main challenges: (1) measurements can be highly sensitive to environmental conditions and (2) distinguishing the decay products associated with each of the three natural U-Th chains in the sample can be difficult. In an effort to improve the technique for low radium activity in freshwater samples, 180 analyses were carefully designed and conducted using ^{226}Ra and ^{232}Th source solutions, either mixed or unmixed. The results show that the reliability of the measures requires control of several variables, including emanation, time lag between measurements, measurement time, obsolescence of the equipment, and aberrant values on the analysis spectrum of unknown origin. These methodological improvements reduce the measurement error for ^{226}Ra to below 12%, a value significantly lower than that of

conventional methods, with a minimum detectable activity of 0.3 dpm/L (6 dpm per sample). Additionally, an empirical equation was developed to distinguish and correct alpha interferences from ^{212}Pb decay products affecting the ^{226}Ra activity signal, further enhancing the accuracy and reliability of the measurements.

4.1 Introduction

Radium is a chemical element occurring as four natural isotopes: ^{224}Ra, ^{223}Ra, ^{228}Ra and ^{226}Ra with half-lives of 3.6 days, 11.4 days, 5.75 years, and 1600 years, respectively. It is released from the surface of the porous matrix as salinity increases, and it is re-adsorbed as the ionic strength of water decreases (Webster et al., 1995; Gonneea et al., 2008; Chen & Kocar, 2018). Radium solubility therefore exhibits a high sensitivity to the salinity of the aquatic environment. Because of their identical geochemical behaviors yet distinct radiogenic decay times, the four isotopes are used for tracing studies in both deep-sea and coastal environments (Garcia-Orellana et al., 2021). Particularly, to assess mixing rates of fresh and saltwater (Moore, 2000b), to quantify submarine groundwater discharge (Knee et al., 2011; Garcia-Orellana et al., 2014; Baudron et al., 2015; Rodellas et al., 2017) or to estimate the transient residence time of water in bays (Moore, 2000b), estuaries (Moore et al., 2006), and lagoons (Rapaglia et al., 2010). It is also used to calculate groundwater age in saline aquifers (Kiro et al., 2013) and, more recently, to assess water-rock interactions and water sources mixing in freshwater environments (Kraemer, 2005; Luo & Jiao, 2019; Vinson et al., 2018; Rajaomahefasoa et al., 2019). The range of environmental applications of these methods includes the assessment of ocean contamination via groundwater inputs, the protection of coastal ecosystems through land-based nutrient input and the management of freshwater resources (Vinson et al., 2018; Weinstein et al., 2021).

This broad scope has driven the parallel development of advanced analytical methods. For environmental applications, the most commonly used methods to analyze long-lived radium isotopes are gamma spectrometry with High-Purity Germanium (HPGe) detectors and liquid scintillation counting (LSC). Both provide good precision for ^{226}Ra measurement with minimal chemical preparation. However, the precision is lower for ^{228}Ra measurement (Jia & Jia, 2012; Al-Hamarneh & Almasoud, 2018). The Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC) is a commonly used device for short-lived radium

isotopes, employed for precise measurement of ^{224}Ra and, to a lesser extent, for measuring^{223}Ra (Giffin et al., 1963; Moore & Arnold, 1996). It has the advantage of being a relatively inexpensive, robust, and transportable scintillation cell as it incorporates manganese fibers in the sampling process (Moore & Reid, 1973).

Since the measurement of all four radium isotopes typically involves two types of instruments, a full assessment requires distinct chemical or mechanical sample treatment (Garcia-Solsona et al., 2008; Moore, 2008). However, recent work has demonstrated the successful simultaneous measurement of all four isotopes using gamma spectrometry alone, although this approach generally requires the processing of large water volumes or medium activities (Condomines et al., 2010; Molina Porras et al., 2017). For instance, samples for ^{226}Ra analyses can vary in form, from evaporated water to manganese-impregnated fibers, depending on the device used (Jia & Jia, 2012). This dual sample treatment is a source of measurement errors (M. Schubert et al., 2018) and systematic biases (Regan et al., 2002). It limits the applicability of the values obtained from the same sample for the four isotopes.

The RaDeCC provides potential alternative options for measuring not only short-lived isotopes, but all four isotopes. For instance, after several months, ^{228}Ra can be inferred from the measurement of ^{224}Ra with RaDeCC, based on the decay of ^{228}Th (Moore, 2008). Exploratory studies on ^{226}Ra, including those by Waska et al. (2008) and Peterson et al. (2009), showed that the ^{226}Ra activity of a sample can be indirectly determined by allowing ^{222}Rn to accumulate in the sample over several days in a closed cartridge, thereby allowing ^{226}Ra measurement in less than three hours. However, a key limitation of this approach is the difficulty of estimating potential ^{222}Rn loss during the accumulation period. This risk is increased by the lack of a standard designed cartridge, as cartridges are typically homemade. Additionally, modifying the experimental setup may compromise the instrument's durability or restrict its use to measuring only one of the four isotopes.

More recently, Geibert et al. (2013) proposed an alternative method, estimating the ^{226}Ra activity of a sample from the acquisition curve of ^{222}Rn as supported by ^{226}Ra after a radon flush. A key advantage of this approach is that it requires no modification of the experimental setup, and potential gas leaks can be directly identified through the analysis

spectrum. However, this method has notable limitations, including a long analysis time ranging from 600 to 1,000 min (Geibert et al., 2013; Diego-Feliu et al., 2020). Additionally, the ^{212}Po descendant may cause interference when ^{224}Ra is present in the sample, potentially biasing results (Geibert et al., 2013; Diego-Feliu et al., 2020). Despite these challenges, both theoretical and empirical evaluations by Diego-Feliu et al. (2020) and Geibert et al. (2013) have demonstrated the reliability of the method through cross-validation using established techniques such as ICP-MS and gamma spectroscopy. However, in their conclusions, Geibert et al. (2013) highlighted significant uncertainty — more than 20% for activity levels below 10 dpm — evidencing the need to improve precision in a range matching that of freshwater environments, particularly within the surface water and groundwater continuum.

The purpose of this study is to identify the key variables influencing the accuracy of the method, to quantify their impact, and to validate a standardized analysis protocol, thus building upon the recommendations of Geibert et al. (2013) and Diego-Feliu et al. (2020). These variables included operational factors such as mishandling, purge time, sample humidification and time lag between analyses. Post-processing parameters, including counting time, which may differ from the total analysis duration, and potential anomalies in the analysis spectrum, were also evaluated. Particular emphasis was placed on assessing the reproducibility of measurements and quantifying associated uncertainties. In order to achieve this goal, 180 experiments were performed using five ^{226}Ra standards, prepared using a certified NIST solution, for comparative analysis. Additionally, in order to quantify and correct the impact of ^{212}Po on measurement accuracy, a series of experiments relied on standards spiked by ^{232}Th, used as a source of ^{224}Ra and ^{212}Po. Finally, the method was validated using a set of seven synthetic samples containing known amounts of ^{232}Th and ^{226}Ra, in order to provide a comprehensive evaluation of its reliability and applicability.

4.2 Material and procedure

4.2.1 Principle of ^{226}Ra measurement with RaDeCC

The RaDeCC system combines a scintillation cell with a series of channels designed to differentiate between ^{223}Ra and ^{224}Ra by using time windows rather than energy channels.

This discrimination is based on the calibrated decay of their respective progeny ^{215}Po and ^{216}Po (Giffin et al., 1963; Moore & Arnold, 1996), as shown in Figure 4.1. A random pulse triggers the recording of the first channel for a given duration (calibrated to 3,14 times the half-life of ^{215}Po). If no decay occurs, then the second channel opens for another period (calibrated to 4 times the half-life of ^{216}Po). This method effectively separates the pairs ^{219}Rn-^{215}Po and ^{220}Rn-^{216}Po. It allows for the estimation of the activity of parent isotopes, namely ^{223}Ra and ^{224}Ra, with very low background (Moore & Arnold, 1996). A parallel channel (the "Total Channel") records all decay events occurring during the measurement process.

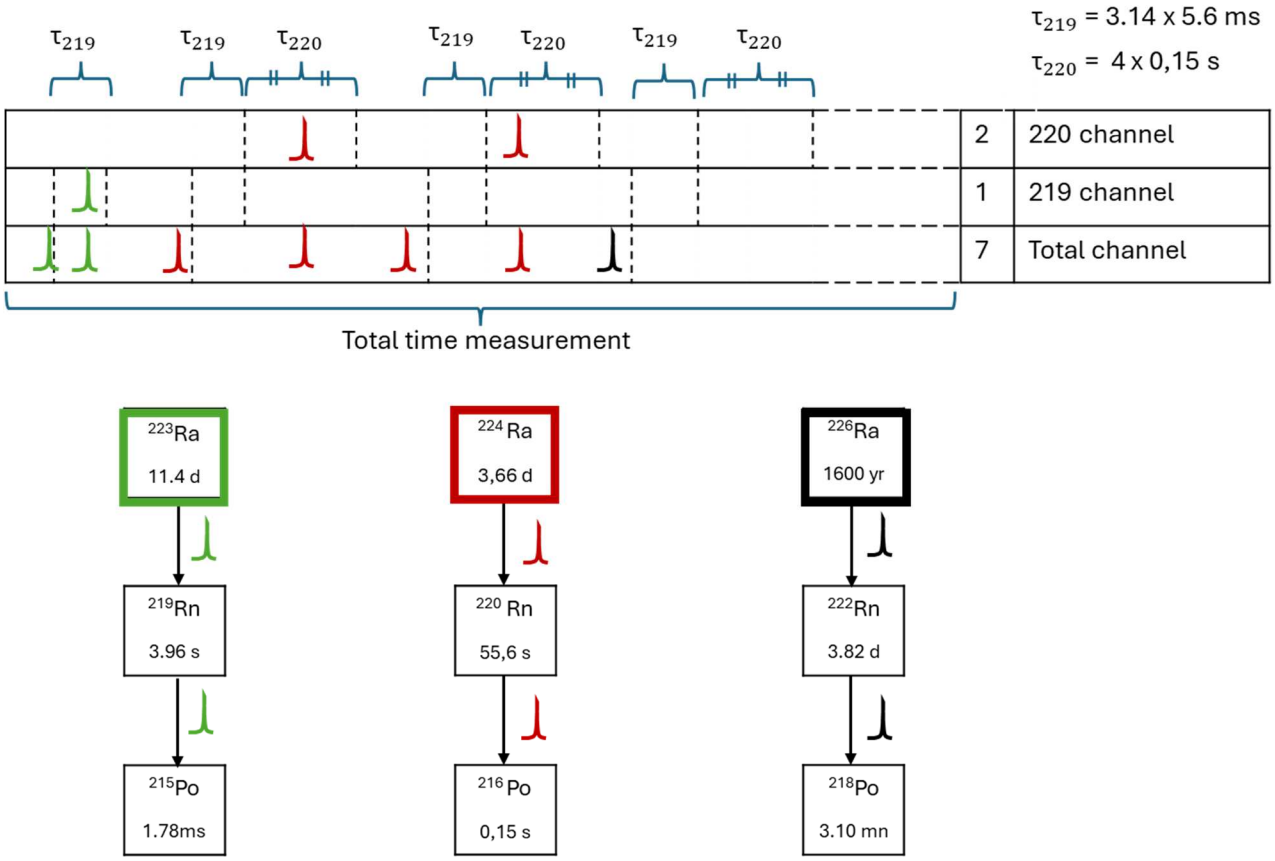


Figure 4.1. Delayed coincidence counting principle.

Geibert et al. (2013) took advantage of the Total Channel, from which the activity attributed to ^{219}Rn and ^{220}Rn was subtracted, to record decays originating from the background, that is ^{222}Rn as supported by ^{226}Ra adsorbed on the sample. After removing any radon inside the device, the growth of ^{222}Rn in the Total Channel could be observed,

as shown in Figure 4.2 (gray dots). Measurement time needs to be long enough and it was estimated between 600 and 1000 min by Diego-Feliu et al., (2020) and Geibert et al., (2013). Calibration of the RaDeCC system for ^{226}Ra quantification is performed by determining the slope of the theoretical growth curve – assumed to be linear over this time period (Figure 4.2, black line) - and applying this slope to the empirically derived curve calibrated by Diego-Feliu et al. (2020), who established a linear regression relationship between the slope and the initial ^{226}Ra value.

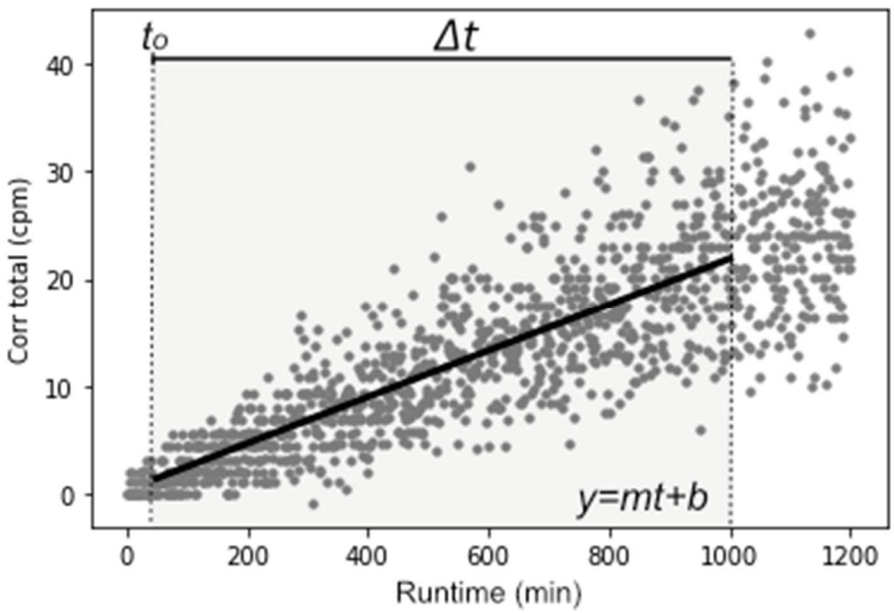


Figure 4.2. ^{226}Ra determination method: spectrum (gray dots) in the total channel after Garcia-Solsona et al., (2008) corrections, and linear regression curve (black line).

After correcting for decay in channels 219 and 220 (Moore and Arnold, 1996; Moore, 2008), adjusted decay values are subtracted twice from the total channel, according to equation (4.1):

$$\mathrm{corr}_{\mathrm{total}} = \mathrm{cpm}_{\mathrm{total}} - 2 \times \mathrm{fin}\,I_{219} - 2 \times \mathrm{fin}\,I_{220} \tag{4.1}$$

A linear regression is then applied to the resulting decay distribution (Figure 4.2), leading to equation (4.2):

$$y = m \times t + b \tag{4.2}$$

The theoretical slope for 1 dpm is given by equation (5.3):

$$m_{theoretical} = 1{,}18 \times 10^{-4} \times 0{,}77 \times 3 \times \varepsilon \quad (4.3)$$

Where the acquisition rate of ^{222}Rn is $1{,}18 \times 10^{-4}$, the ratio of the volume of the detector to the total volume is $0{,}77$, the potential decay events triggered are 3, and the detection efficiency is *(ε)* (Geibert et al., 2013). The theoretical detection efficiency is assumed to be 1.

The detection efficiency of the RaDeCC is obtained from the analysis of multiple ^{226}Ra standards. This factor is given by equation (4.4)

$$\varepsilon = \frac{m_{standard}}{(^{226}Ra_{standard}) \times m_{theoretical}} \quad (4.4)$$

Where:

$m_{standard}$ is the slope derived from ^{226}Ra standard analyses

$(^{226}Ra_{standard})$ is the standard expected activity

4.2.2 Methodological limitations of existing methods

This method does not eliminate all recording errors. The more active the sample, the greater the number of decay events that trigger the channels, and the higher the probability of disintegration in the wrong channel as shown in Figure 4.3. This depends on the activity level of the isotopes in the sample, the overall efficiency of each channel, and the duration of the measurement. A longer measurement time, as required for this method, leads to increased ^{222}Rn activity, but also to increased interference from daughter isotopes with decay times that differ from the target isotope.

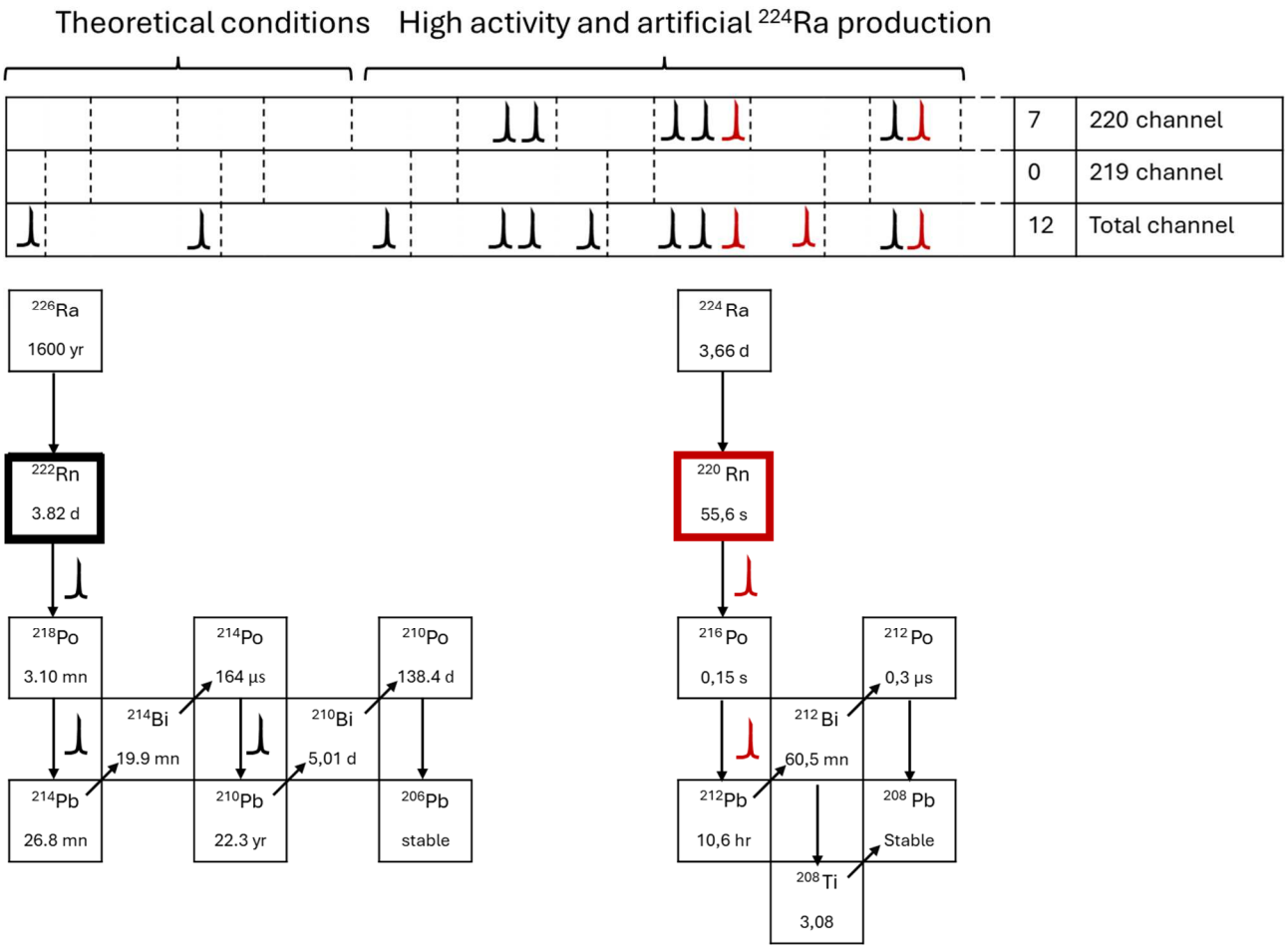


Figure 4.3. ^{226}Ra determination method under theoretical conditions and for high activities.

The presence of ^{226}Ra in a sample produces decay events, some of which are recorded in the 220 channels, thereby generating "artificial ^{224}Ra" activity. These parasitic decay events are corrected using a theoretical equation put forward by Giffin et al. (1963), which was empirically validated for activities up to 10 counts per minute (cpm) in the Total Channel. This equation was later adapted to account for cross-decays in the 220 and 219 channels (Moore & Arnold, 1996; Moore, 2008). Geibert et al. (2013) subtracted the contribution of parasitic decay events from the Total Channel data to estimate the slope of ^{222}Rn. Diego-Feliu et al. (2020) suggested bypassing this correction step, which is a source of uncertainty (Moore, 2008; Diego-Feliu et al., 2020), thus transferring the error to the calibration stage.

Minimizing potential errors when correcting artificial ^{224}Ra using Giffin correction requires to empirically quantify the artificial ^{224}Ra generated during the analysis of a ^{226}Ra

standard. The response was fitted to a second-degree polynomial and subsequently compared to the Giffin correction. No deviations were observed below 40 cpm in the total channel.

For extended measurements, another source of interference arises indirectly from natural samples, particularly under anoxic conditions in confined aquifers where groundwater may contain significant amounts of ^{228}Ra, (Stackelberg et al., 2018). This radionuclide produces ^{212}Pb, which has a half-life of 10,6 hours, and decays via beta emission. Although this type of radiation is not detected by the RaDeCC, alpha emissions derived from its two progenies ^{212}Po and ^{212}Bi are detectable. The ^{212}Bi has a half-life of 60,5 minutes and is likely to interact with the Total Channel, whereas ^{212}Po has a half-life of 0,3 microseconds and indirectly produces counts in the total channel that are interpreted as ^{226}Ra. We called these parasitic counts "artificial ^{226}Ra". The probability of this occurring depends on measurement duration, sample activity, and the ^{226}Ra /^{224}Ra ratio.

To avoid this issue, Diego-Feliu et al. (2020) suggested waiting long enough between sampling and measurement to ensure the decay of all ^{224}Ra descendant. They also recommended the method to be applied only for a ^{228}Ra activity lower than 1 cpm, whereas a correction must be applied above this value to account for the artificial ^{226}Ra generated during the analysis, allowing for an accurate estimation of the actual ^{226}Ra activity.

4.2.3 Protocols of validation with five ^{226}Ra unmixed standards

Below we call "unmixed standards" standards including only one isotope and "mixed standards" those made up of two isotopes.

4.2.3.1 Principle

To evaluate the protocol, we first generated two empirical datasets which are called below the "reference dataset", and the "variation dataset". The reference dataset was obtained through a strict application of the standard protocol. The variation dataset was obtained by including five possible causes of bias in the protocol.

In order to validate the effect of each variable and to justify their exclusion from the dataset, or, conversely, to retain them into the regular dataset, we conducted conventional statistical tests, with a significance threshold p = 0,05. Specifically, we used: F-tests to test variance

equality, t-tests to compare means, and sign tests to evaluate the probability of observing a given result *n* times. Note that even though we conducted a relatively large number of assays for such study, practical limits to the size of the dataset restrict the significance of the statistics used. Hence, a failure to falsify the null hypothesis simply means that no effect was evidenced in this study for the variable considered.

We examined the effect of post-treatment upon results by inspecting disintegration spectra after analyses, similar to Geibert et al. (2013). Like these authors, we found some aberrations in some essays, which differed from normal data in a clear-cut way by giving irregular spectra. For most assays we failed to identify the source of these errors. Tests exhibiting spectral anomalies were retained for specific examination and included in this study since such anomalies are likely to occur in other studies. They were processed using the same statistical method as the analyses in the protocol variation category.

Independently, we also evaluated timing parameters. We first examined "t_0", the optimal delay between the start of the actual analysis and the beginning of the data recording. Similarly, we investigated the optimal counting window "Δt", i.e. the measurement interval used for data post-treatment.

While statistical tests were relevant for evaluating the weight of the variables in the protocol, the main optimization of the task was obtained by adjusting the observation time window.

Two pairs of RaDeCC detectors were used. The first pair of detectors was recent, and their use has been systematically monitored since their reception. The second pair was older and may have been used without proper monitoring in earlier periods. Comparing them provided an appraisal of the effect of RaDeCC counters on data quality, including obsolescence and spurious signals due to higher background.

4.2.3.2 Preparation of ^{226}Ra standards

Five standards numbered STD1 through STD5 (Tableau 4.1, column 1) were prepared using a NIST (SRM 4969) solution of ^{226}Ra according to Scholten et al. (2010) on 20 g of manganese-impregnated commercial acrylic fiber (Moore & Reid, 1973; Moore & Cook, 1975). We used a solution of 99 %-pure NaCl in tap water (Fischer scientific S271-500).

This solution was filtered twice through a manganese-fiber-filled cartridge to remove any residual radium. Once spiked, the fibers were dried in a dedicated container under a hood until the optimum moisture ratio was achieved (Sun & Torgersen, 1998).

Tableau 4.1. Activity of standard samples.

Standard ID	^{226}Ra dpm/sample	^{226}Ra date	^{224}Ra dpm/sample	^{232}Th date	1 or 2 isotopes
STD1	6,07 ± 0,30	Nov. 2022	-	-	“Unmixed”
STD2	9,69 ± 0,48	Nov. 2022	-	-	”
STD3	18,46 ± 0,92	Nov. 2022	-	-	”
STD4	28,30 ± 1,42	Nov. 2022	-	-	”
STD5	93,29 ± 4,66	Nov. 2022	-	-	”
Th20A	-	-	18,23 ± 0.91	Sep. 2012	”
TAP3J	-	-	6,85 ± 0.25	Jun. 2022	”
TAC0J	-	-	8,06 ± 0.28	Jun. 2022	”
TAP0J	-	-	8,14 ± 0,13	Jun. 2022	”
TAP1J	4,33 ± 0,22	Jun. 2023	7,81 ± 0.65	Jun. 2022	“Mixed”
TAC1J	10,33 ± 0,52	Jun. 2023	6,34 ± 0.46	Jun. 2022	”
TAC3J	18,53 ± 0,30	Jun. 2024	7,11 ± 0.56	Jun. 2022	”

(*) activity was determined either by dilution of samples of known activity (^{226}Ra samples), or by empirical measurement (^{224}Ra samples). The estimated spike error is 12% below 10 dpm and 3 % above.

4.2.3.3 Reference protocol

The reference protocol involved 126 analyses of five unmixed ^{226}Ra standards, using the two pairs of RaDeCC detectors. The standard RaDeCC sample analysis of ^{223}Ra and ^{224}Ra followed established procedures (Garcia-Solsona et al., 2008; Moore, 2008).

Fiber humidification was controlled with radium-free Milli-Q water to achieve a fiber-to-water (RH) weight ratio of 1:1 (Sun and Torgersen, 1998). Prior to sample analysis, RaDeCC detectors were purged with empty cartridges for 30 min using 0,45 µm PVDF-

filtered air to remove any residual radon isotopes (Durridge, 2019) and impurities. The sample, enclosed in its own cartridge, was then clamped to the system and purged with air for 10 minutes to ensure the removal of ^{222}Rn. The system was subsequently purged with helium for 3 minutes until both the helium supply and the system were simultaneously shut down. The flow rate was constantly maintained at 6 L/min across all analyses to reduce variability. The time interval for analysis was set at $\Delta t=950\ min$ (Geibert et al., 2013; Diego-Feliu et al., 2020), with an initial time setting of $t_0=50\ min$. Considering isotope decay in the downstream chain, the waiting time between analyses was set to 5 hours.

For ^{224}Ra, t_o and Δt were set at 20 minutes and 120 minutes respectively. These intervals were optimized to ensure a minimum of 100 counts in the detector (Garcia-Solsona et al., 2008) while remaining short enough to minimize the influence of ^{222}Rn on the estimation of ^{224}Ra (Moore, 2008; Diego-Feliu et al., 2020). This also provided sufficient time to establish the dynamic equilibrium of gas in the system.

Each analysis was conducted over one-minute time steps. Raw RaDeCC output data were expressed in units of counts per minute (cpm).

4.2.3.4 Variation protocol and post-processing steps

The variation dataset was obtained by including seven possible major causes of bias in the protocol (Tableau 4.2, row 2), assuming they had the same cause and effect (Tableau 4.2, row 8) for use in the statistical analysis (Tableau 4.2, row 6). Subcategories belonging to the same bias families were defined (Tableau 4.2, row 3). Some sources of errors were introduced for the sake of the experiment (Tableau 4.2, row 7). Some unplanned errors were recorded during the study and, rather than discarding them, we chose to retain them as realistic sources of errors in laboratory protocols (Tableau 4.2, row 7).

Tableau 4.2. Variables used in the reference protocol, the variation protocol (1-4) and the post-processing step (5-7).

	Variables	**Sub-category**	**Reference protocol**	**Variation protocol**	**N**	**Intentional variation**	**Causal relationship assumed**
Variation protocol	1. Purge time variations	Air Purge	10 min	0 min	10	Yes	Ingrowth curve onset
		Time He purge	3 min	2 to 1 min	10	Yes	
	2. RH variations	Rh	Rh=1	Rh = 0	5	Yes	None
		Shortened fiber hydratation time	≥ 12h	< 12h	5	No	Change in ingrowth curve
	3. Mishandling	Shortened purge between two tests	30 min	< 30 min	5	No	Ingrowth curve onset
		He loss at the beginning of the test	None	He loss	5	No	Ingrowth curve onset
		He loss during the test	He	Air	2	No	Change in ingrowth curve
	4. Time interval between analyses	-	5h	2h	9	Yes	Ingrowth curve onset

Tableau 4.2. Variables used in the reference protocol, the variation protocol (1-4) and the post-processing step (5-7). (suite)

	Variables	**Sub-category**	**Reference protocol**	**Variation protocol**	**N**	**Intentional variation**	**Causal relationship assumed**
post-processing step	5. Spectrum anomalies	-	None		14	No	Change in ingrowth curve
	6. t_0	-	50 min	50 – 300 min	31	Yes	Onset of Ingrowth curve
	7. Δt	-	950 min	1000 – 2000 min	31	Yes	Accuracy and repeatability

The four classes of variables consisted in:

(1) purging time, and the 10-minute initial air purge carried out before the helium purge (Tableau 4.2, line 1);

(2) relative humidity (RH) (Tableau 4.2, line 2), that was either set to zero or to the optimum level (Sun & Torgersen, 1998), with a waiting time of less than 12 hours between humidification and analysis. The distinction between these first two categories was necessary due to successive observations occurring either the following day or the same day, respectively;

(3) mishandling (Tableau 4.2, line 3), that included three types of inadvertent errors that were recorded but did not lead to stopping the analysis: a purge step that was too short or skipped; helium leakage (which was fixed within an hour), and any mishandling at the onset of the experiment that was corrected before measurement;

(4) a two-hour time lag, rather than the usual five hours between analyses, that was intentionally applied between analyses (Tableau 4.2, line 4).

The three post-processing steps consisted in :

(5) Some analyses exhibited pronounced profile anomalies in the growth curve. They were categorized as “spectrum anomalies” and excluded from further analysis.

Data from the variation dataset were excluded when evaluating timing parameters, variable t_0 varied between 0 and 300 min (6) and Δt varied between 600 min and 2 200 min (7). Retaining analyses with 2 200 min acquisition time limited the number of observations to 31.

4.2.4 ^{212}Po interference correction using ^{232}Th synthetic samples

In order to investigate the effect of ^{224}Ra progeny, mostly due to ^{212}Po, on the artificial production of ^{226}Ra (hereafter "artificial ^{226}Ra"), several synthetic samples containing only ^{232}Th were analyzed. Preliminary results showed that the artificial ^{226}Ra signal was proportional to measured ^{224}Ra activity. A regression model was therefore developed, and a correction was applied. This correction was validated firstly with the ^{232}Th synthetic samples and secondly with a synthetic mix of ^{226}Ra and ^{232}Th samples.

Six of the seven unmixed ^{232}Th samples had an activity of about 10 dpm, while the seventh had an activity of 20 dpm (Tableau 4.1). The latter was provided by the EMMAH laboratory in Avignon. These samples were measured 32 times for recording the artificial ^{226}Ra response to ^{224}Ra activity. Three of them were subsequently spiked with a ^{226}Ra NIST solution at concentrations of 5, 10, and 20 dpm, respectively (Tableau 4.1), following the method of Scholten et al. (2010). These mixed samples were then measured 12 times for comparisons.

A linear regression of artificial ^{226}Ra ($^{226}Ra_{artificial}$) as a function of $final_{220}$ was calculated according to equation (4.5). The $final_{220}$ activity represents decay events in the counter that quantify ^{224}Ra after conventional corrections (Moore & Arnold, 1996, Garcia-Solsona et al., 2008; Moore, 2008). It was used as a proxy for ^{212}Pb.

$$^{226}Ra_{artificial} = f(final_{220}) = a \times final_{220} + b \qquad (4.5)$$

4.2.4.1 Calibration and final assessment

Calibration was first performed on all four counters using the five ^{226}Ra standards. Efficiency varied with activity levels, and a linear regression was derived with the data retained following the selection procedure described above, from the expected activity of each standard. The calibration curve was then obtained according to equation (4.6):

$$^{226}Ra_{calibrated} = c\left(^{226}Ra_{apparent}\right) + d \tag{4.6}$$

Where $^{226}Ra_{calibrated}$ represents the expected activity of the standard, with its actual activity potentially being lower, due to spike efficiency and to events of adsorption that occurred during its preparation.

Pre-calibrated activity refers to the $^{226}Ra_{apparent}$ activity before calibration, as defined by equation (4.7):

$$^{226}Ra_{apparent} = \frac{m_{standard}}{m_{theoretical}} \tag{4.7}$$

In this study we did not use the calibration method proposed by Diego-Feliu et al. (2020), which utilizes a single standard, for two main reasons. Firstly, our primary objective was to assess how different ^{224}Ra activities influence the accuracy of ^{226}Ra. Secondly, efficiency was found to vary slightly between the different standard values. Once a first step of calibration was carried out on unmixed ^{226}Ra, we could proceed with mixed samples and evaluate the incidence of ^{212}Po over results. After first applying equation (4.6), the activity of ^{226}Ra natural samples was evaluated according to equation (4.8):

$$^{226}Ra_{sample} = {}^{226}Ra_{calibrated} - {}^{226}Ra_{artificial} \tag{4.8}$$

4.2.5 Assessment of uncertainty

Uncertainty was calculated from standard propagation methods adapted to radioactivity counting (Taylor, 1997; L'Annunziata, 2003). Measurement uncertainties, as well as uncertainties across repeated analyses of the same sample over different periods (replicates), were both considered. At each step, standard deviation was derived from the sum of variances, assumed to be independent. An outline of uncertainty calculations is provided below. Detailed information is given in supplementary material (or appendix).

The activity of $final_{219}$ and $final_{220}$ were estimated according to the method proposed by Garcia-Solsona et al. (2008). Uncertainty was propagated into equation (4.1) and equation (4.2). Equation (4.2) is a linear interpolation that accounts for both the errors on parameter estimation (y) and the error on propagation $(corr_{total})$. The calibration process also incorporated an additional linear approximation along with its associated uncertainty.

Ultimately, the square root of the cumulative variance was used to provide a margin of error for the calibration regression line. Details about uncertainty are given in Supplementary Material (see 5.5).

Relative uncertainty was expressed either as measurement uncertainty or as uncertainty across multiple measurements, calculated as the ratio of the standard deviation to the mean according to equation (5.9):

$$\delta = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100 \tag{4.9}$$

4.3 Assessment and discussion

4.3.1 Protocol assessment

4.3.1.1 Evaluation of the five sources of errors

Figure 4.4 shows the effect of the five sources of errors considered in the variation protocol over 41 measurements. These results were compared with the average values obtained using the reference protocol, excluding intentional sources of errors. Data are plotted as logarithms for improved clarity.

Data from the variation protocol shown consistently lower values than for the reference protocol, with only two exceptions, corresponding to “purge variations” and “time interval between analyses < 2 h” for standard STD4. Some assays fell into two of the variation categories, one of them being always “spectrum anomalies”. In this case, they were categorized only as “spectrum anomalies”. These included three emanation tests, two purge time variation tests, and one test involving human error in the laboratory. Note that some classes included only one or no data.

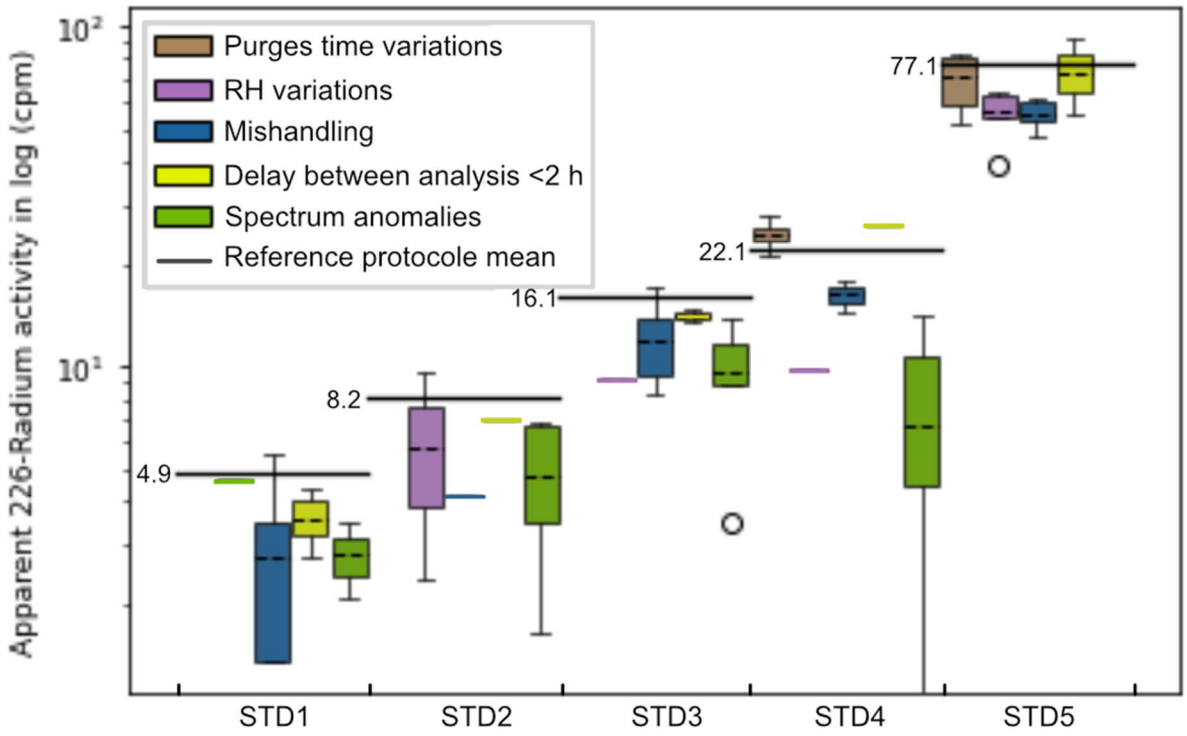


Figure 4.4. Radium activity for variation protocol measurement parameters using the five ^{226}Ra standards (STD1 through STD5); horizontal line: mean of the reference dataset.

The hypothesis is that the mean of the reference protocol is higher than the mean of each cause of variation. This was tested statistically. Results are summarized in Tableau 4.3 (details are given in Supplementary material 4.5.2). Column 1 “ratio” shows, for each examined cause, the number of results that were lower than under the null hypothesis.

Tableau 4.3. Comparing reference protocol and variations protocol.

Source of error	Ratio*	P (%)	Individual *t*-test	Significance	Impact
Purge time variations	1/2	50	0/2	NS	No
RH variations	5/5	3.1	1/2	S	Yes
Mishandling	5/5	3.1	1/4	S	Yes
Delay between analysis < 2 h	4/5	18.75	1/4	NS	Inconclusive
Spectrum anomalies	4/4	6.2	4/4	S	Yes

* number of results under mean of the reference protocol / number of results

Results were significant for “RH variations” and for “mishandling”, since 5 results out of 5 were higher than expected ($p \leq 0.05$). Note that the test has no power when there are only 4 results (this is the case for “spectrum anomalies”) and lacks power when 1 result out of 5 is negative (this is the case for “delay between analysis”), therefore, we also examined individual results.

For “spectrum anomalies” the four individual results were significant for a t-test, showing that this is a likely source of error.

For “delay between analysis”, this was not the case. Hence it is non-significant. Since, however, four results out five were lower than expected, and since we are reviewing possible causes of error, it is advisable not to conclude from these data, and keep examination of this possible cause of error for another study

To summarize this part, the “purge variation” factor can be excluded from the causes of variation since it aligns with the results from the reference protocol. In contrast, “RH variations”, “mishandling” and “spectrum anomalies” do appear to influence activity measurements. For “time interval between analyses < 2 h”, the result is inconclusive, since only a marginally significant effect was found; a conservative decision by an experimenter would be to discard data subject to this effect.

4.3.1.2 Data selection

The results just shown led us to compare the effect of the identified error sources upon activity measurements. Figure 4.5 shows, for each standard, the precision of three measurements: pooled data (i.e. all data), retained data, and rejected data, the latter being potentially erroneous. Data from the "purge variation" dataset were pooled with those from the reference protocol into the retained dataset, in accordance with the results above, whereas the rejected data included all four remaining categories from the variation dataset. For each standard, the horizontal line shows the activity spiked into the RaDeCC.

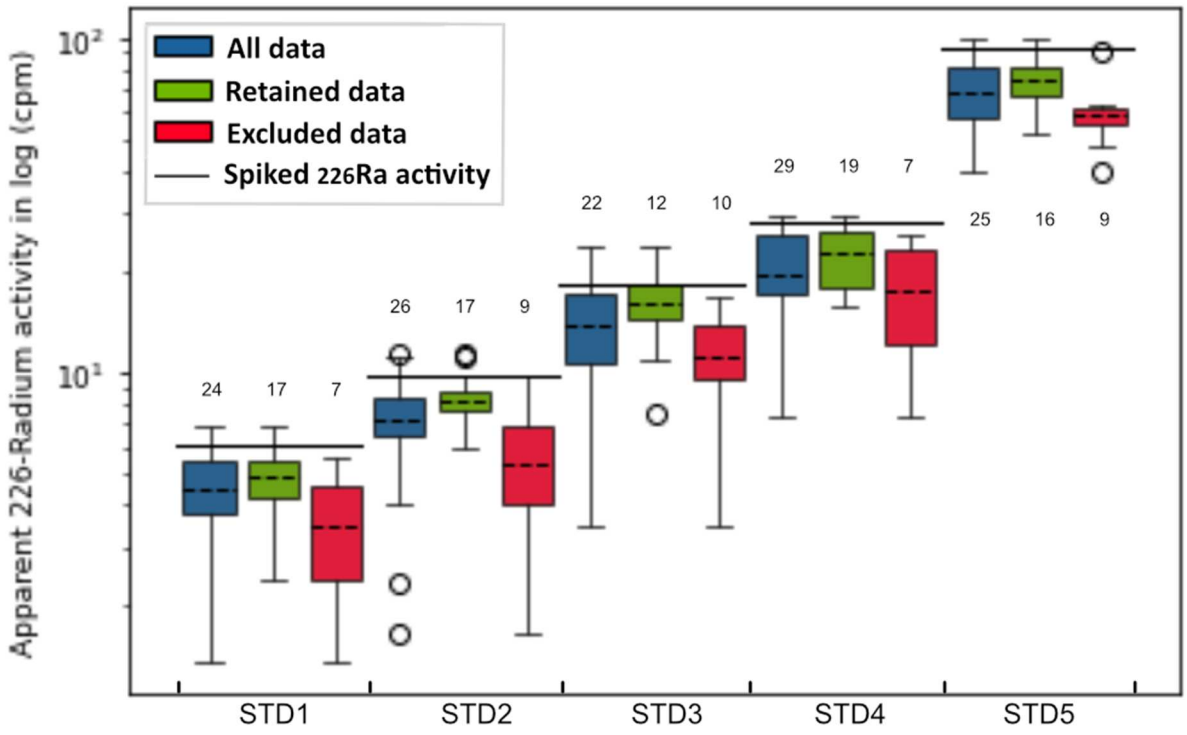


Figure 4.5. Estimates of pooled data (blue), retained data (green), and excluded data (red) for each ^{226}Ra standard; horizontal line: activity spiked for each standard (STD1 through STD5). Numbers indicate the number of observations.

The retained dataset consistently shows a lower standard deviation compared to the pooled dataset, indicating improved reliability. The larger variance of the pooled dataset can be attributed to the distribution of rejected data, whose means are consistently and significantly lower than expected. Figure 4.5 highlights proper pre-selection of data and

enhances overall data quality and reliability. The mean of the retained dataset remains very close to, though slightly lower than, the activity effectively loaded, as expected since it can only be equal to or lower than the amount loaded. This minor discrepancy may be explained by adsorption of material during the different steps of preparation, and to spike efficiency.

We tested data against the null hypothesis that excluded datasets did not differ from the rest of the data. Statistical analyses showed it to be wrong (see Supplementary Material 4.5.2). In all five cases, the excluded data categories deviated from the pooled dataset in the expected direction - lower means and higher variance. Individual p-tests and F-tests were not significant, with one exception. This was likely due to practical limits in the number of observations. However, a sign test applied to the entire dataset revealed that the overall trend was statistically significant. This indicates that controlling several target variables effectively enhanced the precision and accuracy of the analysis.

4.3.1.3 Controlling target variables

The gain in information obtained by eliminating the sources of errors can be attributed to three different categories of contributing factors. Firstly, protocol-adjustable factors, such as RH, hydration time and time interval between analysis (< 2 h), can be optimized by adjusting the experimental protocol. Secondly, operator-dependent errors, that include issues like shortened purge between two tests and operating errors at the beginning of the test, are common but can be minimized through standard procedures. Thirdly, measurement-inherent anomalies, specifically spectral anomalies, cannot be avoided before measurement and they were only identifiable during post-analysis inspection of data.

All identified sources of errors contribute to underestimating ^{226}Ra activity, as they alter the ingrowth curve by raising the y-intercept or introducing slope inflections, typically leading to an overall underestimation of the slope due to atypical decay patterns occurring either early or later in the analysis. As for “spectral anomalies”, they may have resulted from interferences during measurement, though their origin remained unidentified in this study. These anomalies affect the slope of the curve, either by excessive decay at the onset of the curve, or later, during the analysis, and tend to underestimate the slope of the curve. Spectral anomalies were identified by visual inspection for an activity range of 6–30 dpm,

since they were clear-cut. We detected none at higher activities, but we cannot rule out the occurrence of less detectable spectral anomalies, since they would be distinguishable only quantitatively from background noise.

A decrease of RH in manganese fibers led to a 63 % decrease in average activity, as measured by the two best detectors. Sun and Torgersen (1998) showed that when the diameter of water around the fiber is smaller than the recoil distance of radon, the probability of radon being ejected onto a neighboring fiber or to the surface of the cartridge is higher than when these distances are equal. In this case, the radon atom has a lower probability of being transported by helium into the detection chamber and of being detected, especially if its half-life is short, and activity is decreased by 80 % for ^{220}Rn (Y. Sun & Torgersen, 1998). When ^{226}Ra activity is estimated using the growth curve of ^{222}Rn, the decrease in sensibility is likely to affect both the detection threshold and uncertainty below some activity thresholds. In our data, the standard deviation for STD3 (17 %) is larger than for STD5 (3,8 %), whereas its activity is smaller. This decrease in average activity remains unexplained.

Another result concerns the waiting time between fiber humidification and analysis. In the variation protocol, the samples were humidified less than 12 hours before analysis. A 48-85 % decrease in activity was systematically observed, suggesting that insufficient time was given for water to be homogeneously distributed around fibers, this eventually affecting detection efficiency and the estimate of the growth curve. Thus, a waiting time of at least 12 hours is required before analysis.

Bateman's equation shows that residual alpha activity falls below 1 % beyond a time interval of 180 min between two analyses of ^{226}Ra. This waiting time thus appears optimal. Any residual activity affects the origin of the curve, and consequently the slope of the curve and the estimate derived for ^{226}Ra. Results do not allow us to conclude that a 2 h interval between successive analyses eliminates all spurious activity.

Lowering helium purge time from 3 to 1 min did not affect the starting point of the acquisition curve, as no statistical influence was detected. An initial air purge to flush radon from around fibers had no effect on the results. The fibers were, however, used repeatedly, preventing the accumulation of residual radon in the cartridges. Observing a purge time of

e.g. 1,5 min appears to us feasible in laboratory conditions when running two successive tests. Since mishandling usually results in underestimating activity, any low value in one replica should be considered with suspicion, and be followed by complementary analyses.

4.3.2 Optimization of data acquisition time

The post-processing of measurements presented so far was based on data with counting times between 50 and 950 min. This section explores the impact of the counting window and the initial period of stabilization of the device on measurement uncertainty and the accuracy of ^{226}Ra estimates derived from unmixed ^{226}Ra standards.

4.3.2.1 Time to initiating counting

Defining an optimal counting time is a trade-off between two constraints: on the one hand, a larger time ensures a secular equilibrium within the cartridge and reduces decays from radioactive residues of previous analyses to a level considered as background noise. On the other hand, a smaller initial time is generally preferred in terms of laboratory practicality, since increasing both the time devoted to each sample, and the number of samples surveyed. Below we examine the impact of t_0 on uncertainty. Results are shown in Tableau 4.4.

Tableau 4.4. Percent observations below three uncertainty thresholds (5 %, 10 %, and 15 %) for initial waiting time varying t_0 between 0 and 300 min.

Uncertainty	Waiting time t_0 until counting (min)						
	0	50	100	150	200	250	300
5 %	50	40	37	37	37	33	27
10 %	83	83	83	80	80	77	70
15 %	100	100	100	97	90	90	90

Overall, uncertainty increased with an increasing t_0. Variations in initial counting time had a limited bearing upon the proportion of data with less than 5 % uncertainty, which remained at or below 50 %. Likewise, those with less than 15 % uncertainty remained between 90 % and 100 %. When initial counting time was taken at the start of the measurement, 83 % data fell below 10 % uncertainty. This proportion remained stable for up to 100 minutes, then gradually decreased, reaching 70 % for 300 minutes.

These results suggest that a time lag between 0 and 100 min is the best choice for an uncertainty threshold lower than 10 %.

4.3.2.2 Counting window

This section examines the influence of calculation time on the uncertainty affecting each measurement and the difference between replicates.

Figure 4.6 shows the variation of three variables over time: activity, measurement uncertainty, and standardized uncertainty between two replicates (see Supplementary Material). For clarity, activity ranges (low, medium, and high) are presented as three vertically stacked graphs. The 31 measurements, in gray color, show the replica of the five ^{226}Ra standards, STD1 through STD5. For illustration, some replicates are highlighted in blue and orange; they are consistent across columns.

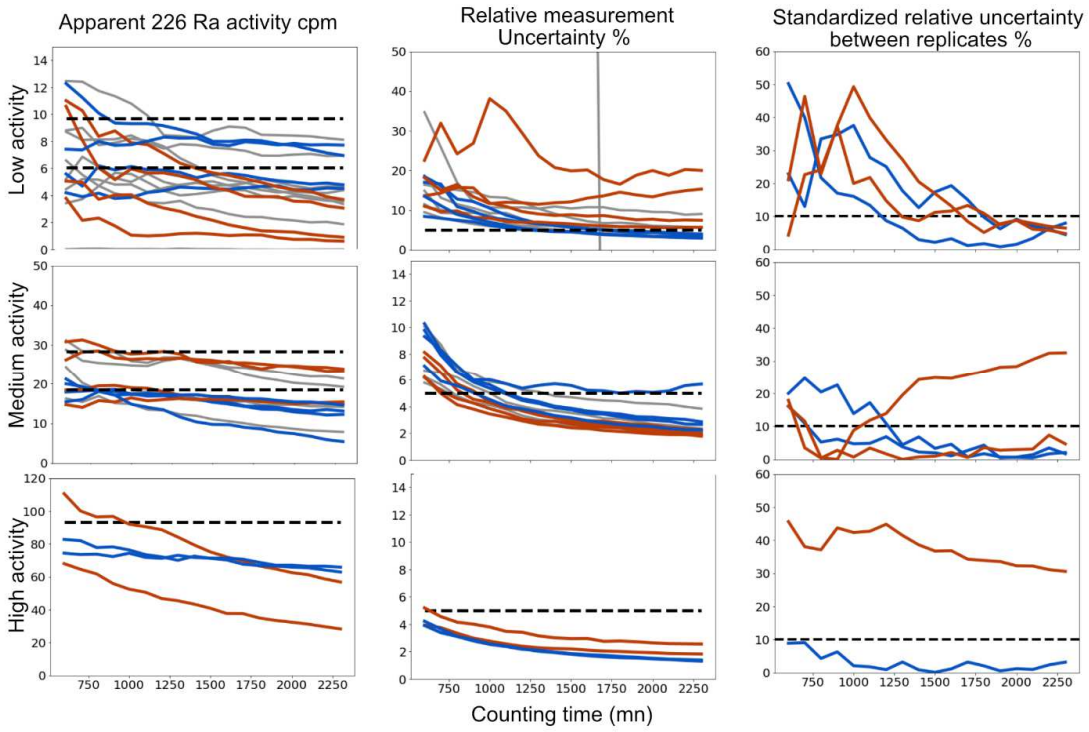


Figure 4.6. Activity (column 1), relative uncertainty (column 2), and relative uncertainty of replicates (column 3) as a function of time for, top to bottom: low (STD1 and STD2), medium (STD3 and STD4), and high (STD5) activity levels. Dashed lines indicate the expected value for each standard (column 1), the 5 % uncertainty threshold (column 2), and the 10 % uncertainty threshold (column 3); the measurements displayed were sampled at random; a color code (blue/orange) identifies the two kinds of detectors used.

The activity of the standards decreased as observations went on (column 1). Activity was always closest to expectation after 600 min and decreased afterwards. The decrease was sharper for the two detectors highlighted in orange. It thus appears that measurement accuracy decreased over time, whatever the standard used.

Uncertainty, as calculated with equation (4.10) and (4.11) (in Supplementary Material 4.5.1), tended to decrease with longer counting times (column 2). This decrease was faster for high-activity standards. Fifty percent analyses for low-activity standards fell below the 5 % uncertainty threshold after 1 750 min. For medium-activity standards, this time was

lowered to 950 min, and all measurements were below 5 % by 1 800 min. For the high-activity standard, all measurements fell below 5 % as of 700 min.

For a given standard, the relative uncertainty between replicates tended to decrease with increasing time for all measurements (column 3), with one exception, highlighted in orange, for medium activity. For low-activity standards, replicate relative uncertainty fell below 10 % between 1 250 and 2 250 min. For medium-activity standards, it fell below 10 % between 750 and 1 250 min, though one series (orange) diverged. For high-activity standards, one series reached 10 % as early as 750 min, while the other series did not converge. Thus, extended analysis time tended to reduce replicate uncertainty in many, though not all, cases.

4.3.2.3 Effect of counting time on precision and accuracy

The decrease in accuracy with extended counting time can be partly explained by the gradual replacement of helium by air. Due to its larger molecular size, air components has a screening effect, reducing detector efficiency (Moore, 2008). Changes in flow rate during measurement are consistent with this replacement of the carrier gas. Furthermore, Geibert et al.'s (2013) method for estimating ^{226}Ra activity assumes that the exponential acquisition of ^{222}Rn can be approximated by a linear function for the first 1 000 min. This assumption no longer holds for longer counting times. Calibration and regression models must therefore be conducted over the same period and follow an exponential model. Since an exponential function requires only two parameters, this calibration does not introduce more complexity than a linear model.

Geibert et al. (2013) recommend counting over 1 000 min for an accurate ^{226}Ra estimation, whereas 600 min is sufficient according to Diego-Feliu et al. (2020). In our study, 1 000 min gives a sufficient accuracy level for medium activity while 600 min is accurate enough for high activity levels, without consideration for the detector quality. However, an extended counting time was necessary to achieve less than 10% uncertainty between replicates. The optimal measurement window time must be selected based on the expected activity of the samples and the calibration performed over the same time window. For example, for low-activity samples, a measurement window of 1 000 min is insufficient to achieve an uncertainty of less than 10 % for all measurements. While extending

measurement time reduces uncertainty, this may confuse laboratory logistics if several samples are to be measured. Additionally, longer measurement time windows can induce interference with other isotopes. Thus, the measurement time window should take into account the expected magnitude of the activity.

4.3.3 Interference of ^{212}Po originated from the ^{232}Th chain

4.3.3.1 Interference during measurement

Figure 4.7 shows how ^{232}Th affects the measurement of ^{226}Ra through the production of ^{224}Ra in unmixed synthetic samples. Variable $final_{220}$ (Garcia-Solsona et al., 2008) was used as a proxy for ^{212}Po activity. The ^{226}Ra activity was estimated over a time window of 50 – 950 min, according to the reference protocol. Corrections were carried out using equations (4.5), (4.6) and (4.7).

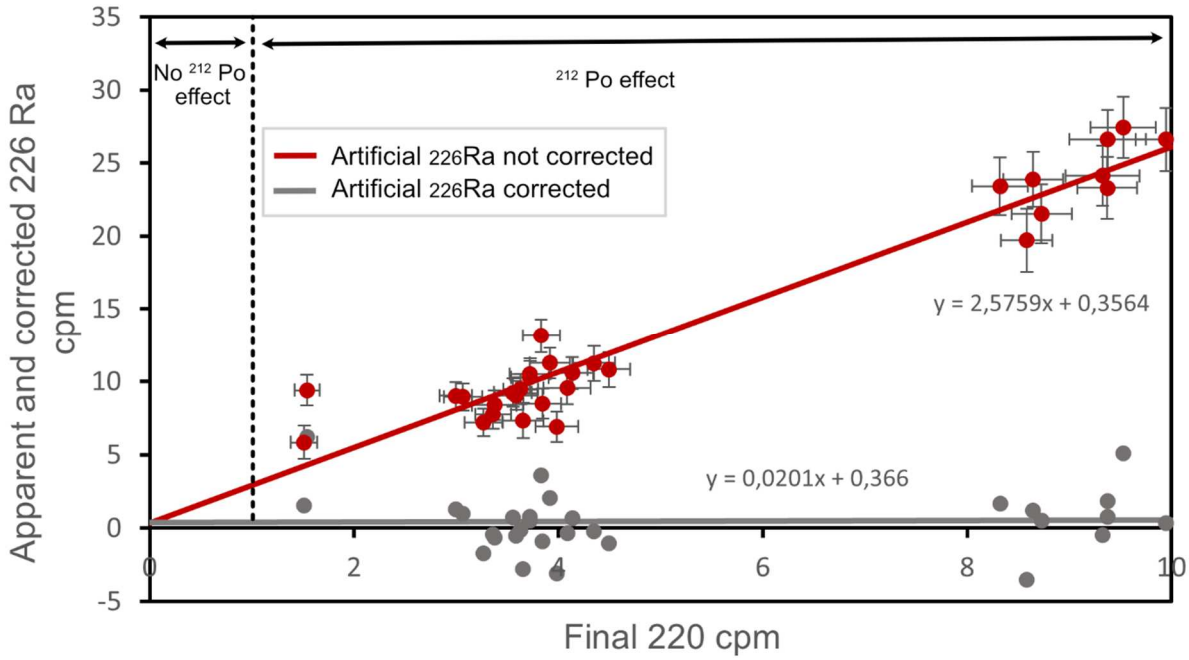


Figure 4.7. Relationship between artificial ^{226}Ra and $final_{220}$ before (red) and after (gray) correction for artificial ^{226}Ra. The domain affected by ^{212}Po was defined according to Diego-Feliu et al. (2020).

The linear interpolation drawn from uncorrected data is presented in red. It shows the growth rate of artificial ^{226}Ra, with slope = 2,57 and y-intercept = 0,3. The corrected

activity is plotted in Figure 4.7 as gray dots. The linear regression equation calculated from the corrected points shows a virtually null growth rate, as expected, since there is no ^{226}Ra in the samples. The series presented here was not corrected for the detectors used, although calibration was performed for each detector; thus, the overall growth rate of the data is not zero by design. In this figure, two values of less activity in abscissa as well as in ordinate indicate a temporary decrease in the sensitivity of the detectors. Since the different channels of a RaDeCC belong to the same detector, the decrease affects the counting in both channels simultaneously. These points are therefore realistic and were not discarded for correction. Counts in the vicinity of zero are a regular challenge in radioactivity counting, therefore, we do not assume that the regression line and its correction are valid below some minimal value, and admit, following Diego-Feliu et al. (2020), that there is no effect of ^{212}Po below 1 cpm. For larger values, we recommend applying the developed correction. However, since it depends on the sensitivity of the counters, it should be evaluated individually for each one of them.

We successfully derived this correction from 32 measurements taken around two points. This naturally results in a linear growth model by construction. While it is important to verify whether linearity holds beyond this interval, especially since the ^{226}Ra growth could also follow an exponential trend, it is likely quasi-linear in the interval considered. In any case, this approach demonstrates how an effective correction can be achieved, even with a limited dataset.

4.3.3.2 Interference after measurement

Another consequence of the production of ^{212}Pb is the sustained production of “artificial ^{226}Ra” in the detector after measurement. In principle, the decrease of this background noise requires a waiting time of about 63 - 105 hours, corresponding to 6 - 10 times the half-life of ^{212}Pb. Otherwise, it leads to an overestimate of the start of the acquisition curve of ^{222}Rn for the next sample, resulting in an underestimate of its ^{226}Ra activity. However, blank analyses carried out on our best detectors, using two samples of equal activity, showed that the background noise remained within the limits of the MDL (see Supplementary Material 4.5.4) for a waiting time of 35 hours (2 100 min) between runs, suggesting this waiting time can be practically limited. Note that the level of precision also

depends on the difference between the two activities of the two runs. Ideally, the least active sample should be examined first.

4.3.4 Final assessment with synthetic samples

4.3.4.1 Quantification for unmixed samples

This section presents results obtained from ^{226}Ra standards, with the objective of generalizing the method to samples involving less than 1 cpm of ^{224}Ra activity, as supported by ^{228}Th. The analysis is based on pooled data retained for t_0=50 min and Δt=950 min Tableau 4.5 shows their means, standard deviations and uncertainties (see Supplementary Material 4.5.1). They are shown both for all counters (upper section) and for the counter considered to be optimal, since having the lowest uncertainty (lower section).

Tableau 4.5. Calibration statistics for all counters and for the optimal counter.

	STD ID		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Samples activities	dpm/sample (spike)		6,07	9,69	18,46	28,30	93,29
	dpm/L		0,30	0,48	0,92	1,42	4,66
All counters	N		24	26	22	29	25
	Mean	dpm	4,9	8,3	16,1	22,5	77,0
	S. D.	dpm	1,2	1,6	4,7	4,7	11,8
	Uncertainty	%	24,1	18,7	29,0	20,9	15,4
Optimal counter	N		7	5	2	5	3
	Mean	dpm	5,3	9,9	17,4	25,5	81,3
	S. D.	dpm	0,8	1,5	2,8	3,9	5,2
	Uncertainty	%	14,3	14,8	15,9	15,2	6,5

For combined detectors, uncertainty ranges between 15 % and 30 %. The relative error is between 12 % and 20 %. These values reflect both the variability of activity estimation and the potential overestimation in activity that would occur if the presence of ^{224}Ra (as supported by ^{228}Th) was not accounted for, as illustrated in Figure 4.7. This figure shows six measures obtained from the three synthetic samples. All of them but one are in a range of about 4,5 cpm for $final_{220}$ activity.

For the best counter, the mean values were higher for all standards, resulting in improved accuracy. The relative error ranged from 1,6 % to 13 %, with no clear relationship with the activity of the standard. Measurement uncertainty ranged from 6,5% to 16 %, indicating a better precision with this detector.

For each detector, uncertainty can be reduced by increasing the counting time window, as shown above (see 4.3.2.2). When surveying a series of natural samples with a low ^{228}Ra content, no waiting time is required between two tests. Therefore, a longer counting time can be used for evaluating uncertainty without increasing the waiting time.

4.3.4.2 Quantification for mixed sample

This section presents the calibration procedure and its uncertainty for mixed standards involving ^{226}Ra and ^{224}Ra (supported by ^{228}Th and ^{228}Ra). These results apply to natural samples showing a ^{224}Ra activity above 1 cpm. Equation (4.8) was used to calibrate detectors for mixed samples. The calibration factor and the uncertainty were derived from unmixed ^{226}Ra standards. Factors correcting the deviation due to ^{212}Po were then introduced.

Results are shown as an abacus in Figure 4.8. The horizontal axis shows apparent ^{226}Ra activity values, as obtained after the transformation of raw data and before calibration. The vertical axis returns actual ^{226}Ra activity values, after the calibration of the detector and correction for ^{212}Pb. The gray line is for either ^{226}Ra unmixed samples or mixed samples for which ^{228}Ra activity is lower than 1 cpm. Red lines are for $final_{220}$ activities of 4 cpm, 8 cpm and 12 cpm. Shaded areas around the lines show associated uncertainty. The horizontal had a $final_{220}$ activity of only 2,9 cpm, due to a decrease in the sensitivity of the detector.

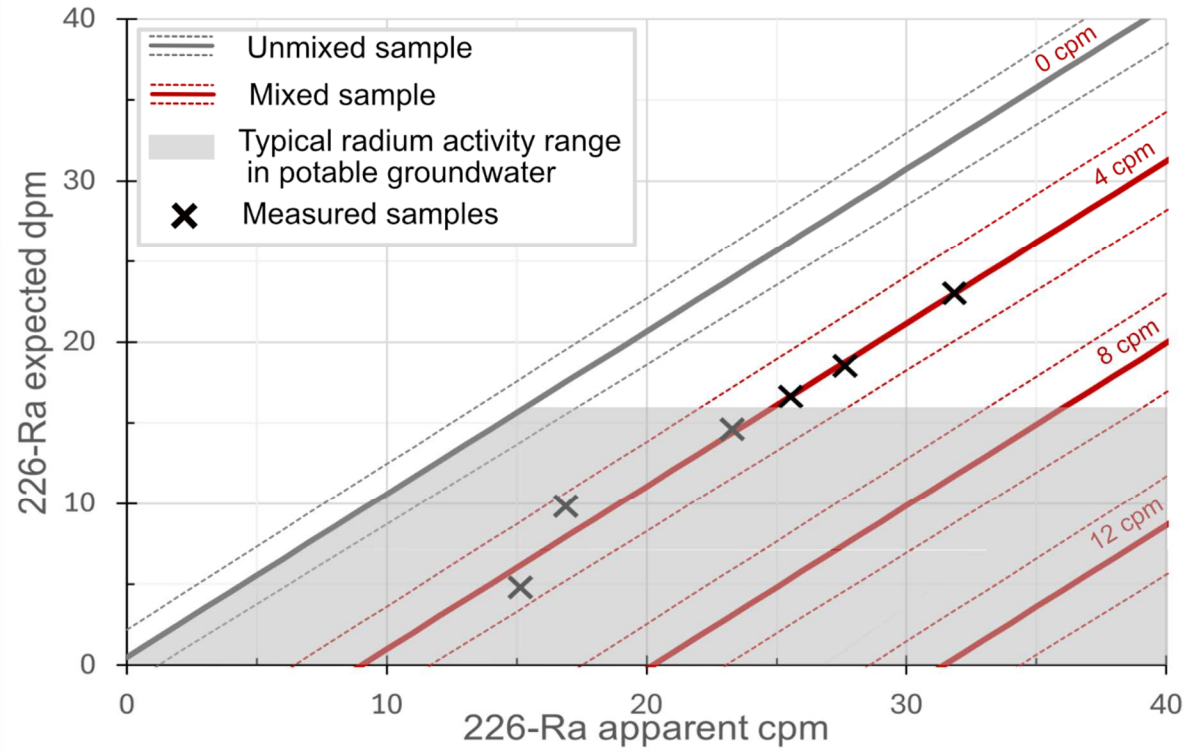


Figure 4.8. ^{226}Ra calibration curve and cumulative uncertainty for several $final_{220}$ activities; Crosses represent measurements of synthetic mixed samples. The typical radium activity range (from minimum to 75th percentile) is based on data from (Stackelberg et al., 2018).

* Activities were estimated per sample; each sample contained 20 L of water

Tableau 4.6. Measured and calibrated ^{226}Ra activities in synthetic samples, with associated uncertainties and relative errors.

	$final_{220}$	^{226}Ra apparent	^{226}Ra calibrated	Uncertainty	Relative error
Synthetic sample ID	cpm	cpm	dpm	dpm	%
TAC1J	2,9	16,9	9,8	2,1	1,9
TAP1J	4,3	15,2	4,8	2,1	3,9
TAC1J	3,6	23,3	14,6	2,1	46,2
TAC3J	3,7	25,6	16,6	2,1	16,9
TAC3J	3,7	31,8	23,0	2,1	14,9
TAC3J	3,8	27,6	18,5	2,1	7,4

Tableau 4.6 complements Figure 4.8 by showing the estimates of apparent ^{226}Ra and of corrected ^{226}Ra, in relation to the relative error of initially spiked activity. Most cases show relative errors between 2 % and 17 %, but for one case showing an error of 46 %. Note that here, as before, this error includes the unknown efficiency of radium adsorption onto the sample. Despite case variations, the results show a good level of reliability overall.

4.4 Conclusion

The purpose of this study was to put forward guidelines to increase the precision of ^{226}Ra activity measurement using RaDeCC, building on the findings of Geibert et al. (2013). Since ^{226}Ra estimation depends on the number of disintegrations in the “background” channel of the test equipment, any perturbation from the environment is a potential source of uncertainty affecting the method’s reliability. We surveyed successive steps of the protocol known to induce noise in the measurement. Unexpectedly, the humidity level was found to affect the growth curve, and some lag time was required before obtaining a reliable relationship of ^{222}Rn acquisition over time. Mishandling during sample preparation and management also affects the value of the results, and we noted some steps in laboratory procedures that need to be handled more carefully to mitigate these effects. The systematic inspection of disintegration spectra after analysis appears essential for discarding spurious

results. Purge time can be reduced from three minutes to one. This is a positive development, should helium become less readily available. Purges are essential after analysis for proper equipment maintenance, as some detectors were shown to have a relative error of as much as 50 % over time. Overall, the control of these parameters led to substantially improved precision. The relative error is about 12 % for activities at 6 dpm/L and decreases in higher values. It also decreases with increasing analysis time, but this then requires additional calibration. This study paid particular attention to uncertainty, including both the uncertainty of measurements and the uncertainty found between replicates. The main drawback of using RaDeCC concerns waters with ^{228}Ra activity above 1 cpm per sample, such as for groundwater, since ^{212}Po increases over measurement time, generating a background that interferes with the growth curve of ^{222}Rn. Empirical studies using samples with a known amount of ^{224}Ra showed that a correction was feasible, even though uncertainty could not be maintained below 1,9 dpm due to material limitations. Another avenue to explore would be to distinguish signals by using the inhibitory effect of a high RH upon radon diffusion. The different half-lives of ^{222}Rn and ^{220}Rn could allow the detector to differentiate between them.

One limitation of this method is the cumulated time required for each analysis, and the waiting time between each of them. Each analysis takes about 1 000 min depending on the precision required. The waiting time between samples depends on whether they include ^{224}Ra or not. If they do, our findings show that the waiting time between two analyses involving activities of similar magnitude can be shortened from 3 to 2 h, whereas if it does not, they can be shortened from 63 to 35 h, a time however substantial.

These drawbacks are balanced by the ease of handling of the test device as well as its low cost, which is significantly less than an ICP-MS or an HPGe detector. The RaDeCC is readily available in a number of marine geochemistry laboratories, which already come with their own standards and samples. This method therefore offers a real opportunity to correct for interference from ^{212}Po during analyses, allowing one to record ^{226}Ra activity right after sampling without having to wait a month for the decay of ^{224}Ra (conditional on no significant ^{223}Ra activity). These advantages could make RaDeCC a useful tool for initial assessments, without necessarily excluding longer and more costly additional analyses for greater precision.

4.5 Supplementary material

4.5.1 Uncertainty calculation

Relative error was defined as the ratio of the deviation between measured and expected activity to the expected activity, as given by equation (5.10):

$$Er = \frac{|X_{measured} - X_{expected}|}{X_{expected}} \times 100 \quad (4.10)$$

The standardized difference between replicates was calculated according to equation (4.11) as:

$$\delta_{replicates} = \frac{^{226}Ra_{replicate_1} - ^{226}Ra_{replicate_2}}{^{226}Ra_{expected}} \times 100 \quad (4.11)$$

Where : $^{226}Ra_{replicates_1}$ is the activity measured for one replicate, and $^{226}Ra_{expected}$ is the expected activity of the standard.

4.5.2 Experimental data used for the protocol assessment

Les Tableau 4.7, Tableau 4.8, Tableau 4.9 present the data used to construct the Tableau 4.3 and Figure 4.4.

Tableau 4.7. Statistical data for standard protocol.

Standard protocol					
Standard ID	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
N	17	17	12	15	10
Mean	4,88	8,29	16,11	22,12	77,01
Variance	1,39	2,25	19,87	23,10	127,1

Tableau 4.8. Statistical data for the potential sources of errors.

	Potential sources of errors					
Variable	Standard ID	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Purge time variations	N				4	6
	Mean				24,7	70,8
	Variance				7,8	213,3
RH variations	N		3			4
	Mean		5,8			55,8
	Variance		13,6			121,6
Mishandling	N	2		3	3	3
	Mean	3,5		12,00	17,7	55,7
	Variance	8,9		19,7	9,1	58,4
Delay between analysis < 2 h	N	2		2	2	2
	Mean	3,6		14,3	26,0	73,1
	Variance	1,4		0,8	$9{,}5 \times 10^{-6}$	662,6
Spectrum anomalies	N	2	4	4	4	
	Mean	2,8	4,8	9,7	6,7	
	Variance	1	6,0	19,4	59,7	

Tableau 4.9. Statistical data for comparison of standard protocol and potential sources of errors.

	Potential sources of errors					
Variable	Standard ID	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Purge time variations	F				0,403	0,470
	t				0,324	0,352
	Welch t				0,203	0,393
	Permutation				0,317	0,346
RH variations	F		0,022			0,908
	t		0,051			0,008
	Welch t		0,367			0,019
	Permutation		0,061			0,006
Mishandling	F	0,043		0,803	0,639	0.709
	t	0,185		0,176	0,150	0.011
	Welch t	0,628		0,245	0,102	0,013
	Permutation	0,191		0,175	0,160	0,111
Delay between analysis < 2 h	F	0,645		0,310	0,001	0,097
	t	0,162		0,581	0,288	0,716
	Welch t	0,352		0,225	0,008	0,866
	Permutation	0,158		0,550	0,349	0,710
Spectrum anomalies	F	0,833	0,165	0,876	0,189	
	t	0,028	0,001	0,026	< 0,0001	
	Welch t	0,162	0,060	0,052	0,023	
	Permutation	0,028	0,001	0,024	< 0,0001	

Tableau 4.10 presents data used to construct the Figure 4.5.

Tableau 4.10. Statistical data for comparison between pooled data (P) and retained data (R).

	Standard protocol									
Standard ID	STD1		STD2		STD3		STD4		STD5	
	P	R	P	R	P	R	P	R	P	R
N	24	17	26	17	22	12	29	19	25	16
Mean	4,5	4,9	7,3	8,3	13,9	16,1	19,7	22,7	69,2	74,7
Variance	2,0	1,4	5,5	2,2	22,8	19,9	56,9	20,4	219,8	157,1

4.5.3 Minimal Detectable Activity

Minimal detectable activity (MDA) was determined according to (Currie, 1968). The evolution of MDA as a function of time is shown in Figure 4.9. Blue curves identify the best two detectors (those with the lowest uncertainty), and orange lines the other two detectors. At a counting time of 600 min, MDA varies between 1,5 – 2,5cpm depending on the detector. Afterwards, these values decrease asymptotically and converge to a value of 0,13 cpm at 3 500 min. Activity was not counted in units of dpm to avoid errors due to the absence of calibration around zero, given the lack of a standard of very low activity (<3 dpm).

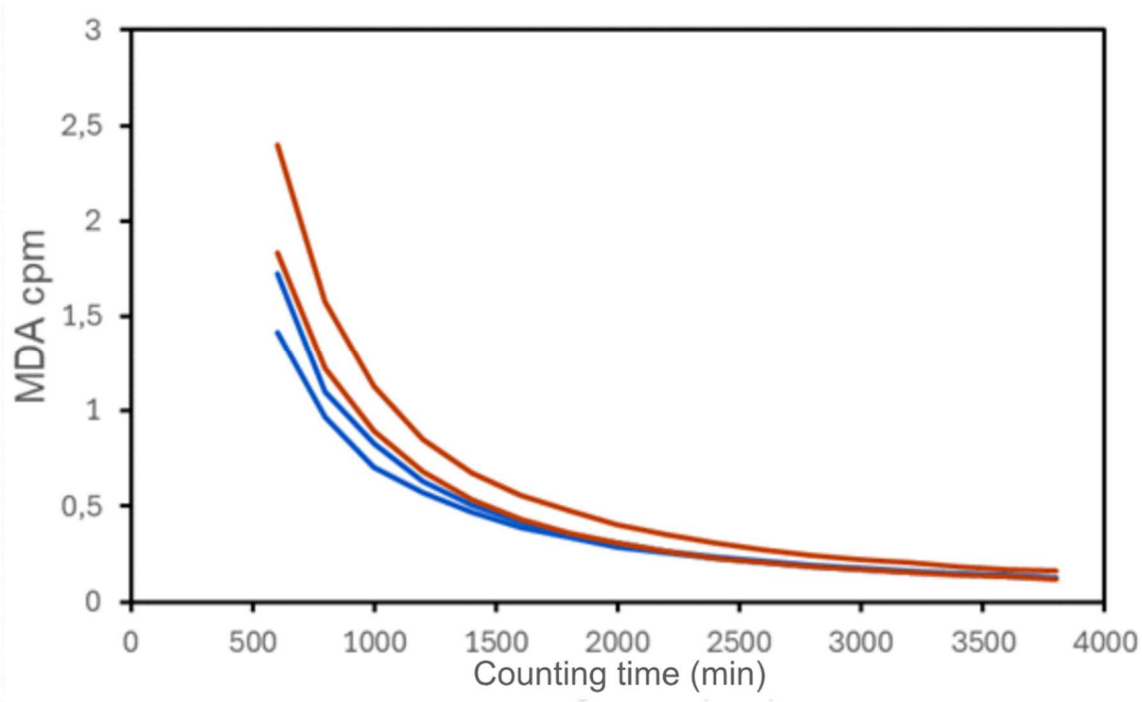


Figure 4.9. Evolution of MDA as a function of time; blue curves: two best detectors; orange curves: two other detectors

4.5.4 ^{212}Po background effect

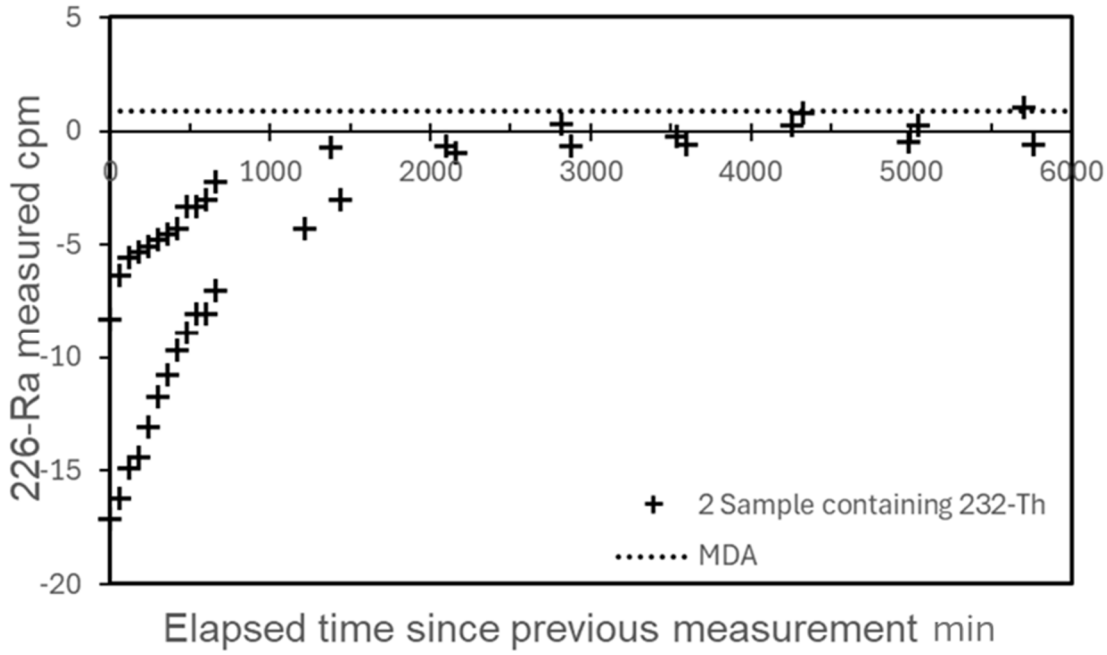


Figure 4.10. Background level of ^{226}Ra equivalent remaining in RaDeCC after a ^{232}Th analysis.

Figure 4.10 was obtained by blank analysis. It shows the apparent ^{226}Ra activity that remains in the detector as a function of the waiting time between the measurement of two samples involving two ^{232}Th samples of different activity (Th20A et TAC1J). When two successive analyses are too close, the ^{226}Ra found is negative, since disintegrations decrease, and so does the regression line. Whereas ^{226}Ra equivalent tends to zero with increasing waiting time. The activity of both ^{232}Th samples asymptotically tends to an uncertainty zone that varies around ± 0,5 cpm and stays below the MDA. This uncertainty zone is bypassed for both samples at 2 100 min, that is 3,33 times the half-life of ^{212}Pb, independent of their activity. Thus, the waiting time between two tests can be shortened at a moderate cost of precision. Note that this cost also depends on the difference between the two initial activities. If the optimal waiting time cannot be observed, then the least active sample should be examined first.

4.5.5 Cumulative uncertainty assessment

4.5.5.1 Measurement uncertainty for N points

Measurement uncertainties for a measurement with N points are based on the equations developed by Garcia-Solsona et al. (2008) and later by Geibert et al. (2013), one obtains an overall uncertainty given by equation (4.12):

$$\Delta CorrTot_1 = \sqrt{\Delta CPMTot_1^2 + 2 \times \Delta final219_1^2 + 2 \times \Delta final220_1^2} \qquad (4.12)$$

Index 1 refers to the standard deviation of the N counts made during a single measurement.

4.5.6.2 Theory and application

Linear Regression and associated uncertainties According to Taylor (1997), the regression line is given by:

$$y = A + Bx \qquad (4.13)$$

$$A = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{\Delta} \qquad (4.14)$$

$$B = \frac{N \sum xy - \sum x \sum y}{\Delta} \qquad (4.15)$$

$$\Delta = N \sum x^2 - \left(\sum x\right)^2 \qquad (4.16)$$

The uncertainties on the slope (B) and the intercept (A) are provided by equations (4.17), (4.18), and (4.19) :

$$\sigma_B = \sigma_y \sqrt{\frac{N}{\Delta}} \qquad (4.17)$$

$$\sigma_A = \sigma_y \sqrt{\frac{\sum x^2}{\Delta}} \qquad (4.18)$$

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum (y_i - A - Bx_i)^2} \qquad (4.19)$$

Adaptation to the problem variables, the regression line is used to deduce the sample's radium activity from the slope.

$$REG_{Corr_{tot}} = YInt + slope * t \tag{4.20}$$

$$YInt = \frac{\sum tCorrTot - \sum t \sum xyCorrTot * t}{\Delta} \tag{4.21}$$

$$slope = \frac{N \sum tCorrTot - \sum t \sum CorrTot}{\Delta} \tag{4.22}$$

$$\Delta = N \sum t^2 - \left(\sum t\right)^2 \tag{4.23}$$

The uncertainties on the slope and intercept are then calculated according to the following equations:

$$\Delta Pente_3 = \Delta CorrTot \sqrt{\frac{\sum t^2}{\Delta}} \tag{4.24}$$

$$\Delta YInt_3 = \Delta CorrTot \sqrt{\frac{N}{\Delta}} \tag{4.25}$$

$$\Delta CorrTot_3 = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum (CorrTot_i - slope - (YInt)t_i)^2} \tag{4.26}$$

where :

$slope$ is the slope of the regression line

$YInt$ the y-intercept of the regression line

REG_Corr_tot linear regression of $Corr_tot$

$^{226}Ra_{apparent}$ refers as the pre-calibrated activity of ^{226}Ra. And defined in equation (4.7).

Δ means standards deviation, $\Delta^{226}Ra_{apparent_3}$

Index 3 refers to the standard deviation associated with linear regression.

$$\Delta CorrTot = \sqrt{\Delta CorrTot_1{}^2 + \Delta CorrTot_3{}^2} \quad (4.27)$$

4.5.5.2 Uncertainties over M measurements (replicates)

Theory

Mean value and standard deviation over M measurements: equation (4.28) and (4.29)

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{M} x_i}{M} \quad (4.28)$$

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M}(x_i - \bar{x})^2} \quad (4.29)$$

From these, the variables of interest are deduced:

$\overline{Pente}$, $\overline{O.o}$, $\overline{{}^{226}Ra_{apparent}}$

and their associated uncertainties

$\Delta Pente_2$, ΔOo_2, $\Delta^{226}Ra_{apparent_2}$

Index 2 refers to the standard deviation associated with multiple measurements on the same sample (replicates).

4.5.5.3 Final Calculation and Cumulative Uncertainties

Calibration

The calibration step involves calculating the average apparent $\overline{{}^{226}Ra_{apparent}}$ from all the retained data (see section 5.3.3) for the five standards and for each counter.

A continuous calibration curve is then obtained by performing a regression, resulting in a line defined by its slope q and intercept p.

$$y_{calib} = q \times {}^{226}Ra_{standard} + p \quad (4.30)$$

Where : ${}^{226}Ra_{standard}$is the expected spiked activity.

The uncertainty associated with this calibration curve is determined by combining: The standard deviation Δy_{calib} associated with y_{calib} as defined in equation (5.30), and

the standard deviations $\Delta^{226}Ra_{apparent_2}$ on the $\overline{^{226}Ra_{apparent}}$ activity over the replicates (retained data, see 5.3.1.2.)

The average standard deviation per standard for each measurement $\Delta^{226}Ra_{apparent_3}$, defined as :

$$\overline{\Delta^{226}Ra_{apparent_3}} = \frac{\sum_{i=1}^{M} \Delta^{226}Ra_{apparent_3 i}}{M} \tag{4.31}$$

Final standard deviation is given by :

$$\Delta\overline{^{226}Ra_{apparent}} = \sqrt{\Delta y_{calib}{}^2 + \Delta^{226}Ra_{apparent_2}{}^2 + \overline{\Delta^{226}Ra_{apparent_3}}^2} \tag{4.32}$$

Presentation of Uncertainty:

An uncertainty envelope around the calibration curve is constructed using the slope of the calibration line and the final standard deviation. This envelope is defined by its maximum ($y_{calib_{Max}}$) and minimum ($y_{calib_{Max}}$) limits.

$$y_{calib_{Max}} = q \times {}^{226}Ra_{standard} + \Delta\overline{^{226}Ra_{apparent}} \tag{4.33}$$

$$y_{calib_{Min}} = q \times {}^{226}Ra_{standard} - \Delta\overline{^{226}Ra_{apparent}} \tag{4.34}$$

Note that these uncertainty envelopes are drawn for practical reasons to quickly estimate the global uncertainty on a given data point, even though the calculation method integrates all uncertainties (except those on *Corr_tot*, which must be computed and compared separately). The resulting scenario is very conservative. For instance, in Figure 4.11 (from one of the two best detectors), only three points lie clearly outside the envelope.

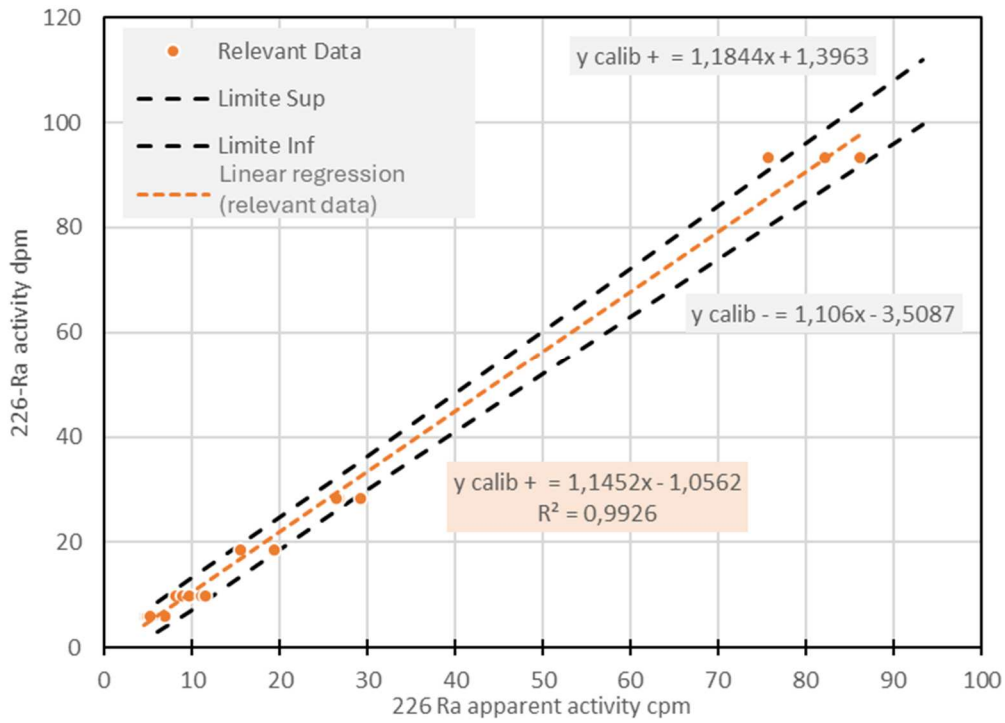


Figure 4.11. Calibration method for the best detector.

Abacus construction and mixed samples

The final abacus is constructed as follows: the calibration curve and its envelope are built using the activity from the first four standards. This method is considered more realistic, since the uncertainty estimate is conservative by design and a significant portion of the uncertainty is carried by the standard at 93 dpm. Moreover, the realistic activity for potable groundwater corresponds to the data range of the first four standards.

Tableau 4.11. Minimal, median ad 75th percentile activities for shallow potable groundwater, according to Szabo and dePaul, (1998). Presented in Figure 4.8.

Activity in dpm/L	Min	Median	75th percentile
^{226}Ra	0,03	0.33	0,76
^{224}Ra	0,12	0,27	0,66
^{228}Ra	0,82	1,04	1,65

Note: The abacus presents the data in dpm per sample (generally dpm per 20L).

The uncertainty on artificial $^{226}Ra_{artificial}$ is calculated using equation (4.5) for each counter. This value is then quadratically combined per counter with the previously calculated uncertainty.

CHAPITRE 5 Données complémentaires : Deux pistes d'améliorations de la méthode de mesure du ^{226}Ra au RaDeCC

5.1 Contexte

Dans ce chapitre de données complémentaires sont présentées deux pistes importantes d'amélioration de l'analyse du ^{226}Ra au RaDeCC selon la méthode décrite au chapitre 5. Ces travaux n'ont pas tous été finalisés, mais la démarche et les résultats préliminaires restent des pistes d'améliorations importantes de la méthode présentée au chapitre 5.

La première série de travaux présente une méthode de correction du ^{212}Po après l'analyse. La seconde série explore des pistes pour corriger l'effet des désintégrations du ^{222}Rn sur l'estimation du ^{224}Ra.

5.2 Partie 1 : Corrections du ^{212}Po après l'analyse

5.2.1 Objectif

La création de ^{226}Ra artificiel généré par le ^{212}Po présent dans les échantillons contenant un des éléments de la chaîne du ^{232}Th a été abordé dans le chapitre précédent. Cette interférence qui nuit à l'estimation du ^{226}Ra «réel » durant le processus d'analyse est aussi un problème après celle-ci. Avec une demi-vie de 10,5 heures, le ^{212}Pb crée, par l'intermédiaire de ses descendants (^{212}Po et ^{208}Tl), du ^{226}Ra artificiel (Figure 5.2 et Figure 4.10) après la mesure et durant une période d'environ 2,6 jours (soit 6 fois la demi-vie du ^{212}Pb). Il est donc nécessaire d'attendre plusieurs jours entre deux analyses. Une méthode de correction a cependant été cherchée pour éviter ce temps d'attente.

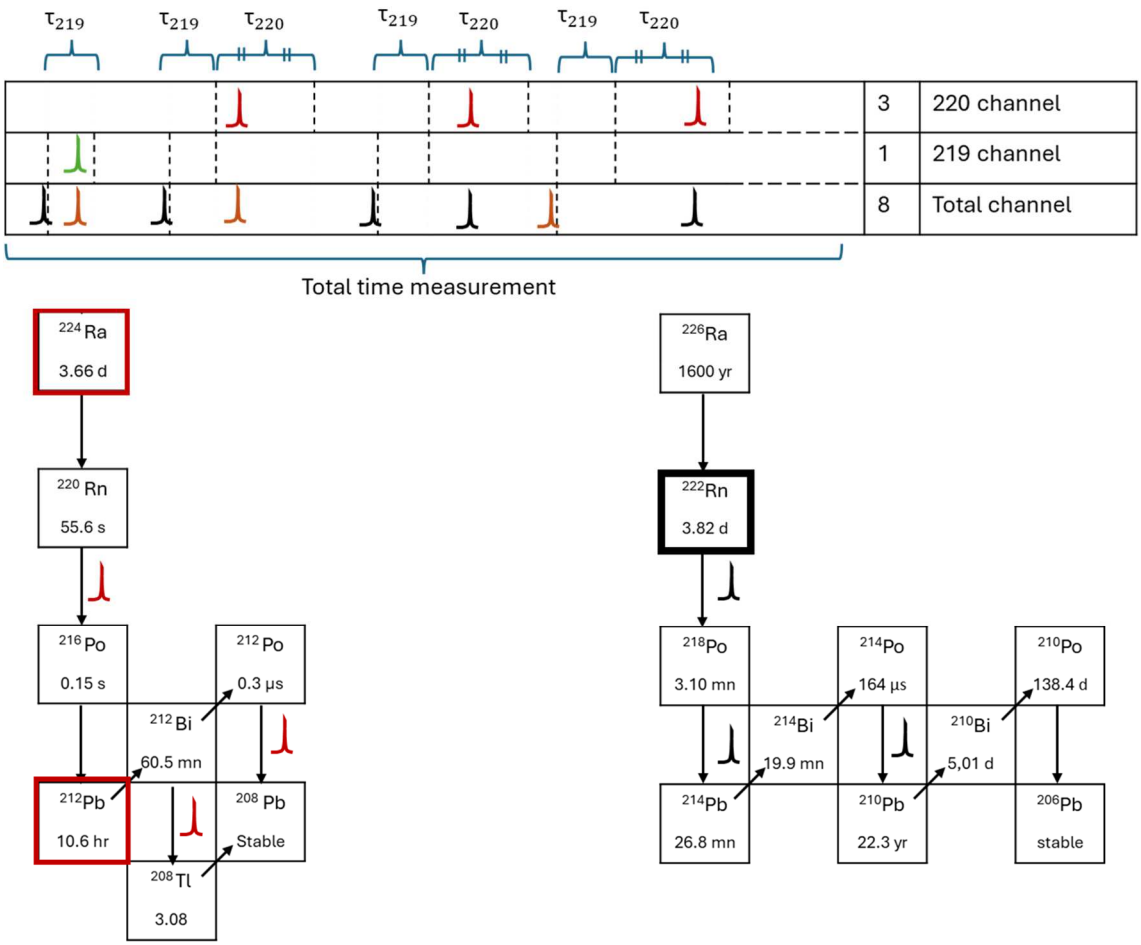


Figure 5.1. Effet du ^{212}Pb et de ses descendants alpha sur les désintégrations comptées dans le canal total (cpm_{total}).

5.2.2 Méthode

5.2.2.1 Correction du ^{212}Po

Pour obtenir des données empiriques, le RaDeCC a continué à enregistrer plusieurs jours après des analyses d'échantillons d'activités connues : pour l'essentiel, celles des échantillons standard de ^{232}Th présentés aux chapitres précédents (TAPXX, TACXX et Th20A). D'autres analyses ont aussi été réalisées avec des échantillons d'eau souterraine (non présentées).

La procédure a été la suivante : un blanc à l'hélium a été réalisé pour tous les compteurs. Une analyse d'au moins 1000 min a été réalisée sur les échantillons. Après la mesure de l'échantillon, la pompe a été arrêtée et les cartouches contenant les échantillons, enlevées.

Le système a alors été rapidement purgé à l'hélium (moins de 2 min) pour éliminer le radon résiduel et ramener le bruit de fond au même niveau que celui d'une analyse affectée sans activité résiduelle. Le système a ensuite été fermé, l'enregistrement a duré entre 3 et 7 jours.

À partir des désintégrations enregistrées dans le canal total, un modèle d'ajustement des données par la méthode des moindres carrés a d'abord été mis au point sur Excel, pour sa simplicité, puis implémenté sur Python pour pouvoir générer plusieurs calculs rapidement. L'équation théorique de base était celle de la décroissance radioactive pour un élément :

$$A(t) = A_0 \times e^{-\lambda t} + C_o \tag{5.1}$$

Où :

A_0 est l'activité du radionucléide à t=0

λ la constante de désintégration du nucléide, ici le ^{212}Po

t le temps écoulé depuis la purge de l'appareil

C_o le bruit de fond de l'appareil

5.2.3 Résultats et discussion

Correction du ^{212}Po

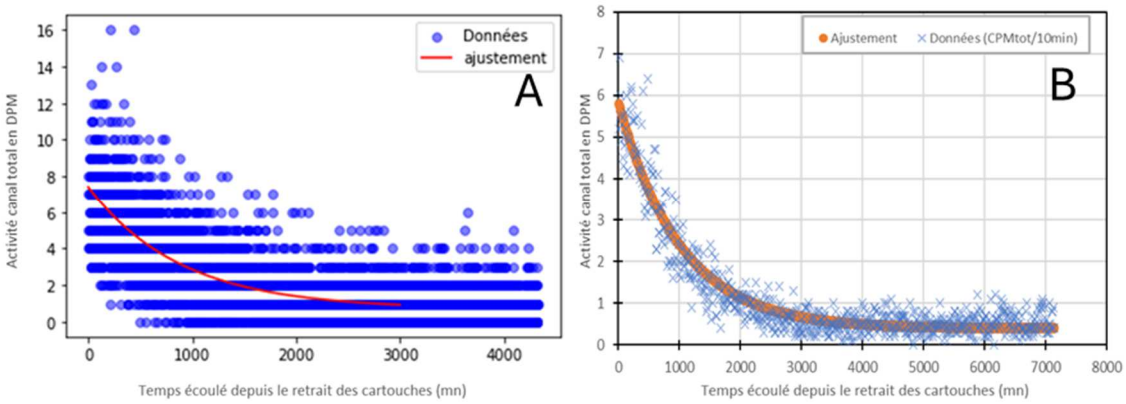


Figure 5.2. Exemple de radioactivité présente dans le canal total (cpm_{total}) après une analyse, et modèle théorique de décroissance. À gauche (2A) un modèle sous Python avec une forte activité initiale. À droite (2B) un modèle Excel, les données pour ce modèle ont été moyennées.

La Figure 5.2 présente le résultat de deux analyses. Celle réalisée sous Python (Figure 5.2A) prend en compte les données par minute. On voit les résultats de la distribution aléatoire, mais périodique, de la radioactivité. L'erreur sur la courbe d'ajustement est difficile à évaluer, tout au moins visuellement. La prise en compte du $A_o$de départ est incertaine. Il faut s'assurer qu'il n'y ait plus de radon résiduel dans l'appareil, car A_o correspondant au ^{212}Po ne doit pas être confondu avec le radon résiduel. En même temps il faut prendre en compte les décroissances radioactives rapidement, avant qu'elles ne décroissent trop, pour modéliser la courbe le plus fidèlement aux données. Sur le modèle Excel (Figure 5.2B), le solveur ne convergeait par avec toutes les données par minute, une moyenne à 10 minutes a donc été réalisée. Dans ce cas, l'ajustement paraît correspondre visuellement, mais la moyenne appliquée sur les données a aussi lissé le départ de la courbe descendante, ce qui peut biaiser le résultat.

Le paramètre *r* est l'erreur quadratique moyenne estimée sur *A(t).* Notons que ce paramètre n'est pas nécessairement le meilleur pour évaluer une erreur sur une fonction exponentielle.

Le Tableau 5.1 présente les variables issues du modèle donné par l'équation (5.1). Dans ce cas, λ, était fixé. La variable correspondait au A_0 et à C_o de l'équation. Le paramètre *r* est l'erreur quadratique moyenne estimée sur $A(t)$. Notons que ce paramètre n'est pas nécessairement le meilleur paramètre pour évaluer une erreur sur une fonction exponentielle.

Tableau 5.1. Variables d'ajustement pour quelques mesures post-analyses.

Date d'analyse	Échan-tillon ID	^{224}Ra spiké	Détecteur ID	$final_{220}$	Paramètres de décroissance exponentielle		r	Ratio $\frac{A_0}{final_{220}} \times 100$
					A_0	C_o		
20230605	TAC0J	8,06	G1	3,9	2,39	0,83	0,18	30
20230605	TAC3J	7,10	O1	4,5	1,98	0,43	0,19	28
20230605	TAP0J	8,14	O2	4,1	2,90	0,27	0,31	36
20230605	Th20A	18,23	G2	8,6	6,75	0,22	0,51	37
20231101	TAC1J	6,34	G2	3,1	2,16	0,51	0,22	34
20231101	TAP1J	7,81	O2	4,3	2,96	0,39	0,35	38
20231201	TAC0J	8,06	G1	4,3	2,65	1,41	0,18	33
20231201	TAC3J	7,11	O2	3,6	2,39	0,63	0,23	34
20231201	TAP3J	6,85	G2	3,3	2,16	0,68	0,19	32

Les données du Tableau 5.1 montrent une forte variabilité entre les variables A_0 et C_0 selon le détecteur et l'activité mesurée.

Le ratio $\frac{A_0}{final_{220}}$ correspond finalement à R :

$$R = \varepsilon \times \frac{A_{0_{212-Po}}}{A_{0_{final220}}} \tag{5.2}$$

Où, $A_{0_{212Po}}$ est donc l'activité initiale en ^{212}Po

$A_{0_{final220}}$ les désintégrations en cpm dans le canal 220 $final_{220}$ produites par l'échantillon.

ε le taux de désintégrations alpha attribuables aux descendants du ^{212}Pb mais aussi à la variabilité intrinsèque de chaque détecteur et leur incertitude de mesure.

Ce taux d'efficacité varie entre 28 et 38 %.

En théorie C_0 devrait avoir une activité égale à celle des blancs. Les activités moyennes des blancs de mesures sont présentées dans le Tableau 5.2. L'ordre de grandeur est bien le même, cependant l'incertitude sous le seuil de détection, c'est ce cas, reste forte.

Tableau 5.2. Moyenne et écart type en ^{226}Ra des blancs dans les détecteurs.

Détecteur Id	G2	O2	G1	O1
Moyenne	0,34	0,95	0,87	0,51
Écart type	0,46	0,38	0,48	0,45
Incertitude	137	40	55	87
N données	4	4	4	4

5.2.4 Conclusion objectif 1

L'objectif de ce travail était d'abord d'utiliser l'activité résiduelle dans le canal total générée par des échantillons d'activité connue pour remonter à l'activité initiale et valider la réponse du modèle. Cette étape est réalisée.

Globalement ce modèle « prototype » répond bien. Cependant, pour être utilisé, il vaut mieux évaluer l'incertitude de mesure, donc d'abord travailler par détecteurs et faire une calibration et une correction. Il faut aussi une plus grande gamme d'échantillons type standards. Il sera ensuite plus facile d'estimer l'incertitude de la correction.

Une fois cet objectif rempli, l'objectif final est de faire l'inverse. Partir d'un échantillon inconnu, mais dont l'activité en ^{224}Ra (*fin*!*1220* en cpm) est mesurable, pour déduire du modèle «prototype» précédent l'activité en ^{212}Po (donc A_0). Le tout pour pouvoir soustraire cette radioactivité parasite de la mesure du ^{226}Ra de n'importe quel échantillon analysé après un autre échantillon contenant du ^{224}Ra. Cette méthode permettrait en outre de corriger l'activité du ^{212}Po aussi pendant la mesure, ce qui viendrait en remplacement ou en complément de la méthode développée dans le chapitre 5, partie 5.3.3 où des échantillons synthétiques de ^{232}Th avaient été utilisés en calibration.

Enfin ce travail n'a considéré que le ^{212}Po comme descendant du ^{212}Pb alors que celui-ci ne contribue que pour 2/3 à la descendance alpha du ^{212}Pb, le ^{208}Tl y contribue pour 1/3. Considérer les deux indépendamment nécessite une opération de déconvolution plus complexe. Il était envisagé de travailler sur un modèle de Bateman (1910) et de lever les inconnues par déduction et calibration. Finalement la solution présentée au chapitre 5, partie 5.3.3 a été choisie.

5.3 Partie 2 : Corrections des coïncidences croisées dans le canal 220

5.3.1 Objectif 2

La présence de ^{226}Ra dans un échantillon crée des désintégrations, dont certaines sont enregistrées dans le canal 220. Ces désintégrations sont interprétées comme du ^{224}Ra, que nous appelons du ^{224}Ra « artificiel ». Plus l'échantillon est actif, plus ces désintégrations provoquent des ouvertures de canaux d'enregistrement, qui, une fois ouvertes, enregistrent avec une plus grande probabilité les désintégrations qui se produisent. Donc, plus l'échantillon est actif en ^{226}Ra, plus il produit du ^{224}Ra « artificiel ».

Cet inconvénient du RaDeCC est connu. Une équation théorique a été développée par Giffin et al. (1963), puis adaptée aux canaux 220 et 219 par Moore et Arnold (1996). L'équation a été validée empiriquement au moins jusqu'à 10 cpm dans le canal total. En conséquence, les analyses longues de ^{224}Ra sur des échantillons trop chargés en ^{226}Ra ne sont pas recommandées tant que des limites de temps de calcul et d'activité raisonnables ne sont clairement définies.

La méthode de Geibert et al. (2013) nécessite cependant une bonne estimation du ^{224}Ra (exprimé par $final_{220}$, soit le ^{224}Ra avant calibration par détecteurs et correction de la décroissance radioactive) et des mesures longues. Les désintégrations corrigées dans le canal total, sur la base desquelles est estimée la courbe de croissance de l'acquisition du ^{222}Rn, sont calculées avec $final_{220}$, selon l'équation (4.1).

Une mauvaise estimation du $final_{220}$ entraîne donc en bout de chaîne une incertitude sur l'estimation du ^{222}Rn. Par ailleurs, nous l'avons vu, la méthode nécessite au moins 1000 min d'analyse. L'acquisition du ^{222}Rn crée en conséquence une augmentation des

désintégrations enregistrées dans le canal 220 et donc génère de façon croissante durant la mesure du ^{224}Ra artificiel qui fausse d'autant plus l'estimation du ^{226}Ra.

Le domaine d'application de la correction de Giffin et al. (1963) doit donc être valide pour l'utilisation de la méthode de Geibert et al. (2013). Diego-Feliu et al. (2020) suggèrent de contourner ce problème en intégrant directement l'erreur dans la calibration. N'ayant pas obtenu de courbes de calibrations parfaitement lisses, nous avons plutôt choisi dans ce travail de trouver le domaine de validité de l'équation de Giffin et al. (1963) avec les échantillons standard de ^{226}Ra fabriqués et utilisés pour calibrer les appareils.

Le standard de ^{226}Ra le plus actif, STD5, a été analysé plusieurs fois au moyen des RaDeCC. Les courbes expérimentales de ^{224}Ra artificiel produites par la croissance du ^{222}Rn résultant ont été visualisées. Un modèle d'équation a été cherché pour essayer de reproduire cette courbe et pour la comparer à l'équation de Giffin et al. (1963). Le domaine de validité pour nos fenêtres d'activités a été validé. La mise en place d'une méthode de substitution a été mise temporairement de côté, faute d'avoir une bonne estimation de l'erreur obtenue par l'équation de correction.

Notons que le problème est similaire pour le ^{223}Ra. Nous ne développons pas de méthode pour cet isotope, car nous considérons son activité très faible dans nos échantillons.

5.3.2 Théorie

5.3.2.1 Présentation du problème et de l'équation de Giffin et al. (1963)

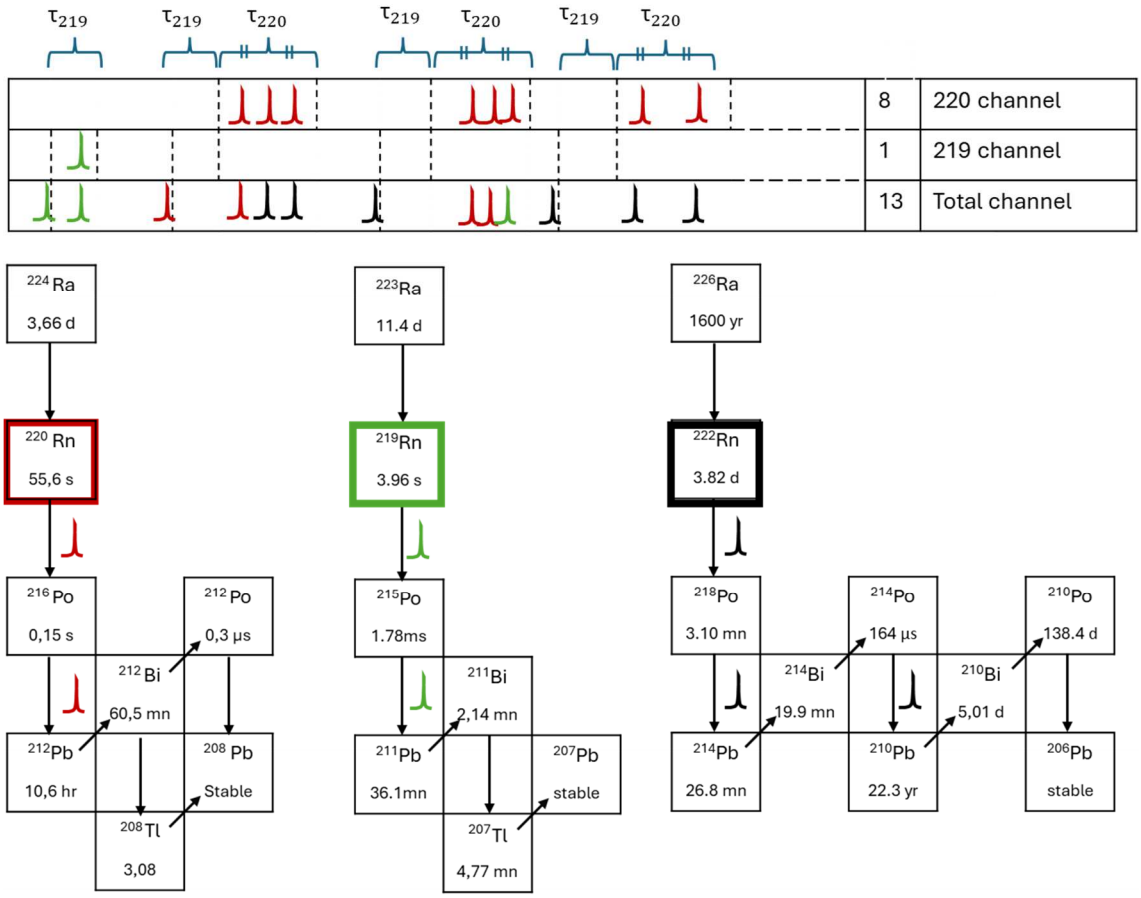


Figure 5.3. Effet des désintégrations croisées dans les canaux 220 et 219 dû à une forte activité en ^{226}Ra.

La Figure 5.3 permet de visualiser le processus de coïncidence dans les mauvais canaux (220 et 219) lorsque l'activité en ^{226}Ra est trop forte.

Modèle de représentation des coïncidences

Les variables utilisées pour expliquer la théorie des pulsations coïncidentes sont celles de l'article de Giffin et al. (1963).

On pose :

$$X = Y + Z \tag{5.2}$$

Où :

X = toutes les pulsations

Y = les pulsations coïncidentes enregistrées dans a.c.

Z = les pulsations qui ne sont pas enregistrées dans a.c.

On peut ramener le problème à un ratio (cpm), en considérant T comme le temps total de comptage :

$$\frac{\mathrm{X}}{\mathrm{T}} = \frac{\mathrm{Y}}{\mathrm{T}} + \frac{\mathrm{Z}}{\mathrm{T}} \tag{5.3}$$

En posant les lettres minuscules comme le ratio de temps de comptage on a :

$$x = y + z \tag{5.4}$$

On pose τ le temps d'ouverture de la porte du canal d'enregistrement, et T_G le temps total où la porte a été ouverte durant la mesure.

T_G est déduit de τ ainsi :

$$T_G = (X - Y) \times \tau \tag{5.5}$$

Ramené à une unité de temps:

$$\frac{T_G}{T} = (x - y) \times \tau \tag{5.6}$$

Giffin et al. (1963) posent l'hypothèse (H1) suivante:

Le ratio entre le temps d'ouverture de porte ayant entraîné ou non une coïncidence et le temps total de mesure est égal au ratio du nombre de pulsations coïncidentes sur toutes les pulsations. En d'autres mots, la fraction de pulsation coïncidente par unité de pulsation est égale à la fraction de temps d'ouverture de porte par unité de temps. Il s'agit d'une conversion entre une pulsation et une unité de temps. Ce qui est dimensionnellement correct avec des désintégrations isotopiques.

Cette hypothèse se traduit en équation par :

$$\frac{y}{x} = (x - y) \times \tau \tag{5.7}$$

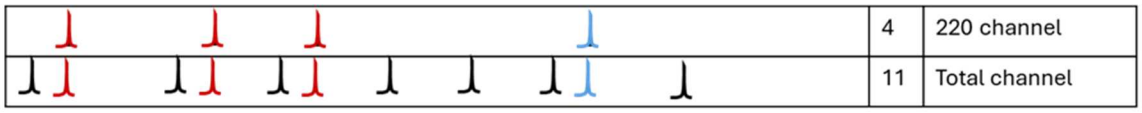
Modèle de coïncidence intégré au comptage d'un échantillon

Pour une application à un cas réel, il faut ajouter les autres désintégrations coïncidentes (inconnues), les « bonnes » désintégrations provenant de l'échantillon, ainsi que le bruit de fond. Les seules variables connues sont cpm_{220} et cpm_{total}.

Giffin et al. (1963) opèrent un changement de variable en posant :

$$x = cpm_{total} - cpm_{220} + y$$

La Figure 5.4 présente un exemple de comptage basé sur l'illustration de la Figure 5.3. Les désintégrations déclenchant l'enregistrement dans le canal 220 sont en rouge, et les désintégrations associées au ^{220}Rn en noir. Les désintégrations de coïncidence sont en bleu.



cpm_{total}	11
cpm_{220}	4
x	8
y	1

Figure 5.4. Exemple du modèle de coïncidence de Giffin et al. (1963) appliqué à un cas de comptage.

C'est à partir de cette équation que sont dérivées les équations de corrections classiquement utilisées dans toutes les analyses de RaDeCC (Moore, 2008; Moore & Arnold, 1996).

Problématique

À notre avis, l'hypothèse H1 est valide :

1) S'il n'y a pas plusieurs isotopes de demi-vie différente. Car la conversion pulsation et unité de temps diffère selon l'isotope. Or, il y a forcément plusieurs isotopes qui se désintègrent lors d'une analyse longue.
2) S'il n'y a qu'une pulsation par ouverture de porte. Cette condition est vérifiée sous un seuil d'activité, mais ce seuil n'est pas déterminé.
3) S'il y a assez de comptes pour que l'hypothèse soit statistiquement robuste. Cette condition est remplie au delà d'un seuil d'activité, et d'un temps suffisant d'analyse, mais ces seuils demeurent inconnus.

Pour ces doutes quant aux validités des hypothèses implicites de l'équation, il convient au moins de vérifier le domaine d'application de cette équation de correction, au plus de proposer une meilleure correction.

5.3.3 Matériel et méthode

5.3.3.1 Quantification des interférences dans les canaux d'enregistrement

L'échantillon standard ayant la plus forte activité, STD5, a été utilisé pour mesurer la réponse du canal 220 à la croissance du ^{222}Rn provenant de l'échantillon. Nous avons réalisé 23 analyses selon le protocole de référence dans les quatre détecteurs. Soixante-deux analyses supplémentaires ont été faites avec les autres échantillons standards (STD1 À STD4) pour confirmer la généralité des résultats.

5.3.3.2 Modélisation de la croissance YCC

Le terme YCC fait référence aux équations de la littérature classique sur le RaDeCC (Garcia-Solsona et al., 2008; Moore, 2008; Moore & Arnold, 1996)

Les désintégrations dans le canal 220 ont toutes été attribuées à l'acquisition du ^{222}Rn. Le nuage de désintégration a été modélisé par un polynôme du second degré. Les paramètres a, b *et* c du polynôme ont été déterminés par la méthode des moindres carrés sous Python.

Adaptée aux variables du problème, l'équation est :

$$YCC_{poly} = a(cpm_{tot})^2 + b(cpm_{tot}) + c \tag{5.8}$$

Les paramètres a, b *et* c sont ajustés. Ces corrections sont ensuite utilisées dans les équations de Garcia-Solsona et al. (2008) pour estimer l'activité du ^{226}Ra que nous appelons ici $^{226}Ra_{poly}$ du fait que les corrections sont construites `partir d'un modèle polynomial.

Ces corrections ont été appliquées à l'équation de Garcia-Solsona et al. (2008) pour estimer $Corr220$ et $Corr219$:

$$Corr220 = cpm220 - Y220CC_{poly} \tag{5.9}$$

$$Corr219 = cpm220 - Y219CC_{poly} \tag{5.10}$$

Cela a permis de déduire $final_{220}$, $final_{219}$, $corr_{total}$ et $226Ra_{modele}$ (Garcia-Solsona et al., 2008). Le $^{226}Ra_{poly}$ a pu être comparé au $^{226}Ra_{giffin}$ qui est le ^{226}Ra analysé avec la méthode classique de Giffin et al. (1963).

5.3.4 Résultats

5.3.4.1 Convergence des deux modèles

La comparaison entre le modèle polynomial et le modèle classique est présentée sur la Figure 5.5. Les deux modèles montrent une quasi-concordance. La droite de régression linaire de la fonction a un coefficient de corrélation de 0,99. Les deux courbes divergent cependant dès 40 cpm, mais cette divergence ne dépasse l'incertitude de mesure qu'à partir de 90 dpm pour environ 5 % de l'activité de l'échantillon.

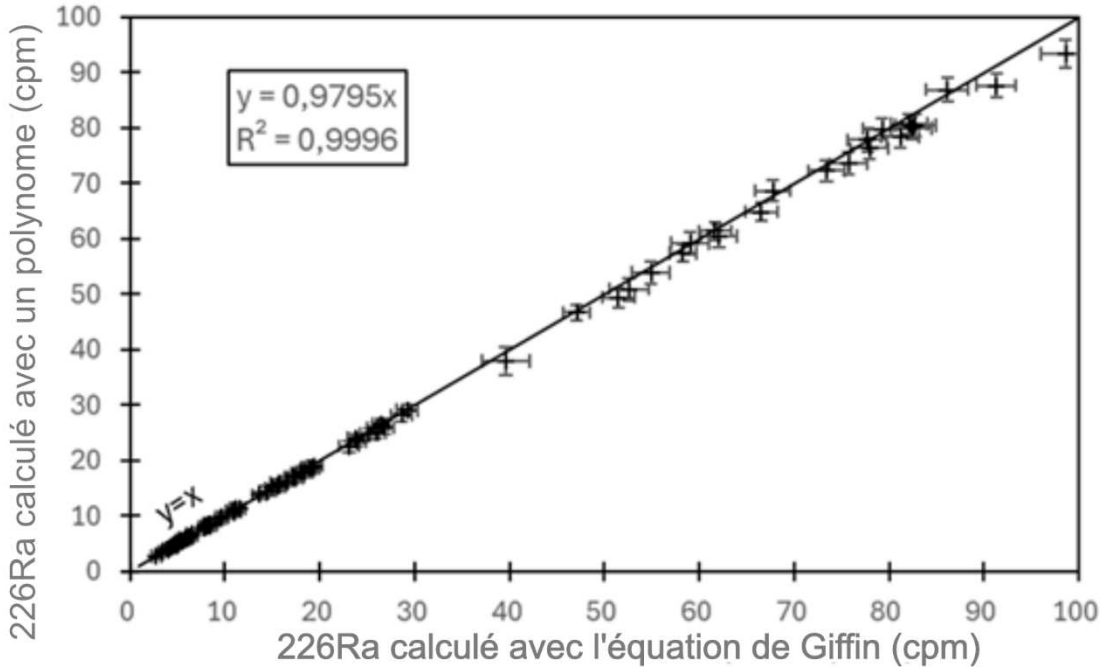


Figure 5.5. Comparaison de la correction de Giffin et al. (1963) et du modèle polynomial.

Les deux modèles sont équivalents jusqu'à 90 dpm. Il est moins adapté pour l'échantillon standard le plus actif utilisé pour calibrer les appareils (STD5).

5.3.4.2 Validité du modèle polynomial

Les résultats ci-dessus montrent qu'il n'est pas nécessaire de changer le modèle classique de Giffin et al. (1963) pour le modèle polynomial. Nous avons cependant cherché à tester les limites du modèle polynomial en comparant directement les courbes avec les corrections de Giffin et al. (1963).

Les différents modèles polynomiaux calculés pour chaque analyse de STD5 sont groupés sur le spectre gris, tandis que les modèles classiques sont regroupés dans le spectre rouge. Pour visualiser le modèle de Giffin et al. (1963), les désintégrations aléatoires ont également été modélisées par un polynôme du second degré. Les croix représentent la valeur exacte des autres analyses (des échantillons standards STD1 à STD5) à 1000 min.

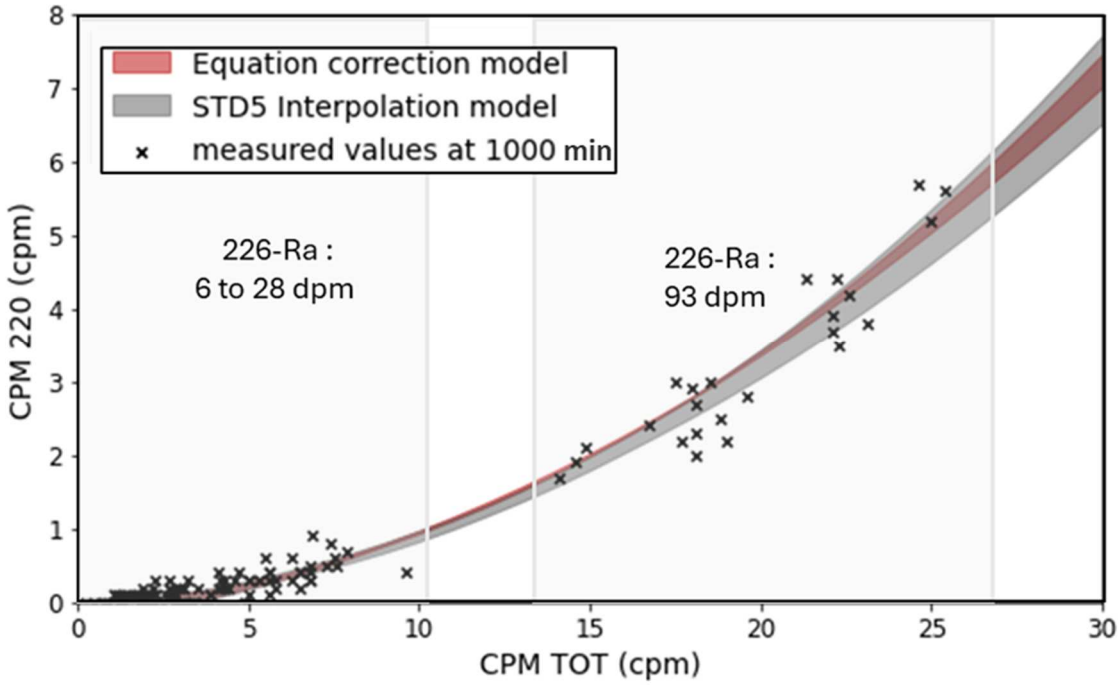


Figure 5.6. Comparaison entre le modèle polynomial (gris) et le modèle classique (rouge) selon l'activité de l'échantillon. Les croix représentent l'activité d'échantillons de différentes activités à 1000 min.

Globalement, les deux modèles s'ajustent bien. La correction de Giffin et al. (1963)est moins dispersée que l'autre. Cette dispersion va en augmentant pour les fortes activités.

Les deux courbes concordent parfaitement jusqu'à 10 cpm, soit une activité de 28 dpm en ^{226}Ra. Ensuite elles commencent à diverger. Les résultats d'analyses à 1000 min restent groupés autour des deux spectres, ce qui valide l'utilisation du STD5 pour modéliser à lui seul l'équation classique et le modèle.

5.3.5 Conclusion objectif 2

L'équation de correction de Giffin convient aux échantillons non mélangés jusqu'à 28 dpm. Pour des activités plus élevées, l'écart reste faible, mais doit être considéré. En présence d'autres isotopes (^{228}Ra, ^{227}Ac), les désintégrations peuvent s'additionner. Il est donc préférable de ne pas dépasser 10 cpm dans le canal total. Une équation empirique du second degré peut suffire pour corriger les désintégrations croisées, tant que les mesures restent dans cette plage d'application.

Les limites de la méthode proposée se situent probablement dans le choix du polynôme pour modéliser le comportement des interférences croisées. Les divergences entre les deux modèles peuvent aussi venir de ce choix, même si pour la comparaison ils sont modélisés par des polynômes. Il est donc difficile d'aller plus loin dans les conclusions sans avoir d'abord trouvé un critère objectif permettant une comparaison autre que visuelle des deux modèles. Par ailleurs un modèle mathématique plus fidèle, notamment polynomial, mais avec des paramètres a, b et c évoluant avec l'activité, serait plus adapté s'il s'agissait de remplacer l'équation de Giffin. Jusqu'à 90 dpm de ^{226}Ra cette équation semble cependant satisfaisante. Je suggère malgré tout qu'à titre de contrôle qualité, un échantillon standard du même ordre de grandeur que les échantillons généralement mesurés soit régulièrement passé dans les compteurs pour valider le domaine d'application de l'équation pour ce compteur en particulier.

En complément, une autre méthode de correction non testée ici consisterait à vérifier que la courbe de la correction $corr_{220}$ reste horizontale dans le temps. Si l'activité de ^{224}Ra est bien linéaire, cela valide la méthode. Si la courbe de la correction $corr_{220}$ est croissante, cela indique que la correction n'est pas suffisante.

CHAPITRE 6 Nouvelles perspectives pour l'application des isotopes du radium comme traceur de l'infiltration des eaux douces

6.1 Résumé

L'infiltration des eaux de surface induite par pompage a grandement amélioré les coûts d'assainissement à la charge des municipalités. La qualité de ces systèmes d'infiltration dépend en grande partie du temps de séjour de l'eau dans la berge, lequel varie avec le gradient hydraulique imposé par le pompage. Le traçage par éléments naturels est préconisé, et la recherche de nouveaux traceurs est en constant développement. Les quatre isotopes du radium présentent un large éventail de demi-vie, et sont de bons candidats pour ce traçage. Le radium est déjà utilisé comme traceur en eau de mer, mais il n'est plus conservatif en eau douce. Il s'adsorbe sur les surfaces solides des aquifères, et le coefficient de retard qui en résulte réduit drastiquement la demi-vie apparente de ses isotopes. Cette étude propose de valider si le radium peut être acquis par production de façon quantifiable, en utilisant un site de FSB bien contraint, où les dynamiques d'écoulement sont rapides, instationaires, la matrice peu absorbante, et la conductivité électrique un traceur conservatif.

Ce travail est rendu possible par l'existence d'une base de données incluant les quatre isotopes du radium, le radon, les ions majeurs et les paramètres physico-chimiques provenant d'un suivi mensuel mené pendant 18 mois. Les ACP et matrices de corrélation appliquées à ce jeu de données ont montré un lien significatif, bien que plutôt faible, entre les isotopes du radium et la salinité. Elles ont aussi montré une corrélation différentielle en isotopes et variations du milieu. En outre, l'évolution des activités des quatre isotopes du radium a révélé leur présence sous forme dissoute sous une limite dépendant de la salinité. En compartimentant l'étude selon les différents régimes hydrologiques, il a été possible de montrer que les eaux de surface sont riches en ^{226}Ra et ^{228}Ra, mais pauvres en ^{224}Ra. Les cycles d'adsorption/désorption sont dominants lors de la période de crue, ce qui a permis de donner une estimation des cinétiques de désorption du radium sur ce site. Mais surtout, il a été montré que le ^{224}Ra pouvait s'acquérir par production à partir du thorium adsorbé ou contenu sur la matrice solide de l'aquifère au cours de l'infiltration de l'eau dans la berge.

6.2 Introduction

L'infiltration des eaux de surface induite par pompage à travers les berges adjacentes en guise de prétraitement pour les eaux potables est une méthode qui permet d'améliorer les infrastructures d'assainissement à la charge des municipalités (Bourg & Bertin, 1993; Hiscock & Grischek, 2002; Kuehn & Mueller, 2000). L'efficacité de ces systèmes d'infiltration dépend en partie du temps de séjour de l'eau de surface dans la berge qui varie selon le gradient hydraulique imposé par le pompage et selon le régime d'écoulement naturel, soumis à des extrêmes hydrologiques qui peuvent surgir brutalement et sont difficilement prévisibles (Hiscock & Grischek, 2002; Masse-Dufresne et al., 2020; J. Schubert, 2002; Sprenger et al., 2011). Le coût des analyses de qualité d'eau dans les systèmes d'approvisionnement en opération pour attester de l'évolution de la qualité des eaux rend les échantillonnages suffisamment fréquents difficilement réalisables (Masse-Dufresne et al., 2020; Pontoreau, 2023). Les traceurs du cycle hydrologique peuvent apporter une alternative significative. La méthode d'anticipation par traçage artificiel est difficilement réalisable pour des motifs sanitaires et d'acceptabilité sociale. Le développement de méthodes de traçage avec des traceurs géochimiques naturellement présents dans l'environnement est donc privilégié et en constant développement (Massmann et al., 2008; Moeck et al., 2017; Poulain et al., 2021). Le ^{222}Rn a fait ses preuves (Hoehn et al., 1992) : une demi-vie de 3,82 jours, fenêtre idéale pour estimer les temps de séjour courts; conservatif car inerte; naturellement présent dans les aquifères granulaires via la présence de son isotope parent le ^{226}Ra. Cependant, bien que le radon soit efficace, son utilisation isolée présente des limites liées aux incertitudes analytiques, à la variabilité spatiale des sources et aux biais d'échantillonnage. Il est donc crucial de le compléter par d'autres traceurs afin de réduire les biais d'échantillonnages et biais analytiques. Le radium comme outil complémentaire est un excellent candidat. Il possède quatre isotopes naturels issus des trois chaînes des séries U-Th, avec un panel de demi-vies étendu : ^{223}Ra $t_{1/2}$ = 11,4 jours, ^{224}Ra $t_{1/2}$ = 3,82 jours, ^{228}Ra $t_{1/2}$ = 5,75 ans, ^{226}Ra $t_{1/2}$ = 1600 ans, soit des fenêtres idéales pour observer des temps de séjour d'eaux d'infiltration variées et distinguer des pôles géochimiques. Le radium étant par ailleurs déjà utilisé en

géochimie océanique, plusieurs méthodes analytiques existent (Geibert et al., 2013; Jia & Jia, 2012; Köhler et al., 2002; Moore, 2008).

La présence du radium dans l'eau est cependant multifactorielle. La source primaire provient du contenu en U et Th de la roche selon un ratio U / Th déterminé, mais surtout de son dépôt à la surface de celle-ci et de la surface spécifique exposée à l'eau, qui favorise ou non le recul alpha du radium et permet sa libération dans l'eau (Sakoda et al., 2011; Sun and Semkow, 1998; Tanner, 1980, Gonneea et al., 2008; Luo et al., 2000; Semkow and Parekh, 1990; Tricca et al., 2002)). Sa source secondaire, et non des moindres, provient de la libération du radium adsorbé à l'interface eau-sédiments favorisée par la salinité du milieu (Chen & Kocar, 2018; Gonneea et al., 2008; Webster et al., 1995), la réduction des oxydes de fer et de manganèse agglomérés en surface lors du passage d'un milieu oxique à un milieu anoxique (Garcia-Orellana et al., 2014; Gonneea et al., 2008; Moore & Reid, 1973; Shi et al., 2020; Vinson, 2011), les changements de pH (Gonneea et al., 2008), les espèces chimiques en solution (Chen & Kocar, 2018; Martin & Akber, 1999; Riese, 1982; Vinson, 2011; T. Zhang et al., 2014) et les variations de température. Cette capacité de rétention du radium par la matrice poreuse se traduit dans les modèles par un facteur de retard (Krishnaswami et al., 1982; Porcelli, 2008) qui, selon sa magnitude, réduit drastiquement la demi-vie effective des isotopes du radium (Diego-Feliu et al., 2021; Garcia-Orellana et al., 2021; Krishnaswami et al., 1982; Michael et al., 2011), compromettant leur capacité à être, en eau douce, des traceurs temporels pertinents. L'estimation de ce facteur de retard a été étudiée dans le cas d'aquifères régionaux anciens (Krishnaswami et al., 1982; S. Luo et al., 2000; Tricca et al., 2000), ou obtenue par des tests d'adsorption en laboratoire (Bassot et al., 2000; Chen & Kocar, 2018; Sajih et al., 2014). Si ces sources de connaissance sont précieuses, elles restent peu adaptées aux systèmes aquifères où la dynamique de pompage rend les temps de séjours courts et les écoulements instationnaires.

La question de savoir si le radium, malgré sa propension à l'adsorption et à la désorption, peut aussi s'acquérir par production via le thorium contenu dans la matrice lors de l'infiltration rapide de l'eau, et cela dans des proportions quantifiables, reste ouverte. Si c'est le cas, la possibilité de séparer la part du radium acquise par transport de celle acquise par désorption est à démontrer. Enfin reste à savoir lesquels de ses quatre isotopes, s'il y

en a, ont, en tenant compte du facteur de retard, la fenêtre temporelle adéquate pour capter la distribution de temps de séjour de l'eau dans l'aquifère témoin.

Cette étude présente en cela une opportunité unique pour comprendre la dynamique des quatre isotopes du radium dans les eaux douces lors de processus rapides d'infiltration. Elle offre un suivi quasi mensuel du radium dans un aquifère particulièrement homogène, dans un contexte de filtration sur berge dont les apports d'eau sont bien contraints. La base de données générée contient par ailleurs les quatre isotopes du radium, tous mesurés pour la première fois avec un RaDeCC (Veuille et al. 2025 *à paraître*, Moore and Arnold, 1996), ainsi que tous les paramètres renseignant la force ionique de l'eau. Des méthodes statistiques multivariées classiques ont d'abord été utilisées pour comprendre les liens entre radium et salinité. Ensuite, les différents régimes hydrauliques ayant affecté le site, notamment une crue centennale, durant la période de suivi ont été décortiqués pour comprendre la dynamique d'adsorption/désorption, d'infiltration et de production de radium associée.

6.3 Matériel et méthodes

6.3.1 Contexte hydrogéologique

La description générale du site d'où proviennent les donnes est décrit dans la section 2.6. Des informations plus spécifiques sont présentées ci-dessous.

Le climat du Québec amène des périodes de gel en hiver et des périodes de dégel au printemps, où la fonte des neiges produit régulièrement des crues. En mars 2017 durant la période de la campagne d'échantillonnage, une crue centennale s'est produite en trois événements majeurs sur le site. Le lac des DM s'est trouvé connecté hydrauliquement avec le lac A, qui s'est à son tour déversé dans l'intégralité des berges du champ captant jusqu'au atteindre le lac B malgré la présence de puits en exploitation au milieu du champ captant (Figure 6.1). La normale en termes de géochimie des eaux et de niveau d'eau est revenue début août (Masse-Dufresne et al., 2021).

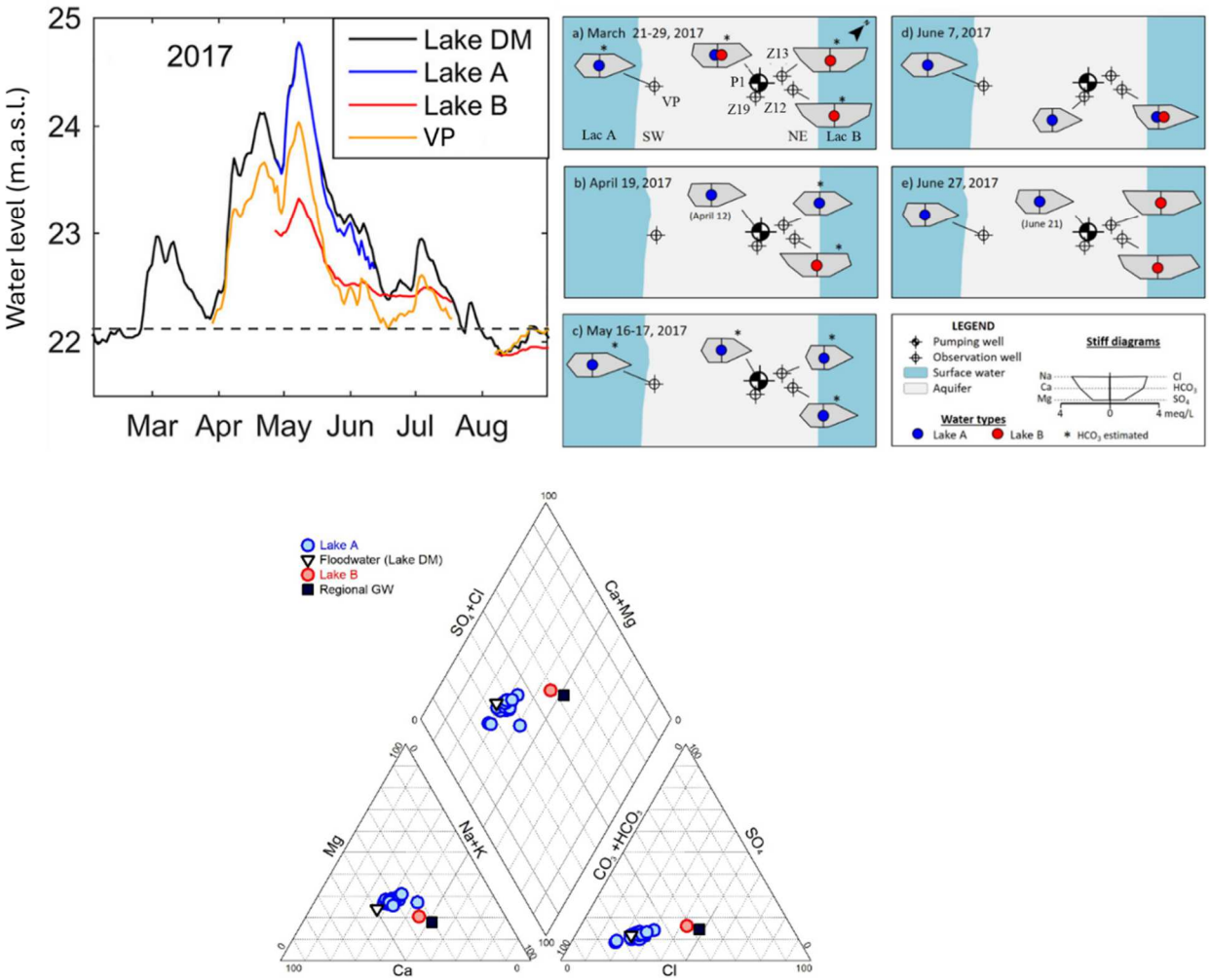


Figure 6.1. Niveaux d'eau, diagramme de Stiff et diagramme de Piper. Le ligne en pointillée correspond au niveau d'eau permettant la connexion entre le lac DM et le lac A. Tiré de (Masse-Dufresne, 2021; Masse-Dufresne et al., 2020, 2021).

6.3.2 Traceur conservatif : conductivité électrique

L'étude réalisée préalablement a permis de montrer que la conductivité électrique était un traceur conservatif sur ce site (Masse-Dufresne et al., 2019). La différence de salinité entre les deux lacs permet un suivi des eaux d'infiltration jusqu'aux puits de pompage (Figure 6.2). Les taux de mélanges ont ainsi pu être déterminés avec la conductivité électrique. Dans la suite de ce travail la conductivité électrique sera donc considérée conservative.

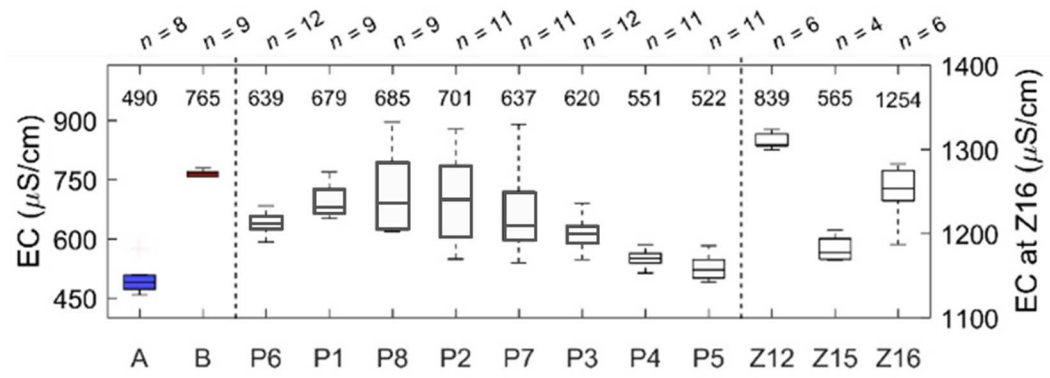


Figure 6.2. Diagrammes en boîte de la conductivité électrique selon le point d'échantillonnage. Adapté de Masse-Dufresne et al., (2019).

La Figure 6.2 montre que l'essentiel des variations de conductivités aux puits sont encadrées par les valeurs mesurées aux lacs A et B. Les valeurs extrêmes (supérieures au 75ième percentile) et celles du piézomètre Z12 sont en dehors de cette fenêtre.

6.3.3 Échantillonnage et analyses

6.3.3.1 Échantillonnage

Le suivi des eaux de surface et des eaux souterraines a été réalisé sur une base mensuelle de février 2017 à janvier 2019. Certains puits de pompage étaient exploités en continu quand d'autres, intermittents ou non utilisés, étaient mis en pompage pour les besoins du suivi environ une heure avant l'échantillonnage. Les piézomètres étaient échantillonnés à l'aide d'une pompe submersible d'appoint. Les piézomètres étaient pompés assez longtemps pour pomper 3,5 fois le volume de la colonne.

Les paramètres physico-chimiques : pH, potentiel redox (ORP), la température (T) et la conductivité électrique (EC) à l'eau pompée ont été enregistrés avec une sonde multiparamètres YSI Pro. L'échantillonnage pour les ions majeurs a été réalisé pour tous les puits et piézomètres disponibles à chaque campagne, et analysé par absorption atomique ou chromatographie ionique. L'erreur sur le bilan ionique a été calculée et les données pour lesquelles l'erreur était supérieure à 5 % ont été écartées (Masse-Dufresne et al., 2019).

Pour l'analyse du ^{222}Rn dissous, l'eau a été échantillonnée dans des bouteilles de soda en plastique de 1,5 L remplies au maximum, en évitant l'agitation durant le transport pour

limiter la formation de bulles et les risques de dégazage à l'ouverture. Les contenants étaient dédiés à chaque point d'échantillonnage pour limiter le risque de contaminations croisées d'un échantillonnage à l'autre liée à la possible adsorption du ^{226}Ra sur les parois.

Pour les isotopes du radium, la procédure qui suit celle décrite par Moore (2008) a été suivie : 20 L d'eau étaient prélevés dans un cubitainer en plastique basse densité (LDPE) dédié par point d'échantillonnage. Ensuite l'eau était passée avec un débit inférieur à 1 L/min à travers une cartouche contenant 20 g de fibres de manganèse effilochées et humidifiées (Moore & Reid, 1973). L'eau était passée à travers les fibres immédiatement après l'échantillonnage, sauf en hiver en cas de gel, auquel cas l'eau était passée sur les fibres au plus tard le soir même. Les fibres étaient ensuite rincées avec de l'eau DIW puis séchées jusqu'à un ratio d'humidité (RH) à l'optimum (Sun & Torgersen, 1998).

6.3.3.2 Analyse du ^{222}Rn

Les échantillons ont été analysés dans les 48 h suivant l'échantillonnage via un RAD7 de Durridge selon le protocole «big bottle» (Durridge, 2019). L'appareil était réglé pour 30 cycles de 5 min pour les puits et piézomètres et 80 cycles de 5 min pour les eaux de surface. L'eau était dégazée par bullage à travers une pierre ponce durant 45 min pour extraire le radon, puis le système était fermé et analysé pour les cycles suivants. La température de l'eau dans la bouteille était mesurée avec un thermocouple USB logger OMEGA. Les données étaient ensuite corrigées avec le logiciel Capture (Durridge, 2018) pour une correction de température et en fonction du volume de tubage pour estimer le coefficient de partition du ^{222}Rn dans l'eau.

6.3.3.3 Isotopes du radium

Les analyses des quatre isotopes du radium ont été faites au RaDeCC (Moore & Arnold, 1996). Pour les isotopes à vie courte, la procédure maintenant classique d'analyse et de traitement des données posée par Moore (2008) a été suivie. L'analyse du ^{224}Ra s'est faite sauf exception dans les 3,66 jours (demi-vie du ^{224}Ra) suivant l'échantillonnage. Une partie des échantillons a été réanalysée entre 7 et 22 jours pour quantifier le ^{223}Ra, et entre 15 et 30 jours pour le thorium contenu dans l'eau (Moore, 2008). L'intervalle de temps de calcul pour traiter les données a toujours été fixé à une valeur comprise entre 20 et 120 min, ce

qui garantissait d'une part un nombre de coups suffisant dans les compteurs et d'autre part la comparaison croisée des résultats, puisque chaque échantillon était soumis aux mêmes cycles de désintégration des isotopes en aval de la chaîne. Les incertitudes de mesures ont été estimées à partie de la méthode de Garcia-Solsona et al. (2008).

Pour les isotopes à vie longue, les échantillons ont été analysés à plusieurs reprises dans les deux à quatre années suivant l'échantillonnage.

L'activité initiale du ^{228}Ra lors du prélèvement a été calculée selon un modèle basé sur l'équation de Bateman (1910) à 4 inconnues, correspondant aux quantités initiales de ^{232}Th, ^{228}Ra, ^{228}Th et ^{224}Ra. L'implémentation a d'abord été validée en utilisant les figures 1 et 2 de Scholten et al. (2010). Dans un second temps l'équation validée a été inversée pour obtenir le ^{228}Ra initial à partir des quantités mesurées. Comme condition initiale, le ^{232}Th était considéré nul dans l'eau et le ^{224}Ra mesuré juste après l'échantillonnage était considéré égal au ^{224}Ra initial. Deux options ont été testées pour le ^{228}Th. La première consistait à supposer le ^{228}Th nul, car c'est un élément très peu soluble dans l'eau douce. L'autre consistait à considérer comme ^{228}Th la portion d'activité restante dans l'échantillon analysé 20 jours après l'échantillonnage, soit au moment où le ^{224}Ra initial n'a plus d'influence sur l'activité et où le ^{228}Ra n'a pas encore d'influence sur la croissance de la courbe résultante. L'activité déduite, même faible, était malgré tout présente. À partir de là deux estimations du ^{228}Ra ont été déduites et comparées par régression linéaire de la série de données (^{228}Ra$_1$, ^{228}Ra$_2$). Le coefficient de corrélation était de 0,94. La différence entre les deux méthodes a donc été considérée comme mineure. La première méthode portant sur plus de données, c'est elle qui a été utilisée pour la base de données finale. Pour estimer le ^{228}Ra, il fallait mesurer au moins trois fois le même échantillon : une première avant l'échantillonnage, une deuxième entre 20 jours et le début de la détection du ^{228}Ra, et une troisième au moins six mois plus tard, une fois que l'activité en ^{228}Ra est clairement apparue. Idéalement, plus que trois analyses sont nécessaires pour réduire l'incertitude, bien que ce principe n'ait pas toujours pu être respecté.

L'activité en ^{226}Ra a été évaluée par la méthode proposée par Geibert et al. (2013) et modifiée par Diego-Feliu et al. (2020) et Veuille et al. (2025 *à paraître*). Elle consiste à mesurer la croissance du ^{222}Rn dans l'appareil. La méthode présente l'avantage d'utiliser

le même appareil de mesure et le même échantillon sans le détruire. Elle présente encore l'avantage de pouvoir mesurer les deux isotopes à vie longue au cours de la même analyse. Cette méthode nécessite cependant des mesures longues et est plus sujette aux incertitudes. Lorsque l'échantillon contient peu de ^{228}Ra, l'incertitude de la méthode est d'environ 1 dpm, mais elle augmente à 2,5 dpm si les comptages de ^{228}Ra sont supérieurs à 1 cpm.

Le laboratoire dispose de deux paires de RaDeCC. Le contrôle qualité a consisté à passer régulièrement, après des périodes d'inactivité, des échantillons standards de ^{232}Th et de ^{226}Ra ainsi que des échantillons d'eau souterraine pour estimer la dérive des appareils. Étant donné l'instabilité des échantillons standard de ^{227}Ac (Scholten et al., 2010) cette procédure n'a pas pu être appliquée pour le ^{223}Ra. La paire de RaDeCC la plus ancienne a vu son efficacité de détection décroître avec le temps. Ce n'est pas le cas de la seconde. À partir de 2022, tous les échantillons ont été mesurés sur la seconde paire.

6.3.3.4 Méthode statistique de traitement des données

L'environnement chimique a été caractérisé par une première ACP (analyse en composantes principales) portant sur les ions principaux, après suppression des données aberrantes (2). Le lien entre la chimie et la radioactivité a ensuite été étudié par une deuxième ACP, en ne retenant que certaines variables chimiques pour avoir un nombre de lignes très supérieur au nombre de colonnes et obtenir des corrélations significatives. Certaines variables chimiques étaient si corrélées entre elles (par ex : Na^+ et Cl^-) qu'il y avait redondance, et qu'une seule apportait presque toute l'information sur l'ensemble. Les variables qui n'intervenaient dans aucune corrélation avec les variables de radioactivité, ou qui pouvaient être représentées par une variable proxy, ont ainsi été enlevées. Cette procédure permettait en outre de conserver les observations pour lesquelles l'une des données de variable chimique était manquante. Pour ce faire, une matrice de corrélation comprenant toutes les variables a été calculée. La seconde ACP et la matrice de corrélations associée ont été obtenues sur le jeu de variables résultant. Une valeur aberrante a été enlevée. Le ^{223}Ra est un paramètre particulier, car faute d'avoir été remesuré systématiquement sept jours après l'échantillonnage, il présente peu de points d'observation, tout en restant une variable suffisamment importante dans l'étude pour ne

pas être éliminé totalement de l'analyse. Cependant, il ne figure pas systématiquement dans les statistiques présentées.

Une fois les statistiques calculées, les séries de données ont été examinées selon deux critères : d'une part, par point d'échantillonnage, d'autre part, en fonction des événements climatiques intervenus.

Un seuil de 5% (p-value< 0,05) a été utilisé pour juger de la signification statistique des résultats. La correction de Bonferroni a été appliquée dans les cas de comparaisons multiples.

6.4 Résultats

6.4.1 Caractérisation de l'environnement chimique

L'évolution de l'environnement chimique en fonction du temps a été analysée au moyen d'une ACP portant sur les variables physico-chimiques EC, pH, ORP, T, et les ions $F^-, Cl^-, NO_2^-, Br^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+$. La Figure 6.3 montre la corrélation entre ces variables et les trois premiers axes de l'ACP, soit les plans déterminés par les axes 1x2 et 1x3. Ces corrélations sont représentées sur un cercle unité, puisqu'une corrélation varie par définition entre -1 et +1. Lorsqu'un vecteur de corrélation touche le périmètre du cercle sur l'un des plans, cela veut dire que ce plan contient toute l'information portée par cette variable, et que celle-ci n'émarge pas sur un troisième axe, sauf variation résiduelle.

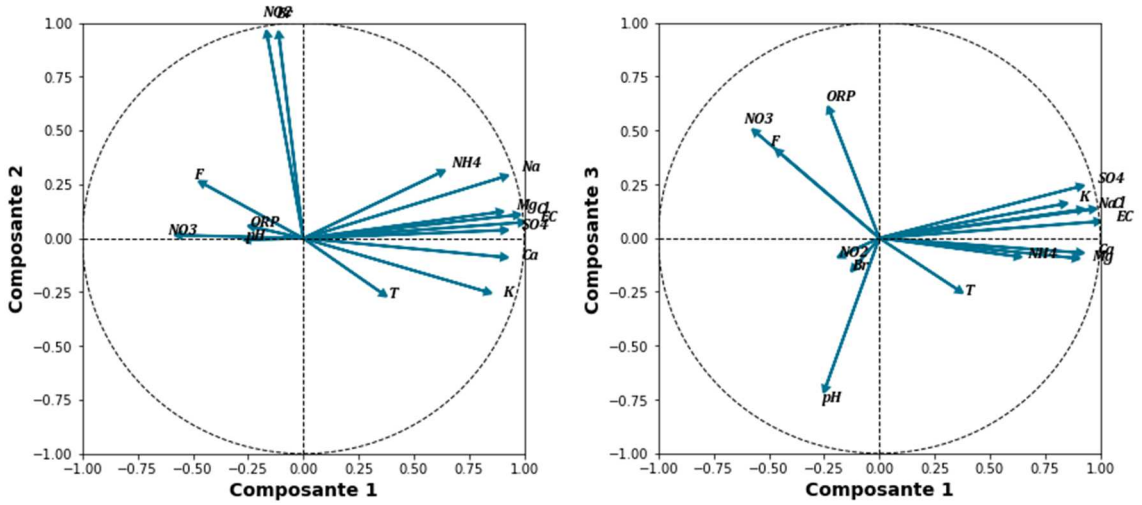


Figure 6.3. ACP environnement chimique.

Le premier axe porte 45% de la variabilité totale. Il montre une forte corrélation positive avec la variable EC (conductivité électrique) et les ions Cl^-, SO_4^{2-}, $Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}$. La corrélation de tous ces ions avec l'axe 1, sauf NH_4^+, est importante. Il absorbe une grande partie de la variation de ces ions. C'est un axe de minéralisation, montrant que la concentration de ces ions varie beaucoup, et qu'ils varient de façon simultanée.

L'axe 2 porte 14 % de la variation totale. Il montre une corrélation forte et positive avec les ions NO_2^- et Br^-. Il n'y a pas a priori de lien connu entre les deux espèces chimiques. Celles-ci atteignent le seuil de détectabilité simultanément durant la crue du printemps 2017, avec 26 observations pour NO_2^- et 16 pour Br^-sur 102 prélèvements. Les deux ions sont donc liés par un facteur temporel commun. La présence de NO_2^-est difficile à expliquer puisqu'il y a a priori assez d'oxygène pour qu'une réaction de nitrification de NH_4^+ se produise. Le site étant situé près d'une zone agricole, l'hypothèse la plus probable est que la crue a mis en suspension des résidus d'engrais. De la même façon, la présence de bromure s'explique difficilement si ce n'est que cet élément peut être un résidu de sel de déglaçage.

L'axe 3 porte 11 % de la variance. Comme il y a 15 variables, dont chacune apporte en principe 1/15 = 6,7 % de l'information de l'étude (les données étant centrées réduites), cet axe porte encore une information intéressante, puisque supérieure à ce qu'apporterait une variable isolée. Cet axe porte l'information des variables NO_3^-, F^-, ORP et pH, lesquelles

ne sont pas corrélées aux variables vues précédemment, puisque placées orthogonalement, ce qui indique l'indépendance statistique. Il n'y a pas d'explication pour la corrélation apparente entre NO_3^- et F^-. Les autres axes ne portent qu'une information résiduelle.

6.4.2 Dépendance entre la radioactivité et l'environnement chimique

La matrice de corrélation calculée sur toutes les variables du système (voir Matériel Supplémentaire 6.7.3) montre une corrélation avec au moins une variable de radioactivité et les variables de l'axe 1 de la Figure 6.3. Cette figure montre par ailleurs que SO_4^{2-}, $Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Cl^-$ et EC co-évoluent très identiquement sur l'axe 1. Une variable suffit comme proxy de toutes les autres. Au contraire il n'y a aucune corrélation entre au moins une variable de radioactivité sur l'axe 2 de la Figure 6.3, ni avec les variables de l'axe 3, NO_3^-, F^-. Ce résultat justifie donc le retrait de ces variables de l'analyse statistique.

La Figure 6.4 montre les résultats d'une ACP réunissant les variables isotopiques (^{222}Rn et isotopes du radium) et les variables EC, SO_4^{2-}, Cl^-, conservées comme indicatrices de l'environnement chimique. Toutes sont reconnues pour avoir des interactions chimiques particulières avec le radium. Pour la radioactivité, toutes les variables sont conservées sauf ^{223}Ra qui a moins de points d'observation et plus d'incertitude (Garcia-Solsona et al., 2008).

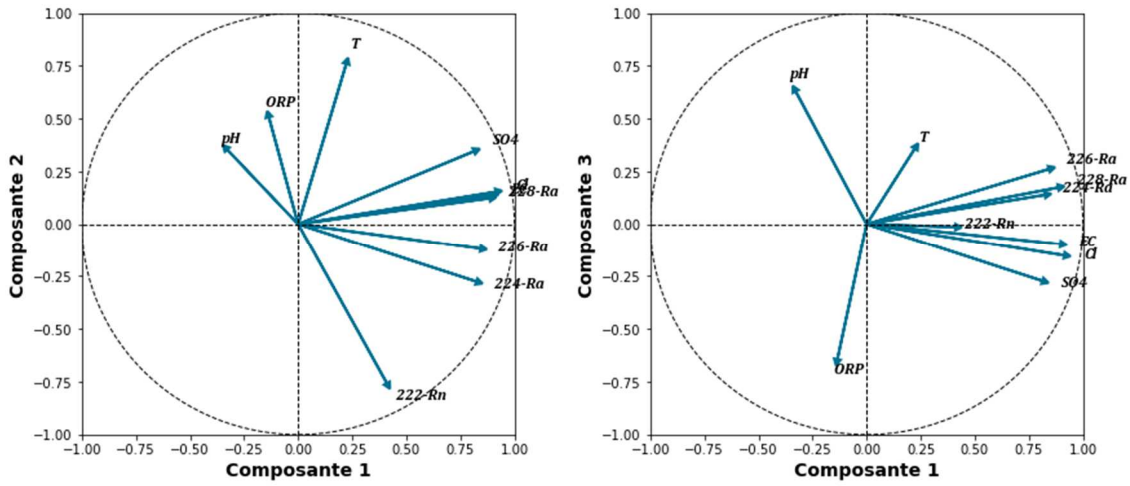


Figure 6.4. ACP Radioactivité et environnement physico-chimique.

Le premier axe (46 % de la variance) montre une corrélation forte avec les quatre isotopes du radium et avec les variables de salinité EC, SO_4^{2-} et Cl^-. Ces variables sont peu corrélées à la température, l'ORP, le pH. Le ^{222}Rn est faiblement corrélé à l'axe 1 et aux variables de salinité.

Le second axe (18 % de la variance) est très corrélé au ^{222}Rn et à la température. Par contraste avec l'axe 1, les isotopes du radium sont très peu corrélés à l'axe 2. Le ^{222}Rn est par ailleurs en corrélation négative avec l'ORP et le pH, ce qui n'est pas attendu a priori. Les variables du radium, sont orthogonales, donc indépendantes de l'ORP (particulièrement le ^{228}Ra) et la température (particulièrement le ^{224}Ra). L'axe 3 (11 % de la variance pour 10 variables) porte l'information restante pour le pH, l'ORP et la température, et n'a donc pas d'intérêt pour notre analyse, sinon de montrer le peu d'importance des facteurs ORP et pH. Les axes suivants ne représentent que du bruit de fond.

Ces résultats confirment le lien connu entre la force ionique de l'eau et la présence de radium et, a contrario, l'absence de lien entre le radon et la salinité. Le lien entre le ^{222}Rn et la température pourrait être lié au coefficient de partition eau/air variant avec la température, mais dans ce cas, la corrélation serait positive. À ce stade, les liens entre température, ORP et pH ne sont pas expliqués.

6.4.3 Corrélation entre données isotopiques et physico-chimiques

Le Tableau 6.1 a été calculé avec le même jeu de données que la 2e ACP pour permettre de chiffrer les liens entre les variables. Ce tableau comporte 67 observations temporelles pour 10 variables, et comprend donc 45 comparaisons. La p-value avec la correction de Bonferonni est de $p = 1.72 \times 10^{-3}$. Pour simplifier la lecture les variables ont été ordonnées en mettant en premier (à gauche sur la ligne du haut) les plus significatives par rapport à la radioactivité.

Tableau 6.1. Matrice de corrélation radioactivité et salinité*.

	^{224}Ra	^{228}Ra	^{226}Ra	**Cl-**	**SO4**	**EC**	^{222}Rn	**pH**	**T**	**ORP**
^{224}Ra		1,6E-06	9,1E-12	7,3E-10	7,6E-07	2,9E-10	7,7E-04	2,8E-03	7,9E-01	3,7E-02
^{228}Ra	0,55		2,2E-15	3,2E-06	3,3E-06	3,8E-06	5,4E-01	1,2E-01	5,9E-02	1,2E-01
^{226}Ra	0,72	0,79		5,9E-08	7,7E-06	2,6E-07	1,0E-01	7,6E-02	2,7E-01	3,5E-02
Cl-	0,67	0,53	0,61		1,1E-26	2,7E-43	4,1E-02	6,1E-03	6,4E-02	3,7E-01
SO4	0,56	0,53	0,52	0,91		1,3E-26	4,5E-01	1,2E-02	7,4E-03	9,1E-01
EC	0,68	0,53	0,58	0,97	0,91		3,3E-02	1,0E-02	5,7E-02	1,2E-01
^{222}Rn	0,40	-0,08	0,20	0,25	0,09	0,26		2,2E-03	3,0E-03	3,7E-02
pH	-0,36	-0,19	-0,22	-0,33	-0,31	-0,31	-0,37		7,6E-02	9,2E-01
T	0,03	0,23	0,14	0,23	0,32	0,23	-0,36	0,22		7,0E-01
ORP	-0,25	-0,19	-0,26	-0,11	0,01	-0,19	-0,26	0,00	0,05	

*valeurs de corrélation sous la diagonale, probabilités au-dessus de la diagonale

Les variables du radium sont toutes corrélées significativement entre elles : une corrélation forte supérieure à 0,7 pour les couples (^{224}Rn; ^{226}Ra) et (^{228}Ra; ^{226}Ra), une corrélation moins forte, 0,55, mais néanmoins statistiquement significative ($1.6\,x\,10^{-6}$) pour le couple (^{224}Ra; ^{228}Ra). Unea valeur plus faible de cette dernière corrélation est inattendue car, les deux isotopes appartiennent à la même chaîne de désintégration et sont mesurés par le même procédé analytique. Les deux isotopes ne sont donc pas indépendants l'un de l'autre.

Les variables de salinité sont corrélées entre elles à plus de 0,9, valeur toujours significative. Les variables de radioactivité sont corrélées significativement aux variables de salinité : 0,68 pour le couple (^{224}Ra; EC), 0,53 pour le couple (^{228}Ra, EC) et 0,58 pour le couple (^{226}Ra; EC), mais ces corrélations ne sont pas particulièrement fortes. Elles représentent 28 à 46 % de la variance. Elles ne sont pas non plus identiques entre elles. On remarque que les corrélations avec le chlore sont très semblables à celles d'avec la conductivité (EC); pour ce qui est des ions sulfates, les corrélations sont un peu moins fortes, mais plus semblables entre les isotopes.

Le ^{222}Rn et le ^{224}Ra sont corrélés entre eux. Cette corrélation est de 0,4, c'est donc une faible corrélation, mais elle est statistiquement significative. Aucune corrélation n'est remarquée entre le ^{222}Rn et les autres isotopes du radium. Proche de cette valeur, mais non

significative, le ^{222}Rn a une corrélation de -0,37 avec le pH. Le pH et le ^{224}Ra sont eux-mêmes négativement corrélés à -0,36. D'ailleurs le pH est lui aussi relié aux variables de salinité avec des corrélations non significatives de l'ordre de 0,3.

L'examen des histogrammes de distribution individuelle des variables (non figurés ici) montre qu'elles sont asymétriques, et donc non normalement distribuées. Leur distribution devient normale lorsqu'on les transforme en logarithmes népériens. La matrice de corrélation a été refaite sur les données transformées, et donne les mêmes résultats de signification statistique que sur les données naturelles, ce qui traduit la robustesse des tests de corrélation présentés.

6.4.4 Évolution des isotopes du radium selon la salinité du milieu

La Figure 6.5 présente l'évolution des quatre isotopes du radium en fonction de la conductivité électrique. La tendance est très semblable pour tous les isotopes. La répartition de l'activité en radium est indépendante de la conductivité électrique, mais l'amplitude maximale de leurs activités apparaît être, visuellement, fonction d'un seuil (droites pointillées sur la Figure 6.5). Ce seuil augmente de façon linéaire avec la conductivité électrique.

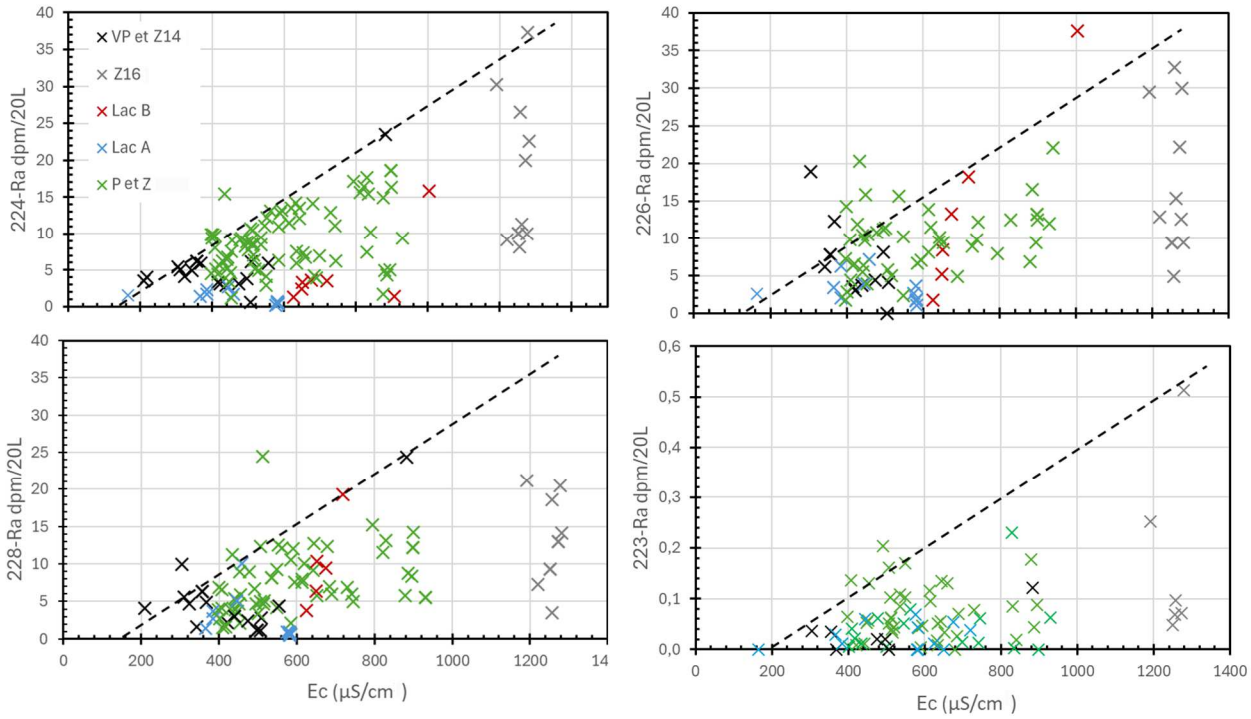


Figure 6.5. Distribution des isotopes du radium par pôles selon la conductivité électrique. La droite en pointillé est la droite de régression limitant qui semble être la limite de l'activité en radium pour une conductivité donnée.

La figure détaille par ailleurs la contribution des eaux de surfaces (croix bleues et rouges) et des points d'échantillonnages (piézomètres et puits, croix vertes). Les eaux de surfaces ont de faibles activités. En profondeur l'activité augmente ainsi que la conductivité.

Les piézomètres 1 et 14 (croix noires) ont été identifiés comme étant ceux ayant la conductivité électrique la plus faible. Ces piézomètres sont aussi ceux qui ont les activités en radium les plus basses, et cela pour tous les isotopes. À l'autre extrême, le piézomètre Z16 (croix grises) est celui ayant les conductivités électriques les plus élevées associées aux plus grandes variations de radiums. Sur ce piézomètre, la conductivité électrique varie peu alors que l'amplitude des activités est la plus grande.

6.4.5 Profils EC et radioactivité sur une ligne d'infiltration

La Figure 6.6 présente des diagrammes en boîte pour les 3 isotopes du radium, le radon et la conductivité électrique le long du transect 1 (Figure 2.11). Le jeu de données a été séparé

en deux parties, la première pour la période hors crue (en vert) et la seconde pour la période de crue (bleu). La ligne pointillée dans les rectangles représente la moyenne de la distribution et non pas la médiane.

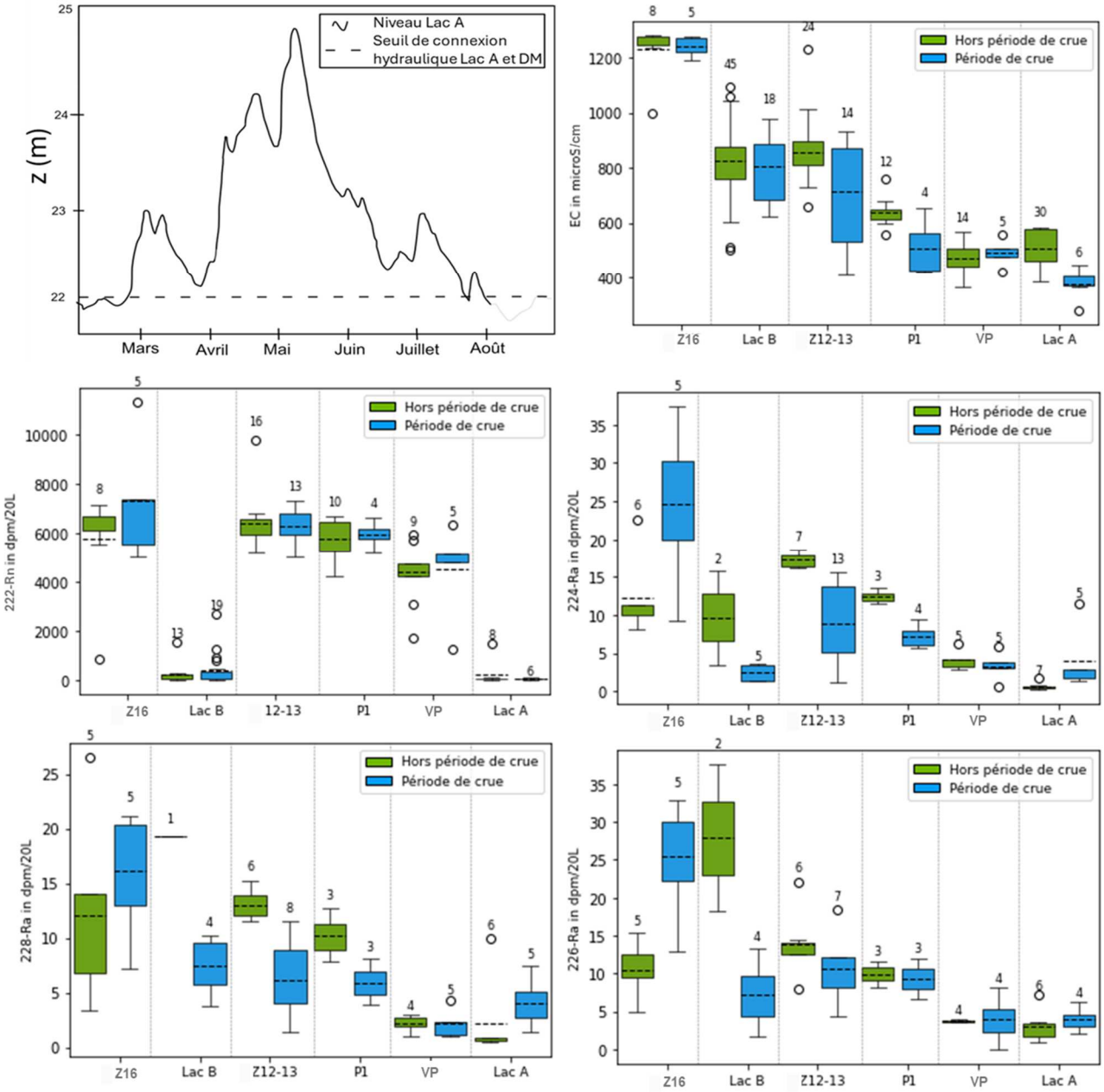


Figure 6.6. Diagramme en boîte pour EC, ^{222}Rn, ^{224}Ra,^{226}Ra et ^{228}Ra le long du transect 1 pour les périodes avec et sans crue.

La crue est considérée se dérouler de mars à août comme présenté sur la ligne de niveau du Lac A. Pour construire ces diagrammes, toutes des données de conductivité électrique

et de radon ont été utilisées, et non pas seulement celles qui ont été prises durant les mêmes campagnes d'échantillonnages de radium. Les données de ^{223}Ra n'ont pas été utilisées car trop dispersées. Contrairement à la Figure 6.5 les observations à Z14 n'ont pas été associées à celles de VP car les oscillations de conductivité à ce puits laissent supposer des sources externes d'écoulements. Enfin, si les digrammes en boîtes ont été choisis comme mode de représentation des données c'est qu'il n'y avait pas suffisamment de données par dates ou par points pour présenter un modèle spatial suffisamment robuste statistiquement.

6.4.5.1 Évolution de la conductivité électrique

Le piézomètre Z16 est situé en amont hydraulique du champ captant. L'eau y est plus minéralisée et représente les eaux souterraines régionales avant qu'elles n'alimentent le Lac B. Uniquement alimenté par l'aquifère, le lac B est donc logiquement plus minéralisé que le Lac A. Situés entre le lac B et les puits de pompage, donc au NE de du banc central, les piézomètres Z12 et Z13 présentent une conductivité électrique assez proche de celle du Lac B. Le puits P1, comme les autres puits de pompage, est situé sur l'axe médian de la bande sableuse. Hors période de crue, la conductivité électrique de l'eau y montre un mélange d'eau en provenance de chaque côté des berges du banc central. Du côté S-O de l'axe médian, la moyenne des conductivités électriques telles qu'illustrées par le piézomètre VP est proche de celle du Lac A. Les observations pour ce dernier présentent cependant un profil plus dispersé, l'échantillonnage ayant été réalisé sur plusieurs zones du lac pouvant présenter des disparités de conductivité. L'égalité observée entre les moyennes constitue un argument suffisant pour supposer que l'eau du lac A qui s'infiltre jusqu'au piézomètre VP ne se minéralise pas au contact de la matrice.

La crue a eu un faible impact sur la conductivité électrique au piézomètre Z16. Ce n'est pas le cas sur le reste du site. Durant cette période, le lac A s'est déversé dans le lac B, avec une immersion totale au cours du mois de mai. La normale, en termes de faciès géochimique, est revenue à la fin juin (Figure 6.1). Le niveau de l'eau est revenu à son niveau de base au mois d'août. Cette perturbation se traduit par une diminution globale de la conductivité électrique par rapport à la période sèche. Au puits P1, la conductivité démontre que le mélange contient une forte contribution d'eau du lac A.

6.4.5.2 Évolution du ^{222}Rn

Sur le transect 1, représentant une ligne d'infiltration, l'activité en ^{222}Rn hors période de crue augmente depuis les lacs vers les puits. Le profil est typique de celui d'une ligne d'acquisition à partir d'une eau de surface (Lac B) très peu chargée, voire nulle, en radon. Sur le flanc S-O, la proportion de ^{222}Rn augmente en effet entre l'eau de surface (Lac A, activité proche de la limite de détection en ^{222}Rn) et le piézomètre sur le flanc S-O du banc central (VP). Ce piézomètre est situé près du lac, donc le temps de séjour dans l'eau est inférieur à celui à l'autre flanc de la berge. Le piézomètre VP est cependant très près du lac et il est étonnant de voir qu'il a presque atteint l'équilibre. Au milieu, le puits de mélange montre une activité intermédiaire, mais plus proche de l'activité des piézomètres du flanc N-E (Z12 et Z13). L'eau s'est enrichie en ^{222}Rn sur les deux flancs, puis mélangée avant d'être pompée au centre de la berge. L'eau d'infiltration provenant du flanc S-O étant moins chargée en ^{222}Rn que l'autre.

Sur l'autre rive du Lac B, à l'extrême N-E, le Z16 présente des activités en ^{222}Rn du même ordre de grandeur que les plus fortes valeurs obtenues dans le banc central du champ captant. Les détails de l'hydrodynamique en amont du Lac B n'ont pas été approfondis, cependant, le sens de l'écoulement régional du N-E vers le S-O, et les dimensions de la rive amont, penchent en faveur d'une hypothèse d'un ^{222}Rn à l'équilibre au Z16, et par égalité des activités, à l'équilibre dans les piézomètres Z12 et Z13. Le temps de séjour dans l'aquifère serait donc d'au moins deux semaines.

Les activités durant la crue suivent la même tendance que hors crue, mais ont cependant une limite supérieure plus haute. Ce résultat est contre intuitif car une brusque montée des eaux exerce un effet piston sur la matrice poreuse accélérant les écoulements, et donc diminuant les temps de séjour. Par ailleurs cette arrivée d'eau de fonte des neiges aurait plutôt tendance à diluer l'activité plutôt qu'à la concentrer.

6.4.5.3 Évolution des isotopes du radium

Les profils de radium présentent des différences notables selon que le régime est en crue ou hors crue. En régime hors crue, l'activité en ^{224}Ra dans le Z16 est en moyenne proche de celle trouvée au lac B, avec cependant une plus faible amplitude d'activité. Pour les

isotopes à vie longue, l'activité est plus élevée dans le lac que dans le piézomètre Z16, avec de fortes variations d'amplitude pour le ^{228}Ra dans le Z16 et pour le ^{226}Ra dans le lac. Notons que dans les lacs, les échantillons prélevés en profondeur sont intégrés à ceux prélevés en surface dans le diagramme en boîte. Les activités en profondeur sont cependant toujours plus fortes que dans les échantillons prélevés en surface.

Le long de la ligne d'infiltration, côté lac B, l'activité en ^{224}Ra augmente significativement en allant vers le centre du banc central. Ce n'est pas le cas pour le ^{226}Ra, dont les valeurs sont plus élevées dans le lac B que dans le banc central. Pour le ^{228}Ra, il n'y a pas assez de données dans le lac hors période de crue pour poser une observation. De l'autre côté, vers le lac A, l'activité en ^{224}Ra augmente par rapport à celle du Lac A et ne montre pas d'évolution significative pour les isotopes à vie longue. Au puits de mélange, l'activité résulte d'un mélange entre l'activité des eaux d'infiltration provenant des deux berges autour du banc central et de la désorption / adsorption associée au mélange de leurs salinités.

En période de crue, l'activité du ^{224}Ra suit globalement les mêmes tendances que hors période de crue. Le Z16 montre une activité supérieure à celle du lac B; l'activité augmente le long de la ligne d'infiltration sur le flanc N-E (côté lac B). Du côté du lac A, l'activité est égale ou légèrement supérieure au VP et l'eau de mélange a une activité intermédiaire. Le Z16 a une activité supérieure à celle du lac B, ce qui n'était pas le cas hors période de crue pour les isotopes à vie longue. L'activité varie peu aux deux points des lignes d'infiltration ainsi qu'au puits de mélange. L'activité dans le lac A est égale ou un peu inférieure (^{228}Ra) au VP. Autre différence notable entre les deux périodes : l'amplitude des activités est généralement plus grande durant la période de crue, due à un abaissement général du minimum d'activité. Seule exception : au Z16, c'est l'amplitude maximale d'activité qui est supérieure à celle de la période hors crue pour les trois isotopes.

6.4.6 Corrélation différenciée d'infiltration selon le régime hydraulique

Les résultats précédents tendent à montrer que les différents régimes hydrauliques ont un impact sur le comportement du radium face à la salinité, ce qui peut impacter les tableaux de corrélation et fausser les interprétations. Pour y pallier, deux nouveaux tableaux de corrélation ont été calculés, pour lesquels les valeurs observées dans les eaux de surface et

au piézomètre Z16 ont été retirées. Les données restantes ont été séparées selon que le régime était en crue (Tableau 6.2) ou hors crue (Tableau 6.3). Comme le nombre d'observations est très réduit (31 et 15 respectivement) le nombre de variables a été réduit à 5 pour assurer que le nombre de données soit au moins supérieur ou égal à trois fois le nombre de variables. Le seuil de Bonferroni pour une p-value de 5 % est de $p = 5 \times 10^{-3}$

Tableau 6.2. Tableau des corrélations en régime de crue*.

	^{224}Ra	^{228}Ra	^{226}Ra	^{222}Rn-	EC
^{224}Ra		5,71E-04	4,99E-03	5,81E-01	6,16E-01
^{228}Ra	0,58		7,04E-09	7,12E-01	6,56E-01
^{226}Ra	0,49	0,83		5,32E-01	8,05E-01
^{222}Rn	0,10	0,07	0,12		3,78E-01
EC	0,09	0,08	0,05	-0,16	

*valeurs de corrélation sous la diagonale, probabilités au-dessus de la diagonale

En régime de crue, les isotopes du radium restent corrélés entre eux (p-values sous le seuil de Bonferroni). Cependant ces corrélations sont différemment reparties entre les isotopes en comparaison de celles calculées dans le tableau de corrélation incluant toutes les données. Dans ce cas la corrélation (^{224}Ra; ^{226}Ra) est moins élevée et significative, tandis que pour le couple (^{224}Ra; ^{228}Ra) la corrélation est plus forte qu'elle ne l'était. La corrélation (^{228}Ra; ^{226}Ra) reste élevée (0,83). Le ^{222}Rn ne présente aucune corrélation avec les isotopes du radium ou la conductivité. Le résultat le plus remarquable de cette séparation des données selon le régime hydraulique reste que la conductivité électrique est complétement décorrélée des isotopes du radium en régime de crue.

Tableau 6.3. Tableau des corrélations pour un régime sans crue*.

	^{224}Ra	^{228}Ra	^{226}Ra	^{222}Rn	EC
^{224}Ra		5,76E-04	1,05E-01	2,96E-01	9,15E-02
^{228}Ra	0,78		1,61E-02	5,77E-01	1,66E-02
^{226}Ra	0,44	0,61		7,40E-01	1,27E-02
^{222}Rn	-0,29	-0,16	-0,09		2,30E-01
EC	0,45	0,61	0,63	0,33	

*valeurs de corrélation sous la diagonale, probabilités au-dessus de la diagonale

Le Tableau 6.3 ayant été généré avec peu de données, les probabilités sont moins significatives pour des raisons techniques, sauf pour le couple (^{224}Ra; ^{228}Ra). Cependant, si l'on ne regarde que la valeur prise par le coefficient de corrélation, des corrélations positives, même faibles, existent entre tous les isotopes du radium, et aussi entre ces isotopes et la conductivité électrique. On note que ce coefficient n'est que de 0,45 pour le couple (^{224}Ra; EC), soit seulement 20 % de la variance expliquée. Une corrélation négative de 0,29 est calculée pour le couple (^{222}Rn, ^{224}Ra) et positive ,0,33, pour le couple (^{222}Rn, EC). Ces corrélations ne sont pas significatives au sens statistique mais un lien entre ces variables semble exister. Ces résultats contrastent avec le tableau précédent. La relation des isotopes du radium, entre eux et avec la conductivité, est affectée par le régime hydraulique.

6.5 Discussion

6.5.1 Dynamique radon et radium dans les eaux de surface

6.5.1.1 Décharge d'eau souterraine, la diffusion et la désorption alimentent le lac en isotopes à vie longue

Les activités en radium dans le lac B hors période de crue sont supérieures ou égales aux activités au Z16 situé dans l'aquifère régional en amont du lac B. Comme l'aquifère alimente le lac B, il est surprenant de trouver des activités plus élevées dans le lac. Les activités sont d'autant plus élevées que ce lac est, hors période de retournement, stratifié avec une conductivité électrique qui va croissant selon la profondeur (Masse-Dufresne et al., 2019). L'activité en radium est majoritairement soutenue par la décharge d'eau souterraine, la diffusion depuis les sédiments et la désorption du radium des sédiments. En faisant un bilan schématique de l'apport de radium dans le lac, on peut supposer que la décharge d'eau souterraine est uniforme sur toute la colonne à l'interface entre la berge à l'extrême N-E pour tous les isotopes. La diffusion depuis les sédiments est répartie selon la compaction de la matrice sableuse, donc, grossièrement, en croissant avec la profondeur. Enfin la désorption du radium est fonction de la conductivité électrique qui augmente avec la profondeur dans ce lac (Masse-Dufresne et al., 2019). L'addition de ces trois

mécanismes mène à une augmentation de l'activité en profondeur dans le lac pour tous les isotopes du radium. Les isotopes à vie longue s'y accumulent (une valeur observée de 60 dpm/20 L en ^{228}Ra a été retirée des diagrammes en boîte pour ne pas fausser la représentation de la distribution) tandis que ceux à vie courte disparaissent par décroissance radioactive. C'est-ce qui explique l'activité plus forte du ^{226}Ra dans le lac par rapport à l'activité obtenue au Z16 sur la rive amont. Par ailleurs des échantillonnages prélevés sur un autre piézomètre (non-inclus dans les données présentées) en amont du lac montrent une activité et une conductivité électrique beaucoup plus élevée que celle du Z16. L'écoulement souterrain n'est donc que partiellement représenté par le Z16. Durant la période de crue, l'alimentation du lac en isotopes vient partiellement du lac A, diminuant l'activité observée. L'activité dans le lac en ^{226}Ra chute ainsi très nettement par rapport à la période hors crue. Cette baisse s'explique partiellement par une dilution, re-adsorption sur les sédiments à l'interface du lac et dans le lac.

Le lac est très clairement une ressource en isotopes à vie longue de radium pour le banc central où s'effectue l'infiltration. C'est donc un pôle géochimique de ^{226}Ra et ^{228}Ra. Par contre, il est pauvre en ^{224}Ra, il n'approvisionne donc pas le banc central en ^{224}Ra. Cette interprétation est en concordance avec les récentes recherches du le radium et les lacs (Liao et al., 2020; Zhang, 2025).

6.5.1.2 Corrélation entre le ^{224}Ra et ^{222}Rn artificiellement créé par les données

La corrélation entre le ^{224}Ra et le ^{222}Rn peut être importante pour démontrer que l'activité en ^{224}Ra est reliée au temps de séjour de l'eau, cette partie vise à vérifier cette corrélation pour en mesurer la portée.

La matrice de corrélation (Tableau 6.1) et la deuxième ACP (Figure 6.4), montrent une corrélation modérée, mais significative entre le ^{224}Ra et le ^{222}Rn. Cette occurrence de deux entités chimiques différentes, mais ayant une demi-vie semblable, est en contradiction apparente avec l'hypothèse que seule la salinité contrôle la présence du ^{224}Ra, mais elle laisse présumer d'un lien temporel entre les deux. Cependant, le ^{222}Rn est modérément corrélé au pH et à l'ORP, de la même façon que le ^{224}Ra. Or, si la conductivité électrique est un mécanisme de retard du radium, le pH et l'ORP le sont aussi (Gonneea et al., 2008).

Ces deux variables peuvent être des variables intermédiaires créant artificiellement une corrélation, notamment dans l'eau de surface, car, le radon étant volatile, il n'y reste pas longtemps. Le ^{224}Ra ne reste pas longtemps non plus dans les eaux de surface à cause de sa demi-vie. Comme le pH et l'ORP des eaux souterraines et des eaux d'infiltration ont des signatures bien différentes, deux pôles sont artificiellement créés au sein des données. Il y a un pôle « infiltration » ^{222}Rn -^{224}Ra, fort, associé à certaines valeurs de pH et d'ORP, et, de l'autre, un pôle « eaux de surfaces » associé à un ^{222}Rn -^{224}Ra quasi nul, un pH plus élevé et une signature d'ORP différente. Ces deux pôles créent une corrélation dans les données valable pour les eaux de surface, mais qui n'est pas généralisable aux eaux d'infiltration. Les deux isotopes qui ont la même demi-vie ne sont pas reliés entre eux par un temps de séjour qui validerait la possibilité que le ^{224}Ra soit acquis par production lors de l'infiltration.

6.5.2 Cinétique d'adsorption de désorption du radium durant la crue au piézomètre Z16

Au piézomètre Z16, les relations entre les isotopes du radium et la conductivité électrique ont des profils tout à fait particuliers (Figure 6.5). Cette partie vise à mieux comprendre ces variations.

La Figure 6.7 présente un modèle d'interprétation de l'évolution du radium dans le piézomètre Z16. Le ^{224}Ra est utilisé dans cette figure comme proxy de tous les isotopes du radium (Matériel Supplémentaire 6.7.4). Les quatre isotopes du radium évoluant selon la même tendance, mais avec des demi-vies différentes, les variations d'activité résultent de mécanismes de retard ou de relargage via l'adsorption-désorption. On note cependant que l'activité en ^{224}Ra est légèrement supérieure à celles des autres isotopes aux maximas d'activité (Matériel Supplémentaire 6.7.4). Cet excédent peut être la marque de production de ^{224}Ra, en plus de la désorption, associée à une remise en équilibre après la dilution consécutive à la crue.

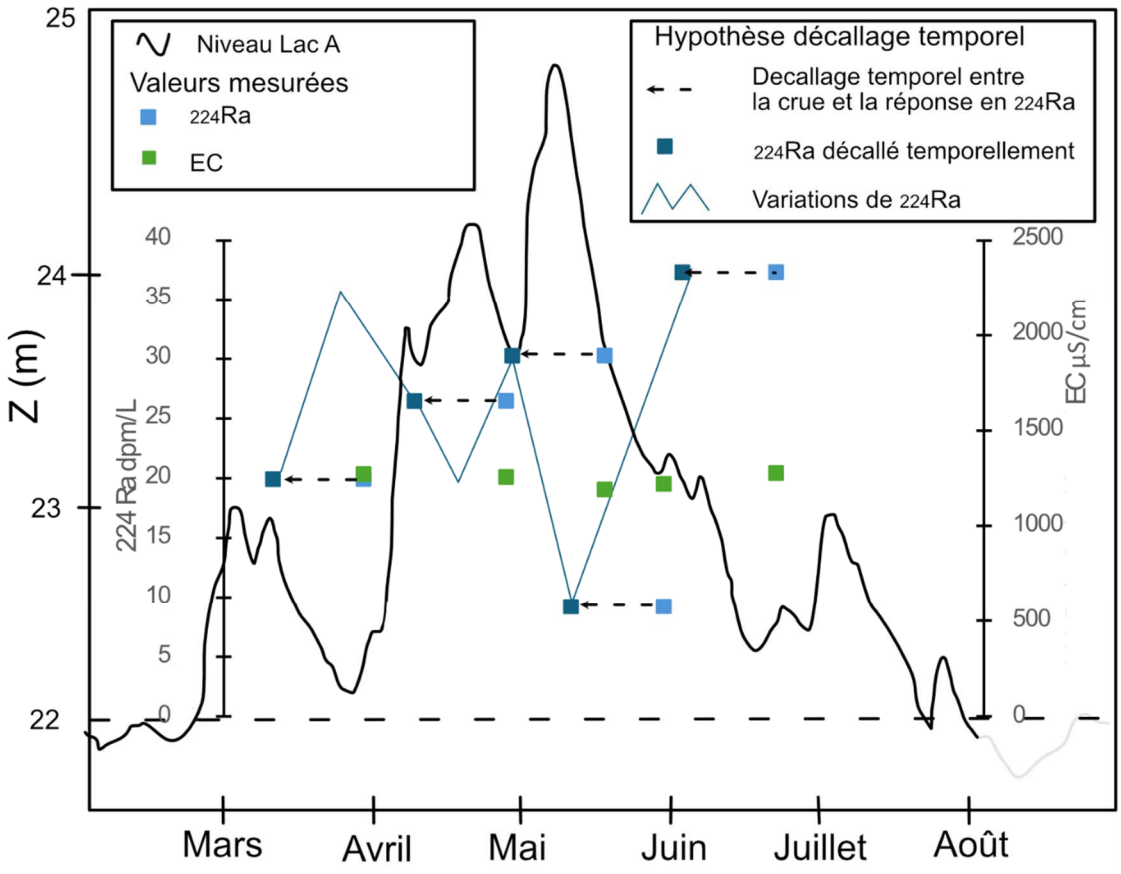


Figure 6.7. Interprétation de l'évolution du ^{224}Ra au piézomètre Z16 durant la crue. La ligne de niveau d'eau du lac DM alimentant le lac A est tirée et adaptée de Masse-Dufresne et al., (2019).

Les points de radium mesurés sont représentés en bleu clair sur la Figure 6.7, leurs variations sont en décalage par rapport aux différents pics de crue. Sachant que les niveaux d'eau mesurés en continu montrent que le pic de crue au lac DM est simultané à celui du Lac B, et en partant de l'hypothèse qu'il y a un délai entre la crue en surface et la réponse en radium, on pose que ce délai ne change pas durant la période d'étude, le fractionnement des données ne permettant pas d'hypothèse plus fine. Sur la base de ces hypothèses, un décalage artificiel a été appliqué aux données de radium pour examiner la corrélation éventuelle entre leurs variations et celles du niveau d'eau du lac.

Le décalage temporel a été évalué avec une méthode «pic à pic » en callant au mieux les pics d'activités en radium avec les pics de niveau d'eau et en posant l'hypothèse qu'une baisse de niveau entraîne une baisse générale de la conductivité électrique du milieu et une

désorption, et qu'inversement, une augmentation du niveau d'eau entraîne une dilution et adsorption du radium donc une diminution d'activité. Ce décalage est présenté sur la Figure 6.7 avec des points d'échantillonnage décalé en bleu foncé. L'évolution supposée du radium entre les points de mesure décalés est représentée en bleu foncé. Le décalage est de 19 jours.

Ce décalage inclut une portion de la crue, l'infiltration (gravitaire et souterraine) de l'eau de crue, l'adsorption consécutive à l'infiltration et la désorption consécutive à la décrue. Si on suppose une crue instantanée, une adsorption instantanée et un écoulement piston :

$$t_{délais} = t_{infiltration} + t_{desorption}$$

Une estimation du temps d'infiltration variant de 1 à 16 jours mène à une estimation du temps de désorption de 19 à 4 jours. La première estimation correspond à ce qui est cité dans la littérature pour un modèle à l'équilibre (Bassot et al., 2000; Krishnaswami et al., 1982).

Ce résultat à deux conséquences. Pour la question qui nous occupe principalement, celle de l'acquisition du radium, elle démontre qu'au piézomètre Z16 les variations de radium ne sont pas reliées à l'infiltration, mais bien à la salinité, puisque c'est l'adsorption-désorption qui mobilise le radium. Cependant aucune corrélation, calculée avec des méthodes statistiques de base, entre les deux ne peut être établie, puisqu'il y a un décalage temporel entre les deux séries de données. Ensuite cette configuration particulière a permis de déduire de manière originale une quantification de la cinétique de désorption *in situ*.

6.5.3 Acquisition du ^{224}Ra en phase d'infiltration

Le Tableau 6.3 de corrélations montre qu'une fois retirées les observations liées à la dynamique de la crue et celles de l'eau de surface, les isotopes du radium sont toujours corrélés entre eux. La conductivité électrique reste aussi, bien que faiblement et de façon non significative, corrélée aux isotopes du radium. Ces observations plaident pour un contrôle du radium par la conductivité électrique. Si les activités des isotopes du radium évoluent toutes de la même façon, c'est que la demi-vie, donc le temps, n'intervient pas dans leur contrôle, mais qu'il s'agit d'un mécanisme instantané et indépendant de ces demi-vies.

D'autres observations montrent au contraire un contrôle par acquisition. D'abord, si les isotopes du radium sont corrélés à EC (Tableau 6.1 et Figure 6.4), la corrélation ^{224}Ra et EC n'est que de 0,45, donc elle n'explique que 20 % de la variance. Ensuite l'évolution de EC sur la Figure 6.5 montre que, d'une part que la conductivité est bien conservative sur le site puisqu'elle n'évolue pas sur la ligne d'infiltration, mais, d'autre part, que l'activité en ^{224}Ra augmente le long de cette ligne. Le mécanisme sous-jacent à cette augmentation n'est donc pas la désorption, EC n'ayant pas changé, mais bien la production de ^{224}Ra. L'eau, en s'infiltrant, s'est chargée de ^{224}Ra. En l'absence de changement de salinité, le ^{224}Ra est donc un bon traceur temporel pour ce type d'aquifère où les temps de séjours de l'eau sont de l'ordre de quelques semaines seulement. Cependant, si le ^{224}Ra est un traceur avec une fenêtre temporelle adaptée au site d'étude, le corollaire est que le ^{228}Ra et le ^{226}Ra ne le sont pas et restent constants le long de la ligne d'infiltration. Le critère n'est pas satisfait, principalement en raison de la faible densité des données recueillies dans le lac B et aux piézomètres, rendant leur interprétation incertaine. Cela ne remet pas en question la validité du critère, mais souligne l'impossibilité de le démontrer avec le jeu de données actuel.

L'acquisition du ^{224}Ra par infiltration explique par ailleurs la corrélation différentiée entre les isotopes du radium et la conductivité électrique. Le ^{224}Ra serait moins corrélé à EC car un autre mécanisme gouvernerait sa mobilité, tandis que les ^{226}Ra et ^{228}Ra resteraient plus corrélés à EC.

La répartition des activités en fonction de EC présentée dans la Figure 6.5 montre bien qu'une limite, linéairement dépendante de la conductivité, conditionne la présence de radium dans le milieu. Cette limite est la même pour les trois principaux isotopes du radium. Cette ligne détermine la partition entre la forme libre et la forme adsorbée du radium, mais les deux formes coexistent selon les limites définies par cette ligne. Par ailleurs, comme tous les isotopes du radium ont la même constante d'adsorption et de désorption, le ratio des coefficients directeurs de chacune de ces droites représente donc le ratio des isotopes à l'équilibre.

6.5.4 Normalisation des activités en radium par la conductivité électrique

La question se pose de savoir si le radium dissous, en dessous du seuil limite défini dans la partie précédente, peut être utilisé comme traceur de l'eau d'infiltration. Pour tester cette hypothèse, les activités en radium ont été normalisées par l'activité maximale correspondant à la conductivité électrique que chaque point d'observation.

L'équation résultante est la suivante :

$$Ra' = Ra \times \frac{EC_{max}}{EC_{Ra}} \tag{6.1}$$

À partir de là les données corrigées vont être analysées comme des données premières d'échantillonnage.

6.5.4.1 Analyse des pôles de mélange et de la phase d'infiltration

La Figure 6.8 présente l'évolution du Ra en fonction du temps pour les trois principaux isotopes du radium et le ^{222}Rn. Les données corrigées montrent que les activités en ^{224}Ra dans les piézomètres du flanc N-E et le puits P1 sont encadrées durant la période de crue par les deux pôles VP et Z16. Un peu avant et après la crue l'activité de Z16 chute. Après la crue Z16 n'est donc plus un pôle géochimique. Les activités dans les piézomètres Z12 et Z13 et au puits suivent les mêmes tendances que celles du radon. C'est la phase de régime d'infiltration. Cependant le régime semble déjà à l'équilibre séculaire (voir radon), en raison des incertitudes dues au manque de données sur cette période, le raisonnement ne peut être poussé plus loin. Ce serait à partir de là que des taux de mélange et une extrapolation au temps de séjour seraient pertinente.

Pour les isotopes à vie longue, la Figure 6.8 confirme une augmentation de l'activité dans les eaux de surface. Pour le lac A, cette augmentation n'est pas reliée à une augmentation avec la profondeur, il s'agit bien d'eau en surface. Pour le lac B seul le dernier point, le plus élevé est prélevé à 4 m. Comme nous l'avons observé plus tôt, les isotopes à vie longue dans le lac B, sont un pôle géochimique pour les isotopes à vie longue dans le banc central. Ils en sont la source d'approvisionnement. L'eau d'infiltration est donc déjà très chargée en activité d'isotopes à vie longue aux piézomètres Z12 et Z13. Lors de la phase

d'infiltration, les activités sont globalement à l'équilibre et constantes, ce qui est attendu avec les isotopes à vie longue.

6.5.4.2 Analyse durant la période de crue

Jusqu'à la fin juillet, période du retour à la normale des niveaux d'eau, les activités sont, comme nous l'avons vu précédemment au Z16, alimentées par des rythmes d'adsorption/désorption produits par les phases de crue et décrue. Ces fluctuations, communes aux 3 isotopes du radium considérés, vont de pair avec celles observées dans les piézomètres Z12 et Z13 situés sur le flanc N-E du banc central. La normalisation par la conductivité électrique confirme par ailleurs ce qui a été observé précédemment, l'activité est plus forte pour le ^{224}Ra que pour les autres isotopes du radium. Trois hypothèses qui ne sont pas antinomiques peuvent être posées pour expliquer ce surplus. La première, déjà évoquée, est celle d'une acquisition du ^{224}Ra, c'est-à-dire d'un rééquilibrage après perturbation de l'équilibre séculaire. Dans ce cas, la production d'isotopes n'est plus contrebalancée par la désintégration pour former un seuil asymptotique. Durant cette période qui dure environ 6 fois la demi-vie de l'isotope, les isotopes à vie courte se régénèrent vite. Le ^{222}Rn, qui a la même demi-vie que le ^{224}Ra, est aussi en forte production durant cette période, ce qui confirme cette hypothèse. L'autre hypothèse repose sur le contenu différencié des eaux en isotopes du radium. L'adsorption et la désorption sont identiques pour tous les isotopes, mais s'il y a globalement plus d'un isotope dans l'eau, la matrice sableuse adsorbant et désorbant le radium contient plus de cet isotope et le relarguera selon le même ratio que ce qu'elle contient. Cette différenciation liée à la mémoire de la matrice n'est observable que si l'équilibre isotopique de l'eau porale est modifié. La crue pourrait générer ce type de modifications de l'environnement et donc produire par désorption plus de ^{224}Ra. La dernière hypothèse également déjà évoquée concerne un relargage par la force de la crue de l'eau porale stockée au contact de la matrice et à l'équilibre séculaire avec les isotopes à vie courte, plus probablement qu'à vie longue.

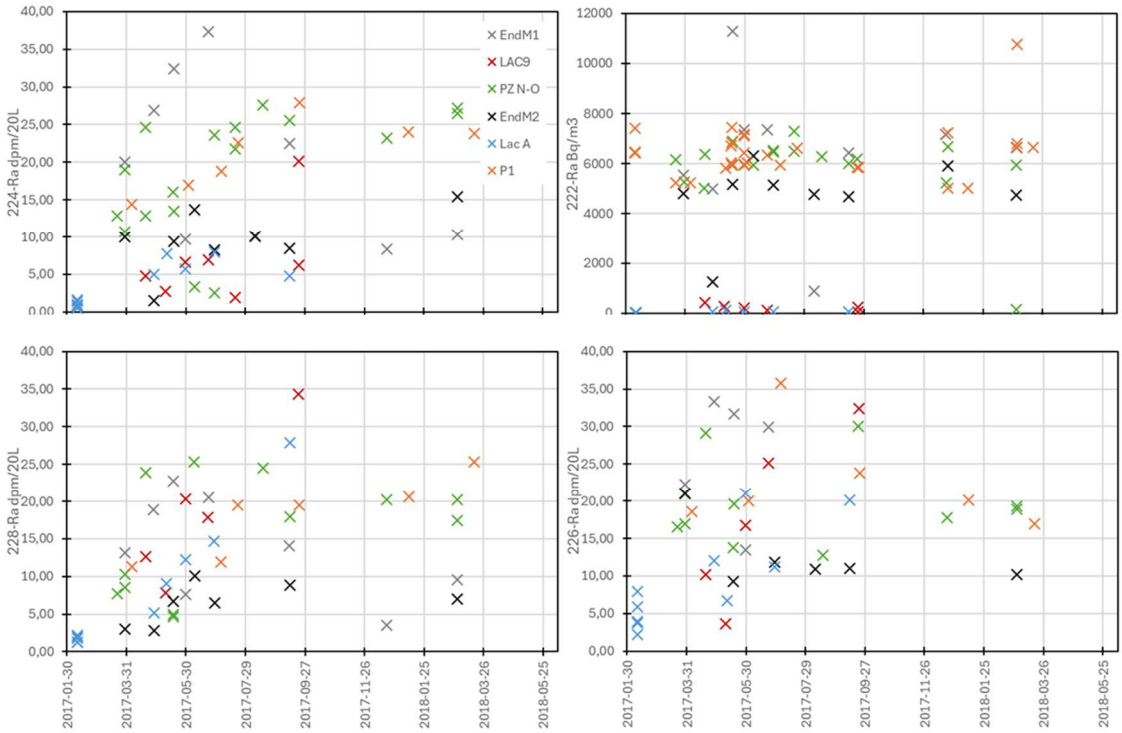


Figure 6.8. Activité normalisée par la salinité en fonction du temps.

Passée cette période de crue, une baisse des activités en ^{224}Ra et ^{228}Ra est observée au Z16, mais il n'y a pas assez de données en radon et en ^{226}Ra pour valider ou invalider la tendance. Globalement, aux autres points d'échantillonnage, la tendance est à la stabilité en radium pour tous les points d'échantillonnage. On observe cependant une diminution globale de l'activité au Z16 par rapport au début de la période d'observation, tandis que l'activité du ^{226}Ra augmente globalement. Une hypothèse possible est que certaines fines situées en amont du lac se seraient déplacées sur le flanc N-O du banc central, réduisant ainsi la capacité de production au premier site au détriment du second. Les données temporelles ne vont pas assez loin pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

6.6 Conclusion

Ce travail avait pour but de réexaminer les mécanismes prévalant dans le contrôle des isotopes du radium dans l'eau. Cela dans un cadre de régime d'écoulement relativement rapide, c'est-à-dire où les cinétiques d'adsorption/ désorption sont de l'ordre de grandeur du temps d'infiltration. C'est seulement dans ce cadre que les facteurs de retard peuvent

devenir négligeables, variables et permettre l'acquisition du radium par production. Le site d'étude a l'avantage d'être géologiquement homogène, permettant de concentrer les interprétations sur les écoulements et les liens entre entités chimiques sans avoir à considérer différents types de roches qui produiraient autant de pôles de radium.

La méthode a d'abord consisté à s'assurer qu'aucun biais connu dans l'environnement chimique n'interférait avec la présence de radium durant la période d'échantillonnage. Ensuite, avec des méthodes classiques de statistiques multivariées, nous avons séparé les variables et mis en évidence celles qui interagissaient avec les isotopes du radium et du radon sur ce site d'étude. Parmi ces résultats, le plus remarquable était que les isotopes du radium étaient corrélés à la salinité de façon significative, mais que cette corrélation était plutôt modérée et ne présentait que 26 à 48 % de la variance. Par ailleurs, cette corrélation n'était pas la même pour tous les isotopes. Ce résultat solide statistiquement montre que le radium n'est pas entièrement contrôlé par la salinité et qu'un ou plusieurs phénomènes additionnels entrent en jeu pour expliquer ses variations. Ce sont ces phénomènes que nous avons cherché à décrypter. Cette première hypothèse a ensuite été partiellement confirmée par l'observation de la distribution des activités du radium en fonction de la salinité. Elle montrait que le radium existe sous forme dissoute, mais que son activité maximale est plafonnée par la salinité de l'eau. La question devenait alors de comprendre si cette forme dissoute provenait de la désorption simple ou pouvait être reliée à l'hydrodynamique. Pour cela la dynamique des écoulements et leur relation aux isotopes du radium devaient être mieux comprises.

Nous avons donc séparé les données selon les différents régimes climatiques (crues) et hydrologiques (eaux de surface, piézomètre amont) qui pouvaient affecter différemment les liens entre isotopes du radium et conductivité électrique. L'étude des eaux de surface a montré que le ^{224}Ra y était présent en faible quantité, du fait du temps de résidence de l'eau par rapport à la demi-vie de l'isotope, tandis que le ^{226}Ra et le ^{228}Ra montraient une très forte activité. La différence d'activité entre le ^{224}Ra en eau de surface et en eau d'infiltration créait par ailleurs artificiellement un lien statistique avec la présence de radon. Du côté du piézomètre amont (Z16) le régime géochimique a été très perturbé par une crue qui a favorisé les phénomènes d'adsorption/désorption. L'activité moyenne avant et après la crue a généralement diminué au Z16.

Une fois ces régimes particuliers et leur impact sur la distribution du radium expliqué, l'attention a pu être portée sur la berge où l'eau s'infiltre hors régime de crue. Sur cette partie le travail statistique sur les données indiquait que le lien entre les isotopes du radium et EC était toujours fort, mais non statistiquement significatif, le lien le plus faible était par ailleurs celui avec le ^{224}Ra. Les données purement géochimiques montraient que l'activité du ^{224}Ra augmentait le long de la ligne d'infiltration sans que ce soit le cas pour la salinité. Cela démontre que le radium s'acquière de façon quantifiable le long d'une ligne d'infiltration. Sur ce type de sites sableux très perméables et dynamiques, le ^{224}Ra a la fenêtre temporelle adaptée à la rapidité des écoulements. A contrario, la berge est alimentée en ^{226}Ra et ^{228}Ra par le lac d'aquifère, mais l'échelle de temps ne permet pas leur augmentation par acquisition.

Pour relier l'acquisition du ^{224}Ra à un temps de séjour, les activités en radium ont été normalisées par la salinité. Mais finalement, la crue centennale qui s'est produite sur le site, a été trop perturbante pour permettre de tirer de l'information de ces données pour cette question. En revanche, ces données ajustées ont permis de voir les déplacements de pôles géochimiques de la berge sur la rive N-O à la berge du banc central suite à la crue. Les dynamiques d'adsorption désorption ont par ailleurs pu chiffrer une cinétique de désorption, valeur fondamentale pour estimer le facteur de retard du radium en eau douce.

6.7 Matériel supplémentaire

6.7.1 Corrélation entre les deux méthodes de calcul du ^{228}Th

DROITE DE CORRÉLATION ENTRE LA SÉRIE DE DONNÉE ^{228}TH AVEC VALEUR INITIALE NULLE ET ^{228}TH AVEC VALEUR INITIALE MESURÉE.

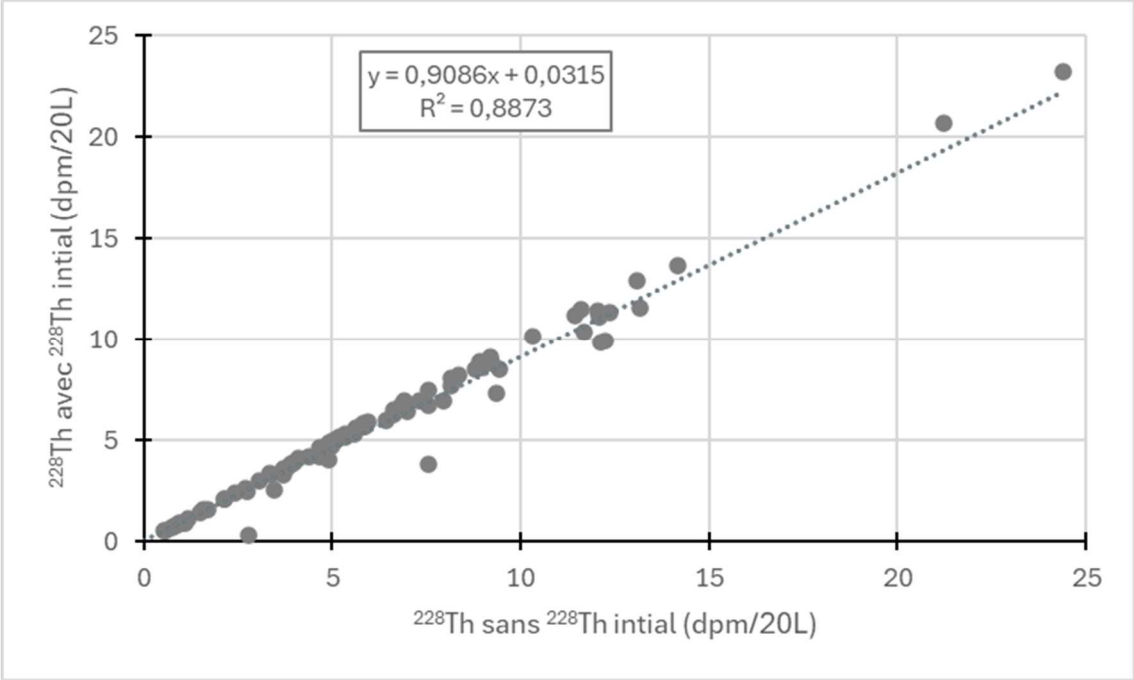


Figure 6.9. Calibrations des méthodes de mesure du ^{228}Th.

Coefficient de corrélation : 0,94. Probabilité : 1.31 x10^{-44}

6.7.2 Corrélation matrice et environnement

Tableau 6.4. Matrice de correlation radioactivité et environnement.

	Temperature (°C)	**EC (µS/cm)**	**pH**	**ORP (mV)**	F (mg/L)	Cl (mg/L)	NO2 (mg/L)	Br (mg/L)	SO4 (mg/L)	NO3 (mg/L)	Na (mg/L)	NH4 (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)
Temperature (°C)		4,25 E-02	1,59 E-01	9,76 E-01	3,41 E-02	3,54 E-02	1,54 E-01	3,13 E-01	6,09 E-03	3,74 E-02	1,01 E-02	6,15 E-01	2,01 E-05	3,47 E-01	1,10 E-01
EC (µS/cm)	0,25		1,47 E-01	2,01 E-01	1,03 E-02	4,29 E-45	5,63 E-01	8,05 E-01	4,13 E-24	3,37 E-04	2,04 E-27	6,20 E-08	5,07 E-13	1,36 E-27	1,56 E-24
pH	0,17	-0,18		3,63 E-01	5,37 E-01	8,21 E-02	3,73 E-01	5,10 E-01	5,48 E-02	6,98 E-01	3,81 E-02	1,60 E-01	2,50 E-02	6,36 E-01	5,84 E-01
ORP (mV)	0,00	-0,16	-0,11		2,02 E-01	4,65 E-01	3,92 E-01	4,13 E-01	5,67 E-01	1,09 E-01	3,76 E-01	3,37 E-03	9,26 E-01	3,11 E-02	7,26 E-02
F (mg/L)	-0,26	-0,31	-0,08	0,16		1,92 E-02	2,29 E-01	4,21 E-01	6,07 E-03	2,82 E-04	9,07 E-02	5,23 E-01	6,14 E-06	5,12 E-02	6,02 E-03
Cl (mg/L)	0,26	0,98	-0,21	-0,09	-0,28		7,07 E-01	9,44 E-01	3,87 E-25	1,24 E-03	7,38 E-30	1,10 E-07	9,44 E-15	5,15 E-20	8,47 E-19
NO2 (mg/L)	-0,17	-0,07	-0,11	0,11	0,15	-0,05		6,95 E-25	5,46 E-01	6,32 E-01	2,80 E-01	4,25 E-01	3,59 E-02	4,92 E-01	6,91 E-02
Br (mg/L)	-0,12	-0,03	-0,08	0,10	0,10	0,01	0,90		8,09 E-01	7,66 E-01	1,96 E-01	2,34 E-01	9,79 E-02	7,63 E-01	2,16 E-01
SO4 (mg/L)	0,33	0,89	-0,23	0,07	-0,33	0,90	-0,07	-0,03		2,81 E-02	1,39 E-18	5,49 E-04	6,82 E-16	5,56 E-13	1,91 E-13
NO3 (mg/L)	-0,25	-0,42	-0,05	0,20	0,43	-0,38	0,06	-0,04	-0,27		8,43 E-03	8,16 E-03	3,18 E-03	3,36 E-05	3,88 E-06
Na (mg/L)	0,31	0,91	-0,25	-0,11	-0,21	0,93	0,13	0,16	0,83	-0,32		2,19 E-08	5,61 E-13	8,67 E-15	1,72 E-12
NH4 (mg/L)	0,06	0,60	-0,17	-0,35	-0,08	0,59	0,10	0,15	0,41	-0,32	0,62		4,36 E-04	9,28 E-06	5,50 E-05
K (mg/L)	0,49	0,74	-0,27	-0,01	-0,52	0,77	-0,25	-0,20	0,79	-0,35	0,74	0,41		8,89 E-06	1,03 E-07
Mg (mg/L)	0,12	0,91	-0,06	-0,26	-0,24	0,85	-0,08	-0,04	0,74	-0,48	0,78	0,51	0,51		1,40 E-30
Ca (mg/L)	0,20	0,89	-0,07	-0,22	-0,33	0,84	-0,22	-0,15	0,75	-0,53	0,73	0,47	0,59	0,93	

Seuil de Bonferroni : $7x10^{-4}$

6.7.3 Corrélation matrice totale

Tableau 6.5. Matrice de correlation comprenant toutes les variables.

	^{224}Ra	**Th228**	^{228}Ra	^{226}Ra	**Rn-222**	**T**	**EC**	**pH**	**ORP**	**F**	**Cl**	**NO**	**Br**	**SO4**	**NO3**	**Na**	**NH4**	**K**	**Mg**	**Ca**
^{224}Ra	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,00	0,19	0,08	0,58	0,00	0,25	0,08	0,01	0,08	0,00	0,00	0,08
Th228	0,52	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,80	0,15	0,00	0,34	0,90	0,08	0,00	0,42	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
^{228}Ra	0,75	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,07	0,00	0,34	0,51	0,25	0,00	0,78	0,93	0,00	0,09	0,00	0,01	0,00
^{226}Ra	0,75	0,64	0,99	0,00	0,00	0,00	0,39	0,08	0,00	0,39	0,47	0,34	0,00	0,85	0,84	0,00	0,13	0,00	0,01	0,00
Rn-222	0,73	0,45	0,81	0,82	0,00	0,00	0,01	0,64	0,00	0,53	0,14	0,66	0,00	0,61	0,37	0,01	0,15	0,00	0,00	0,03
T	0,80	0,56	0,85	0,86	0,85	0,00	0,08	0,46	0,00	0,91	0,05	0,07	0,00	0,41	0,21	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
EC)	0,50	0,05	0,13	0,15	0,42	0,30	0,00	0,00	0,10	0,09	0,07	0,21	0,13	0,08	0,07	0,90	0,50	0,02	0,00	0,41
pH	-0,21	0,25	0,31	0,31	0,08	0,13	-0,58	0,00	0,25	0,10	0,43	0,09	0,32	0,27	0,49	0,08	0,04	0,63	0,45	0,01
ORP	0,60	0,86	0,72	0,69	0,57	0,67	0,29	0,20	0,00	0,49	0,30	0,04	0,00	0,86	0,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	-0,23	-0,17	-0,17	-0,15	-0,11	-0,02	-0,30	0,29	-0,12	0,00	0,72	0,07	0,40	0,26	0,37	0,37	0,50	0,16	0,33	0,75
Cl	-0,30	-0,02	-0,12	-0,13	-0,26	-0,33	-0,32	0,14	-0,18	-0,06	0,00	0,20	0,58	0,43	0,40	0,64	0,17	0,66	0,04	0,89
NO2	-0,10	-0,30	-0,20	-0,17	-0,08	-0,32	0,22	-0,30	-0,36	-0,31	0,22	0,00	0,05	0,74	0,80	0,05	0,00	0,20	0,59	0,00
Br	0,59	0,89	0,69	0,65	0,53	0,64	0,26	0,18	0,98	-0,15	-0,10	-0,34	0,00	0,97	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO4	0,20	-0,14	-0,05	-0,03	0,09	0,15	0,31	-0,20	-0,03	-0,20	0,14	0,06	-0,01	0,00	0,00	0,90	0,98	0,10	0,19	0,15
NO3	0,30	-0,12	0,02	0,03	0,16	0,22	0,32	-0,12	0,01	-0,16	0,15	-0,04	0,04	0,91	0,00	0,86	0,43	0,07	0,10	0,30
Na	0,43	0,78	0,69	0,65	0,42	0,56	0,02	0,30	0,85	-0,16	0,08	-0,35	0,85	-0,02	0,03	0,00	0,05	0,00	0,01	0,00
NH4	6,98 E-01	5,50 E-01	4,63 E-01	5,11 E-01	6,23 E-01	-1,35 E-01	7,07 E-01	-1,71 E-01	-3,51 E-01	-9,56 E-02	7,22 E-01	2,32 E-01	2,86 E-01	4,68 E-01	-3,29 E-01	7,85 E-01	0,00 E+00	1,74 E-02	6,00 E-05	1,44 E-04
K	3,06 E-01	7,28 E-01	5,88 E-01	3,75 E-01	-1,45 E-01	4,26 E-01	7,45 E-01	-5,73 E-02	-2,45 E-02	-5,38 E-01	7,67 E-01	-2,52 E-01	-1,82 E-01	7,76 E-01	-4,86 E-01	6,06 E-01	4,05 E-01	0,00 E+00	8,87 E-04	6,39 E-05
Mg	6,25 E-01	7,44 E-01	6,31 E-01	5,25 E-01	3,91 E-01	4,39 E-02	9,08 E-01	-8,59 E-02	-2,91 E-01	-3,03 E-01	8,68 E-01	-8,74 E-02	-2,53 E-02	6,89 E-01	-4,52 E-01	8,03 E-01	6,32 E-01	5,44 E-01	0,00 E+00	1,76 E-12
Ca	5,92 E-01	7,84 E-01	6,67 E-01	4,87 E-01	1,69 E-01	2,31 E-01	8,52 E-01	-2,74 E-02	-2,55 E-01	-3,36 E-01	8,38 E-01	-2,74 E-01	-1,62 E-01	6,84 E-01	-5,35 E-01	7,08 E-01	6,06 E-01	6,31 E-01	8,91 E-01	0,00 E+00

6.7.4 Profils des isotopes du radium au piézomètre Z16

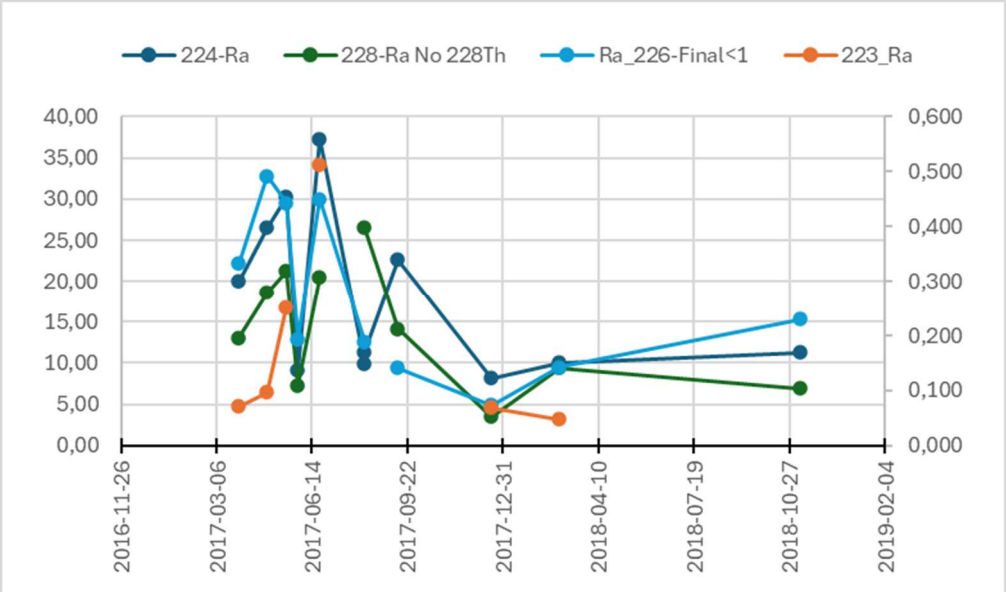


Figure 6.10. Profils des isotopes du radium au Z16.

6.7.5 Évolution des variables dans le temps le long du transect 1

La Figure 6.11 présente l'évolution temporelle du chlore, des isotopes du radium le long du transect 1.

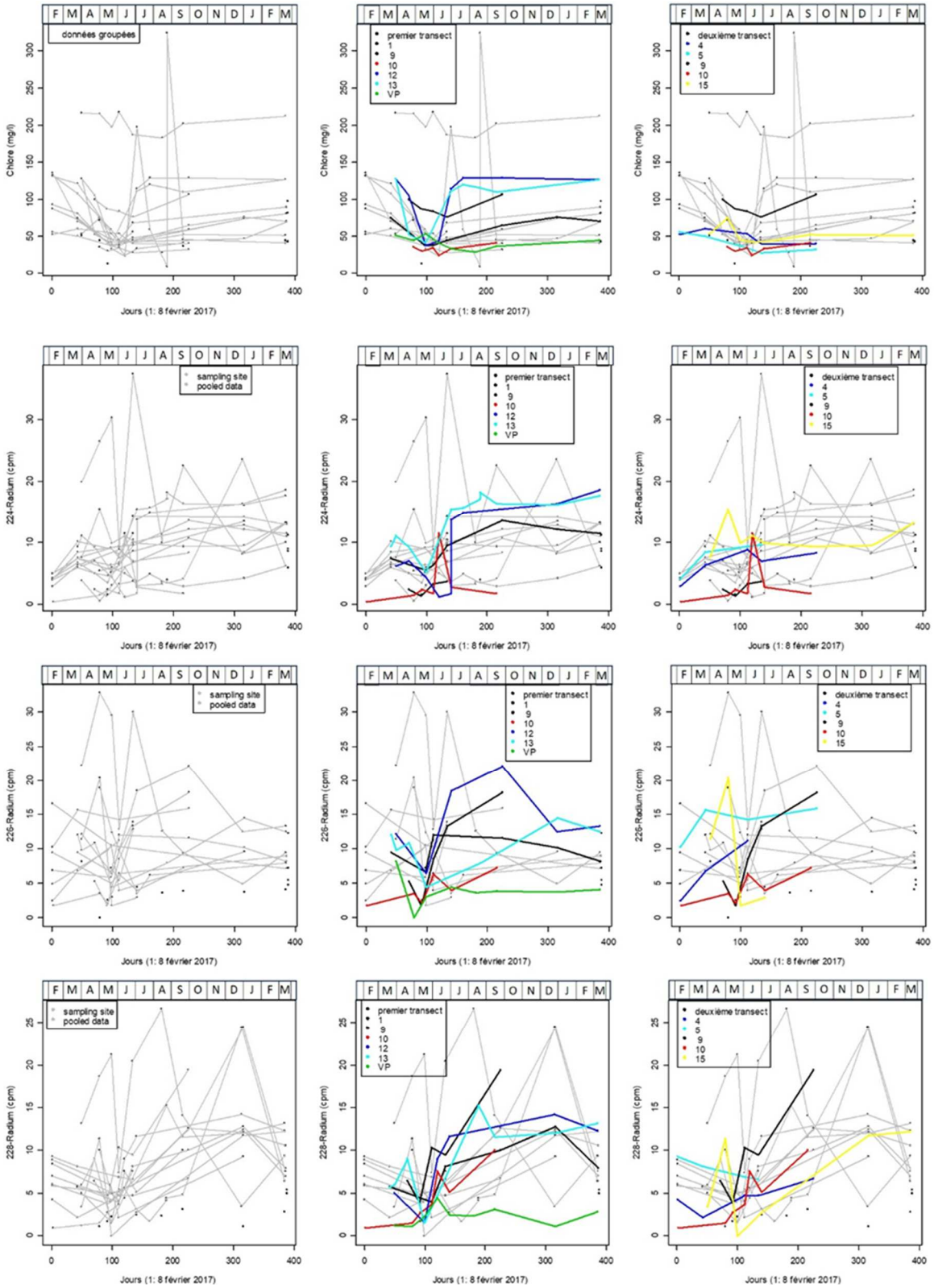


Figure 6.11. Profils des 3 principaux isotopes du radium et du chlore en fonction du temps le long du transect 1.

Figure 6.12 présente l'évolution temporelle du chlore et du radon le long du transect 1.

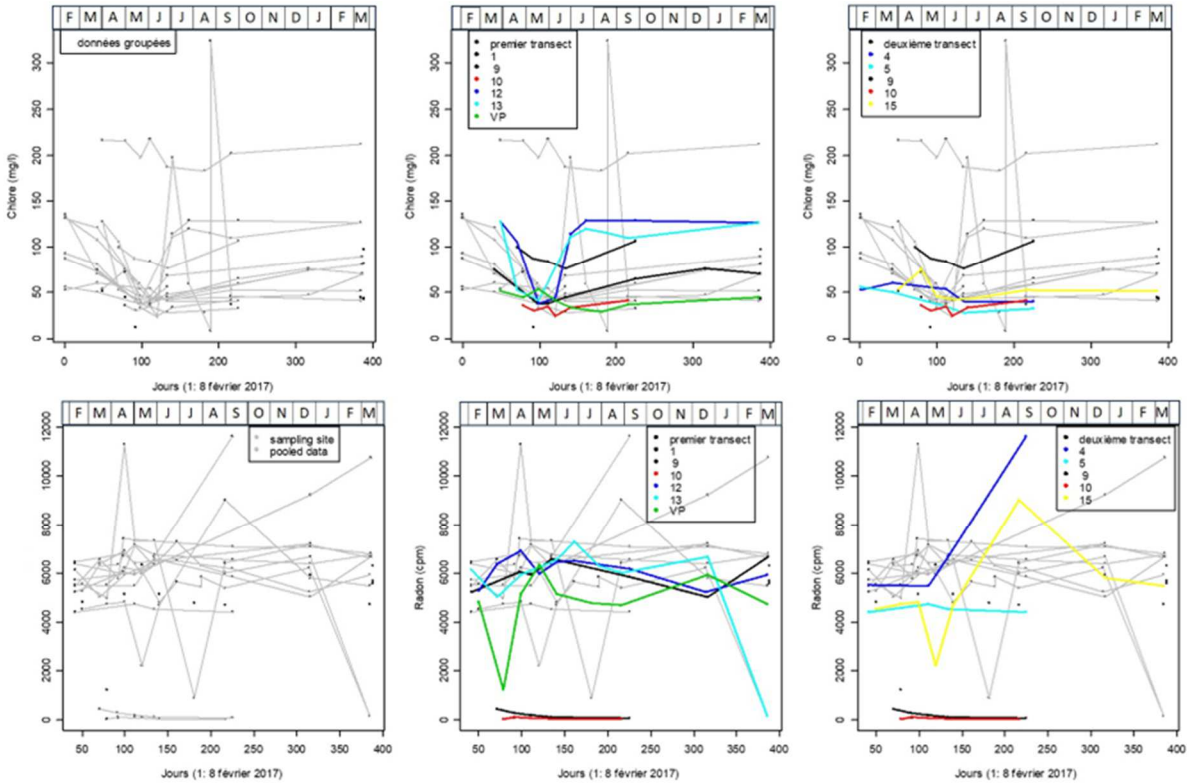


Figure 6.12. Profils du radon et du chlore en fonction du temps le long du transect 1.

CHAPITRE 7 Discussion

La pertinence d'un élément en tant que traceur hydrologique ne repose pas uniquement sur sa fenêtre temporelle, mais résulte d'un ensemble de paramètres étroitement liés aux spécificités de la configuration du système hydrologique considéré. La notion même de temps de résidence recouvre des acceptions variées : âge advectif, âge médian ou moyen, distribution des temps de séjour, entre autres (McCallum et al., 2015; Suckow, 2014b). Ces différentes définitions ne sont pas équivalentes et leur pertinence dépend étroitement des objectifs de l'étude : évaluation de la vulnérabilité d'un aquifère, estimation de la recharge d'un bassin versant, ou encore caractérisation des temps d'infiltration (Michel, 2009)

7.1 Biais d'échantillonnage

7.1.1.1 Biais d'échantillonnages géochimiques

Le travail effectué sur l'échantillonnage a abouti à des conclusions plutôt inattendues. Du point de vue des équilibres géochimiques d'abord, puisque de toute évidence trois jours étaient nécessaires pour que le radium dans le récipient d'eau douce soit récupéré à 100 % et le thorium à 50 %. Cela signifie que le radium s'est adsorbé sur les parois du contenant puis désorbé et qu'en parallèle, le thorium s'est adsorbé. Ce résultat provient-il d'un biais de laboratoire? L'évolution des équilibres chimiques dans les cubitainers peut dépendre d'un changement d'alcalinité entre la sortie de la tuyauterie et l'atmosphère, de changements possibles du pH de l'eau après le spike (le radium est conservé en solution acide), ou encore du chlore contenu dans l'eau du robinet ayant pu se déposer sur les parois avant de s'évaporer.

En l'absence de biais sur les équilibres géochimiques liés aux manipulations de laboratoire ce résultat a des implications importantes sur les cinétiques d'adsorption et de désorption du radium et du thorium. Dans l'état actuel de la littérature, en l'absence de forme colloïdale, le thorium s'adsorbe instantanément. Ce n'est pas le résultat trouvé ici. Nous avons vu pour le radium, dans le cas d'un modèle cinétique de premier ordre à l'état stationnaire, que ces cinétiques sont directement liées au facteur de retard qui conditionne la possibilité du radium d'être un traceur. Or, plus la différence entre les deux est grande, plus ce facteur est grand et plus cette possibilité s'amenuise. Ce résultat pourrait montrer,

d'une part, que trois jours sont nécessaires pour atteindre l'équilibre cinétique, mais aussi que l'adsorption n'est pas instantanée. Mais pour généraliser ce résultat a un aquifère, encore faudrait-il démontrer que le cubitainer peut être un modèle d'aquifère - ce qui n'est pas crédible en comparaison des surfaces spécifiques - et que la surface du cubitainer n'interagit pas elle-même dans cette cinétique. Si la question de la généralisation à l'aquifère n'est pas évidente, la question de la cinétique reste entière.

Donc, si le rendement d'échantillonnage est différent entre, d'une part, un pôle très salé, d'autre part, un pôle d'eau douce, quel est ce rendement lorsque la salinité évolue entre ces deux pôles extrêmes ? Cette question se pose tout particulièrement en SGD, où les échantillonnages se font aux pôles extrêmes, eaux souterraines et eaux de mer, mais aussi dans les zones intermédiaires, zone de recirculation où la salinité évolue (Garcia-Orellana et al., 2021). Qu'est-ce qui est alors réellement mesuré ?

Ensuite, dans un milieu d'eau douce, le taux de recouvrement du radium et du thorium est non seulement différent, mais évolutif dans le temps. Cela signifie qu'il y a toujours un fractionnement dû à l'échantillonnage entre les nucléides et qu'en plus, ce fractionnement peut évoluer si un temps d'attente entre prélèvement et filtration change. Une telle situation peut se produire au Québec, où les hivers sont froids et où la filtration ne peut s'effectuer en extérieur juste après l'échantillonnage, pour risque de gel. Rappelons que l'estimation du ^{228}Th est nécessaire à l'estimation du ^{228}Ra. Dans ce cas, les ratios $\frac{^{224}Ra}{^{228}Ra}$ et $\frac{^{228}Ra}{^{226}Ra}$ en sont forcément affectés.

Il est cependant possible que ces interprétations des résultats, majeures mais pessimistes, soient biaisées du fait que les cubitainers utilisés étaient neufs. Dans ce cas, avec des surfaces pauvres en radium/ thorium, les cinétiques et les équilibres chimiques peuvent être différents. Les résultats des tests de saturation des cubitainers n'ont pas été très conclusifs dans ce sens, mais plus de remplissages auraient été nécessaires pour s'en assurer.

Cependant, si le caractère neuf des contenants affecte le rendement d'échantillonnage, il est important de signaler que le premier échantillonnage effectué avec ces cubitainers date de la première campagne de terrain en février 2017, dont les résultats d'analyse sont présentés sur la Figure 7.1.

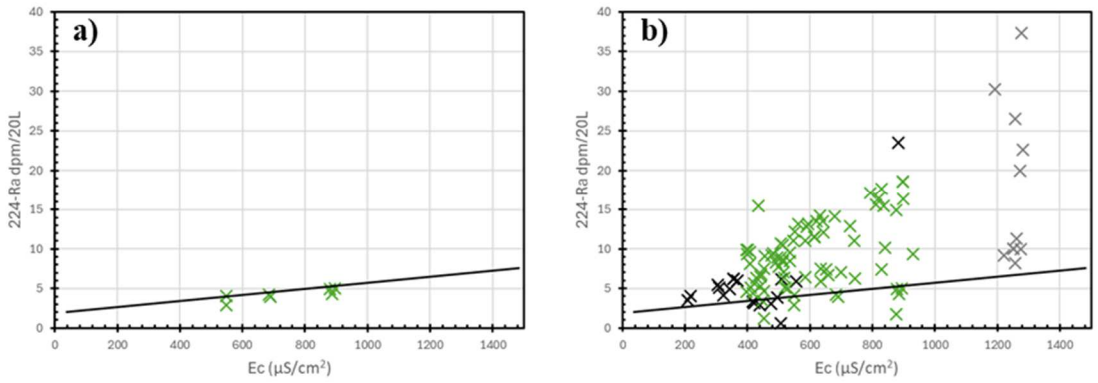


Figure 7.1. a) ^{224}Ra en fonction de EC pour les échantillons de la première campagne d'échantillonnage et b) représente tous les points échantillonnés à l'exception des eaux de surfaces.

La figure de gauche présente les résultats de la première campagne de terrain qui utilisait des cubitainers neufs, tandis que la figure de droite présente tous les points d'échantillonnage, à l'exception des eaux de surface. La droite est tracée empiriquement pour permettre la comparaison entre les points des deux figures. On remarque que les activités des points d'observations échantillonnés en février sont parmi les plus bas. Y a -t-il un effet dû à l'échantillonnage ?

7.1.1.2 Considérations sur le scellement des puits

Plusieurs études ont démontré l'importance de vérifier le scellement des puits qui, s'ils ne sont pas convenablement réalisés, et c'est souvent le cas, peuvent créer des biais d'échantillonnage (Chesnaux & Chapuis, 2007; Santi et al., 2006). Ce problème est critique pour les aquifères confinés, cependant, les mélanges entre l'eau souterraine et une infiltration inopportune après un épisode de crue par exemple pourraient biaiser les analyses. Sur un site déjà en opération, sur lequel les scientifiques sont tolérés, mais aussi très surveillés, il est difficile d'effectuer des tests pour vérifier les scellements. Mais être informé amène à considérer les données avec une certaine circonspection.

Les données récoltées sur le site et qui font l'objet du chapitre 6 ont été prélevées sur le site de filtration sur berge déjà en opération. Si le suivi de la qualité des eaux aux puits de pompage ne laisse peu de doute sur la qualité des scellements des forages et de la préservation du site, cette affirmation est moins forte sur concernant le scellement des

piézomètres. Les piézomètres 12, 13 et 15 ont été installés 3 ans avant la mise en pompage du site, et les piézomètres VP et Z16 n'ont pas d'histoire connue. VP n'a même probablement pas de crépine. Or ces deux piézomètres ont une importance particulière pour notre étude, puisque le premier est le seul piézomètre sur le flanc SO du banc de sable central et Z16 le seul témoin de l'échantillonnage en amont du site. Cependant les données concernant VP n'ont pas montré d'incohérences particulières par rapport à ce qui se produisait de ce côté du banc de sable. Z16 présentait par contre des résultats d'analyse difficiles à interpréter. Notamment le découplage entre EC, qui variait peu, et ^{224}Ra, qui variait beaucoup durant la crue. Cependant, ce découplage ne pourrait pas être expliqué par un problème de scellement du piézomètre car dans ce cas EC varierait aussi beaucoup.

7.2 Biais de mesure

L'évaluation du radium comme traceur de l'eau douce d'infiltration et le développement éventuel de la méthode reposent sur de nombreuses analyses spatio-temporelles des quatre isotopes du radium, ou au moins des isotopes à vie longue et du ^{224}Ra. Étant donné le coût prohibitif que ces nombreuses analyses pourraient représenter, l'idée est venue de développer aussi une méthode d'analyse des quatre isotopes avec un instrument de mesure bon marché. Mais la réussite de ce développement ne conditionne en rien celle de la méthode géochimique de traçage au radium. En revanche un développement convaincant rayonnerait au-delà de ce champ d'application.

Comme tout développement d'une méthode de mesure, celle-ci dépend de la précision, de l'exactitude et de la limite de détection de cette mesure. Dans le cas du radium en eau douce, une principale conséquence de l'adsorption sur la matrice solide de l'aquifère du radium est que celui-ci a une activité faible dans l'eau. La limite de détection de l'appareil de mesure doit en conséquence être basse. Le RaDeCC a justement une limite de détection basse pour les isotopes à vie courte. Le développement de la méthode pour le ^{226}Ra a montré que le radium pouvait être détecté sous un 1 dpm/20 L et que la MDA dépendait essentiellement du nombre de comptages. Par contre, l'incertitude sur un échantillon non mixte (^{226}Ra seul) reste élevée pour des échantillons à faible activité mais aussi à forte activité. Un optimum étant atteint entre 10 et 30 dpm/20 L. Les échantillons mixtes ont une plus grande incertitude, qui, en attendant un développement ultérieur de la méthode, reste

autour de ± 2 dpm. Dans ce cas, la mesure est plus qualitative (activité basse, moyenne, élevée) que réellement quantitative.

En calibrant mieux les échantillons mixtes avec des échantillons standards d'activité variée, en doublant ou triplant les analyses, ce qui certes étire le temps de mesure, la méthode peut être améliorée. Rappelons que cette méthode de mesure du ^{226}Ra au RaDeCC par échantillonnage sur fibre ne nécessite pas la destruction de l'échantillon, ce qui enlève un biais à l'analyse. Mais quoi qu'il en soit, cette méthode étant basée sur une mesure de bruit de fond, il est presque impossible d'en contrôler tous les paramètres. Aussi, elle ne sera jamais aussi précise qu'une analyse du ^{226}Ra en spectrométrie gamma, alpha ou en spectrométrie de masse. Mais elle sera toujours moins chère. En contrepartie, la précision pour les isotopes à vie courte et indirectement celle du ^{228}Ra est excellente si elle est mesurée à intervalles réguliers (Moore, 2008).

Notons cependant que la méthode de validation de la mesure du ^{226}Ra a été effectuée avec des échantillons synthétiques, c'est à dire enrichis avec une solution de ^{226}Ra. Dans ce cas, quelques gouttes de ^{226}Ra ont été injectées sur des fibres de manganèse flottant dans de l'eau contenue dans un bécher en téflon. La méthode n'a pas été la même pour les échantillons de ^{232}Th, pour lesquelles la procédure d'échantillonnage a été entièrement reproduite en laboratoire. Cette méthode de fabrication d'échantillon par «spike» a pu créer une adsorption différenciée sur les fibres de manganèse, entraînant une forte variabilité de la mesure. Une telle variabilité a été remarquée pour l'échantillon intermédiaire STD3 dont l'activité était de 28 dpm.

La principale conséquence de ces incertitudes concernant la mesure est que les données de ^{226}Ra ont été interprétées avec précaution, et souvent plus pour confirmer ce que le ^{228}Ra pouvait montrer comme autre isotope à vie longue. Pour cette raison, les ratios impliquant du ^{226}Ra n'ont pas été considérés.

7.3 Acquisition du radium

Un point très important a été marqué dans ce travail. Il a mis en évidence l'acquisition le long d'une ligne d'infiltration d'un isotope du radium. C'est le point de départ inconditionnel pour le développement de la méthode. Il est nécessaire maintenant de faire

le même constat sur toute une ligne d'infiltration sur un transect transversal, pour pouvoir relier l'augmentation de l'activité à la distance de l'eau de surface par rapport à la berge.

L'isotope du radium pour ce type de configuration semble plus être le ^{224}Ra que le ^{228}Ra. Donc ce n'est pas un apport majeur, comparé à ce qu'offre le ^{222}Rn, car les deux isotopes ont la même fenêtre temporelle, mais étant donné les biais d'échantillonnage et d'analyse propre à chaque méthode, une approche multitraceurs, même de la même gamme, reste avantageuse. D'autant que, sur un autre type d'aquifère, le ^{228}Ra pourrait être approprié.

7.4 Considérations cinétiques

Finalement, à l'examen de la littérature, le frein opposé à l'utilisation des isotopes du radium comme traceurs de l'eau douce d'infiltration repose essentiellement sur des aspects cinétiques. Or, la question de la cinétique d'adsorption et de désorption a été retrouvée à tous les niveaux du développement de la méthode, que cela soit au moment de l'échantillonnage ou au moment de l'interprétation des données. C'est donc un point clef. Or, le traitement qu'en fait la littérature pour légitimer l'impossibilité d'utiliser le radium comme traceur chronologique est plutôt circulaire, la conclusion étant indirectement incluse dans l'hypothèse de départ. La part dissoute du radium est toujours considérée comme désorbée en totalité et non produite. C'est le corollaire direct d'un modèle d'équilibre hydrodynamique entre la phase adsorbée et dissoute à l'état stationnaire postulant que la portion d'activité éjectée par recul par rapport à celle dans la matrice est égale au ratio du radium dissous sur le radon (Krishnaswami et al., 1982). C'est en même temps le seul modèle permettant de d'estimer facilement le facteur de retard. Pour ces raisons pratiques, les travaux effectués en milieu instationnaire ont utilisé le même modèle de départ (Luo and Jiao, 2019)

Dans cette lignée, nous proposons de calculer le facteur de retard et de voir son évolution en fonction de la salinité et de l'activité en ^{224}Ra.

En considérant que la totalité du ^{222}Rn -dissous- est égal à la totalité du ^{226}Ra adsorbé et dissous, le calcul de K_i se déduit ainsi :

$$K_i = \frac{^{222}Rn - {}^{226}Ra}{^{222}Rn}$$

Appliqué au jeu de données, l'évolution de Kd en fonction du ^{224}Ra dissout et l'évolution de la K_i selon la salinité du milieu sont présentés Figure 7.2.

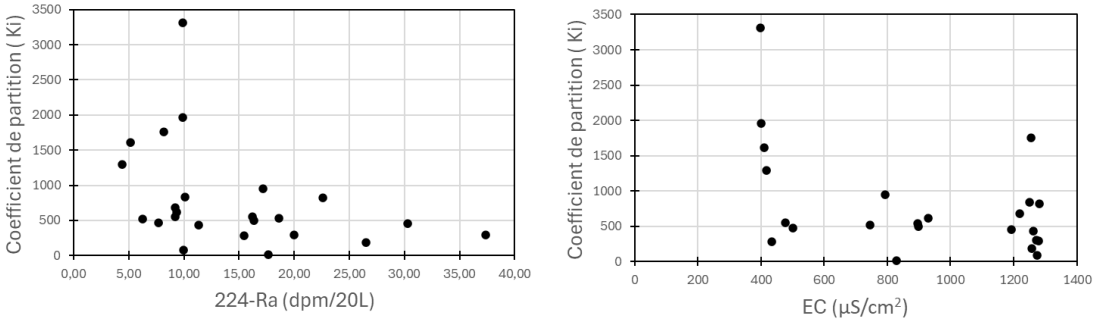


Figure 7.2. Évolution de la Ki telle que définie par Krishnaswami (1982) en fonction de ^{224}Ra et EC pour les piézomètres.

Avec ce calcul le coefficient de partition varie de 182 à 3309 (en enlevant les valeurs minimales, qui sont probablement absurdes aux vues de la littérature).

La figure de gauche montre que l'augmentation du coefficient de partition entraîne une diminution de la quantité de ^{224}Ra disponible dans l'eau. La figure de droite montre que malgré cela, la conductivité électrique du milieu, donc sa salinité, n'entraîne pas une diminution du coefficient de partition. Ce dernier résultat est une contradiction évidente des hypothèses de base posées par la littérature.

Toujours selon l'hypothèse de Krishnaswami et al. (1982), pour une K_i comprise entre 10^2 et 10^3 le ^{224}Ra n'est plus un bon traceur contrairement au ^{228}Ra. Par ailleurs ce coefficient de partition entraîne, si la cinétique d'adsorption est instantanée, une cinétique de désorption qui varie entre 1,4 et 21 jours, directement en lien avec le coefficient de partition. On note que cette fourchette de temps inclut le temps de désorption calculé durant la crue. Or ce temps de désorption est du même ordre de grandeur que celui du temps de séjour dans l'aquifère, le radon est à l'équilibre au niveau de la ligne des puits, donc entre deux et trois semaines. Ce qui démontre au moins que la cinétique de désorption n'est pas à l'équilibre devant le temps de traversée de la berge, et donc que les hypothèses de la littérature ne sont pas applicables à ce cas de figure. Un modèle plus fin, développé par code de calcul où l'équilibre adsorption /désorption ne serait pas atteint serait nécessaire

pour aller plus loin. Cependant, les questions d'échantillonnage sont à mon avis un préalable au développement de la méthode.

7.5 Considérations hydrogéologiques

Les radioéléments des chaînes U-Th ont l'intérêt d'être des traceurs de la lithologie. L'activité cumulative de certains peut être reliée au transport advectif de l'eau (Cook & Herczeg, 2000; Michel, 2009). C'est le cas pour le ^{222}Rn et par conséquent, les isotopes du radium, précurseurs du radon sont naturellement candidats. Dans ce travail, il a été plutôt été question de géochimie. Un bon traceur est d'abord un traceur non-réactif. Ce n'est pas le cas du radium. Or, la possibilité de distinguer la part de production de la part d'adsorption était donc un pré-requis à ce travail. L'homogénéité du site permettait dans un premier temps de faire en partie abstraction de l'hydrogéologie et d'utiliser directement les données pour répondre à la question géochimique. C'est-ce qui a été fait.

La question de l'équilibre d'adsorption a été abordée de façon récurrente à plusieurs étapes de la démonstration. Montrant que l'aspect cinétique a été négligé dans la littérature mais qu'il est en fait central. En effet, un modèle de sorption n'est à l'équilibre que si la vitesse du fluide est suffisamment lente pour permettre cet équilibre. Y a-t-il un seuil de vitesse au-dessous duquel la diffusion l'emportant sur l'advection et en conséquence l'adsorption est le mécanisme dominant ? Davidson & Dickson, (1986) montrent que pour les isotopes à vie courte, la dispersion hydrodynamique permettrait de conserver plus longtemps les isotopes à vie courte dans l'eau. Toutes ces considérations sur des paramètres clefs de l'hydrogéologie et qu'il sera nécessaire d'aborder à la prochaine étape.

CHAPITRE 8 Conclusion

Ce travail consistait à évaluer le potentiel du radium comme traceur de l'eau douce d'infiltration. Il comprenait trois étapes principales. En premier lieu, les méthodes d'échantillonnage déjà existantes en eau salée ont été testées en eau douce. Il s'est avéré que l'adsorption du radium sur les parois des contenants d'échantillonnage pouvait créer un biais important dans le rendement d'échantillonnage. Ce rendement est dépendant de la salinité, mais aussi du temps de stagnation de l'eau entre le prélèvement de l'eau et la filtration. Par ailleurs, un fractionnement peut se produire entre le radium et le thorium, ce qui a des implications directes sur l'évaluation du fractionnement chimique impliquant le ^{228}Ra. Une partie du radium adsorbé sur les parois du contenant peut se désorber à l'échantillonnage suivant, au moins si un temps court s'est écoulé entre deux échantillonnages. En conséquence, il est recommandé de ne pas utiliser de cubitainer. Si cela ne peut être mis en pratique, une autre option consiste à dédier les cubitainers d'échantillonnage à chaque point d'échantillonnage, de les rincer après chaque échantillonnage à la DIW, et à laisser l'eau stagner plusieurs jours dans le cubitainer.

L'objectif suivant était de mettre au point une méthode de mesure optimale du radium. Cette méthode devait idéalement permettre de mesurer les quatre isotopes du radium en limitant les biais entre eux, et permettre de mesurer de nombreux échantillons, le tout avec des techniques d'échantillonnage et d'analyse ayant une prise en main facile et peu coûteuse. Ce choix s'est porté sur le RaDeCC, un instrument déjà conçu pour mesurer le ^{223}Ra et le ^{224}Ra, et donc aussi, indirectement, le ^{228}Ra. Une méthode proposée dans la littérature a été améliorée pour mesurer le ^{226}Ra. Après avoir optimisé le protocole et développé une correction pour les échantillons contenant du ^{224}Ra, il est apparu que cette mesure améliorée permettait d'obtenir une erreur relative de l'ordre de 12 % pour des échantillons de ^{226}Ra seuls. Par contre, l'incertitude était plus forte pour les échantillons mixtes, c'est-à-dire contenant du ^{226}Ra et du ^{224}Ra (donc aussi du ^{228}Ra). Pour réduire encore l'erreur sur cette méthode prometteuse, des calibrations avec des solutions sources contenant du ^{224}Ra à diverses concentrations sont recommandées. Dans tous les cas, plusieurs doublons et mesures ponctuelles entre différents appareils de mesure, comme un gamma-ray, devraient être régulièrement effectués. Des mesures au RAD7 effectuées

directement dans des bouteilles d'échantillonnage après trois semaines d'équilibration pour assurer l'équilibre stationnaire entre le ^{222}Rn et le ^{226}Ra ont été testées, mais un développement ultérieur de la méthode nécessiterait des échantillons ayant une plus forte activité que ceux du site.

Enfin; l'étude sur le site de filtration sur berge a permis de montrer que le lien entre la salinité et le radium n'expliquait pas toute la variation du radium. Sur ce site, la conductivité électrique est un traceur conservatif. L'évolution des activités a montré que hors période de crue, l'activité du ^{226}Ra augmentait avec la distance dans la berge par rapport à l'eau de surface. Cependant, les perturbations causées par la crue n'ont pas permis d'utiliser les activités pour estimer l'acquisition du ^{224}Ra dans le temps. La crue centennale a manifestement affecté les sources de distribution du radium en les déplaçant.

À partir des résultats d'analyse, le calcul du coefficient de partition a montré que celui-ci ne variait pas systématiquement avec la salinité. Par ailleurs, les cinétiques de désorption sont du même ordre de grandeur que le temps de parcours de l'eau dans la berge, ce qui entraînerait la présence significative de radium dissous produit par effet recul, contrairement aux conditions d'application des modèles à l'équilibre.

À partir de ces résultats, un travail sur l'acquisition du radium le long d'une ligne d'infiltration devrait être mené. Cependant, les questions découlant des expériences d'échantillonnage devraient d'abord être résolues.

RÉFÉRENCES

Acevedo, N. (1996). *Méthodes d'études d'un aquifère à nappe libre : Appliaction au cas Lachenaie*. Département de Génie Minéral. École polytechnique de Montréal.

AGEOS. (2010). *Alimentation en eau Potable : Demande D'autorisation en Vertu de l'Article 31 du Règlement sur le Captage des Eaux Souterraines : Rapport D'expertise Hydrogéologique* (Nos. 2010-723; p. Volume 1-2).

Aieta, E. M., Singley, J. E., Trussell, A. R., Thorbjarnarson, K. W., & McGuire, M. J. (1987). Radionuclides in Drinking Water : An Overview. *Journal AWWA*, *79*(4), 144-152. https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1987.tb02826.x

Al-Hamarneh, I. F., & Almasoud, F. I. (2018). A comparative study of different radiometric methodologies for the determination of 226Ra in water. *Nuclear Engineering and Technology*, *50*(1), 159-164. https://doi.org/10.1016/j.net.2017.10.009

Appelo, C. A. J., & Postma, D. (2004). *Geochemistry, groundwater and pollution*. CRC press.

Baskaran, M. (2016). *Radon : A tracer for geological, geophysical and geochemical studies*. Springer.

Bassot, S., Stammose, D., Mallet, C., Ferreux, J. M., & Lefebvre, C. (2000). Study of the radium sorption/desorption on goethite. *Proceedings of the 10th International Congress of the International Radiation Protection Association*.

Bateman, H. (1910). Solution of a system of differential equations occurring in the theory of radio-active transformations. *Math. Proc. Cambridge*, *15*, 423-427.

Baudron, P., Cockenpot, S., Lopez-Castejon, F., Radakovitch, O., Gilabert, J., Mayer, A., Garcia-Arostegui, J. L., Martinez-Vicente, D., Leduc, C., & Claude, C. (2015). Combining radon, short-lived radium isotopes and hydrodynamic modeling to assess submarine

groundwater discharge from an anthropized semiarid watershed to a Mediterranean lagoon (Mar Menor, SE Spain). *Journal of Hydrology*, *525*, 55-71.

Beck, A. J., & Cochran, M. A. (2013). Controls on solid-solution partitioning of radium in saturated marine sands. *Marine Chemistry*, *156*, 38-48. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.01.008

Beneš, P., Borovec, Z., & Strejc, P. (1986). Interaction of radium with freshwater sediments and their mineral components. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *98*(1), 91-103. https://doi.org/10.1007/BF02060436

Beneš, P., Obdržálek, M., & Čejchanová, M. (1986). Adsorption characteristics of traces of radium on membrane filters, glass and polyethylene. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *102*(2), 443-453. https://doi.org/10.1007/BF02047919

Beneš, P., & Strejc, P. (1986). Interaction of radium with freshwater sediments and their mineral components. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *99*(2), 407-422. https://doi.org/10.1007/BF02037602

Bertin, C., & Bourg, A. C. (1994). Radon-222 and chloride as natural tracers of the infiltration of river water into an alluvial aquifer in which there is significant river/groundwater mixing. *Environmental science & technology*, *28*(5), 794-798.

Bourg, A. C. M., & Bertin, C. (1993). Biogeochemical processes during the infiltration of river water into an alluvial aquifer. *Environmental Science & Technology*, *27*(4), 661-666. https://doi.org/10.1021/es00041a009

Bourke, S. A., Cook, P. G., Shanafield, M., Dogramaci, S., & Clark, J. F. (2014). Characterisation of hyporheic exchange in a losing stream using radon-222. *Journal of Hydrology*, *519*, 94-105. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.06.057

Buffle, J., & Leppard, G. G. (1995). Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 1. Structure and Behavior of Colloidal Material. *Environmental Science & Technology*, *29*(9), 2169-2175. https://doi.org/10.1021/es00009a004

Cao, V., Schaffer, M., Taherdangkoo, R., & Licha, T. (2020). Solute Reactive Tracers for Hydrogeological Applications : A Short Review and Future Prospects. *Water*, *12*(3), 653. https://doi.org/10.3390/w12030653

Castro, M. C., Stute, M., & Schlosser, P. (2000). Comparison of 4He ages and 14C ages in simple aquifer systems : Implications for groundwater Øow and chronologies. *Applied Geochemistry*, *15*.

Cecil, L. D., & Green, J. R. (2000). Radon-222. In P. G. Cook & A. L. Herczeg (Éds.), *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (p. 175-194). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4557-6_6

Chabaux, F., Bourdon, B., & Riotte, J. (2008). Chapter 3 U-Series Geochemistry in Weathering Profiles, River Waters and Lakes. In *Radioactivity in the Environment* (Vol. 13, p. 49-104). Elsevier. https://doi.org/10.1016/S1569-4860(07)00003-4

Chabaux, F., Riotte, J., & Dequincey, O. (2003). U-Th-Ra Fractionation During Weathering and River Transport. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *52*(1), 533-576. https://doi.org/10.2113/0520533

Chapuis, R. P. (2012). Predicting the saturated hydraulic conductivity of soils : A review. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, *71*(3), 401-434. https://doi.org/10.1007/s10064-012-0418-7

Chapuis, R. P. (2017). A simple reason explains why it is so difficult to assess groundwater ages and contamination ages. *Science of The Total Environment*, *593-594*, 109-115. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.140

Charette, M. A., Gonneea, M. E., Morris, P. J., Statham, P., Fones, G., Planquette, H., Salter, I., & Garabato, A. N. (2007). Radium isotopes as tracers of iron sources fueling a Southern Ocean phytoplankton bloom. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, *54*(18), 1989-1998. https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.06.003

Chen, M. A., & Kocar, B. D. (2018). Radium Sorption to Iron (Hydr)oxides, Pyrite, and Montmorillonite : Implications for Mobility. *Environmental Science & Technology*, *52*(7), 4023-4030. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05443

Chesnaux, R., & Chapuis, R. (2007). Detecting and Quantifying Leakage Through Defective Borehole Seals : A New Methodology and Laboratory Verification. *Geotechnical Testing Journal*, *30*(1), 17-24. https://doi.org/10.1520/GTJ100500

Clark, I. (2015). *Groundwater geochemistry and isotopes*. CRC press.

Clearfield, A. (1988). Role of ion exchange in solid-state chemistry. *Chemical Reviews*, *88*(1), 125-148.

Close, M., Matthews, M., Burbery, L., Abraham, P., & Scott, D. (2014). Use of radon to characterise surface water recharge to groundwater. *Journal of Hydrology (New Zealand)*, 113-127.

Condomines, M., Rihs, S., Lloret, E., & Seidel, J. L. (2010). Determination of the four natural Ra isotopes in thermal waters by gamma-ray spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, *68*(2), 384-391. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.10.056

Cook, P. G., & Böhlke, J.-K. (2000). Determining timescales for groundwater flow and solute transport. In *Environmental tracers in subsurface hydrology* (p. 1-30). Springer.

Cook, P. G., & Herczeg, A. L. (Éds.). (2000). *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Springer US. https://www.springer.com/us/book/9780792377078

Cook, P. G., Rodellas, V., & Stieglitz, T. C. (2018). Quantifying Surface Water, Porewater, and Groundwater Interactions Using Tracers : Tracer Fluxes, Water Fluxes, and End-member Concentrations. *Water Resources Research*, *54*(3), 2452-2465. https://doi.org/10.1002/2017WR021780

Cook, P. G., Wood, C., White, T., Simmons, C. T., Fass, T., & Brunner, P. (2008). Groundwater inflow to a shallow, poorly-mixed wetland estimated from a mass balance of radon. *Journal of Hydrology*, *354*(1), 213-226. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.03.016

Cranswick, R. H., Cook, P. G., & Lamontagne, S. (2014). Hyporheic zone exchange fluxes and residence times inferred from riverbed temperature and radon data. *Journal of Hydrology*, *519*, 1870-1881. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.09.059

Currie, L. A. (1968). Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Analytical Chemistry*, *40*(3), 586-593. https://doi.org/10.1021/ac60259a007

Davidson, M. R., & Dickson, B. L. (1986). A Porous Flow Model for Steady State Transport of Radium in Groundwater. *Water Resources Research*, *22*(1), 34-44. https://doi.org/10.1029/WR022i001p00034

Diego-Feliu, M., Rodellas, V., Alorda-Kleinglass, A., Tamborski, J., van Beek, P., Heins, L., Bruach, J. M., Arnold, R., & Garcia-Orellana, J. (2020). Guidelines and Limits for the Quantification of Ra Isotopes and Related Radionuclides With the Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *125*(4), e2019JC015544. https://doi.org/10.1029/2019JC015544

Diego-Feliu, M., Rodellas, V., Saaltink, M. W., Alorda-Kleinglass, A., Goyetche, T., Martínez-Pérez, L., Folch, A., & Garcia-Orellana, J. (2021). New perspectives on the use of 224Ra/228Ra

and 222Rn/226Ra activity ratios in groundwater studies. *Journal of Hydrology*, *596*, 126043. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126043

Dimova, N., Dulaiova, H., Kim, G., & Burnett, W. C. (2008). Uncertainties in the preparation of 224Ra Mn fiber standards. *Marine Chemistry*, *109*(3), 220-225. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.06.016

Divine, C. E., & McDonnell, J. J. (2005). The future of applied tracers in hydrogeology. *Hydrogeology Journal*, *13*(1), 255-258. https://doi.org/10.1007/s10040-004-0416-3

Durridge. (2018). *Capture. RAD7 data aquisition and analysis*. Durridge Compagny Inc.

Durridge. (2019). *RAD7. Electronic Radon Detector. User Manual*. Durridge Compagny Inc.

Fetter, C. W., Boving, T., & Kreamer, D. (2017). *Contaminant hydrogeology*. Waveland Press.

Fleischer, R. L. (1980). Isotopic disequilibrium of uranium : Alpha-recoil damage and preferential solution effects. *Science*, *207*(4434), 979-981.

Fleischer, R. L. (1982). Alpha-recoil damage and solution effects in minerals : Uranium isotopic disequilibrium and radon release. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *46*(11), 2191-2201.

Flury, M., & Wai, N. N. (2003). Dyes as tracers for vadose zone hydrology. *Reviews of Geophysics*, *41*(1), 2001RG000109. https://doi.org/10.1029/2001RG000109

Frei, S., & Gilfedder, B. S. (2021). Quantifying residence times of bank filtrate : A novel framework using radon as a natural tracer. *Water Research*, *201*, 117376. https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117376

Freyer, K., Treutler, H. C., Dehnert, J., & Nestler, W. (1997). Sampling and measurement of radon-222 in water. *Journal of Environmental Radioactivity*, *37*(3), 327-337. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(96)00102-6

Garcia-Orellana, J., Cochran, J. K., Bokuniewicz, H., Daniel, J. W. R., Rodellas, V., & Heilbrun, C. (2014). Evaluation of 224Ra as a tracer for submarine groundwater discharge in Long

Island Sound (NY). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *141*, 314-330. https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.009

Garcia-Orellana, J., Rodellas, V., Tamborski, J., Diego-Feliu, M., van Beek, P., Weinstein, Y., Charette, M., Alorda-Kleinglass, A., Michael, H. A., Stieglitz, T., & Scholten, J. (2021). Radium isotopes as submarine groundwater discharge (SGD) tracers : Review and recommendations. *Earth-Science Reviews*, 103681. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103681

Garcia-Solsona, E., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., & Dulaiova, H. (2008a). Uncertainties associated with 223Ra and 224Ra measurements in water via a Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). *Marine Chemistry*, *109*(3), 198-219. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.11.006

Garcia-Solsona, E., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., & Dulaiova, H. (2008b). Uncertainties associated with 223Ra and 224Ra measurements in water via a Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). *Marine Chemistry*, *109*(3), 198-219. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.11.006

Geibert, W., Charette, M., Kim, G., Moore, W. S., Street, J., Young, M., & Paytan, A. (2008). The release of dissolved actinium to the ocean : A global comparison of different end-members. *Marine Chemistry*, *109*(3), 409-420. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.07.005

Geibert, W., Rodellas, V., Annett, A., Beek, P. van, Garcia-Orellana, J., Hsieh, Y.-T., & Masque, P. (2013). 226Ra determination via the rate of 222Rn ingrowth with the Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). *Limnology and Oceanography: Methods*, *11*(11), 594-603. https://doi.org/10.4319/lom.2013.11.594

Gelhar, L. W. (1986). Stochastic subsurface hydrology from theory to applications. *Water Resources Research*, *22*(9S). https://doi.org/10.1029/WR022i09Sp0135S

Ghaleb, B., Pons-Branchu, E., & Deschamps, P. (2004). Improved method for radium extraction from environmental samples and its analysis by thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *19*(7), 906-910. https://doi.org/10.1039/B402237H

Giffin, C., Kaufman, A., & Broecker, W. (1963). Delayed coincidence counter for the assay of actinon and thoron. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)*, *68*(6), 1749-1757. https://doi.org/10.1029/JZ068i006p01749

Gilfedder, B. S., Cartwright, I., Hofmann, H., & Frei, S. (2019). Explicit Modeling of Radon-222 in HydroGeoSphere During Steady State and Dynamic Transient Storage. *Groundwater*, *57*(1), 36-47. https://doi.org/10.1111/gwat.12847

Girault, F., Perrier, F., & Przylibski, T. A. (2018). Radon-222 and radium-226 occurrence in water : A review. *Geological Society, London, Special Publications*, *451*(1), 131-154. https://doi.org/10.1144/SP451.3

Gonneea, M. E., Morris, P. J., Dulaiova, H., & Charette, M. A. (2008). New perspectives on radium behavior within a subterranean estuary. *Marine Chemistry*, *109*(3), 250-267. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.12.002

Hiscock, K. M., & Grischek, T. (2002). Attenuation of groundwater pollution by bank filtration. *Journal of Hydrology*, *266*(3-4), 139-144. https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00158-0

Hoehn, E., & Von Gunten, H. R. (1989). Radon in groundwater : A tool to assess infiltration from surface waters to aquifers. *Water Resources Research*, *25*(8), 1795-1803. https://doi.org/10.1029/WR025i008p01795

Hoehn, E., Von Gunten, H. R., Stauffer, F., & Dracos, T. (1992). Radon-222 as a groundwater tracer. A laboratory study. *Environmental Science & Technology*, *26*(4), 734-738. https://doi.org/10.1021/es00028a010

IAEA. (2017). *The environmental Behavour of polonium* (No. 484; Technical Report Series).

Jia, G., & Jia, J. (2012). Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry : A review of analytical methodology. *Journal of Environmental Radioactivity*, *106*, 98-119. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.12.003

Jurgens, B. C., Böhlke, J. K., Kauffman, L. J., Belitz, K., & Esser, B. K. (2016). A partial exponential lumped parameter model to evaluate groundwater age distributions and nitrate trends in long-screened wells. *Journal of Hydrology*, *543*, 109-126. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.05.011

Kang, J., Park, I., Shim, J. H., Kim, D. Y., & Um, W. Y. (2025). *Mechanistic Insights into Radium Adsorption on Montmorillonite : Dft and Experimental Studies*. https://doi.org/10.2139/ssrn.5163902

Kim, G., Burnett, W. C., Dulaiova, H., Swarzenski, P. W., & Moore, W. S. (2001). Measurement of 224Ra and 226Ra Activities in Natural Waters Using a Radon-in-Air Monitor. *Environmental Science & Technology*, *35*(23), 4680-4683. https://doi.org/10.1021/es010804u

Kiro, Y., Weinstein, Y., Starinsky, A., & Yechieli, Y. (2013). Groundwater ages and reaction rates during seawater circulation in the Dead Sea aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *122*, 17-35. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.08.005

Knee, K. L., Garcia-Solsona, E., Garcia-Orellana, J., Boehm, A. B., & Paytan, A. (2011). Using radium isotopes to characterize water ages and coastal mixing rates : A sensitivity

analysis. *Limnology and Oceanography: Methods*, *9*(9), 380-395. https://doi.org/10.4319/lom.2011.9.380

Köhler, M., Preuße, W., Gleisberg, B., Schäfer, I., Heinrich, T., & Knobus, B. (2002). Comparison of methods for the analysis of 226Ra in water samples. *Applied Radiation and Isotopes*, *56*(1), 387-392. https://doi.org/10.1016/S0969-8043(01)00219-6

Kraemer, T. F. (2005). Radium isotopes in Cayuga Lake, New York : Indicators of inflow and mixing processes. *Limnology and Oceanography*, *50*(1), 158-168. https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.1.0158

Krall, L., Auqué-Sanz, L., Garcia-Orellana, J., Trezzi, G., Tullborg, E.-L., Suksi, J., Porcelli, D., & Andersson, P. (2020). Radium isotopes to trace uranium redox anomalies in anoxic groundwater. *Chemical Geology*, *531*, 119296. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119296

Krest, J. M., & Harvey, J. W. (2003). Using natural distributions of short-lived radium isotopes to quantify groundwater discharge and recharge. *Limnology and Oceanography*, *48*(1), 290-298. https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.1.0290

Krishnaswami, S., Graustein, W. C., Turekian, K. K., & Dowd, J. F. (1982). Radium, thorium and radioactive lead isotopes in groundwaters : Application to the in situ determination of adsorption-desorption rate constants and retardation factors. *Water Resources Research*, *18*(6), 1663-1675. https://doi.org/10.1029/WR018i006p01663

Kuehn, W., & Mueller, U. (2000). Riverbank Filtration : An Overview. *Journal AWWA*, *92*(12), 60-69. https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2000.tb09071.x

Kumar, A., Rout, S., Pulhani, V., & Kumar, A. V. (2020). A review on distribution coefficient (Kd) of some selected radionuclides in soil/sediment over the last three decades. *Journal of*

Radioanalytical and Nuclear Chemistry, *323*(1), 13-26. https://doi.org/10.1007/s10967-019-06930-x

Lamontagne, S., & Cook, P. G. (2007). Estimation of hyporheic water residence time in situ using 222Rn disequilibrium. *Limnology and Oceanography: Methods*, *5*(11), 407-416.

Langmuir, D., & Riese, A. C. (1985). The thermodynamic properties of radium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *49*(7), 1593-1601. https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90264-9

L'Annunziata, M. F. (2003). *Handbook of radioactivity analysis* (2nd ed). Academic Press; WorldCat.

LeBlanc, D. R., Garabedian, S. P., Hess, K. M., Gelhar, L. W., Quadri, R. D., Stollenwerk, K. G., & Wood, W. W. (1991). Large-scale natural gradient tracer test in sand and gravel, Cape Cod, Massachusetts : 1. Experimental design and observed tracer movement. *Water Resources Research*, *27*(5), 895-910.

Li, L., Zhong, Q., & Du, J. (2021). Radium desorption behavior of riverine suspended sediment : Theoretical and experimental. *Journal of Environmental Radioactivity*, *234*, 106644. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106644

Liao, F., Wang, G., Yi, L., Shi, Z., Cheng, G., Kong, Q., Mu, W., Guo, L., Cheng, K., Dong, N., & Liu, C. (2020). Applying radium isotopes to estimate groundwater discharge into Poyang Lake, the largest freshwater lake in China. *Journal of Hydrology*, *585*, 124782. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124782

Luo, S., Ku, T.-L., Roback, R., Murrell, M., & McLing, T. L. (2000). In-situ radionuclide transport and preferential groundwater flows at INEEL (Idaho) : Decay-series disequilibrium studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *64*(5), 867-881. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00373-7

Luo, X., & Jiao, J. J. (2019). Unraveling controlling factors of concentration discharge relationships in a fractured aquifer dominant spring-shed : Evidence from mean transit time and radium reactive transport model. *Journal of Hydrology*, *571*, 528-544.

Macheleidt, W., Grischek, T., & Nestler, W. (2006). New Approaches for Estimating Streambed Infiltration Rates. In S. A. Hubbs (Éd.), *Riverbank Filtration Hydrology* (p. 73-91). Springer Netherlands.

Martin, P., & Akber, R. A. (1999). Radium isotopes as indicators of adsorption–desorption interactions and barite formation in groundwater. *Journal of Environmental Radioactivity*, *46*(3), 271-286. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(98)00147-7

Masse-Dufresne, J. (2021). *Transience of bank filtration in snowmelt-dominated basins : From tracer-based characterization to monitoring and operational strategies*. Polytechnique Montréal.

Masse-Dufresne, J., Barbecot, F., Baudron, P., & Gibson, J. (2021). Quantifying floodwater impacts on a lake water budget via volume-dependent transient stable isotope mass balance. *Hydrology and Earth System Sciences*, *25*(6), 3731-3757. https://doi.org/10.5194/hess-25-3731-2021

Masse-Dufresne, J., Baudron, P., Barbecot, F., Pasquier, P., & Barbeau, B. (2020). Optimizing short time-step monitoring and management strategies using environmental tracers at flood-affected bank filtration sites. *Science of The Total Environment*, *750*, 141429.

Masse-Dufresne, J., Baudron, P., Barbecot, F., Patenaude, M., Pontoreau, C., Proteau-Bédard, F., Menou, M., Pasquier, P., Veuille, S., & Barbeau, B. (2019). Anthropic and Meteorological Controls on the Origin and Quality of Water at a Bank Filtration Site in Canada. *Water*, *11*(12), 2510.

Massmann, G., Sültenfuß, J., Dünnbier, U., Knappe, A., Taute, T., & Pekdeger, A. (2008). Investigation of groundwater residence times during bank filtration in Berlin : A multi-tracer approach. *Hydrological Processes*, *22*(6), 788-801. https://doi.org/10.1002/hyp.6649

Massmann, G., Sültenfuß, J., & Pekdeger, A. (2009). Analysis of long-term dispersion in a river-recharged aquifer using tritium/helium data. *Water Resources Research*, *45*(2), 2007WR006746. https://doi.org/10.1029/2007WR006746

McCallum, J. L., Cook, P. G., & Simmons, C. T. (2015). Limitations of the use of environmental tracers to infer groundwater age. *Groundwater*, *53*(S1), 56-70.

McKinley, I. G., & Alexander, W. R. (1996). On the Incorrect Derivation and Use of In-situ Retardation Factors from Natural Isotope Profiles By I. *Radiochimica acta*, *74*(s1), 263-268.

Michael, H. A., Charette, M. A., & Harvey, C. F. (2011). Patterns and variability of groundwater flow and radium activity at the coast : A case study from Waquoit Bay, Massachusetts. *Marine Chemistry*, *127*(1), 100-114. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.08.001

Michel, R. L. (2009). Chapter 5 Radionuclides as Tracers and Timers in Surface and Groundwater. In K. Froehlich (Éd.), *Radioactivity in the Environment* (Vol. 16, p. 139-230). Elsevier. https://doi.org/10.1016/S1569-4860(09)01605-2

Moeck, C., Radny, D., Auckenthaler, A., Berg, M., Hollender, J., & Schirmer, M. (2017). Estimating the spatial distribution of artificial groundwater recharge using multiple tracers. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, *53*(5), 484-499. https://doi.org/10.1080/10256016.2017.1334651

Molina Porras, A. M., Condomines, M., & Seidel, J. L. (2017). Determination of low-level Radium isotope activities in fresh waters by gamma spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, *120*, 119-125. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.12.010

Molina-Porras, A., Condomines, M., Legeay, P.-L., Bailly-Comte, V., & Seidel, J. L. (2020). Radium Isotopes as a Tracer of Water Sources and Mixing in the Vidourle Stream (South of France). *Aquatic Geochemistry*, *26*(2), 119-136. https://doi.org/10.1007/s10498-020-09371-1

Molina-Porras, A., Condomines, M., & Seidel, J. L. (2017). Radium isotopes, radon and 210Pb in karstic waters : Example of the Lez system (South of France). *Chemical Geology*, *466*, 327-340. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.022

Moore, W. S. (1976). Sampling 228Ra in the deep ocean. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, *23*(7), 647-651. https://doi.org/10.1016/0011-7471(76)90007-3

Moore, W. S. (2000a). Ages of continental shelf waters determined from 223Ra and 224Ra. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *105*(C9), 22117-22122. https://doi.org/10.1029/1999JC000289

Moore, W. S. (2000b). Determining coastal mixing rates using radium isotopes. *Continental Shelf Research*, *20*(15), 1993-2007. https://doi.org/10.1016/S0278-4343(00)00054-6

Moore, W. S. (2008). Fifteen years experience in measuring 224Ra and 223Ra by delayed-coincidence counting. *Marine Chemistry*, *109*(3), 188-197. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.06.015

Moore, W. S., & Arnold, R. (1996). Measurement of 223Ra and 224Ra in coastal waters using a delayed coincidence counter. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *101*(C1), 1321-1329. https://doi.org/10.1029/95JC03139

Moore, W. S., Blanton, J. O., & Joye, S. B. (2006). Estimates of flushing times, submarine groundwater discharge, and nutrient fluxes to Okatee Estuary, South Carolina. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *111*(C9).

Moore, W. S., & Cook, L. M. (1975). Radium removal from drinking water. *Nature*, *253*(5489), 262-263.

Moore, W. S., Key, R. M., & Sarmiento, J. L. (1985). Techniques for precise mapping of 226Ra and 228Ra in the ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *90*(C4), 6983-6994. https://doi.org/10.1029/JC090iC04p06983

Moore, W. S., & Reid, D. F. (1973). Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. *Journal of Geophysical Research (1896-1977)*, *78*(36), 8880-8886. https://doi.org/10.1029/JC078i036p08880

Navfac, D. (1974). Design manual-soil mechanics, foundations, and earth structures. *US Government Printing Office, Washington, DC*.

Osmond, J. K., & Cowart, J. B. (2000). U-series nuclides as tracers in groundwater hydrology. In *Environmental tracers in subsurface hydrology* (p. 145-173). Springer.

Patenaude, M., Baudron, P., Labelle, L., & Masse-Dufresne, J. (2020). Evaluating Bank-Filtration Occurrence in the Province of Quebec (Canada) with a GIS Approach. *Water*, *12*, 662. https://doi.org/10.3390/w12030662

Peel, M., Kipfer, R., Hunkeler, D., & Brunner, P. (2022). Variable 222Rn emanation rates in an alluvial aquifer : Limits on using 222Rn as a tracer of surface water – Groundwater interactions. *Chemical Geology*, *599*, 120829. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120829

Perkins, T. K. (1963). 0. C. Johnston:,“A Review of Diffusion and Dispersion in Porous Media”. *Society of Petroleum Engineers Journal*, *3*(1), 70-84.

Peterson, R. N., Burnett, W. C., Dimova, N., & Santos, I. R. (2009). Comparison of measurement methods for radium-226 on manganese-fiber. *Limnology and Oceanography: Methods*, *7*(2), 196-205. https://doi.org/10.4319/lom.2009.7.196

Pontoreau, C. (2023). *Caractérisation de la dynamique transitoire des écoulements d'un site de filtration sur berge localisé dans un système géologique complexe*. Polytechnique Montréal.

Porcelli, D. (2008). Chapter 4 Investigating Groundwater Processes Using U- and Th-Series Nuclides. In S. Krishnaswami & J. K. Cochran (Éds.), *U-Th Series Nuclides in Aquatic Systems* (Vol. 13, p. 105-153). Elsevier. https://doi.org/10.1016/S1569-4860(07)00004-6

Poulain, A., Marc, V., Gillon, M., Mayer, A., Cognard-Plancq, A.-L., Simler, R., Babic, M., & Leblanc, M. (2021). Enhanced pumping test using physicochemical tracers to determine surface-water/groundwater interactions in an alluvial island aquifer, river Rhône, France. *Hydrogeology Journal*, *29*(4), 1569-1585. https://doi.org/10.1007/s10040-021-02331-1

Rajaomahefasoa, R. E., Voltaggio, M., Rakotomandrindra, P. F., Ratsimbazafy, J. B., Spadoni, M., & Rakoto, H. A. (2019). Radium isotopes for groundwater age and sustainability in the highland of Antananarivo, Madagascar. *Journal of African Earth Sciences*, *156*, 94-107. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2019.05.011

Rama, & Moore, W. S. (1984). Mechanism of transport of U-Th series radioisotopes from solids into ground water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *48*(2), 395-399. https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90261-8

Regan, H. M., Colyvan, M., & Burgman, M. A. (2002). A Taxonomy and Treatment of Uncertainty for Ecology and Conservation Biology. *Ecological Applications*, *12*(2), 618-628. https://doi.org/10.1890/1051-0761(2002)012%255B0618:ATATOU%255D2.0.CO;2

Riese, A. C. (1982). *Adsorption of radium and thorium onto quartz and kaolinite. A comparison of solution/surface equilibria models*. Colorado School of Mines. Arthur Lakes Library.

Rodellas, V., Garcia-Orellana, J., Trezzi, G., Masqué, P., Stieglitz, T. C., Bokuniewicz, H., Cochran, J. K., & Berdalet, E. (2017). Using the radium quartet to quantify submarine groundwater discharge and porewater exchange. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *196*, 58-73. https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.016

Runde, W., & Neu, M. P. (2011). Actinides in the Geosphere. In L. R. Morss, N. M. Edelstein, & J. Fuger (Éds.), *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* (p. 3475-3593). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-0211-0_32

Sajih, M., Bryan, N. D., Livens, F. R., Vaughan, D. J., Descostes, M., Phrommavanh, V., Nos, J., & Morris, K. (2014). Adsorption of radium and barium on goethite and ferrihydrite : A kinetic and surface complexation modelling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *146*, 150-163. https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.10.008

Sakoda, A., Ishimori, Y., & Yamaoka, K. (2011). A comprehensive review of radon emanation measurements for mineral, rock, soil, mill tailing and fly ash. *Applied Radiation and Isotopes*, *69*(10), 1422-1435.

Santi, P. M., McCray, J. E., & Martens, J. L. (2006). Investigating cross-contamination of aquifers. *Hydrogeology Journal*, *14*(1-2), 51-68. https://doi.org/10.1007/s10040-004-0403-8

Scholten, J. C., Pham, M. K., Blinova, O., Charette, M. A., Dulaiova, H., & Eriksson, M. (2010). Preparation of Mn-fiber standards for the efficiency calibration of the delayed coincidence counting system (RaDeCC). *Marine Chemistry*, *121*(1), 206-214. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.04.009

Schubert, J. (2002). Hydraulic aspects of riverbank filtration—Field studies. *Journal of Hydrology*, *266*(3-4), 145-161. https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00159-2

Schubert, M., Knoeller, K., Treutler, H.-C., Weiss, H., & Dehnert, J. (2006). 222Rn as a tracer for the estimation of infiltration of surface waters into aquifers. In P. P. Povinec & J. A. Sanchez-Cabeza (Éds.), *Radioactivity in the Environment* (Vol. 8, p. 326-334). Elsevier. https://doi.org/10.1016/S1569-4860(05)08026-5

Schubert, M., Lin, M., Clark, J. F., Kralik, M., Damatto, S., Copia, L., Terzer-Wassmuth, S., & Harjung, A. (2024). Short-lived natural radionuclides as tracers in hydrogeological studies – A review. *Science of The Total Environment*, *920*, 170800. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170800

Schubert, M., Oberreich, M., & Scholten, J. (2018). Preparation of MnO2 coated fibers for gamma spectrometric measurements—A comparison of four practical approaches. *Journal of Environmental Radioactivity*, *189*, 197-201. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.04.013

Semkow, T. M., & Parekh, P. P. (1990). The role of radium distribution and porosity in radon emanation from solids. *Geophysical Research Letters*, *17*(6), 837-840.

Serra-Ventura, J., Sabaté-Herrero, G., Rigol, A., & Vidal, M. (2025). Chemical analogues and probabilistic functions to derive distribution coefficients of radium in soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, *289*, 107769. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2025.107769

Shi, Q., Meng, X., & Prigiobbe, V. (2020). Mechanistic Study of Radium Adsorption onto Goethite. *The Journal of Physical Chemistry C*, *124*(1), 805-814. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10451

Sprenger, C., Lorenzen, G., Hülshoff, I., Grützmacher, G., Ronghang, M., & Pekdeger, A. (2011). Vulnerability of bank filtration systems to climate change. *Science of The Total Environment*, *409*(4), 655-663. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.11.002

Stackelberg, P. E., Szabo, Z., & Jurgens, B. C. (2018). Radium mobility and the age of groundwater in public-drinking-water supplies from the Cambrian-Ordovician aquifer system, north-central USA. *Applied Geochemistry*, *89*, 34-48. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.11.002

Stellato, L., Petrella, E., Terrasi, F., Belloni, P., Belli, M., Sansone, U., & Celico, F. (2008). Some limitations in using 222Rn to assess river–groundwater interactions : The case of Castel di Sangro alluvial plain (central Italy). *Hydrogeology Journal*, *16*(4), 701-712. https://doi.org/10.1007/s10040-007-0263-0

Suckow, A. (2014a). The age of groundwater – Definitions, models and why we do not need this term. *Applied Geochemistry*, *50*, 222-230. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.016

Suckow, A. (2014b). The age of groundwater–Definitions, models and why we do not need this term. *Applied geochemistry*, *50*, 222-230.

Sun, H., & Semkow, T. M. (1998). Mobilization of thorium, radium and radon radionuclides in ground water by successive alpha-recoils. *Journal of Hydrology*, *205*(1), 126-136. https://doi.org/10.1016/S0022-1694(97)00154-6

Sun, Y., & Torgersen, T. (1998). The effects of water content and Mn-fiber surface conditions on 224Ra measurement by 220Rn emanation. *Marine Chemistry*, *62*(3), 299-306. https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00019-X

Szabo, Z., & dePaul, V. T. (1998). *Radium-226 and radium-228 in shallow ground water, southern New Jersey | U.S. Geological Survey*. https://www.usgs.gov/publications/radium-226-and-radium-228-shallow-ground-water-southern-new-jersey

Szabo, Z., & Zapecza, O. S. (1991). Geologic and geochemical factors controlling uranium, radium-226, and radon-222 in ground water, Newark Basin, New Jersey. *Field Studies of Radon in Rocks, Soils, and Water*, 243-266.

Tachi, Y., Shibutani, T., Sato, H., & Yui, M. (2001). Experimental and modeling studies on sorption and diffusion of radium in bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology*, *47*(2), 171-186. https://doi.org/10.1016/S0169-7722(00)00147-9

Tamamura, S., Takada, T., Tomita, J., Nagao, S., Fukushi, K., & Yamamoto, M. (2014). Salinity dependence of 226Ra adsorption on montmorillonite and kaolinite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *299*(1), 569-575. https://doi.org/10.1007/s10967-013-2740-3

Tanner, A. B. (1980). *Radon migration in the ground : A supplementary review*.

Taylor, J. R. (1997). Error analysis. *Univ. Science Books, Sausalito, California*, *20*.

Thakur, P., Ward, A. L., & González-Delgado, A. M. (2021). Optimal methods for preparation, separation, and determination of radium isotopes in environmental and biological samples. *Journal of Environmental Radioactivity*, *228*, 106522. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106522

Tricca, A., Porcelli, D., Baskaran, M., & Wasserburg, G. J. (2002). The transport of U- and Th-Series nuclides in a sandy unconfined aquifer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *56*.

Tricca, A., Porcelli, D., & Wasserburg, G. J. (2000). Factors controlling the groundwater transport of U, Th, Ra, and Rn. *Journal of Earth System Science*, *109*(1), 95-108. https://doi.org/10.1007/BF02719153

Tsezos, M., Walker, C., & Keller, D. (1986). Adsorption of radium-226 from solution by the container walls. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, *64*(2), 346-348.

Urso, L., Hormann, V., Diener, A., & Achatz, M. (2019). Modelling partition coefficients of radium in soils. *Applied Geochemistry*, *105*, 78-86. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.04.014

Vieira, L. H., Geibert, W., Stimac, I., Koehler, D., & Rutgers van der Loeff, M. M. (2021). The analysis of Ra in 1-liter seawater by isotope dilution via single-collector sector-field ICP-MS. *Limnology and Oceanography: Methods*, *19*(5), 356-367. https://doi.org/10.1002/lom3.10428

Vinson, D. S. (2011). *Radium isotope geochemistry in groundwater systems : The role of environmental factors*. Duke University.

Vinson, D. S., Lundy, J. R., Dwyer, G. S., & Vengosh, A. (2018). Radium isotope response to aquifer storage and recovery in a sandstone aquifer. *Applied Geochemistry*, *91*, 54-63. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.01.006

Visser, A., Broers, H. P., Purtschert, R., Sültenfuß, J., & Jonge, M. de. (2013). Groundwater age distributions at a public drinking water supply well field derived from multiple age tracers (85Kr, 3H/3He, and 39Ar). *Water Resources Research*, *49*(11), 7778-7796. https://doi.org/10.1002/2013WR014012

Waska, H., Kim, S., Kim, G., Peterson, R. N., & Burnett, W. C. (2008). An efficient and simple method for measuring 226Ra using the scintillation cell in a delayed coincidence counting system (RaDeCC). *Journal of Environmental Radioactivity*, *99*(12), 1859-1862. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.08.008

Webster, I. T., Hancock, G. J., & Murray, A. S. (1995). Modelling the effect of salinity on radium desorption from sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *59*(12), 2469-2476. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00141-7

Weinstein, Y., Friedheim, O., Odintsov, L., Harlavan, Y., Nuriel, P., Lazar, B., & Burg, A. (2021). Using radium isotopes to constrain the age of saline groundwater, implications to seawater intrusion in aquifers. *Journal of Hydrology*, *598*, 126412. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126412

Zhang, T., Gregory, K., Hammack, R. W., & Vidic, R. D. (2014). Co-precipitation of Radium with Barium and Strontium Sulfate and Its Impact on the Fate of Radium during Treatment of Produced Water from Unconventional Gas Extraction. *Environmental Science & Technology*, *48*(8), 4596-4603. https://doi.org/10.1021/es405168b

Zhang, Z. (2025). Global perspectives on quartet radium isotopes in lakes. *Journal of Hazardous Materials*.

ANNEXE A CHAPITRE 2 : REVUE DE LITTÉRATURE

Tableau A.1. Géométrie des puits dans le site d'étude.

Nom Poly	Hauteur Margelle (m)	Z (sol) m/n.m.m.	z (crépine bas) m/sol	z (fond forage) m/sol	z (crépine bas) m/n.m.m.	Longueur crépine (m)
P1	0,92	26,40	24,41	25,3	1,99	8,04
P2	0,98	25,15	25,28	25,6	-0,13	8,04
P3	0,78	25,04	21,36	22,56	3,68	8,04
P4	0,81	25,09	20,43	22,86	4,66	8,04
P5	0,88	24,48	17,43	21,34	7,05	4,02
P6	0,73	26,74	24,81	25,6	1,93	8,04
P7	0,84	25,07	23,38	24,69	1,69	8,04
P8	0,87	25,79	24,01	25,3	1,78	8,04
Z12	0,72	26,41	24,38	27,43	2,03	9,14
Z13	0,40	26,35	24,07	27,13	2,28	9,14
Z14	0,92	27,91	14,02	19,81	13,89	3,05
Z15	1,02	24,62	20,26	23,77	4,36	3,04
Z16	0,88	24,07	21,33	21,65	2,74	1,52
VP	0,20	25,34		25,00		

Tableau A.2. Propriété des massufs filtrants des points d'échantillonage.

Nom Poly	h massif filtrant	Diamètre foré (m)	Diamètre tubage (m)
P1	15,75	0,406	0,254
P2	15,85	0,406	0,254
P3	13,11	0,406	0,254
P4	13,41	0,406	0,254
P5	16,01	0,406	0,254
P6	16,15	0,406	0,254
P7	15,24	0,406	0,254
P8	16,15	0,406	0,254
Z12	0	0,15	0,1016
Z13	0	0,15	0,1016
Z14	0	0,15	0,1143
Z15	0	0,15	0,1143
Z16	0	0,889	0,0508
VP			0,3

ANNEXE B CHAPITRE 3 : ÉCHANTILLONNAGE

B.1 Calibration des différents compteurs pour le ^{224}Ra

La calibration des compteurs de Montréal (G1, G2, O2, O1) a été utilisée pour produire les résultats des chapitres 3 à 6. Celles des compteurs d'Avignon (D1 et D3) pour le chapitre 3. Aucune calibration n'a été faite pour le ^{223}Ra puisque nous ne disposons pas de standard pour cela, les échantillons standard de ^{223}Ra étant pas ailleurs instables dans le temps il est difficile de s'en faire prêter ou de les conserver.

Tableau B.1 Calibration du ^{224}Ra pour les six compteurs utilisés.

Efficacité	**224**	**σ 224**
G1	0,549	0,039
G2	0,457	0,014
O1	0,534	0,038
O2	0,5	0,039
D3	0,5	ND
D1	ND	ND

Les compteurs G1, G2, O1 et O2 en activité à Polytechnique Montréal ont été calibrés à l'aide de standards de ^{224}Ra prêtés par l'Université automne de Barcelone et d'activité 22,59 et 11,27 dpm. La valeur de la calibration pour D3 nous a été donnée par le laboratoire hôte (Avignon). Elle a été réalisée avec des sources standards prêtés par l'IAEA. L'incertitude du compteur O1 s'est dégradée dans le temps.

D1 a subi une perte de sensibilité durant la période de test en Avignon. Une intercalibration a été réalisée avec les résultats d'analyses des échantillons mesurées en Avignon pour exprimer les mesures sur D1 en fonction des valeurs de D3.

Les échantillons étaient systématiquement analysés sur les deux détecteurs. Deux courbes d'activités en fonctions du temps ont d'abord été tracées et deux régressions linéaires ont été appliquées sur les analyses effectuées sur les deux détecteurs (Figure B.1).

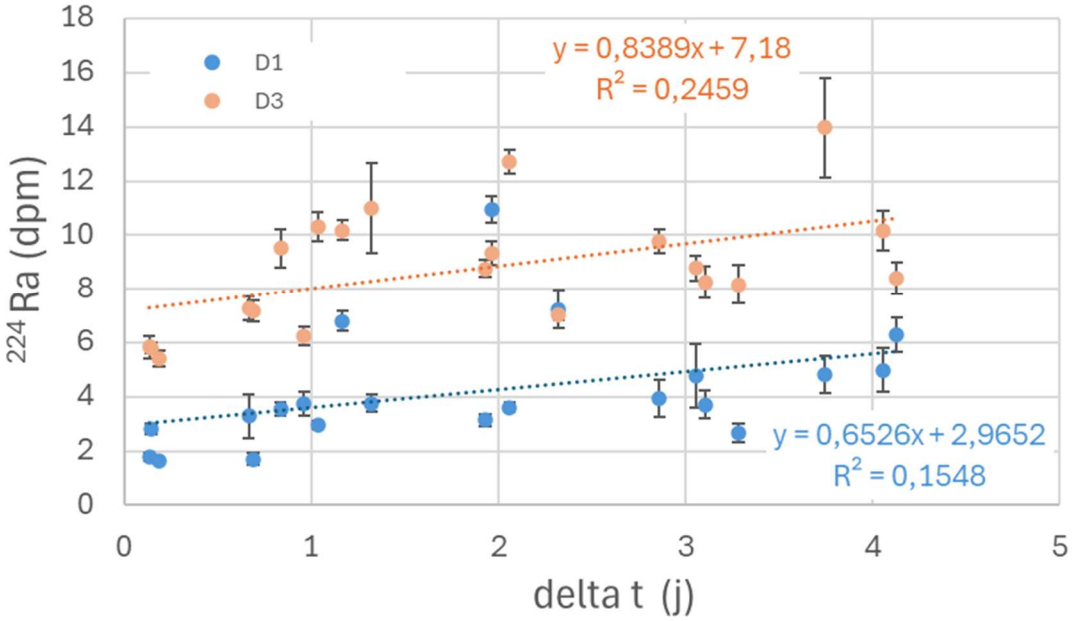


Figure B.1 Résultats d'analyses des mêmes échantillons selon D1 et D3 en fonction du temps écoulé depuis la préparation des échantillons.

On observe sur la Figure B.1 que les activités sur D3 ont une plus grande variabilité que sur D1.

À partir des deux équations de régression, une troisième régression a été appliquée pour exprimer directement D1 en fonction de D3.

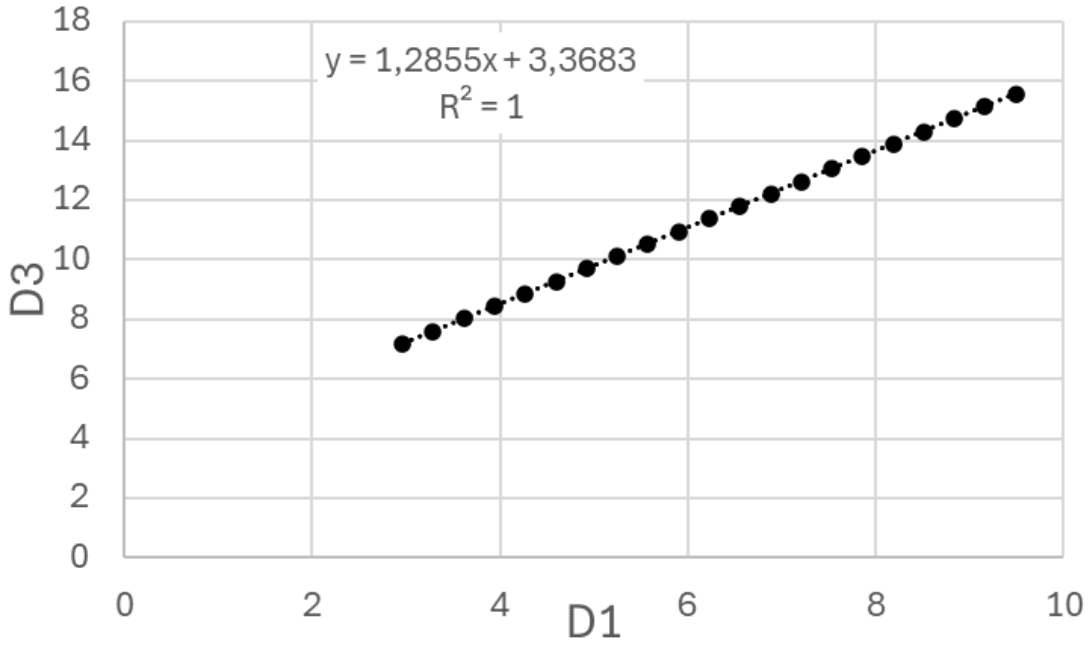


Figure B.2. Courbe de calibration D1 en fonction de D3

L'équation de la courbe de régression a permis d'exprimer D1 en fonction de D3. Cependant D3 présentant de très fortes variations, il a été décidé lorsque les valeurs d'activité étaient démesurément élevées ou faibles devant les autres de ne pas prendre en compte celles-ci. Il en est de même pour O1. Le critère d'exclusion était visuel.

B2. Résultats d'analyses des échantillons de ^{232}Th réalisés pour tester l'adsorption sur les cubitainers

Ces résultats ont été utilisés dans le chapitre 3 pour estimer l'adsorption du radium et du thorium sur les parois du cubitainer.

Tableau B.2. Résultats d'analyses des échantillons de ^{232}Th selon un protocole de mesure du ^{224}Ra.

Analyse ID [-]	Échantillon ID [-]	Detecteur ID [-]	Date de préparation aaaa-mm-jj	Temps écoulé entre la préparation et l'analyse j	final220 dpm/éch	σ final220 dpm/éch
1	TAP0J	D3	2022-06-20	0,05	5,78	0,32
2	TAC3J	D3	2022-06-20	0,09	5,72	0,14
3	TAC1J	D1	2022-06-23	0,14	5,54	0,11
4	TAP1J	D1	2022-06-23	0,15	6,79	0,14
5	TAP3J	D1	2022-06-20	0,19	5,26	0,08
6	TAP1J	D3	2022-06-23	0,22	5,20	0,21
7	TAP0J	D1	2022-06-20	0,67	6,70	0,55
8	TAP0J	D1	2022-06-20	0,69	4,87	0,14
9	TAP0J	D3	2022-06-20	0,76	6,30	0,30
10	TAC1J	D1	2022-06-23	0,84	6,78	0,17
11	TAC1J	D3	2022-06-23	0,89	6,08	0,25
12	TAP1J	D3	2022-06-23	0,92	7,99	0,47
13	TAP1J	D1	2022-06-23	0,96	6,80	0,28
14	TAP3J	D1	2022-06-20	1,04	5,89	0,10
15	TAC0J	D1	2022-06-21	1,17	9,71	0,22
16	TAP3J	D3	2022-06-20	1,25	4,91	0,21
17	TAC0J	D3	2022-06-21	1,27	8,10	0,33
18	TAP3J	D3	2022-06-20	1,29	7,98	0,23
19	TAC0J	D1	2022-06-21	1,32	6,38	0,19
20	TAC0J	D3	2022-06-21	1,35	8,50	1,00
21	TAP0J	D3	2022-06-20	1,77	6,26	0,18
22	TAC3J	D1	2022-06-20	1,93	5,14	0,13

Tableau B.2. Résultats d'analyses des échantillons de ^{232}Th selon un protocole de mesure du ^{224}Ra. (suite)

Analyse ID [-]	Échantillon ID [-]	Detecteur ID [-]	Date de préparation aaaa-mm-jj	Temps écoulé entre la préparation et l'analyse j	final220 dpm/éch	σ final220 dpm/éch
23	TAP0J	D1	2022-06-20	1,96	12,02	0,27
24	TAC0J	D3	2022-06-21	2,00	6,38	0,23
25	TAC3J	D3	2022-06-20	2,03	8,64	0,23
26	TAC0J	D1	2022-06-21	2,06	5,43	0,10
27	TAC0J	D3	2022-06-21	2,06	4,76	0,11
28	TAC1J	D3	2022-06-23	2,07	6,60	0,23
29	TAP3J	D3	2022-06-20	2,29	5,68	0,23
30	TAP3J	D1	2022-06-20	2,32	8,16	0,35
31	TAC3J	D1	2022-06-20	2,86	4,90	0,31
32	TAP0J	D3	2022-06-20	3,01	4,66	0,25
33	TAC0J	D3	2022-06-21	3,05	4,59	0,31
34	TAP0J	D1	2022-06-20	3,05	5,33	0,51
35	TAC0J	D1	2022-06-21	3,10	4,52	0,22
36	TAP3J	D1	2022-06-20	3,28	3,65	0,15
37	TAP3J	D3	2022-06-20	3,33	7,44	0,76
38	TAP0J	D1	2022-06-20	3,75	4,70	0,27
39	TAP0J	D3	2022-06-20	3,81	4,95	0,27
40	TAC3J	D3	2022-06-20	4,02	3,93	0,21
41	TAC3J	D1	2022-06-20	4,06	4,53	0,29
42	TAP3J	D1	2022-06-20	4,13	5,25	0,22
43	TAP3J	D3	2022-06-20	4,18	3,45	0,22
44	TAC1J	D3	2022-06-23	18,10	6,40	0,19
45	TAC1J	D1	2022-06-23	18,16	5,40	0,27

Tableau B.2. Résultats d'analyses des échantillons de ^{232}Th selon un protocole de mesure du ^{224}Ra. (suite)

Analyse ID [-]	Échantillon ID [-]	Detecteur ID [-]	Date de préparation aaaa-mm-jj	Temps écoulé entre la préparation et l'analyse j	final220 dpm/éch	σ final220 dpm/éch
46	TAP1J	D1	2022-06-23	18,18	8,21	0,20
47	TAP1J	D3	2022-06-23	18,25	6,41	0,33
48	TAC0J	D1	2022-06-21	20,06	3,23	0,10
49	TAC0J	D3	2022-06-21	20,25	5,93	0,20
50	TAC0J	D1	2022-06-21	20,31	7,63	0,23
51	TAC3J	D3	2022-06-20	20,87	4,46	0,18
52	TAP0J	D1	2022-06-20	20,95	7,93	0,18
53	TAP3J	D1	2022-06-20	20,98	6,03	0,16
54	TAP0J	D3	2022-06-20	21,01	8,78	0,26
55	TAC3J	D1	2022-06-20	21,08	4,74	0,17
56	TAP3J	D3	2022-06-20	21,21	5,52	0,17
57	TAC0J	D3	2022-06-21	29,14	9,49	0,25
58	TAP3J	D3	2022-06-20	29,94	5,51	0,55
59	TAP3J	D3	2022-06-20	29,96	6,01	0,19
60	TAC1J	D1	2022-06-23	207,18	7,78	0,20
61	TAP1J	D1	2022-06-23	207,18	9,69	0,27
62	TAP1J	D3	2022-06-23	207,25	7,58	0,23
63	TAC1J	D3	2022-06-23	209,11	5,61	0,26
64	TAC0J	D3	2022-06-21	209,13	7,55	0,22
65	TAC0J	D1	2022-06-21	209,20	8,67	0,19
66	TAP0J	D1	2022-06-20	209,83	11,61	0,24
67	TAP0J	D3	2022-06-20	209,92	7,10	0,18
68	TAC3J	D3	2022-06-20	210,10	5,10	0,16

Tableau B.2. Résultats d'analyses des échantillons de ^{232}Th selon un protocole de mesure du ^{224}Ra. (suite)

Analyse ID [-]	Échantillon ID [-]	Detecteur ID [-]	Date de préparation aaaa-mm-jj	Temps écoulé entre la préparation et l'analyse j	final220 dpm/éch	σ final220 dpm/éch
69	TAC3J	D1	2022-06-20	210,17	7,26	0,27
70	TAP3J	D1	2022-06-20	210,22	7,86	0,22
71	TAP3J	D3	2022-06-20	210,29	7,30	0,42
72	TAP0J	G2	2022-06-20	294,26	7,42	0,88
73	TAP0J	G2	2022-06-20	294,26	7,88	0,44
74	TAC1J	G1	2022-06-23	298,45	6,19	0,33
75	TAP1J	O2	2022-06-23	298,53	7,18	0,75
76	TAP1J	O2	2022-06-23	298,53	8,25	0,66
77	TAC1J	G2	2022-06-23	299,45	6,64	0,35
78	TAP1J	O1	2022-06-23	299,53	5,80	0,29
79	TAP3J	O1	2022-06-20	301,53	5,62	0,52
80	TAP3J	G2	2022-06-20	301,53	7,53	0,45
81	TAP3J	G2	2022-06-20	301,53	9,06	0,76
82	TAC3J	O2	2022-06-20	302,41	6,36	0,49
83	TAC1J	O2	2022-06-23	340,45	6,85	0,39
84	TAC1J	G2	2022-06-23	340,45	10,00	1,25
85	TAP1J	G2	2022-06-23	340,53	7,41	0,90
86	TAP1J	O2	2022-06-23	340,53	7,70	0,41
87	TAC1J	G2	2022-06-23	341,45	8,21	1,09
88	TAC1J	O1	2022-06-23	341,45	7,24	0,39
89	TAC1J	G2	2022-06-23	341,45	10,58	0,90
90	TAP1J	G1	2022-06-23	341,53	6,46	0,94
91	TAP1J	O2	2022-06-23	341,53	7,97	0,42

Tableau B.2. Résultats d'analyses des échantillons de ^{232}Th selon un protocole de mesure du ^{224}Ra. (suite)

Analyse ID [-]	Échantillon ID [-]	Detecteur ID [-]	Date de préparation aaaa-mm-jj	Temps écoulé entre la préparation et l'analyse j	final220 dpm/éch	σ final220 dpm/éch
92	TAP1J	O2	2022-06-23	341,53	8,18	0,81
93	TAC1J	G1	2022-06-23	342,45	6,77	1,10
94	TAC1J	O1	2022-06-23	342,45	8,61	0,72
95	TAP1J	O1	2022-06-23	342,53	5,65	0,41
96	TAC0J	O2	2022-06-21	342,55	6,00	0,38
97	TAC0J	G1	2022-06-21	342,55	5,97	0,93
98	TAP0J	O1	2022-06-20	343,26	5,65	0,64
99	TAP0J	G1	2022-06-20	343,26	6,44	0,59
100	TAC0J	G1	2022-06-21	343,55	5,82	0,66
101	TAC0J	G2	2022-06-21	343,55	7,53	0,69
102	TAC0J	G2	2022-06-21	343,55	9,86	1,94
103	TAP0J	G2	2022-06-20	344,26	7,74	1,73
104	TAP0J	G1	2022-06-20	344,26	6,66	0,37
105	TAP0J	G2	2022-06-20	344,26	8,88	1,22
106	TAC0J	G1	2022-06-21	344,55	0,00	0,00
107	TAC0J	O1	2022-06-21	344,55	7,50	0,66
108	TAP0J	O2	2022-06-20	345,26	6,74	0,60
109	TAP0J	O1	2022-06-20	345,26	7,84	0,58
110	TAC3J	O2	2022-06-20	345,41	6,46	0,51
111	TAC3J	G2	2022-06-20	345,41	8,00	0,45
112	TAP3J	G2	2022-06-20	345,53	6,71	0,54
113	TAP3J	O2	2022-06-20	345,53	6,74	0,52
114	TAC0J	G1	2022-06-21	348,55	7,10	0,41

Tableau B.2. Résultats d'analyses des échantillons de ^{232}Th selon un protocole de mesure du ^{224}Ra. (suite)

Analyse ID [-]	Échantillon ID [-]	Detecteur ID [-]	Date de préparation aaaa-mm-jj	Temps écoulé entre la préparation et l'analyse j	final220 dpm/éch	σ final220 dpm/éch
115	TAP0J	O2	2022-06-20	349,26	8,27	0,41
116	TAC3J	O1	2022-06-20	349,41	8,49	0,86
117	TAC0J	G1	2022-06-21	527,55	7,92	0,38
118	TAP0J	O1	2022-06-20	528,26	6,66	0,34
119	TAC3J	O2	2022-06-20	528,41	6,01	0,78
120	TAC3J	O2	2022-06-20	528,41	6,53	0,37
121	TAP3J	G2	2022-06-20	528,53	3,31	0,28
122	TAP3J	G2	2022-06-20	528,53	8,06	0,76
123	TAC0J	G1	2022-06-21	531,55	2,80	0,22
124	TAP0J	G1	2022-06-20	532,26	8,08	0,40
125	TAC3J	G2	2022-06-20	532,41	5,15	0,63
126	TAC3J	G2	2022-06-20	532,41	6,56	0,35
127	TAP3J	O2	2022-06-20	532,53	6,28	0,79
128	TAP3J	O2	2022-06-20	532,53	6,72	0,35
129	TAC0J	O2	2022-06-21	576,55	7,35	0,69
130	TAC0J	O2	2022-06-21	576,55	7,66	0,36
131	TAC0J	O2	2022-06-21	582,55	6,65	0,96
132	TAC0J	O2	2022-06-21	582,55	7,17	0,42
133	TAP0J	G1	2022-06-20	589,26	8,19	0,38
134	TAC3J	O2	2022-06-20	589,41	6,13	0,37
135	TAC3J	O2	2022-06-20	589,41	7,29	0,97
136	TAP3J	G2	2022-06-20	589,53	8,41	0,40
137	TAP3J	G2	2022-06-20	589,53	8,72	0,84

Tableau B.2. Résultats d'analyses des échantillons de ^{232}Th selon un protocole de mesure du ^{224}Ra. (suite)

Analyse ID [-]	Échantillon ID [-]	Detecteur ID [-]	Date de préparation aaaa-mm-jj	Temps écoulé entre la préparation et l'analyse j	final220 dpm/éch	σ final220 dpm/éch
138	TAP0J	G2	2022-06-20	594,26	7,94	0,36
139	TAP0J	G2	2022-06-20	594,26	8,14	0,43
140	TAC3J	G1	2022-06-20	594,41	7,10	0,89
141	TAP3J	O1	2022-06-20	594,53	6,90	0,35
142	TAP3J	G1	2022-06-20	668,53	6,68	0,52
143	TAC0J	G2	2022-06-21	712,55	8,57	0,43
144	TAC0J	G2	2022-06-21	712,55	9,94	1,28
145	TAC3J	G2	2022-06-20	713,41	6,74	1,10
146	TAC3J	G2	2022-06-20	713,41	7,38	0,47
147	TAC0J	G2	2022-06-21	717,55	8,94	0,50
148	TAC0J	O2	2022-06-21	717,55	8,24	0,95
149	TAC0J	G2	2022-06-21	722,55	7,75	0,95
150	TAC0J	G1	2022-06-21	722,55	6,78	0,34

Dans ce tableau D1 a été exprimé en fonction de D3 selon la courbe de calibration. Comme la calibration pour D3, G1, G2, O1 et O2 est connue en dpm, *final220* est exprimé en dpm après correction de calibration.

B3. Résultats d'analyses des échantillons de ^{226}Ra réalisés pour tester l'adsorption sur les cubitainers

Des problèmes sont survenus avec le détecteur D1, et le détecteur D3 est moins sensible pour de faibles activités, les résultats d'analyses du ^{224}Ra effectués avec les échantillons de ^{232}Th récemment fabriqués sont donc peu fiables. Pour cette raison une seconde série

d'expériences a été réalisée avec des ^{226}Ra. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau B.3. Résultats d'analyses réalisés avec des échantillons de ^{226}Ra.

Analyse ID [-]	Standard ID [-]	Detecteur ID [-]	^{226}Ra injecté dpm/20 L	Erreur estimée sur le ^{226}Ra injecté dpm/20L	^{226}Ra corrigé dpm/20L	σ ^{226}Ra apparent dpm/20L	σ ^{226}Ra corrigé dpm/20L
1	TAC06	O2	18,69	0,31	21,88	0,14	3,01
2	TAC06	G2	18,69	0,31	20,13	0,97	2,81
3	TAC06	O2	18,69	0,31	21,28	0,11	3,01
4	TAC06	G2	18,69	0,31	20,60	0,91	2,8
5	TAC08	O2	19,01	0,31	23,79	0,06	3,01
6	TAC08	G1	19,01	0,31	22,44	7,65	17,64
7	TAC08	O1	19,01	0,31	21,63	3,15	3,09
8	TAC08	O2	19,01	0,31	18,79	0,13	3,01
9	TAC08	G2	19,01	0,31	18,82	0,82	2,8
10	TAC08	G2	19,01	0,31	19,40	0,89	2,8
11	TAP06	G2	18,84	0,31	13,76	0,76	2,8
12	TAP06	O2	18,84	0,31	20,62	0,12	3,01
13	TAP06	G2	18,84	0,31	17,86	0,77	2,8
14	TAP06	G2	18,84	0,31	17,54	0,82	2,8
15	TAP06	O2	18,84	0,31	18,91	0,15	3,01
16	TAP08	G2	18,83	0,31	16,73	0,80	2,8
17	TAP08	G1	18,83	0,31	19,28	7,58	17,64
18	TAP08	G2	18,83	0,31	21,96	0,95	2,81
19	TAP08	G2	18,83	0,31	17,15	0,81	2,8
20	TAP08	O2	18,83	0,31	17,10	0,18	3
21	EPZ16	O2	so	so	0,58	0,70	3
22	ETP06	G2	18,84	0,31	3,45	0,40	2,8

Tableau B.3 Résultats d'analyses réalisés avec des échantillons de ^{226}Ra. (suite)

Analyse ID [-]	Standard ID [-]	Detecteur ID [-]	^{226}Ra injecté dpm/20 L	Erreur estimée sur le ^{226}Ra injecté dpm/20L	^{226}Ra corrigé dpm/20L	σ ^{226}Ra apparent dpm/20L	σ ^{226}Ra corrigé dpm/20L
23	ETPA6	O2	18,84	0,31	0,36	0,77	3,01

σ ^{226}Ra apparent estimé sur l'erreur sur la pente, σ ^{226}Ra corrigé estimé sur l'erreur cumulée, inclue les incertitudes des compteurs. La première incertitude est minimale tandis que la seconde est maximale. Les comptages sur G1 qui présentent des valeurs d'incertitude très élevées n'ont pas été comptabilisés.

B4. Extraction des ^{228}Th, ^{228}Ra et ^{232}Th à partir de l'équation de Bateman (1910) et des résultats d'analyse

$$
\begin{aligned}
{}^{224}Ra.\lambda_{224R} = {} & \frac{\lambda_{232T}\lambda_{228R}\lambda_{228T}\,{}^{232}Th_i}{(\lambda_{228R}-\lambda_{232T})(\lambda_{228T}-\lambda_{232T})(\lambda_{224R}-\lambda_{232T})}.e^{-\lambda 232T.t} \\
& + \\
& \left[\frac{\lambda_{232T}\lambda_{228R}\lambda_{228T}\,{}^{232}Th_i}{(\lambda_{232T}-\lambda_{228R})(\lambda_{228T}-\lambda_{228R})(\lambda_{224R}-\lambda_{228R})}+\frac{\lambda_{228R}\lambda_{228T}\,{}^{228}Ra_i}{(\lambda_{228T}-\lambda_{228R})(\lambda_{224R}-\lambda_{228R})}\right].e^{-\lambda 228R.t} \\
& + \\
& \left[\begin{array}{c}\dfrac{\lambda_{232T}\lambda_{228R}\lambda_{228T}\,{}^{232}Th_i}{(\lambda_{232T}-\lambda_{228T})(\lambda_{228R}-\lambda_{228T})(\lambda_{224R}-\lambda_{228T})} \\ +\dfrac{\lambda_{228R}\lambda_{228T}\,{}^{228}Ra_i}{(\lambda_{228R}-\lambda_{228T})(\lambda_{224R}-\lambda_{228T})}+\dfrac{\lambda_{228T}\,{}^{228}Th_i}{(\lambda_{224R}-\lambda_{228T})}\end{array}\right].e^{-\lambda 228T} + \\
& \left[\begin{array}{c}\dfrac{\lambda_{232T}\lambda_{228R}\lambda_{228T}\,{}^{232}Th_i}{(\lambda_{232T}-\lambda_{224R})(\lambda_{228R}-\lambda_{224R})(\lambda_{228Th}-\lambda_{224R})}+\dfrac{\lambda_{228R}\lambda_{228T}\,{}^{228}Ra_i}{(\lambda_{228R}-\lambda_{224R})(\lambda_{228Th}-\lambda_{224R})} \\ +\dfrac{\lambda_{228T}\,{}^{228}Th_i}{(\lambda_{228Th}-\lambda_{224R})}+{}^{224}Ra_i\end{array}\right].e^{-\lambda 224R.t} \quad (BB.1)
\end{aligned}
$$

Avec:

λ_{232T} correspond à la constante de désintégration du ^{232}Th

λ_{228R} correspond à la constante de désintégration du ^{228}Ra

λ_{228T} correspond à la constante de désintégration du ^{228}Th

λ_{224R} correspond à la constante de désintégration du ^{224}Ra

$^{232}Th_i$ correspond à la quantité initiale de ^{232}Th dans l'échantillon exprimé en activité

$^{228}Ra_i$ correspond à la quantité initiale de ^{228}Ra dans l'échantillon exprimé en activité

$^{228}Th_i$ correspond à la quantité initiale de ^{228}Th dans l'échantillon exprimé en activité

$^{224}Ra_i$ correspond à la quantité initiale de ^{224}Ra dans l'échantillon exprimé en activité

$^{224}Ra.\lambda_{224R}$ correspond à l'activité de ^{224}Ra apparente dans l'échantillon.

Démarche pour obtenir la figure 3.1 :

La courbe théorique a été tracée avec l'équation ci-dessus. Les points de mesure ont été placés sur la même figure. Les paramètres : $^{224}Ra_i$, $^{228}Th_i$, $^{228}Ra_i$, $^{232}Th_i$ ont été ajustés manuellement et visuellement afin que la courbe théorique s'ajuste au mieux avec les points expérimentaux. Les valeurs ajustées étaient comprises entre 1 et 10, puisque la quantité injectée dans les cubitainers était d'environ 10 dpm. En considérant que l'adsorption devrait être la même pour tous les isotopes d'un même élément, la valeur choisie comme quantité initiale était la même pour le ^{224}Ra et le ^{228}Ra ainsi que pour le ^{228}Th et le ^{232}Th. Le $^{224}Ra_i$ a été ajusté en fonction des points expérimentaux mesurés entre 0 et 5 jours après la préparation des échantillons (filtration sur fibre), les ^{228}Th autour de 15 jours, le ^{228}Ra autour de 200 jours et les ^{232}Th au-delà.

B4. Essais de rinçage multiples sur les cubitainers

Tableau B.4 Résultats d'analyses des rinçages multiples et vieux cubitainer.

Analyse ID [-]	Standard ID [-]	Detecteur ID [-]	^{224}Ra dpm/20 L	σ ^{224}Ra dpm/20 L	^{223}Ra dpm/20 L	σ ^{223}Ra dpm/20 L
1	1_R_CUBI	G1	25,30	0,45	0,16	0,04
2	0_R_CUBI	O1	22,20	0,56	0,18	0,03
3	0_R_VIEU	G1	18,92	0,32	0,18	0,03
4	3_R_CUBI	G2	24,30	0,30	0,22	0,04
5	4_R_CUBI	O2	22,54	0,35	0,17	0,02

ANNEXE C CHAPITRE 4 : METHODE DE MESURE DU ^{226}RA AU RADECC

C1. Standard de 226Ra

La fabrication d'échantillon standard et leur analyse ont permis de mettre au point un protocole de mesure du ^{226}Ra et de calibrer les appareils pour cet isotope comme présenté au chapitre 4.

Les deux tableaux suivants répertorient les résultats des analyses réalisées avec les 5 échantillons standards de ^{226}Ra (126 en tout). Le Tableau C.1 répertorie les analyses suivant le protocole standard (66), le Tableau C.2. les analyses avec variations de protocole (60).

Tableau C.1. Résultats des mesures multiples des cinq échantillons standards non mixtes de ^{226}Ra analysés selon le protocole standard.

Analyse ID [-]	Standard ID [-]	Detecteur ID [-]	^{226}Ra injectée dpm/éch	Erreur estimée sur le ^{226}Ra injecté dpm/éch	^{226}Ra apparent (mesuré) cpm/éch	σ ^{226}Ra apparent (mesuré) cpm/éch
4	STD1	G1	6,07	0,30	4,36	0,55
5	STD1	G1	6,07	0,30	6,60	0,58
6	STD1	G1	6,07	0,30	3,18	0,53
7	STD1	G1	6,07	0,30	5,73	0,62
9	STD1	G2	6,07	0,30	3,87	0,42
10	STD1	G2	6,07	0,30	5,04	0,51
11	STD1	G2	6,07	0,30	4,20	0,47
12	STD1	G2	6,07	0,30	6,30	0,51
13	STD1	O1	6,07	0,30	2,39	0,49
17	STD1	O1	6,07	0,30	4,01	0,49
19	STD1	O2	6,07	0,30	4,58	0,43
20	STD1	O2	6,07	0,30	5,39	0,46
21	STD1	O2	6,07	0,30	5,50	0,44
22	STD1	O2	6,07	0,30	4,90	0,44
23	STD1	O2	6,07	0,30	4,85	0,46
24	STD1	O2	6,07	0,30	5,15	0,45
25	STD2	G1	9,69	0,48	8,35	0,65
27	STD2	G1	9,69	0,48	8,53	0,67
29	STD2	G1	9,69	0,48	6,01	0,74
31	STD2	G2	9,69	0,48	7,68	0,55
32	STD2	G2	9,69	0,48	7,81	0,53
34	STD2	G2	9,69	0,48	6,55	0,54
35	STD2	G2	9,69	0,48	8,20	0,55

Tableau C.1 Résultats des mesures multiples des cinq échantillons standards non mixtes de ^{226}Ra analysés selon le protocole standard. (suite)

Analyse ID [-]	Standard ID [-]	Detecteur ID [-]	^{226}Ra injectée dpm/éch	Erreur estimée sur le ^{226}Ra injecté dpm/éch	^{226}Ra apparent (mesuré) cpm/éch	σ ^{226}Ra apparent (mesuré) cpm/éch
36	STD2	G2	9,69	0,48	7,84	0,55
37	STD2	G2	9,69	0,48	9,43	0,60
38	STD2	O1	9,69	0,48	6,57	0,52
44	STD2	O1	9,69	0,48	7,87	0,56
46	STD2	O2	9,69	0,48	8,07	0,58
47	STD2	O2	9,69	0,48	8,85	0,61
48	STD2	O2	9,69	0,48	9,70	0,65
49	STD2	O2	9,69	0,48	11,10	0,65
50	STD2	O2	9,69	0,48	11,51	0,67
52	STD3	G1	18,46	0,92	10,94	0,77
54	STD3	G1	18,46	0,92	19,02	1,01
55	STD3	G1	18,46	0,92	17,96	0,96
56	STD3	G2	18,46	0,92	15,68	0,82
57	STD3	G2	18,46	0,92	17,49	0,87
59	STD3	G2	18,46	0,92	16,64	0,81
60	STD3	G2	18,46	0,92	18,36	0,90
61	STD3	G2	18,46	0,92	23,89	1,00
65	STD3	O1	18,46	0,92	7,50	0,63
68	STD3	O1	18,46	0,92	10,95	0,70
69	STD3	O2	18,46	0,92	15,49	0,72
72	STD3	O2	18,46	0,92	19,41	0,80
73	STD4	G1	28,30	1,42	17,07	0,94
74	STD4	G1	28,30	1,42	18,39	0,94
76	STD4	G1	28,30	1,42	17,18	0,91

Tableau C.1 Résultats des mesures multiples des cinq échantillons standards non mixtes de ^{226}Ra analysés selon le protocole standard. (suite)

Analyse ID [-]	Standard ID [-]	Detecteur ID [-]	^{226}Ra injectée dpm/éch	Erreur estimée sur le ^{226}Ra injecté dpm/éch	^{226}Ra apparent (mesuré) cpm/éch	σ ^{226}Ra apparent (mesuré) cpm/éch
77	STD4	G1	28,30	1,42	15,68	0,89
79	STD4	G2	28,30	1,42	23,76	0,89
82	STD4	G2	28,30	1,42	28,62	1,08
83	STD4	G2	28,30	1,42	25,20	0,96
86	STD4	O1	28,30	1,42	17,66	0,78
93	STD4	O1	28,30	1,42	17,28	0,93
94	STD4	O1	28,30	1,42	23,10	1,00
96	STD4	O2	28,30	1,42	26,80	1,02
97	STD4	O2	28,30	1,42	29,22	1,09
100	STD4	O2	28,30	1,42	26,50	0,92
101	STD4	O2	28,30	1,42	18,91	0,85
108	STD5	G1	93,29	4,66	59,05	2,04
109	STD5	G1	93,29	4,66	98,62	2,61
110	STD5	G2	93,29	4,66	73,41	1,87
111	STD5	G2	93,29	4,66	82,77	2,11
112	STD5	G2	93,29	4,66	77,96	1,96
118	STD5	O1	93,29	4,66	67,76	1,81
120	STD5	O2	93,29	4,66	75,75	1,97
122	STD5	O2	93,29	4,66	86,16	2,19

Tableau C.2. Résultats des mesures multiples des cinq échantillons standards non mixtes de ^{226}-Ra analysés avec variation de protocole.

Analyse D [-]	Standard ID [-]	Detecteur ID [-]	^{226}Ra injectée dpm/éch	Erreur estimée sur le ^{226}Ra dpm/éch	^{226}Ra apparent (mesuré) cpm/éch	σ ^{226}Ra apparent (mesuré) cpm/éch	Variable testée [-]
1	STD1	G1	6,07	0,30	2,74	0,55	Intervalle <2h
2	STD1	G1	6,07	0,30	5,60	0,52	Erreur manip
8	STD1	G2	6,07	0,30	4,68	0,43	RH var
14	STD1	O1	6,07	0,30	4,44	0,49	Intervalle <2h
16	STD1	O1	6,07	0,30	1,37	0,36	Erreur manip
18	STD1	O2	6,07	0,30	6,89	0,49	Erreur manip
26	STD2	G1	9,69	0,48	5,44	0,67	RH var
30	STD2	G1	9,69	0,48	4,25	0,68	Erreur manip
39	STD2	O1	9,69	0,48	6,91	0,58	Erreur manip
40	STD2	O1	9,69	0,48	2,37	0,41	Erreur manip
41	STD2	O1	9,69	0,48	7,06	0,58	Intervalle <2h
43	STD2	O1	9,69	0,48	4,06	0,53	Erreur manip
45	STD2	O2	9,69	0,48	9,70	0,57	RH var
51	STD3	G1	18,46	0,92	10,65	0,81	Erreur manip
58	STD3	G2	18,46	0,92	9,16	0,50	Erreur manip
62	STD3	G2	18,46	0,92	13,81	0,76	Erreur manip
63	STD3	O1	18,46	0,92	10,72	0,75	RH var
64	STD3	O1	18,46	0,92	3,44	0,68	RH var
66	STD3	O1	18,46	0,92	8,40	0,72	Erreur manip
67	STD3	O1	18,46	0,92	13,63	0,74	Intervalle <2h
70	STD3	O2	18,46	0,92	16,96	0,89	Erreur manip
71	STD3	O2	18,46	0,92	14,89	0,74	Intervalle <2h
75	STD4	G1	28,30	1,42	9,78	0,67	Erreur manip

Tableau C.2. Résultats des mesures multiples des cinq échantillons standards non mixtes de ^{226}-Ra analysés avec variation de protocole. (suite)

Analyse ID [-]	Standard ID [-]	Detecteur ID [-]	^{226}Ra injectée dpm/éch	Erreur estimée sur le ^{226}Ra dpm/éch	^{226}Ra apparent (mesuré) cpm/éch	σ ^{226}Ra apparent (mesuré) cpm/éch	Variable testée [-]
78	STD4	G2	28,30	1,42	20,56	1,00	Erreur manip
80	STD4	G2	28,30	1,42	25,96	0,97	Intervalle <2h
81	STD4	G2	28,30	1,42	24,19	0,94	Purge var
84	STD4	G2	28,30	1,42	25,96	0,96	Intervalle <2h
85	STD4	G2	28,30	1,42	18,00	0,88	Erreur manip
87	STD4	O1	28,30	1,42	-4,09	1,15	Erreur manip
89	STD4	O1	28,30	1,42	9,66	0,81	Purge var
90	STD4	O1	28,30	1,42	14,02	0,79	Purge var
91	STD4	O1	28,30	1,42	21,36	0,91	Purge var
92	STD4	O1	28,30	1,42	14,53	0,92	Erreur manip
95	STD4	O2	28,30	1,42	26,32	1,00	Erreur manip
98	STD4	O2	28,30	1,42	28,15	1,10	Purge var
99	STD4	O2	28,30	1,42	25,07	0,96	Purge var
102	STD5	G1	93,29	4,66	62,03	1,94	RH var
103	STD5	G1	93,29	4,66	39,60	2,56	RH var
104	STD5	G1	93,29	4,66	54,91	2,04	Intervalle <2h
105	STD5	G1	93,29	4,66	52,58	2,04	Purge var
106	STD5	G1	93,29	4,66	77,73	2,06	Purge var
107	STD5	G1	93,29	4,66	51,48	1,74	Purge var
113	STD5	G2	93,29	4,66	82,36	2,14	Purge var
114	STD5	G2	93,29	4,66	81,21	2,01	Purge var
115	STD5	O1	93,29	4,66	47,07	1,47	Erreur manip
116	STD5	O1	93,29	4,66	61,67	1,66	Erreur manip
117	STD5	O1	93,29	4,66	66,51	1,72	Erreur manip

Tableau C.2. Résultats des mesures multiples des cinq échantillons standards non mixtes de ^{226}-Ra analysés avec variation de protocole. (suite)

Analyse ID	Standard ID	Detecteur ID	^{226}Ra injectée	Erreur estimée sur le ^{226}Ra	^{226}Ra apparent (mesuré)	σ ^{226}Ra apparent (mesuré)	Variable testée
[-]	[-]	[-]	dpm/éch	dpm/éch	cpm/éch	cpm/éch	[-]
119	STD5	O2	93,29	4,66	82,10	1,88	Erreur manip
121	STD5	O2	93,29	4,66	58,27	1,46	Erreur manip
123	STD5	O2	93,29	4,66	79,25	1,96	Purge var
124	STD5	O2	93,29	4,66	91,31	2,09	Intervalle <2h
125	STD5	O2	93,29	4,66	58,30	1,68	Erreur manip
126	STD5	O2	93,29	4,66	63,37	1,59	Erreur manip
3	STD1	G1	6,07	0,30	3,48	0,56	
15	STD1	O1	6,07	0,30	2,09	0,42	
28	STD2	G1	9,69	0,48	6,57	0,59	
33	STD2	G2	9,69	0,48	6,93	0,54	
42	STD2	O1	9,69	0,48	1,66	0,45	
53	STD3	G1	18,46	0,92	10,84	0,78	
88	STD4	O1	28,30	1,42	7,34	0,77	

«Purge var» signifie variation des temps de purge, «RH var» signifie variations sur le ratio d'humidité des fibres, «Erreur manip » signifie erreur de manipulation lors du lancement du test, « Intervalle < 2h» signifie que le temps d'attente entre deux tests était de moins de 2h. Les cases grisées correspondent aux erreurs de spectres. Certaines sont communes avec les analyses avec variation de protocole.

Les remarques suivantes sont valables pour ces deux derniers tableaux. Les échantillons standards de ^{226}Ra ont été réalisés dans le but de calibrer les appareils et de valider un protocole d'analyse pour le ^{226}Ra. Les échantillons standards ont été fabriqués par injection directe sur les fibres (Scholten et al., 2010). L'activité donnée ne réfère donc pas à un volume d'eau, comme c'est le cas pour un échantillon naturel ou artificiel, mais à un

échantillon pur. Notons que toute la quantité injectée sur les fibres peut avoir un rendement d'adsorption inférieur à 100%.

^{226}Ra apparent réfère à la quantité mesurée de ^{226}Ra sans calibration (cpm).

Dans ce tableau, σ ^{226}Ra correspond à l'écart type basé sur l'estimation de la pente de croissance du ^{222}Rn ramené et non pas à l'écart type entre plusieurs mesures.

C2. Analyse des échantillons non mixtes de ^{232}Th

Les échantillons de ^{232}Th, présentés au chapitre 3 (et présenté plus haut dans l'annexe A), ont aussi été analysés selon le protocole de mesure du ^{226}Ra. Cela a révélé la présence de ^{226}Ra artificiellement crée par les conditions de comptages. Une correction a été effectués avec ces analyses. Les résultats d'analyse brute sont présentés sur le tableau B.3.

Tableau C.3. Résultats de mesures multiples sur les sept échantillons non mixtes de ^{232}Th pour corriger l'activité du ^{226}Ra artificiel.

Analyse ID [-]	Échantillon ID [-]	Détecteur ID [-]	^{232}Th injecté dpm/20 L	Erreur estimée sur le ^{232}Th dpm/20 L	^{226}Ra corrigé dpm/20 L	σ ^{226}Ra corrigé dpm/20 L	^{226}Ra apparent cpm/20 L	σ ^{226}Ra apparent cpm/20 L	^{226}Ra artificiel cpm/20 L	final220 cpm/20 L	σ final220 cpm/20 L
1	Th20A	G2	18,23	0,91	-3,54	2,69	19,71	2,17	22,70	8,58	0,25
2	Th20A	G1	18,23	0,91	0,35	8,54	26,61	2,16	26,26	9,94	0,29
3	Th20A	G2	18,23	0,91	1,22	2,50	23,89	1,89	22,86	8,65	0,29
4	Th20A	O2	18,23	0,91	0,78	2,57	23,30	2,14	22,62	9,37	0,29
5	Th20A	O2	18,23	0,91	5,08	2,55	27,45	2,10	23,00	9,53	0,32
6	Th20A	O2	18,23	0,91	0,53	2,47	21,53	2,00	21,07	8,73	0,29
7	Th20A	G1	18,23	0,91	1,84	8,40	26,63	2,00	24,75	9,37	0,37
8	Th20A	G1	18,23	0,91	-0,48	8,45	24,13	2,05	24,62	9,32	0,36
9	Th20A	G2	18,23	0,91	1,68	2,55	23,42	1,97	22,01	8,32	0,27
10	TAP3J	G2	9,82	0,00	-1,70	2,10	7,21	0,95	8,64	3,27	0,19
11	TAP3J	O2	9,82	0,00	-0,42	1,91	7,74	0,95	8,11	3,36	0,17
12	TAP3J	G2	9,82	0,00	1,00	2,10	8,95	0,92	8,11	3,07	0,19

Tableau C.3. Résultats de mesures multiples sur les sept échantillons non mixtes de ^{232}Th pour corriger l'activité du ^{226}Ra artificiel. (suite)

Analyse ID [-]	Échantillon ID [-]	Détecteur ID [-]	^{232}Th injecté dpm/20 L	Erreur estimée sur le ^{232}Th dpm/20 L	^{226}Ra corrigé dpm/20 L	σ ^{226}Ra corrigé dpm/20 L	^{226}Ra apparent cpm/20 L	σ ^{226}Ra apparent cpm/20 L	^{226}Ra artificiel cpm/20 L	final220 cpm/20 L	σ final220 cpm/20 L
13	TAP0J	G2	9,82	0,01	-2,77	2,16	7,32	1,20	9,66	3,65	0,20
14	TAP0J	O2	9,82	0,01	0,68	1,95	10,58	1,09	9,98	4,14	0,21
15	TAP0J	O1	9,82	0,01	1,52	4,58	5,84	1,14	4,72	1,51	0,13
16	TAP0J	G1	9,82	0,01	-1,02	7,67	10,82	1,21	11,87	4,49	0,21
17	TAP0J	G2	9,82	0,01	0,79	2,13	10,51	1,08	9,84	3,72	0,20
18	TAC3J	O2	9,89	0,00	0,74	1,91	9,23	0,97	8,58	3,56	0,18
19	TAC3J	G2	9,89	0,00	1,30	2,10	9,02	0,95	7,92	3,00	0,16
20	TAC3J	O2	9,89	0,00	-0,92	1,93	8,48	1,04	9,28	3,85	0,18
21	TAC3J	G1	9,89	0,00	-0,13	7,51	9,46	1,03	9,59	3,63	0,17
22	TAC3J	G2	9,89	0,00	-0,63	2,11	8,39	1,01	8,92	3,37	0,22
23	TAC0J	O2	9,82	0,03	-3,08	1,93	6,92	1,03	9,62	3,98	0,21
24	TAC0J	G1	9,82	0,03	-0,23	7,66	11,25	1,20	11,48	4,35	0,21
25	TAC0J	O1	9,82	0,03	6,22	4,49	9,40	1,06	4,80	1,54	0,12

Tableau C.3. Résultats de mesures multiples sur les sept échantillons non mixtes de ^{232}Th pour corriger l'activité du ^{226}Ra artificiel. (suite)

Analyse ID [-]	Échantillon ID [-]	Détecteur ID [-]	^{232}Th injecté dpm/20 L	Erreur estimée sur le ^{232}Th dpm/20 L	^{226}Ra corrigé dpm/20 L	σ ^{226}Ra corrigé dpm/20 L	^{226}Ra apparent cpm/20 L	σ ^{226}Ra apparent cpm/20 L	^{226}Ra artificiel cpm/20 L	final220 cpm/20 L	σ final220 cpm/20 L
26	TAC0J	G2	9,82	0,03	3,58	2,14	13,16	1,14	10,13	3,83	0,18
27	TAC0J	G2	9,82	0,03	-0,50	2,11	9,05	0,99	9,48	3,58	0,21
28	TAC0J	O2	9,82	0,03	2,06	1,93	11,26	1,03	9,46	3,92	0,19
29	TAC0J	O2	9,82	0,03	-0,36	1,95	9,55	1,08	9,86	4,09	0,23
30	TAC0J	G2	9,82	0,03	0,50	2,14	10,27	1,12	9,84	3,72	0,18

Ces échantillons ont tous été préparés en simulant une procédure d'échantillonnage dans des cubitainers de 20 L d'eau. Une quantité connue de ^{232}Th était injectée dans les cubitainer remplis d'eau. Les erreurs sur l'injection sont estimées sur les pesées de la solution initiale et de l'incertitude de la balance. Ces erreurs n'incluent pas le rendement d'adsorption final sur les fibres qui n'est pas connu.

L'échantillon Th20A est un échantillon prêté. Il n'a pas été fabriqué pour l'expérience.

Tableau C.4. Résultats de mesures multiples sur les trois échantillons mixtes de ^{226}Ra et ^{232}Th pour vérifier la correction sur le ^{226}Ra artificiel.

Analyse ID [-]	Échantillon ID [-]	Détecteur ID [-]	^{226}Ra injecté dpm/20 L	Erreur estimée sur le ^{226}Ra injecté dpm/20 L	^{226}Ra corrigé dpm/20 L	σ ^{226}Ra corrigé dpm/20 L	^{226}Ra apparent cpm/20 L	σ ^{226}Ra apparent cpm/20 L	^{226}Ra artificiel cpm/20 L	final220 cpm/20 L	σ final220 cpm/20 L
31	TAP1J_M	G2	4,33	0,22	4,29	2,14	13,33	1,12	9,71	3,67	0,19
32	TAP1J_M	O2	4,33	0,22	5,49	2,01	15,15	1,24	10,35	4,29	0,24
33	TAP1J_M	G2	4,33	0,22	4,05	2,19	15,25	1,28	11,83	4,47	0,20
34	TAC1J_M	O2	10,33	0,52	11,21	1,93	16,88	1,04	7,07	2,93	0,18
35	TAC1J_M	G2	10,33	0,52	15,34	2,19	21,13	1,30	8,19	3,10	0,15
36	TAC1J_M	O2	10,33	0,52	16,72	2,00	23,30	1,22	8,67	3,59	0,19
37	TAC1J_M	G2	10,33	0,52	13,69	2,18	20,20	1,27	8,65	3,27	0,18
38	TAC3J_M	G2	18,53	0,30	16,45	2,22	23,72	1,38	9,84	3,72	0,22
39	TAC3J_M	O2	18,53	0,30	19,00	2,09	25,55	1,42	8,93	3,70	0,20
40	TAC3J_M	O2	18,53	0,30	26,28	2,17	31,83	1,56	8,84	3,66	0,20
41	TAC3J_M	G2	18,53	0,30	22,57	2,30	28,44	1,56	9,40	3,56	0,20
42	TAC3J_M	O2	18,53	0,30	21,18	2,08	27,63	1,39	9,10	3,77	0,20

Les échantillons TAP1J_M, TAC1J_M et TAC3J_M correspondent aux mêmes échantillons que respectivement TACP1J, TAC1J et TAC3J présenté au premier tableau, à la différence que du ^{226}Ra a été réinjecté, selon la première procédure (Scholten et al., 2010). Pour ne pas surcharger le tableau l'activité de ^{232}Th injectée et l'incertitude sur l'injection n'ont pas été à nouveau indiquées.

Les remarques suivantes sont valables pour les deux derniers tableaux. L'objectif de ces mesures était de déterminer l'influence du ^{228}Ra d'un échantillon sur la production de ^{226}Ra artificielle via la méthode de comptage. Les mesures étaient donc réalisées selon un protocole d'analyse du ^{226}Ra. Pour rappel le ^{226}Ra corrigé correspond au ^{226}Ra corrigé par calibration par compteur et prend en compte la correction sur le ^{226}Ra artificiel. Le ^{226}Ra apparent est le ^{226}Ra donné par la mesure sans aucune des deux corrections précédentes. Le ^{226}Ra artificiel est le ^{226}Ra crée par la présence de ^{228}Ra dans l'échantillon. Le proxy utilisé pour le ^{228}Ra est la variable *final220*.

Les incertitudes sur le ^{226}Ra et *final220* sont celles données en matériel supplémentaire du Chapitre 4.

Les mesures de ^{232}Th ont été menées durant deux ans, il est donc normal que l'activité de *final220*, en plus de l'incertitude propre à chaque mesure, évolue. Les résultats ne sont pas présentés dans l'ordre chronologique.

ANNEXE D CHAPITRE 6 : MISE EN APPLICATION SUR UN SITE DE FSB

D.1 Résultats d'analyse en radioactivité

Le ^{228}Ra est déterminé à partir de l'équation (B.1). Les inconnus ^{224}Ra et ^{228}Th sont levés par les analyses menées respectivement : à moins d'une semaine après l'échantillonnage et 3 à 5 semaines après l'échantillonnage. Le ^{232}Th est considéré nul. À partir de ces valeurs, l'équation est inversée pour trouver une estimation du ^{228}Ra.

L'incertitude de la méthode n'a pas été déterminée car une méthode de propagation des incertitudes serait extrêmement complexe avec une telle équation et une méthode par échantillons standard de ^{228}Ra n'a pas pu être de déterminée faute de temps. La moyenne des incertitudes sur l'estimation de *final220* (corrigé par compteur donc en dpm) pour chaque itération a été donnée comme estimation de l'incertitude.

Tableau D.1. Résultats d'analyses de radioactivité sur le site d'étude.

Sample ID [-]	Date échantillonnage Aaa-mm-jj	PZ [-]	^{224}Ra dpm /20 L	σ ^{224}Ra dpm /20 L	^{223}Ra dpm /20 L	σ ^{223}Ra dpm /20 L	^{228}Th dpm /20 L	σ ^{228}Th dpm /20 L	^{228}Ra dpm /20 L	$\frac{\sum \sigma\ 224R}{N}$ dpm /20 L	^{226}Ra dpm /20 L	σ ^{226}Ra dpm /20 L	^{222}Rn Bq/m^3	2σ ^{222}Rn Bq/m^3
141	2017-02-08	6	4,23	0,30	0,03	-0,01	0,68	0,09	6,99	5,14			6795	313
142	2017-02-08	1	4,65	0,24	0,16	0,31			8,94	10,27			6125	291
143	2017-02-08	8	5,04	0,44	0,09	0,35	1,05	0,08	8,35	5,43	9,42	0,30	6447	314
144	2017-02-08	2	4,95	0,24	0,18	0,54			5,80	7,12	6,91	1,87	6461	284
145	2017-02-08	7	4,28	0,39	0,04	0,00	0,85	0,07	9,40	12,35	16,56	6,89	7404	336
146	2017-02-08	3	3,94	0,29	0,07	0,05			7,18	8,66	4,94	1,86	6440	301
147	2017-02-08	4	2,87	0,21	0,10	0,13			4,61	6,67	2,32	1,86	6930	300
148	2017-02-08	5	4,09	0,55	0,17	0,29	0,77	0,07	8,99	5,65	10,27	2,09	4854	279
149	2017-02-09	10	0,47	0,06	-0,01	-0,02	0,23	0,05	1,37	14,83	2,25	0,15	9	10
150	2017-02-09	10	0,64	0,09	-0,01	-0,02	0,18	0,04					28	21
151	2017-02-09	10	0,24	0,09	0,07	0,41	0,17	0,08	0,97	13,95	3,24	1,88	26	11
152	2017-02-09	10	0,37	0,08	0,00	0,11	0,13	0,02	0,56	35,65	1,58	0,32	28	13
153	2017-02-09	10	0,35	0,11	0,00	-0,02	0,14	0,02	0,81	14,10	2,35	0,30	14	9
154	2017-02-09	10	0,72	0,12	0,04	0,04	0,18	0,04	0,56	13,90	4,21	0,09	21	12

Tableau D.1. Résultats d'analyses de radioactivité sur le site d'étude. (suite)

Sample ID [-]	Date echantillonnage Aaa-mm-jj	PZ [-]	^{224}Ra dpm /20 L	σ ^{224}Ra dpm /20 L	^{223}Ra dpm /20 L	σ ^{223}Ra dpm /20 L	^{228}Th dpm /20 L	σ ^{228}Th dpm /20 L	^{228}Ra dpm /20 L	$\frac{\sum \sigma\ 224R}{N}$ dpm /20 L	^{226}Ra dpm /20 L	σ ^{226}Ra dpm /20 L	^{222}Rn Bq/m^3	2σ ^{222}Rn Bq/m^3
172	2017-03-21	6	6,72	0,49	0,13	0,29							5928	253
173	2017-03-21	1	7,35	0,40	0,03	0,10	0,44	0,05	5,78	5,74	9,47	3,19	5226	255
174	2017-03-21	8	7,41	0,36	0,08	0,18	0,41	0,12					5742	270
175	2017-03-21	2	10,14	0,51	0,02	0,08	0,87	0,15					6370	286
176	2017-03-21	7	7,51	0,33	0,05	0,02	0,65	0,06					6486	289
177	2017-03-21	3	5,92	0,29	0,01	-0,01							5496	250
178	2017-03-21	4	6,39	0,27	0,04	0,17	0,23	0,03	2,13	13,64	7,32	0,11	5541	288
179	2017-03-21	5	8,44	0,48	0,11	0,36	0,47	0,04	8,15	6,89	15,66	6,73	4386	263
180	2017-03-21	13	9,36	0,54	0,06	0,60	0,35	0,08	4,12	7,32	12,02	3,44	6159	296
181	2017-03-29	12	6,23	0,46	0,06	0,12	0,39	0,04	5,00	13,43	12,16	6,56	5257	243
182	2017-03-29	13	11,04	0,64	0,01	0,04	0,33	0,04	3,47	5,22	9,88	2,61		
183	2017-03-29	15	7,72	0,44	0,01	0,02	0,57	0,08	3,37	10,75	11,47	6,70	4517	243
184	2017-03-29	16	19,96	1,20	0,07	0,45	0,80	0,11	12,96	6,01	22,18	6,22	5545	257
185	2017-03-29	VP	3,87	0,24	0,02	0,20	0,15	0,03	1,18	20,47	5,58	3,21	4815	219
186	2017-04-19	6	5,10	0,31	0,04	0,18	0,07	0,39					6291	253

Tableau D.1. Résultats d'analyses de radioactivité sur le site d'étude. (suite)

Sample ID [-]	Date echantillonnage aaa-mm-jj	PZ [-]	^{224}Ra dpm /20 L	σ ^{224}Ra dpm /20 L	^{223}Ra dpm /20 L	σ ^{223}Ra dpm /20 L	^{228}Th dpm /20 L	σ ^{228}Th dpm /20 L	^{228}Ra dpm /20 L	$\frac{\sum \sigma\ 224R}{N}$ dpm /20 L	^{226}Ra dpm /20 L	σ ^{226}Ra dpm /20 L	^{222}Rn Bq/m^3	2σ ^{222}Rn Bq/m^3
187	2017-04-19	3	4,97	0,21	-0,02	0,09	0,05	0,16					6571	284
188	2017-04-19	12	7,00	0,55	0,02	0,10	0,13	0,13					6373	281
189	2017-04-19	13	9,19	0,78	0,06	0,38	0,31	0,05	11,23	73,83	10,74	0,23	5016	249
190	2017-04-19	9	1,28	0,13	-0,01	-0,08	-0,03	0,15	3,34	11,13	1,12	2,10	440	73
193	2017-04-27	14	3,05	0,21	0,02	-0,01	0,13	0,03	2,87	7,99	10,67	2,11	5536	216
194	2017-04-27	15	9,06	0,53	0,01	-0,06	0,52	0,06	5,75	6,49	11,97	4,98	4732	231
195	2017-04-27	16	16,33	0,90	0,06	0,22	0,47	0,04	12,30	6,73	20,21	5,31	5002	232
196	2017-04-27	VP	0,38	0,05	0,00	-0,01	0,09	0,03	0,72	11,43			1246	115
197	2017-04-27	10	0,90	0,06	0,02	0,04	0,19	0,07	0,93	8,17	2,77	1,88	50	20
206	2017-05-09	9	1,32	0,12	0,01	0,00	0,39	0,04	4,56	8,10	1,14	0,12	285	50
208	2017-05-10	6	4,65	0,46	0,06	0,23	0,51	0,13	4,67	6,68			6343	288
209	2017-05-10	3	3,40	2,59	0,05	0,25	0,60	0,11	3,89	7,56	3,80	0,22	5828	255
210	2017-05-10	10	2,34	0,19	0,01	0,02	0,36	0,03	3,03	11,62	2,60	0,14	117	38
212	2017-05-10	DM	1,55	0,10	-0,02	-0,05	0,51	0,05	1,68	7,68	3,08	1,87	55	24
213	2017-05-16	6	4,52	0,29	0,06	0,16	0,24	0,05	3,93	6,72	7,27	2,33	6699	242

Tableau D.1. Résultats d'analyses de radioactivité sur le site d'étude. (suite)

Sample ID [-]	Date echantillonnage Aaa-mm-jj	PZ [-]	^{224}Ra dpm /20 L	σ ^{224}Ra dpm /20 L	^{223}Ra dpm /20 L	σ ^{223}Ra dpm /20 L	^{228}Th dpm /20 L	σ ^{228}Th dpm /20 L	^{228}Ra dpm /20 L	$\frac{\sum \sigma\ 224R}{N}$ dpm /20 L	^{226}Ra dpm /20 L	σ ^{226}Ra dpm /20 L	^{222}Rn Bq/m^3	2σ ^{222}Rn Bq/m^3
214	2017-05-16	1	5,60	0,36	0,01	0,27	0,42	0,08			3,81	4,97	6040	221
215	2017-05-16	8	0,69	0,43	0,03	0,10	0,46	0,03	11,28	6,98	4,92	2,10	5957	245
216	2017-05-16	2	0,81	0,37	0,05	0,10	0,58	0,08	10,68	8,76	5,82	0,10	5990	235
217	2017-05-16	7	0,73	0,57	0,13	0,41	0,49	0,08	8,06	10,92	10,45	3,24	6821	255
218	2017-05-16	3	5,23	0,37	0,01	-0,03	0,35	0,03	3,90	4,97	10,50	6,60	7437	295
219	2017-05-17	12	4,41	0,20	0,02	0,20	0,06	0,04	1,60	12,53	4,58	0,07	6909	267
220	2017-05-17	13	5,14	0,24	0,04	0,04	0,26	0,05	1,50	30,31	4,41	6,76	5950	253
221	2017-05-17	14	5,94	0,35	-0,01	-0,04	0,28	0,07	4,69	6,97	9,55	3,34	6229	220
222	2017-05-17	15	9,86	0,55	0,74	0,14	0,19	561,56	-0,02	-302,42	1,75	6,23	4827	203
223	2017-05-17	16	30,27	1,54	0,25	0,77	1,32	0,06	24,36	19,83	29,56	1,36	11289	275
224	2017-05-17	VP	3,11	0,24		0,00			2,21	0,00	3,65	0,14	5169	186
225	2017-05-29	6	0,38	0,31		0,00	0,27	0,04	5,85	6,94	5,48	1,09	7184	314
226	2017-05-29	1	0,56	0,28		0,00	0,47	0,06	7,88	6,32	11,95	3,22	5946	249
227	2017-05-29	8	0,28	0,40		0,00	0,19	0,05	5,20	6,70	6,45	0,05	7127	310
228	2017-05-29	2	8,08	0,37		0,00	0,16	0,05	4,12	9,01	9,87	6,59	5968	275

Tableau D.1. Résultats d'analyses de radioactivité sur le site d'étude. (suite)

Sample ID [-]	Date echantillonnage Aaa-mm-jj	PZ [-]	^{224}Ra dpm /20 L	σ ^{224}Ra dpm /20 L	^{223}Ra dpm /20 L	σ ^{223}Ra dpm /20 L	^{228}Th dpm /20 L	σ ^{228}Th dpm /20 L	^{228}Ra dpm /20 L	$\frac{\sum \sigma\ 224R\bar{?}}{N}$ dpm /20 L	^{226}Ra dpm /20 L	σ ^{226}Ra dpm /20 L	^{222}Rn Bq/m^3	2σ ^{222}Rn Bq/m^3
229	2017-05-29	7	7,53	0,30		0,00	0,27	0,05	2,14	15,42	1,18	3,23	6430	301
230	2017-05-29	4	8,90	0,51		0,00	0,20	0,05	4,66	4,66	11,29	6,61	5492	293
231	2017-05-29	5	9,37	0,86		0,00	0,39	0,05	6,84	6,96	14,34	5,12	4718	253
232	2017-05-29	16	9,21	0,84		0,00	1,40	0,08	6,31	6,56	12,90	3,00	7351	374
233	2017-05-29	9	3,35	0,18		0,00	0,87	0,10	10,27	5,69	10,23	3,48	212	28
234	2017-05-29	10	1,71	0,08		0,00	0,35	0,07	3,52	10,00	6,19	3,30	70	14
235	2017-06-07	12	1,17	0,13		0,00	0,34	0,06	8,96	7,67			5956	206
236	2017-06-07	14	5,08	0,22		0,00	0,31	0,04	0,67	5,08			6092	174
237	2017-06-07	15	3,61	0,52	0,05	0,28	0,75	0,10					2229	181
238	2017-06-07	VP	0,90	0,40		0,00	0,21	0,07	0,45	8,10			6328	284
239	2017-06-07	10	2,78	0,48	0,07	0,17	3,71	0,39	8,01	12,12			76	28
244	2017-06-21	6	0,69	0,63	0,06	0,27	0,14	0,06	0,55	4,50		6,63	6741	443
244	2017-06-21	6	10,46	0,76	0,12	0,00	0,31	0,02			12,91			
245	2017-06-21	1	3,44	0,39	0,09	0,15	0,46	0,04	0,99	9,84			6613	377
246	2017-06-21	8	11,49	0,71	0,02	0,25	0,22	0,05					6285	275

Tableau D.1. Résultats d'analyses de radioactivité sur le site d'étude. (suite)

Sample ID [-]	Date echantillonnage Aaa-mm-jj	PZ [-]	^{224}Ra dpm /20 L	σ ^{224}Ra dpm /20 L	^{223}Ra dpm /20 L	σ ^{223}Ra dpm /20 L	^{228}Th dpm /20 L	σ ^{228}Th dpm /20 L	^{228}Ra dpm /20 L	$\frac{\sum \sigma\ 224R\bar{2}}{N}$ dpm /20 L	^{226}Ra dpm /20 L	σ ^{226}Ra dpm /20 L	^{222}Rn Bq/m^3	2σ ^{222}Rn Bq/m^3
247	2017-06-21	2	0,71	0,54	0,12	0,21	0,27	0,12	0,48	5,13	13,92	4,28	6360	431
248	2017-06-21	7	14,50	0,53	0,10	0,14							6517	407
249	2017-06-21	4	8,15	0,46	0,04	0,31	0,30	0,06	0,65	7,05			6674	393
250	2017-06-21	5	6,92	0,45	0,14	0,12	0,33	0,04	0,71	6,54			4524	352
251	2017-06-21	16	9,87	1,68	0,51	0,73			24,82	6,79	30,01	4,05	7355	292
252	2017-06-21	9	11,77	0,29	0,05	0,19	0,63	0,06	1,35	6,49	13,40	2,16	106	37
253	2017-06-27	12	7,26	0,18		0,11					18,42	3,62	6459	282
253	2017-06-27	12	1,81	0,73	0,03	0,00	0,47	0,04	0,84	6,77				
254	2017-06-27	13	13,83	0,85	0,00	0,39	0,62	0,08					6538	254
255	2017-06-27	14	3,67	0,21	0,09	0,38	0,27	0,03	3,05	20,49	1,90	2,10	4801	199
256	2017-06-27	15	9,86	0,61	0,00	-0,01	0,56	0,11	2,72	17,31	0,14	5,06	4696	231
257	2017-06-27	VP	3,07	0,29	0,02	0,10	0,12	0,03	2,43	7,91	4,67	4,17	5153	252
258	2017-06-27	10	2,77	0,28	0,06	0,32			5,11	0,00	3,93	1,86	44	24
259	2017-07-18	12	14,92	1,00		0,00	0,46	0,04				0,11	6501	252
260	2017-07-18	13	15,67	0,64		0,00						0,00	7294	205

Tableau D.1. Résultats d'analyses de radioactivité sur le site d'étude. (suite)

Sample ID [-]	Date echantillonnage Aaa-mm-jj	PZ [-]	^{224}Ra dpm /20 L	σ ^{224}Ra dpm /20 L	^{223}Ra dpm /20 L	σ ^{223}Ra dpm /20 L	^{228}Th dpm /20 L	σ ^{228}Th dpm /20 L	^{228}Ra dpm /20 L	$\frac{\sum \sigma\ 224R\bar{?}}{N}$ dpm /20 L	^{226}Ra dpm /20 L	σ ^{226}Ra dpm /20 L	^{222}Rn Bq/m^3	2σ ^{222}Rn Bq/m^3
261	2017-07-18	14	4,95	0,29		0,00			1,63	16,12	5,76	5,26	5641	202
269	2017-07-18	9	1,37	0,15		0,00						6,50	52	12
283	2017-08-07	16	9,98	0,43		0,00			26,55	10,63		0,45		
283	2017-08-07	16	11,36	0,71		0,00					9,89		892	251
284	2017-08-07	VP	3,30	0,17		0,00			3,08	15,51	3,54	6,50		
284	2017-08-07	VP	3,76	0,27		0,00						6,47	4768	251
294	2017-08-15	13	17,13	0,72		0,00			16,13	6,86		2,12		
294	2017-08-15	13	18,16	0,86		0,00					12,68		6286	256
295	2017-08-15	14	3,51	0,25		0,00			6,54	16,91			5427	192
296	2017-08-15	14	4,01	0,26		0,00							5869	242
297	2017-08-15	14	3,43	0,20		0,00			6,45	15,51	3,90	2,09		
317	2017-09-11	13	16,40	1,20		0,00			16,08	6,65	11,37	2,61	6003	231
318	2017-09-11	14	4,09	0,21		0,00			7,28	11,47	2,95	4,36	5415	238
319	2017-09-11	15	9,41	0,42		0,00			13,12	8,29			9010	321
320	2017-09-11	16	22,59	1,13		0,00			50,96	62,41	8,84	1,89	6437	280

Tableau D.1. Résultats d'analyses de radioactivité sur le site d'étude. (suite)

Sample ID [-]	Date echantillonnage Aaa-mm-jj	PZ [-]	^{224}Ra dpm /20 L	σ ^{224}Ra dpm /20 L	^{223}Ra dpm /20 L	σ ^{223}Ra dpm /20 L	^{228}Th dpm /20 L	σ ^{228}Th dpm /20 L	^{228}Ra dpm /20 L	$\frac{\sum \sigma\ 224R}{N}$ dpm /20 L	^{226}Ra dpm /20 L	σ ^{226}Ra dpm /20 L	^{222}Rn Bq/m^3	2σ ^{222}Rn Bq/m^3
321	2017-09-11	VP	2,91	0,18		0,00			6,02	13,39	3,98	0,40	4691	219
324	2017-09-11	10	1,73	0,39		0,00			14,95	7,24	7,22	6,76	50	14
326	2017-09-20	6	12,20	1,16		0,00			12,57	5,62	11,53		6540	289
327	2017-09-20	1	13,54	0,64		0,00			10,20	14,23		3,95	5863	189
330	2017-09-20	3	8,98	0,89	0,16	0,00			12,38	13,65			7091	276
331	2017-09-20	4	8,27	0,65	0,20	0,28			6,68	8,74			11612	314
332	2017-09-20	5		0,26		0,00			14,61	7,72	15,80	3,72	4403	195
333	2017-09-20	12		0,30		0,00			22,42	8,23	22,13	4,74	6180	285
335	2017-09-20	9	2,73	0,71	0,04	0,31			25,70	13,24	18,28	1,68	66	15
338	2017-09-20	9	15,80	0,46		0,08			134,46	84,52	36,76	1,96	241	21
368	2017-12-18	16	8,19	0,57	0,07	0,00			0,81	11,17	4,17	2,65	7163	287
369	2017-12-18	14	23,53	1,09	0,12	0,00			2,13	7,10			6230	236
370	2017-12-18	12	16,33	0,72	0,00	0,49			1,83	5,64	12,51	0,08	5226	169
371	2017-12-20	8	14,14	0,68	-0,02	0,00	1,06	0,08	1,86	5,63			9240	260
372	2017-12-20	6	12,77	0,74	0,00	0,23	0,85	0,11	1,74	5,97			6383	242

Tableau D.1. Résultats d'analyses de radioactivité sur le site d'étude. (suite)

Sample ID [-]	Date echantillonnage Aaa-mm-jj	PZ [-]	^{224}Ra dpm /20 L	σ ^{224}Ra dpm /20 L	^{223}Ra dpm /20 L	σ ^{223}Ra dpm /20 L	^{228}Th dpm /20 L	σ ^{228}Th dpm /20 L	^{228}Ra dpm /20 L	$\frac{\sum \sigma\ 224R}{N}$ dpm /20 L	^{226}Ra dpm /20 L	σ ^{226}Ra dpm /20 L	^{222}Rn Bq/m^3	2σ ^{222}Rn Bq/m^3
373	2017-12-20	1	12,10	0,50	0,13	0,10	0,73	0,05	1,03	2,79	10,09	0,41	5020	189
374	2017-12-20	3	8,39	0,38	0,06	-0,10	0,73	0,15	473,35	17,14			7069	226
375	2017-12-20	7	13,51	0,56	0,06	0,18	0,68	0,06	1,01	6,11	9,40	3,43	7222	229
378	2017-12-20	13	16,19	0,84	0,05	0,42	0,41	0,09	1,46	6,69	14,33	1,15	5794	210
379	2017-12-20	15	9,53	1,20	0,07	0,14	0,36	0,06	2,35	8,23			6693	223
380	2017-12-20	VP	4,26	0,47	0,04	0,12	0,55	0,07	0,50	27,51	2,87	0,02	5922	205
406	2018-02-27	12	16,79	18,62			0,58	0,09	18,45	5,55	13,34	0,27	5939	244
407	2018-02-27	14	6,22	0,26	0,03	0,78	0,92	0,07	13,84	6,58	7,89	0,53	5744	199
408	2018-02-27	16	10,07	0,76	0,05	0,03	0,20	0,03	19,24	6,43	9,49	6,49	6637	229
410	2018-02-27	13	17,66	0,81	0,23	0,00			39,08	5,52	12,68	0,34	5878	234
411	2018-02-27	VP	6,16	0,44		0,00			10,96	12,84	3,95	0,17	4751	209
412	2018-02-27	15	13,14	0,86	0,08	0,00			26,33	7,56			5499	195
414	2018-02-28	6	10,99	0,55		0,06	0,52	0,05	13,46	5,22			6776	249
415	2018-02-28	8	12,88	0,93	0,08	0,12	1,74	0,17	15,61	6,27	8,91	0,01	10752	250
416	2018-02-28	3	13,16	0,71	0,05	0,57	1,32	0,10	24,17	6,94	7,08	2,10	6804	245

Tableau D.1. Résultats d'analyses de radioactivité sur le site d'étude. (suite)

Sample ID [-]	Date echantillonnage Aaa-mm-jj	PZ [-]	^{224}Ra dpm /20 L	σ ^{224}Ra dpm /20 L	^{223}Ra dpm /20 L	σ ^{223}Ra dpm /20 L	^{228}Th dpm /20 L	σ ^{228}Th dpm /20 L	^{228}Ra dpm /20 L	$\frac{\sum \sigma\ 224R}{N}$ dpm /20 L	^{226}Ra dpm /20 L	σ ^{226}Ra dpm /20 L	^{222}Rn Bq/m^3	2σ ^{222}Rn Bq/m^3
417	2018-02-28	1	11,47	0,49	0,10	0,00			24,43	6,83	8,14	0,28	6667	242
420	2018-03-02	19	11,19	0,60		0,00			10,87	7,65	7,25	4,02	5647	223
547	2018-11-28	16	11,31	0,55		0,09	0,93	0,07		6,47	15,38	7,48		
548	2018-11-28	17	12,97	0,72		0,21	0,86	0,11	11,49	7,08	11,50	0,06		
549	2018-11-28	18	68,03	4,81		0,06	0,32	0,07	59,79	7,38	77,46	4,02		

D.2. Résultats d'analyse chimique et physico-chimique

Tableau D.2. Résultats de analyses chimiques et physico-chimiques sur le site d'étude.

Sample ID [-]	T °C	EC µS/cm	pH [-]	ORP mV	F^- mg/L	Cl^- mg/L	NO_2^- mg/L	Br^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	NO_3^- mg/L	N^+ mg/L	NH_4^+ mg/L	K^+ mg/L	Mg^{2+} mg/L	C^{2+} mg/L
141	10,5	684,5	6,9	184,0											
142	12,2	762,0	7,4	112,4											
143	9,9	895,0	7,4	23,0											
144	9,0	879,0	7,4	40,0											
145	9,4	886,0	7,4	-3,9											
146	9,9	689,1	7,3	52,0											
147	7,6	548,8	7,5	-28,5											
148	9,5	548,9	7,6	-103,9											
149	2,3	580,6	7,7	90,2											
150	2,1	582,1	7,8	87,6											
151	1,3	576,1	7,9	84,3											
152	2,4	582,2	7,7	120,3		55,1	< 0,2	0,0	30,9	6,4	40,3	< 0,2	2,6	18,6	46,6
153	2,2	582,4	7,7	119,0											
154	1,5	581,3	7,8	119,0											

Tableau D.2. Résultats de analyses chimiques et physico-chimiques sur le site d'étude. (suite)

Sample ID [-]	T °C	EC µS/cm	pH [-]	ORP mV	F^- mg/L	Cl^- mg/L	NO_2^- mg/L	Br^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	NO_3^- mg/L	Na^+ mg/L	NH_4^+ mg/L	K^+ mg/L	Mg^{2+} mg/L	Ca^{2+} mg/L
172	8,2	659,5	7,3	-40,2		80,6	0,8	0,1	46,4	5,4	53,5	< 0,2	4,2	18,2	47,7
173	10,5	652,0	7,4	-89,3		74,5	0,7	0,1	39,2	3,9	51,2	< 0,2	4,1	17,6	50,2
174	8,7	830,0	7,4	-110,2		107,9	0,5	0,0	23,9	1,4	79,7	< 0,2	4,0	18,3	49,1
175	8,0	840,0	7,3	-117,2		120,8	< 0,2	0,3	12,8	< 0,2	65,9	< 0,2	3,9	24,8	63,9
176	7,9	633,8	7,4	-131,6		70,4	< 0,2	0,2	17,4	1,1	52,5	< 0,2	3,7	18,0	47,8
177	8,6	634,5	7,3	-39,0		72,8	< 0,2	0,1	37,2	4,1	49,2	< 0,2	3,3	18,8	50,3
178	9,3	584,6	7,4	-96,6											
179	11,0	536,2	7,5	-216,2		49,7	< 0,2	0,0	27,0	< 0,2	41,0	< 0,2	2,9	16,6	41,4
180	5,4	930,0	7,4	-93,6											
181	4,2	744,5	7,5	70,5		127,8	< 0,2	0,1	67,5	4,3	82,8	< 0,2	4,7	20,5	61,0
182	4,3	740,6	7,5	45,2		127,3	< 0,2	0,1	66,6	4,4	82,5	< 0,2	4,9	20,4	58,3
183	7,5	500,7	7,5	-79,8		53,5	< 0,2	0,1	22,4	< 0,2	40,8	0,5	3,0	16,9	44,6
184	10,0	1272,0	7,0	55,6		216,1	< 0,2	0,7	83,2	< 0,2	135,2	1,6	7,5	24,8	71,9
185	4,4	496,3	7,8	-115,8		51,5	< 0,2	0,2	22,0	1,4	34,8	0,2	2,3	17,8	47,9
186	5,7	519,8	7,2	142,4		56,5	< 0,2	0,2	33,8	5,2	41,5	0,1	3,5	17,2	44,8
187	4,8	528,4	7,4	13,9		55,0	<0,2	0,2	27,4	4,7	39,5	0,2	2,6	17,7	47,6

Tableau D.2. Résultats de analyses chimiques et physico-chimiques sur le site d'étude. (suite)

Sample ID	T	EC	pH	ORP	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	N^{2+}	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	C^{2+}
[-]	°C	µS/cm	[-]	mV	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
188	5,5	698,1	7,4	167,1		105,7	< 0,2	0,3	56,7	1,6	78,2	< 0,1	4,4	16,6	53,9
189	13,7	477,5	7,3	146,4		52,0	< 0,2	0,2	30,7	5,9	31,5	< 0,1	4,6	16,3	51,1
190	9,2	649,7	7,4	209,7		99,8	< 0,2	0,3	57,2	1,8	67,3	0,2	5,0	17,0	51,4
193	10,1	305,2	7,2	0,8		71,7	< 0,2	0,2	22,8	9,7	60,8	< 0,2	4,9	8,8	15,3
194	10,1	434,0	7,8	88,6		75,1	< 0,2	0,2	17,0	< 0,2	48,9	0,2	2,6	18,4	50,5
195	10,9	1257,0	6,9	-57,6		214,9	< 0,2	0,5	78,1	2,1	129,2	0,4	5,5	23,9	74,1
196	4,3	506,2	7,9	-73,4		44,5	< 0,2	< 0,1	14,3	0,8	33,2	< 0,2	1,5	14,2	31,3
197	7,2	365,9	7,8	61,7		35,4	< 0,2	< 0,1	20,9	6,2	25,1	< 0,2	1,6	12,1	33,3
206	11,0	625,4	7,3	206,5	0,1	87,6	< 0,2	< 0,1	51,0	2,3	59,4	< 0,1	4,7	16,6	46,0
208	3,7	451,8	7,4	51,0	0,2	40,9	< 0,2	< 0,1	24,1	5,6	31,9	< 0,1	2,9	14,5	34,9
209	3,6	447,7	7,4	2,6	0,1	41,4	< 0,2	< 0,1	21,2	4,8	30,9	0,1	2,3	15,4	35,9
210	10,8	371,4	8,1	127,3	0,1	29,7	< 0,2	< 0,1	18,9	4,4	22,3	< 0,1	2,2	12,2	32,9
212	10,5	165,6	7,6	68,9	0,2	11,7	< 0,2	< 0,1	8,4	1,4	8,5	< 0,1	1,4	4,4	15,1
213	4,2	397,1	7,2	123,4	< 0,1	40,0	< 0,2	< 0,1	25,4	2,5	34,1	< 0,2	2,9	16,1	39,4
214	3,6	420,7	7,5	62,6	< 0,1	39,7	< 0,2	< 0,1	22,8	3,2	30,3	< 0,2	2,1	15,3	39,6
215	3,2	516,9	7,5	1,7	< 0,1	61,5	< 0,2	< 0,1	20,5	4,0	57,6	< 0,2	2,5	15,6	39,0

Tableau D.2. Résultats de analyses chimiques et physico-chimiques sur le site d'étude. (suite)

Sample ID	T	EC	pH	ORP	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	N^{2+}	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	C^{2+}
[-]	°C	µS/cm	[-]	mV	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
215	3,2	516,9	7,5	1,7	< 0,1	61,5	< 0,2	< 0,1	20,5	4,0	57,6	< 0,2	2,5	15,6	39,0
216	3,6	506,9	7,4	-18,3	< 0,1	58,9	< 0,2	< 0,1	21,1	7,6	40,7	< 0,2	2,7	18,8	47,4
217	3,7	454,6	4,7	-15,3	< 0,1	48,9	< 0,2	< 0,1	19,9	3,4	37,4	< 0,2	2,5	16,4	42,7
218	4,3	441,8	7,6	-4,3	< 0,1	43,3	< 0,2	< 0,1	25,1	5,0	32,2	< 0,2	2,1	16,9	41,3
219	5,4	416,6	7,5	43,2	< 0,1	37,9	< 0,2	< 0,1	21,3	5,1	30,6	< 0,2	3,7	15,1	45,9
220	2,0	410,0	7,3	73,5	< 0,1	35,5	< 0,2	< 0,1	21,1	5,1	28,7	< 0,2	2,7	14,3	36,2
221	10,0	368,0	6,5	200,6	< 0,1	35,5	< 0,2	< 0,1	30,7	1,0	29,0	< 0,2	6,6	13,9	26,6
222	3,6	397,1	7,7	33,2	< 0,1	50,2	< 0,2	< 0,1	19,1	1,4	40,7	< 0,2	2,7	17,7	45,5
223	11,2	1192,0	7,1	-55,9	< 0,1	211,2	< 0,2	0,3	77,3	3,8	142,8	< 0,2	8,3	28,0	77,5
224	7,9	421,3	9,1		< 0,1	49,7	< 0,2	< 0,1	28,1	2,3	37,4	< 0,2	2,3	18,7	51,0
225	6,4	440,4	6,6	100,0	< 0,1	46,2	< 0,2	< 0,1	18,8	3,2	37,4	< 0,2	2,5	16,4	42,6
226	6,0	427,5	8,4	34,7	0,1	38,1	< 0,2	< 0,1	22,2	6,5	30,5	0,2	2,3	14,8	37,1
227	4,5	443,1	7,8	4,2	0,2	45,4	< 0,2	< 0,1		5,3	36,9	0,4	2,4	14,6	35,9
228	4,7	407,7	7,6	4,3	0,3	42,1	< 0,2	< 0,1	17,4	5,5	31,1	0,5	2,5	15,0	37,6
229	4,7	452,7	8,4	-16,4	0,2	44,7	< 0,2	< 0,1	17,5	5,4	34,3	0,5	2,3	15,1	38,3
230	3,5	496,0	8,6	-33,4	0,2	53,2	< 0,2	< 0,1	14,7	4,0	41,3	0,5	2,3	16,4	40,6

Tableau D.2. Résultats de analyses chimiques et physico-chimiques sur le site d'étude. (suite)

Sample ID	T	EC	pH	ORP	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
[-]	°C	µS/cm	[-]	mV	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
231	4,1	399,3	9,0	-106,6	0,1	34,4	< 0,2	< 0,1	19,4	1,8	27,6	0,3	1,9	14,8	32,7
232	10,5	1220,0	7,8	-62,4	< 0,1	216,9	< 0,2	< 0,1	70,8	< 0,2	137,2	1,3	7,4	24,9	72,7
233	18,7	651,0	8,0	167,6	0,2	83,7	< 0,2	< 0,1	43,6	3,4	57,0	< 0,2	4,4	16,8	46,0
234	17,3	384,8	9,4	82,8	0,1	34,1	< 0,2	< 0,1	19,8	2,6	26,7	< 0,2	2,1	14,2	36,3
235	11,2	453,1	7,5	64,4	< 0,1	43,3	0,5	< 0,2	23,8	1,5	55,8	< 0,2	4,0	13,1	41,1
236	9,6	310,0	7,1	41,1	0,1	23,5	< 0,2	< 0,2	18,7	5,7	25,0	< 0,2	4,3	7,8	16,4
237	4,9	546,1	7,2	207,6	0,1	42,5	< 0,2	< 0,2	11,6	< 0,1	37,5	< 0,2	2,5	16,3	44,7
238	5,3	555,0	7,6	-3,8	0,1	40,6	< 0,2	< 0,2	23,2	3,8	35,4	< 0,2	2,0	17,4	51,4
239					0,1	24,3	0,8	< 0,2	15,5	1,6	24,6	< 0,2	1,9	13,0	36,3
244	7,6	513,0	7,3	18,6	< 0,1	47,8	< 0,5	< 0,20	30,0	3,5	42,7	< 0,5	3,2	15,5	40,7
245	8,6	535,0	7,4	41,1	< 0,1	44,7	1,1	< 0,20	27,4	2,6	44,0	< 0,5	2,9	16,9	46,7
246	7,1	633,0	7,5	-138,8	< 0,1	68,2	< 0,5	< 0,20	28,3	2,5	47,9	< 0,5	3,1	20,3	56,0
247	7,4	613,8	7,4	-848,0	< 0,1	55,7	< 0,5	< 0,20	22,8	1,9	45,6	0,7	2,9	18,8	52,1
248	4,5	510,0	7,6	-121,9	< 0,1	43,1	< 0,5	< 0,20	21,4	4,3	37,0	< 0,5	2,3	16,2	44,6
249	4,5	514,6	7,5	-38,6	< 0,1	40,3	< 0,5	< 0,20	11,7	2,1	40,4	0,6	2,3	16,1	42,7
250	5,7	407,3	7,7	133,8	< 0,1	27,5	< 0,5	< 0,20	18,1	0,7	27,0	< 0,5	2,0	14,8	35,0

Tableau D.2. Résultats de analyses chimiques et physico-chimiques sur le site d'étude. (suite)

Sample ID	T	EC	pH	ORP	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
[-]	°C	µS/cm	[-]	mV	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
251	10,7	1278,0	6,9	-166,8	< 0,1	186,9	< 0,5	< 0,20	78,2	< 0,2	136,9	4,2	6,9	26,1	78,3
252	21,8	675,0	8,0	22,2	< 0,1	76,4	< 0,5	< 0,20	44,9	1,6	60,5	< 0,5	4,1	16,7	48,9
253	6,9	875,0	7,6	110,5	0,1	114,1	< 0,2	< 0,2	60,8	2,6	84,3	< 0,2	4,6	21,0	66,0
254	8,8	835,0	7,4	-29,8	0,1	110,5	< 0,2	< 0,2	59,7	3,0	81,0	< 0,2	4,4	21,0	61,2
255					0,1	197,2	< 0,2	0,5	14,2	2,8	145,5	1,1	6,8	16,5	16,9
256	4,2	401,0	7,6	-152,1	0,1	42,2	< 0,2	< 0,2	16,0	< 0,2	35,8	0,7	2,5	15,7	43,3
257	5,2	474,4	7,8	-103,6	< 0,1	46,2	< 0,2	< 0,1	18,8	3,2	37,4	< 0,2	2,5	16,4	42,6
258	22,7	444,9	8,6	-6,7	0,1	33,4	< 0,2	< 0,2	23,6	3,5	29,5	< 0,2	2,1	15,0	40,1
259	9,0	876,0	7,3	23,0	< 0,1	128,5	< 0,2	< 0,1	68,4	2,6	83,2	< 0,2	4,7	22,7	65,2
260	7,1	812,0	7,3	19,9	< 0,1	119,5	< 0,2	< 0,1	66,8	3,0	78,7	< 0,2	4,1	21,6	57,7
261	9,6	343,1	7,2	11,3	< 0,1	58,8	< 0,2	< 0,1	20,3	8,4	44,1	< 0,2	4,6	8,0	15,2
269	6,7	907,0	6,8	490,7	0,1	136,9	< 0,2	< 0,1	69,3	2,2	85,7	< 0,2	5,5	21,0	57,0
283	11,1	1275,0	6,8	-141,9	< 0,1	182,5	< 0,2	< 0,1	87,6	0,0	134,8	1,2	7,5	28,4	78,4
284	6,8	416,6	7,5	-106,9	< 0,1	29,1	< 0,2	< 0,1	19,0	2,3	26,0	< 0,2	2,2	14,6	40,1
294	13,0	794,0	7,1	90,0	< 0,1	115,5	< 0,2	< 0,1	63,0	3,6	75,7	< 0,2	4,9	20,7	
295	8,3	209,6	6,6	128,0	< 0,1	9,0	< 0,2	< 0,1	19,0	1,9	13,2	< 0,2	4,0	7,6	

Tableau D.2. Résultats de analyses chimiques et physico-chimiques sur le site d'étude. (suite)

Sample ID	T	EC	pH	ORP	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
[-]	°C	µS/cm	[-]	mV	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
296	8,2	216,8	6,6	137,1	< 0,1	9,0	< 0,2	< 0,1	19,0	1,9	13,2	0,2	4,1	7,7	
297					0,1	323,6	< 0,2	1,4	15,6	1,0	191,8	3,6	9,2	24,5	
317	19,4	821,0	7,2	52,6	0,1	110,2	< 0,2	< 0,1	62,0	2,9	115,2	< 0,1	6,8	18,1	
318	13,5	323,6	6,7	34,4	0,1	45,5	< 0,2	< 0,1	18,7	6,7	39,6	< 0,1	4,3	6,1	
319	8,8	482,2	7,3	-80,7	0,1	52,8	< 0,2	< 0,1	12,4	0,3	40,3	0,9	3,4	16,5	
320	22,1	1281,0	6,8	-144,2	0,0	201,7	< 0,2	< 0,1	91,3	1,4	223,1	1,6	10,5	27,3	
321	14,6	439,1	7,6	-104,8	0,1	37,0	< 0,2	< 0,1	21,0	2,2	21,1	< 0,1	2,6	16,5	
324	21,6	459,0	8,7	-6,5	0,1	41,7	< 0,2	< 0,1	30,0	1,8	46,8	< 0,1	2,2	16,7	
326	17,8	551,6	7,1	103,0											
327	16,9	620,0	7,3	50,0											
330	8,0	506,1	7,5	-139,9											
331	6,3	491,8	7,5	-62,7											
332	8,8	449,5	7,6	-183,3											
333	15,3	939,0	7,2	79,8	0,1	128,3	< 0,2	< 0,1	72,1	1,3	81,9		7,4	22,5	
335	21,1	719,0	8,4	18,9	0,1	106,7	< 0,2	< 0,1	65,0	0,7	72,1		5,4	18,9	
338	6,6	1003,0	7,0	-213,0	0,1	156,6	< 0,2	< 0,1	66,9	0,1	103,2		6,3	23,5	

Tableau D.2. Résultats de analyses chimiques et physico-chimiques sur le site d'étude. (suite)

Sample ID	T	EC	pH	ORP	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	N^{2+}	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	C^{2+}
[-]	°C	µS/cm	[-]	mV	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
368	9,5	1256,0	6,8	-57,7											
369	9,2	882,0	6,6	118,6							129,8	1,9	7,1	28,3	
370	6,6	899,0	7,3	168,8							54,1	< 0,1	12,5	36,7	
371	13,4	679,0	7,9	-26,4							56,9	0,2	4,1	19,8	
372	13,7	589,9	7,6	68,4							51,5	< 0,1	4,9	17,7	
373	12,1	643,3	7,9	10,3							52,4	< 0,1	3,6	18,5	
374	11,1	513,0	8,2	-89,5							37,8	0,1	2,6	17,2	
375	10,9	641,6	8,1	-98,0							48,7	0,1	2,3	21,9	
378											43,4	1,2	3,0	17,7	
379											76,3	< 0,1	4,7	22,1	
380											29,2	< 0,1	2,3	15,4	
406	4,3	897,0	7,2	86,1	0,1	126,7	< 0,2	< 0,1	69,1	1,8	80,7	0,2	5,2	21,3	
407	9,3	355,2	6,6	132,6	0,0	41,2	< 0,2	< 0,1	27,3	5,3	36,0	< 0,1	6,4	9,4	
408	10,0	1250,0	6,9	-64,0	0,0	212,4	< 0,2	< 0,1	91,8	< 0,2	129,8	1,3	7,2	27,6	
410	4,3	830,0	7,0	99,1	0,0	126,1	< 0,2	< 0,1	70,6	2,7	78,8	< 0,1	4,0	22,5	
411	4,4	509,4	7,4	-81,4	0,1	44,8	< 0,2	< 0,1	22,3	0,4	29,7	< 0,1	2,6	17,5	

Tableau D.2. Résultats de analyses chimiques et physico-chimiques sur le site d'étude. (suite)

Sample ID	T	EC	pH	ORP	F^-	Cl^-	NO_2^-	Br^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	$N?^+$	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	$C?^{2+}$
[-]	°C	µS/cm	[-]	mV	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
412	9,2	562,3	7,3	-173,1	0,1	50,9	< 0,2	< 0,1	8,8	< 0,2	38,5	0,8	3,0	18,3	
414	6,6	585,6	7,2	104,9											
415	8,8	729,0	7,4	11,8											
416	10,4	593,7	7,5	-24,0											
417	6,9	614,2	7,5	23,5											
420	10,0	459,0	7,7	-94,8	0,1	43,7	< 0,2	< 0,1	9,9	< 0,2	32,4	< 0,1	1,8	16,9	
547	12,6	800,0	7,4	-95,1											
548	11,0	599,0	7,5	-125,0											
549	14,1	605,0	7,2	-58,7											

ANNEXE C ANALYSE DU ^{226}RA DISSOUS PAR ÉMANATION AU RAD7 (BIG BOTTLE)

E1. Objectif

Avant le développement de la méthode d'analyse du ^{226}Ra présenté au chapitre 4, une méthode de mesure à partir du RAD7 a été explorée. Cette annexe présente les résultats préliminaires comme base pour un éventuel développement ultérieur.

Les propriétés du ^{222}Rn sont utilisées pour estimer à l'équilibre séculaire la quantité de ^{226}Ra soutenue par le ^{222}Rn. Pour cette expérience, nous utilisons donc les propriétés d'émanation du ^{222}Ra pour estimer le ^{226}Ra qui le soutient par analyse au RAD7. Après 3 semaines d'équilibration ^{222}Rn/^{226}Ra dans la bouteille, l'analyse du ^{222}Rn a été faite au RAD7 par la méthode de dégazage dite «Big-Bottle» (Durridge, 2019).

Cette méthode se distingue des autres méthodes d'analyse du ^{226}Ra au RAD7 où ce sont les fibres de manganèses qui sont mesurées (Kim et al., 2001). Dans ce cas-ci c'est la bouteille de 2 L qui est analysée.

E2. Méthode

À chaque campagne d'échantillonnage, deux litres d'eau dans une bouteille de soda sont recueillis pour analyser le ^{222}Rn présent dans l'eau. L'analyse est faite dans la bouteille même au RAD7 après dégazage et analyse du ^{222}Rn présent dans l'air. Pour cette expérience, l'eau est gardée durant au moins 3 semaines dans la bouteille hermétiquement fermée. Idéalement, un film de téflon spécialement conçu pour les gaz a été posé entre le goulot et le bouchon. Après 3 semaines, le ^{222}Rn présent au moment de l'échantillonnage a décru dans l'eau, tandis que le ^{222}Rn soutenu par le ^{226}Ra dissout dans l'eau est arrivé à l'équilibre séculaire. Le ^{222}Rn mesuré est donc soutenu par le ^{226}Ra présent dans l'eau au moment de l'échantillonnage.

E3. Résultats

Figure E.1. Activité en ^{222}Rn mesurées à l'équilibre séculaire pour les 12 échantillons.

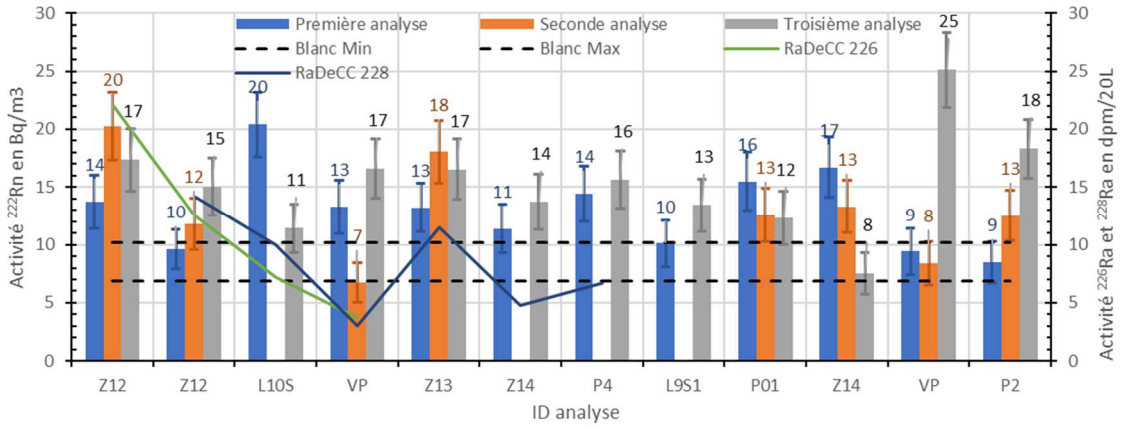


Figure E.1 présente les résultats de 12 analyses de ^{222}Rn. Ces analyses ont été reproduites trois fois. Seules les analyses réalistes ont été conservées. En effet, certaines analyses effectuées après des mesures réalisées pour une autre campagne de terrain, pour lesquelles les échantillons étaient très actifs, ont eu leurs résultats nettement faussés.

Les résultats d'analyse au RAD7 sont comparés aux analyses réalisées au RaDeCC sur des fibres de manganèse prélevées le même jour. Les échantillons en bouteilles n'avaient pas tous des doublons en fibres de manganèse. Par ailleurs, certains échantillons de fibres de manganèse n'ont pas été analysés pour le ^{226}Ra. Ceux qui l'ont été pour le ^{228}Ra ont été utilisés comme proxy du ^{226}Ra en considérant que globalement les deux variables étaient corrélées. Les résultats sont donc essentiellement qualitatifs.

L'analyse du ^{226}Ra par le RAD7 montre des résultats qui bien que peu reproductibles, confirme une certaine tendance. En effet, les fluctuations des analyses en modes Big Bottle sont très semblables aux analyses RaDeCC sur fibres. Les résultats montrent aussi que les analyses au RAD7 sont proches de la limite de détectabilité de l'appareil.

E4. Conclusions et perspectives

Ce travail est préliminaire et n'a pas été poursuivi faute de résultats reproductibles satisfaisants. Cependant, il serait intéressant de la poursuivre avec une source plus active

en radium. Dans ce cas, il faudrait préalablement avoir un RAD7 calibré dédié et surtout une source de charbon actif pour éliminer tout le bruit de fond dans l'appareil.

L'avantage du RAD7 est qu'il s'agit d'un spectrogramme alpha. L'appareil discrimine les différents isotopes descendants du radon. Il est moins coûteux que le RaDeCC, dispose d'un mode d'emploi et d'un service après-vente. Il est très répandu dans la communauté du radon. Les contenants sont facilement accessibles et la méthode d'échantillonnage rapide. L'échantillon lui-même peut être conservé longtemps étant donné la demi-vie du ^{226}Ra à condition que la diffusion entre l'atmosphère extérieure et le radon à l'intérieur soit constante.

L'inconvénient majeur à terme de la méthode est que la diffusion peut varier d'une bouteille à l'autre car rien ne garantit que leur conception en usines ait suivi exactement le même protocole de fabrication.