



HAL
open science

Comportement du radium et ses ascendants radioactifs dans les sols et transfert dans les végétaux terrestres

Eric Lascar

► **To cite this version:**

Eric Lascar. Comportement du radium et ses ascendants radioactifs dans les sols et transfert dans les végétaux terrestres. Géochimie. Université de Strasbourg, 2019. Français. NNT : 2019STRAH002 . tel-02305527

HAL Id: tel-02305527

<https://theses.hal.science/tel-02305527v1>

Submitted on 4 Oct 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée par

Eric LASCAR

soutenue le : 30 avril 2019

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Géochimie

Comportement du radium et ses ascendants radioactifs dans les sols et transfert dans les végétaux terrestres

THÈSE dirigée par :

M. CHABAUX François

Professeur, Université de Strasbourg

THÈSE co-encadrée par :

Mme RIHS Sophie

Maître de conférences, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. NEGREL Philippe

Direction des laboratoires, BRGM

M. CONDOMINES Michel

Professeur, Université de Montpellier

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme SCHMITT Anne-Désirée (Examinateur)

Maître de conférences, Université de Strasbourg

Mme TURPAULT Marie-Pierre (Examinateur)

Directrice de recherche, INRA Nancy

Mme REDON Paul-Olivier (Examinateur)

Ingénieur ANDRA, Bure

Remerciements

Cette thèse est l'aboutissement de quelques longues années de travail. Elles ont nécessité un investissement intense et conséquent, autant dans les laboratoires que pendant les périodes de réflexions et de discussions, qui ont finalement permis d'achever ce présent manuscrit. À l'image de beaucoup de thèses, les moments de joies, de créativité et de satisfactions se mêlent souvent à quelques périodes de doutes, nécessaires parfois à la prise de décision. Quoi qu'il en soit, une thèse est un sacré cheminement personnel et intellectuel, qui nous change sûrement bien plus qu'on ne veuille l'admettre. C'est l'aide et le soutien des personnes rencontrées durant ces années qui m'ont permis d'en arriver là aujourd'hui, ces remerciements permettant de leur témoigner ma gratitude à leurs égards.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury, Michel Condomines, Philippe Négrel, Marie-Pierre Turpault et Anne-Désirée Schmitt, d'avoir accepté de lire et d'évaluer mon travail.

Mes remerciements se tournent naturellement vers ma directrice de thèse, Sophie Rihs, pour avoir été l'initiatrice de ce travail et pour m'avoir encadré durant ce doctorat. Ça n'a pas toujours été facile entre nous, mais je tenais à te remercier pour ta disponibilité et pour la richesse de nos conversations scientifiques, qui ont largement contribué à mon apprentissage en tant que géochimiste. Merci aussi pour ta correction méticuleuse de l'article scientifique ainsi que des différents chapitres de la thèse. Je tiens également à remercier François Chabaux, mon-co-directeur de thèse, pour l'aide apportée tout au long de ce travail, notamment par ses passages réguliers dans mon bureau et pour ses nombreux conseils et recommandations.

Merci à Laurent Pourcelot, Philippe Calmon, Catherine Galy et Paul-Olivier Redon pour vos remarques pertinentes et votre aide à la correction du manuscrit. Merci à l'IRSN et l'ANDRA d'avoir financé ce contrat doctoral.

Je tiens à exprimer également toute ma gratitude à Éric Pelt, pour les nombreuses heures passées à discuter des protocoles, pour tes conseils avisés sur la rigueur analytique nécessaire à la bonne réalisation d'une thèse en géochimie isotopique et pour le temps passé ensemble à l'analyse, au Triton et au Neptune, des résultats présentés dans ce manuscrit. Ton approche méticuleuse et rigoureuse m'a beaucoup appris, et je t'en suis très reconnaissant. Je n'oublie pas nos sorties régulières dans les Vosges, ces nuits hivernales en raquettes ou la belle ascension de l'arrête des Spitzkoepfe, qui nous a donné quelques frayeurs, mais aussi une sacrée dose d'émerveillements ! C'est drôle, car finalement, on ne partage pas qu'un prénom, et cela me plaît de me dire qu'on se ressemble sur de nombreux points. Ton aide et ton soutien ont été essentiels, merci encore !

Merci à Thierry Perrone pour l'aide apporté à l'analyse du Sr et aux fusions alcalines et merci à René Boutin pour les analyses en majeurs et traces.

Je tiens également à remercier les différents membres de l'équipe BEF de l'INRA. Marie-Pierre Turpault, merci de m'avoir permis d'accéder au site de Montiers et pour tes conseils avisés sur l'échantillonnage de celui-ci. Merci à Carine Cochet pour le prélèvement régulier de mes sacs à litière et à Serge Didier pour l'échantillonnage des feuilles de hêtre. Je garderai un sacré souvenir de leurs prélèvements par tir au fusil !

Ma gratitude va également au METIS, pour votre accueil chaleureux et stimulant, m'ayant initié à la caractérisation moléculaire de la matière organique. Je regrette sincèrement de ne pas avoir pu finaliser le travail débuté ensemble à l'issue de ce doctorat, d'autant que j'ai pris un réel plaisir à travailler avec vous, souvent dans la bonne humeur et avec beaucoup d'énergies scientifiques positives ! La dynamique de votre équipe restera un très beau souvenir de ce doctorat. Un grand merci à Thanh Thuy Nguyen Tu, pour sa patience, sa pédagogie, sa bienveillance, et son super sens de l'humour, aussi ! Merci à Sylvie Derenne de m'avoir permis d'accéder à ce laboratoire, à ses conseils avisés et sa grande disponibilité, alors que je n'étais souvent présent à Paris que pour une période limitée. Merci d'être resté tard un soir pour que je puisse terminer les manip en cours ! Merci à Christelle Anquetil pour les analyses moléculaires réalisées et ta bonne humeur. Merci à Véronique Vaury pour les analyses en C et N. Merci également aux différentes chercheuses qui se sont greffées au projet pour apporter leurs connaissances et leurs savoir-faire, en particulier à Marie Alexis ! Enfin, un remerciement à tous les membres du laboratoire, que j'ai croisé de près ou de loin, et qui m'ont toujours accueilli chaleureusement ! Enfin, un grand merci à Sophie Gangloff d'être venu m'accompagner à Paris pour m'aider aux manip : ce fut un réel plaisir de partager cette semaine avec toi, j'ai beaucoup ri à tes côtés !

Benoit Guyot, merci pour ton soutien journalier à Strasbourg et pour nos nombreuses conversations à refaire le monde ensemble, pendant les pauses au laboratoire aussi bien que pendant la bière du mercredi. Merci infiniment d'avoir été là, dans les moments de rires aussi bien que dans les moments plus difficiles.

Une pensée aux doctorants qui m'ont accompagné tout au long de cette thèse. D'abord, à Jean Michel, ou miche-muche, mon co-bureau, pour nos nombreuses conversations scientifiques et autres. Ce fut un réel plaisir et une chance de partager ces moments avec toi. Merci à Clio, pour nos nombreuses discussions et nos sorties dans le bon air vosgien ! Merci à Pablo et Fatima d'avoir partagé avec moi ces années de thèse autour de quelques bières. Justine, Bastien, Julien, Behshad, Marianna, Arnaud, Coralie, Cristina, Marie-Claire P., Jérémy M., Cathie N., merci également !

Une pensée pour toutes les personnes rencontrées à Strasbourg, qui m'ont ouvert leurs bras amicaux et m'ont soutenu durant ces quelques années. Ils ont pour la plupart appris que « le thorium est le fils de l'uranium et que le radium est le fils du thorium ». « C'est ça ?! ». Une pensée toute particulière à Viviana, Abass, Gab' et Juliette. Merci à mes colocataires pour leurs soutiens sans faille et leurs joies de vivre : Amandine, Julie et Isa. Enfin, merci aux Kapseurs d'avoir égayé quotidiennement cette dernière année, en particulier à Flore, Quentin, Tibo, Suzon, et Anaëlle. Une pensée pour mes amis de longue date. Un immense merci à vous : Loryelle, Lorraine, Laurine, Amélie, Martita, Leti' Mathilde, Thomas et Bénébéné. Enfin, comment finir ces remerciements sans mentionner ma famille, qui m'a toujours soutenu et encouragé. Un grand merci à mes parents et ma sœur.

Merci encore et bonne lecture à toutes et tous !

Table des matières

REMERCIEMENTS	I
TABLE DES MATIERES	V
CHAPITRE 1. INTRODUCTION ET CONTEXTE SCIENTIFIQUE.....	1
1. Introduction et problématique générale.....	3
2. Présentation générale du radium	5
2.1. Caractéristiques physiques et chimiques du radium	5
2.2. Court historique : de la découverte du radium à nos jours.....	6
2.3. Le radium et sa radiotoxicité.....	7
2.4. Sources du Ra dans l'environnement.....	8
3. Chaines de désintégration de ²³⁸U et du ²³²Th : principes et intérêts.....	11
3.1. Equilibre séculaire et les déséquilibres radioactifs	11
3.2. Retour à l'équilibre.....	12
3.3. Principe et origine des fractionnements de la chaîne de l' ²³⁸ U et du ²³² Th	12
3.4. Intérêt de l'étude des chaines de l' ²³⁸ U et l' ²³² Th pour étudier la mobilité spécifique du Ra dans l'environnement	17
3.5. Application des déséquilibres radioactifs à l'étude des processus d'altérations	18
4. Mobilité et prélèvement du radium et de ses ascendants radioactifs par la végétation.....	20
4.1. Le prélèvement du radium et de ses ascendants radioactifs par la végétation	20
4.2. Mobilité du radium et son temps de résidence dans la végétation.....	23
4.3. La dégradation de la litière.....	24
5. Structure de la thèse.....	28
CHAPITRE 2. SITE D'ETUDE, MATERIEL ET METHODES.....	33
1. Site d'étude : Observatoire Pérenne de l'Environnement (OPE) et site expérimental de Montiers-sur-Saulx	35
2. Echantillonnage	39
2.1. Profil de sol de Montiers S1	40
2.2. Solutions de sol : les eaux gravitaires.....	40
2.3. Litière	41
2.4. Racines et feuilles fraîches de hêtres	42
2.5. Aérosols : la station atmosphérique de Houdelaincourt (ANDRA)	42
3. Mise en place d'une expérimentation <i>in-situ</i> de dégradation de la litière	43
4. Traitement des échantillons	44

4.1.	Les sols	44
4.2.	Les solutions de sol : les eaux gravitaires	46
4.3.	Les aérosols	48
4.4.	Les feuilles et les racines	49
4.5.	La litière	50
4.6.	Calcination de la végétation	50
5.	Mise en solution	51
5.1.	Fusion alcaline	51
5.2.	Attaque acide	51
6.	Analyses élémentaires	52
7.	Séparation et purification chimique.....	53
8.	Analyses isotopiques par spectromètres de masse	55
8.1.	Dilution isotopique	55
8.2.	Analyse des concentrations en ²²⁶ Ra (par TIMS)	56
8.3.	Analyse des concentrations et des compositions en uranium et en thorium par MC-ICP-MS	59
8.4.	Blancs de procédure en U-Th- ²²⁶ Ra	64
9.	Analyses isotopiques par spectrométrie gamma.....	72
9.1.	Préparation des échantillons, analyses et standards	72
9.2.	Corrections apportées aux résultats et incertitudes associées	73
10.	Caractérisation minéralogique par diffraction des rayons x (drx).....	75
10.1.	Analyse qualitative de la roche totale	75
10.2.	Analyse semi-quantitative du sol total.....	76

CHAPITRE 3. MOBILITE DE U, Th ET Ra AU SEIN DES FRACTIONS MINERALES SEPARÉES D'UN SOL FORESTIER 77

U- AND Th- SERIES DISEQUILIBRIA IN SEPARATED MINERAL FRACTIONS FROM A FORESTED SOIL: INSIGHT INTO THE MOBILISATION PROCESSES OF U, Th AND Ra (*IN PREP.*) 79

Abstract.....	81
1. Introduction.....	82
2. Material and methods	83
2.1. Site and sampling	83
2.2. Sample preparation and mineral fraction separation	84
2.3. Mineralogical, elemental and isotopic analyses	86
3. Results	88
3.1. Mineralogy and major elements concentrations in bulk soil samples and clay fractions	88
3.2. U- and Th-series in bulk soil and separated fractions	88
3.3. Estimation of the lack or excess of ²³⁴ U and Ra isotopes hold in the separated fractions.....	94

4.	Discussion	95
4.1.	Prevalence of the mineral inherited heterogeneity over weathering processes.....	95
4.2.	Distribution of U, Th, and Ra within the soil fractions	98
4.3.	Uranium isotopes redistribution	100
4.4.	Radium mobilisation	106
4.5.	Implications for U-series dating method.....	110
5.	Conclusions	111

CHAPITRE 4. CARACTERISATION DES FLUX EXPORTES DU RA ET DE SES ASCENDANTS RADIOACTIFS PAR LES SOLUTIONS DE SOL A L'ECHELLE DE L'ECOSYSTEME DE MONTIERS S1..... 115

1.	Introduction	117
2.	Compositions chimiques et isotopiques (U, Th, Ra et Sr) des eaux gravitaires, de la litière, des racines fines et des poussières atmosphériques du site de Montiers S1.....	117
2.1.	Variations des paramètres physico-chimiques et des concentrations en éléments majeurs et traces au sein des eaux gravitaires (<3 µm)	117
2.2.	Majeurs et traces de la litière, des racines fines (<2 mm) et des poussières atmosphériques	122
2.3.	Composition isotopique de U, Th, Ra et Sr.....	124
3.	Mécanismes et origines de la mobilisation de de U,Th, Ra et Sr vers les eaux gravitaires	128
4.	Conclusion	136

CHAPITRE 5. TRANSFERT ET TEMPS DE RESIDENCE DU Ra ET AUTRES ALCALINO-TERREUX DANS LA VEGETATION (HETRES) : APPROCHE ELEMENTAIRE ET ISOTOPIQUE ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$)..... 139

1.	Introduction	141
2.	Compositions chimiques et isotopiques des racines fines et des feuilles prélevées dans une hêtraie	142
2.1.	Compositions chimiques en éléments majeurs et quelques traces des racines fines <2 mm et des feuilles.....	142
2.2.	Concentrations et compositions isotopiques du Ra des racines fines <2 mm et des feuilles	144
3.	Transfert du Ra et autres alcalino-terreux entre les racines fines (<2 mm) et les feuilles.	146
4.	temps de résidence du Ra dans la végétation	151
4.1.	Principe et calcul du temps de résidence du Ra à partir des rapports d'activités ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) mesurés dans les racines fines <2 mm et les feuilles	151
4.2.	Temps de résidence du Ra dans une hêtraie	153
5.	Conclusions	155

CHAPITRE 6.	CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DU Ra A L'ECHELLE DE L'ECOSYSTEME DE MONTIERS S1	157
1.	Introduction.....	159
2.	Calculs des principaux stocks et flux du cycle biogéochimique de Ra à l'échelle de l'écosystème de Montiers S1	159
2.1.	Calcul des flux de Ra caractérisant le cycle biogéochimique de Montiers S1	159
2.2.	Stock du sol total	164
2.3.	Flux de lessivage-altération du RA : estimation par la modélisation des chaînes de désintégration de U- et Th- en système ouvert.....	165
3.	Cycle biogéochimique de Ra : discussion	172
3.1.	Flux de prélèvement par la végétation	172
3.2.	Apports extérieurs et flux de drainage.....	173
3.3.	Flux de lessivage du Ra du sol	174
3.4.	Synthèse du cycle biogéochimique du Ra	176
4.	Conclusion	178
CHAPITRE 7.	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	181
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		189
ANNEXES		205
ANNEXE 1.	COMPORTEMENT DU RADIUM ET DE LA MATIERE ORGANIQUE PENDANT LA DEGRADATION DE LA LITIERE DE HETRE : APPROCHE <i>IN-SITU</i> PAR UNE EXPERIENCE DE SACS A LITIERE	207
1.	Introduction.....	209
2.	Comportements du Ra et quelques majeurs au cours de la dégradation de la litière	209
2.1.	Perte en masse et taux de décomposition de la litière de hêtre	209
2.2.	Evolution des concentrations en U, Th et ²²⁶ Ra : pollution par les particules de sol	211
2.3.	Evolution des concentrations au cours de la dégradation <i>in-situ</i> de la litière	213
3.	Evolution de la matière organique au cours de sa dégradation.....	216
3.1.	Matériel et méthodes	216
3.2.	Résultats.....	218
4.	Conclusion	226
ANNEXE 2.	DIFFRACTOGRAMMES RX DU SOL TOTAL	227
ANNEXE 3.	LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX.....	233

Chapitre 1.

INTRODUCTION ET CONTEXTE SCIENTIFIQUE

1. INTRODUCTION ET PROBLEMATIQUE GENERALE

Le radium est un élément radioactif qui compte deux isotopes majoritaires, le ^{226}Ra et le ^{228}Ra , appartenant respectivement aux chaînes de désintégration de ^{238}U et de ^{232}Th . La proximité chimique du Ra avec le calcium, les très courtes périodes radioactives de ces descendants, sa forte mobilité dans la biosphère et les nombreuses sources potentielles de ce radionucléide dans l'environnement, en font, parmi les NORM (*Naturally Occurring Radioactive Material*), un élément de première importance à considérer en radioprotection (IAEA, 2014). Pour cela, appréhender son cycle biogéochimique est un prérequis essentiel si l'on veut pouvoir à terme modéliser son comportement et sa mobilité dans la biosphère.

De nombreux travaux se sont intéressés au comportement du Ra dans les sols et sa potentielle mobilisation vers les autres compartiments de l'écosystème. Ainsi, la mobilité du Ra est fortement influencée par son affinité avec les différentes phases du sol capables de le piéger, sans que le rôle majoritaire d'une de ces phases soit clairement identifié en l'état. Ainsi, à titre d'exemple, Landa & Gray (1995) démontrent que les sulfates et les hydroxydes de Fe sont de forts sites de sorption pour le Ra. Thiry & Van Hees (2008) soulignent une association du Ra avec les hydroxydes de Fe et Al plutôt qu'avec la fraction échangeable du sol. Greeman *et al.* (1999) reportent un fort enrichissement de Ra dans la fraction échangeable et dans la matière organique, sans lien avec la présence d'argiles, alors même que de nombreuses études indiquent une très forte affinité de Ra avec les phyllosilicates (e.g. Wang *et al.*, 1993; Boscov *et al.*, 2001; Reinoso-Maset & Ly, 2016; Robin *et al.*, 2017).

Quelques études portent sur le transfert du Ra dans les végétaux et sont principalement réalisées pour des espèces herbacées. Le transfert du Ra vers la végétation semble plus lié aux conditions physico-chimiques du sol que du type de végétation (Gerzabek *et al.*, 1998; Vandenhove & Van Hees, 2007). Ainsi, Vandenhove & Van Hees (2007) montrent que ce transfert serait anti-corrélé au coefficient de partage entre le sol et la solution de sol (K_d) et à la teneur en Ca dans la solution, ce dernier pouvant jouer un rôle de compétiteur avec Ra. Rodriguez *et al.* (2002) démontrent que l'absorption du Ra par la végétation est fortement corrélée à celle du Fe et du Ba dans la plante et au P dans le substrat. Enfin, Sam & Eriksson (1995) pointent quant à eux l'influence des argiles sur le transfert du Ra dans la végétation.

Finalement, des verroux scientifiques persistent aujourd'hui pour une prédiction précise du comportement du Ra dans les sols et son transfert vers la végétation. La non-linéarité, dans certaines conditions, des facteurs de transfert de Ra vers la végétation à partir des concentrations en Ra du sol, mise en évidence par plusieurs auteurs (Simon & Ibrahim, 1987; Rodriguez *et al.*, 2002; Tuovinen *et al.*, 2011), exclue l'extrapolation des données obtenues pour des conditions expérimentales précises.

De telles extrapolations et prédictions passent nécessairement par une compréhension des mécanismes contrôlant le comportement du Ra à l'interface sol-plante. De récentes revues (Vandenhove *et al.*, 2009; IAEA, 2014) mettent ainsi en évidence que les mécanismes de transfert sol-plante ne peuvent être facilement précisés, faute de données précises sur les caractéristiques (physiques, minéralogiques et chimiques) des sols dans la plupart des études réalisées. Enfin, l'approche utilisée dans la grande majorité des études, repose sur l'analyse d'un grand nombre d'échantillons où des corrélations sont recherchées entre le comportement du Ra et les caractéristiques du sol et de la végétation, ce qui rend difficile l'identification de mécanismes dans un contexte multifactoriel tel qu'un système eau-sol-plante. En ce sens, les études focalisées sur un site d'étude précis, en caractérisant les différents compartiments du système eau sol-plante, et ce par le couplage de plusieurs techniques isotopiques, ont l'avantage de définir précisément le comportement du Ra et les mécanismes associés à sa mobilisation (e.g. Prunier, 2008). Enfin, le transfert du Ra vers la végétation étant principalement étudié pour des espèces herbacées, il paraît nécessaire de s'intéresser aux écosystèmes forestiers, peu caractérisés, alors même que quelques études préliminaires tendent à suggérer un temps de résidence de Ra important dans ces espèces (Baeza *et al.*, 1999; Rihs *et al.*, 2011a; IAEA, 2014), impliquant des impacts environnementaux potentiellement bien différents par rapport aux écosystèmes prairiaux ou aux agrosystèmes.

Ce travail vise ainsi à apporter de nouvelles informations sur les paramètres contrôlant le cycle biogéochimique du Ra dans un écosystème forestier. Centrée sur le site expérimental de Montiers-sur-Saulx (Meuse, France), cogéré par l'ANDRA et l'équipe BEF (Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers) de l'INRA, cette étude cherche à caractériser et détailler l'ensemble des compartiments du système eau-sol-plante, afin d'identifier les mécanismes fins de mobilisation du Ra au sein – et entre – ces compartiments, dans une hêtraie. Cette thèse cherche par conséquent à apporter de nouvelles informations sur (a) le comportement du Ra et ses ascendants radioactifs dans le sol et à préciser la mobilité de ces radioéléments entre les différentes fractions minérales majoritaires de ce sol, (b) l'origine du Ra mobilisé au sein des solutions de sol, (c) le temps de résidence du Ra dans une hêtraie et les paramètres le contrôlant, (d) la quantification des principaux flux caractérisant le cycle biogéochimique de Ra à l'échelle de l'écosystème forestier de Montiers, et enfin, (e) la caractérisation du flux de retour du Ra de la végétation vers le sol, à travers une étude spécifique sur la dégradation de la litière.

Pour répondre à ces questions, plusieurs traceurs isotopiques sont utilisés, comme ceux liés aux chaînes de décroissances de ^{238}U et du ^{232}Th , déjà largement utilisés pour les études portant sur l'altération des sols (entre autres) (Dequincey *et al.*, 2002; Chabaux *et al.*, 2003; Chabaux *et al.*, 2008; Dosseto *et al.*, 2008a; Ma *et al.*, 2010; Rihs *et al.*, 2011b; Chabaux *et al.*, 2013; Gontier *et al.*, 2015;

Ackerer *et al.*, 2016). Le rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$), peu étudié à l'heure actuelle, bien que très prometteur, est également utilisé pour tracer les différentes sources du Ra dans le système eau-sol-plante, en l'associant aux rapports isotopiques du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Le rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) est également utilisé en tant que chronomètre, pour déterminer le temps de résidence du Ra dans la végétation, selon l'approche de Baeza *et al.* (1999). L'étude des déséquilibres ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra et ^{232}Th - ^{228}Ra est un outil au cœur de ce travail de thèse, en particulier au sein de fractions minérales séparées du sol, mais également au sein des autres compartiments du système eau-sol-plante (solutions de sol, poussières atmosphériques, litière...).

Ce travail est basé sur l'expertise développée au LHyGeS depuis plus de 20 ans sur ces traceurs isotopiques et radioactifs, et sur les méthodes analytiques qui y ont été développés, permettant des mesures précises des différents nucléides des chaînes de décroissances radioactives, par le biais du TIMS (Thermo-Ionisation Mass-Spectrometer), MC-ICP-MS (MultiCollector – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer) ou par spectrométrie γ .

2. PRESENTATION GENERALE DU RADIUM

2.1. Caractéristiques physiques et chimiques du radium

Le radium est un élément de numéro atomique $Z = 88$, faisant partie de la famille des métaux alcalino-terreux. Le Ra est présent dans la nature à un degré d'oxydation +2. Ra compte quatre isotopes naturels, tous radioactifs, appartenant aux chaînes de décroissance naturelles de ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th . Le ^{226}Ra et le ^{228}Ra , appartenant respectivement aux chaînes de décroissance du ^{238}U et du ^{232}Th , sont les isotopes majoritaires du Ra, au vu de leurs périodes de décroissances radioactives relativement longues, de 1600 ans et 5.75 ans, respectivement, en comparaison du ^{224}Ra et le ^{223}Ra , qui appartiennent aux chaînes de décroissance de ^{232}Th et ^{235}U et qui sont de très courtes périodes, de l'ordre du jour, 3.63j et 11.43j, respectivement.

Le Ra, au même titre que le U, le Th, le Rn, le Pb et le Po, fait partie des NORM (*Naturally Occuring Radioactive Materials*). Les NORM sont essentiels à considérer par le risque radioactif potentiel sur les populations que ces radionucléides peuvent représenter (Fesenko *et al.*, 2009). Les nombreuses sources dans l'environnement (historiques et actuelles), son importante mobilité dans l'environnement, les relatives longues périodes de ces deux isotopes majoritaires (^{226}Ra et ^{228}Ra) et les très courtes périodes de leurs éléments fils respectifs, font du Ra, parmi ces NORM, un des radionucléides particulièrement important à considérer en termes de radioprotection des populations (IAEA, 2014). Ces points sont abordés en détail dans les parties suivantes.

2.2. Court historique : de la découverte du radium à nos jours



Figure 1-1 : Photographie de Marie Skłodowska-Curie

Le radium est l'un des premiers éléments identifiés pour ses propriétés radioactives, participant ainsi fortement à la découverte de la radioactivité. Après l'identification des rayons X par Wihlelm Conrad Rontgen en 1895 et par l'étude de sels d'uranium, Henri Becquerel observa l'émission continue de rayons différant de ceux de la lumière, sans que ces émissions puissent être reliées à une quelconque source d'énergie. Ainsi, la propriété de la matière consistant à émettre des rayons fut appelée radioactivité. Les recherches de Marie et Pierre Curie conduisirent à identifier une forte radioactivité dans de l'uranium et du thorium, sans que d'autres propriétés communes n'aient pu être identifiées entre ces deux radioéléments. Les deux chercheurs trouvèrent également une source de radioactivité plus importante dans certains minéraux que dans les oxydes de U et de Th, et émirent l'hypothèse de la présence d'un nouvel élément, émettant une plus forte radioactivité et devant être présent en très faible quantité. Cette hypothèse sera vérifiée en 1898, par l'identification du polonium suivi du radium, suite à leurs extractions à partir d'un minerai de pechblende (IAEA, 2014).

La recherche conjointe de Becquerel et des Curies leur valurent l'attribution du prix Nobel de physique en 1903. Très rapidement après sa découverte, le Ra suscita un engouement mondial auprès de la communauté scientifique, mais également pour ses applications médicales et industrielles, s'illustrant par la rapidité de l'implantation de mines visant à extraire le Ra de par le monde (Landa, 1993).

Le Ra fut utilisé pour le traitement de cancers de la peau dès 1901, puis élargi dès 1905 à d'autres types de cancers, notamment en gynécologie. L'utilisation du Ra pour la curiethérapie dura jusqu'au début des années 90, avant d'être remplacée par d'autres radioéléments (Bulski *et al.*, 2011). Le radium connut également un certain essor industriel, grâce notamment à ses propriétés photoluminescentes. Des peintures enrichies en ce radioélément furent abondamment utilisées dans l'horlogerie, l'aviation ou bien encore dans certains dispositifs de signalisation de secours (Bérard *et al.*, 2001), avant le constat, dès 1920, de nombreux cas de maladies et de décès chez les ouvrières peignant les cadrans des montres, donnant lieu au scandale des *Radium Girls* (Rowland, 1994). Enfin, le radium connut également un essor publicitaire et commercial auprès du grand public, avec de nombreux objets (produits de beauté, sodas ...) censés être enrichis en Ra et devant apporter énergie ou beauté après consommation (Mould, 1999).



Figure 1-2 : Ouvrières peignant à la peinture au radium dans leur usine à Ottawa (USA), 1925 (Rowland, 1994)

Le radium fut ainsi l'un des éléments alimentant les plus nombreuses discussions et surtout de fortes aspirations scientifiques et techniques après sa découverte, à la fin du 19^{ème} siècle. Les travaux menés par Marie Curie et ses collaborateurs ont profondément marqué l'histoire scientifique du 20^{ème} siècle, aussi bien en physique, en chimie qu'en médecine. Marie Curie recevra le prix Nobel de Chimie en 1911, « en reconnaissance de ses services dans le progrès de la chimie par la découverte des éléments radium et polonium, par l'isolation du radium et l'étude de la nature et des composés de cet élément remarquable. » (https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1911/).

2.3. Le radium et sa radiotoxicité

Le Ra produit, après désintégration, des éléments fils de très courtes périodes, participant ainsi à une part importante de la radiation émise par Ra (Figure 1-3). La décroissance directe du ^{226}Ra produit un gaz rare, le ^{222}Rn , fortement mobile. Dans le cas de minéraux et d'organismes d'une certaine taille, le ^{222}Rn peut être retenu suffisamment longtemps, lui permettant de décroître (en accord avec sa demi-vie de 3.8 j), entraînant la décroissance en chaîne de ses descendants de très faibles périodes radioactives.

La décroissance du ^{228}Ra produit un nucléide de faible période (6.13 h), l' ^{228}Ac , généralement à l'équilibre séculaire avec son père, produisant le ^{228}Th (période de 1.9 ans). La décroissance de ce dernier entraîne la décroissance en chaîne rapide de ses descendants, jusqu'à l'isotope stable du plomb, le ^{208}Pb .

Ainsi, le ^{226}Ra seul induit principalement un risque d'exposition aux rayonnements alpha et gamma alors que la présence de ses descendants induit un risque d'exposition à des émetteurs alpha, bêta et gamma (Ammerich *et al.*, 2014).

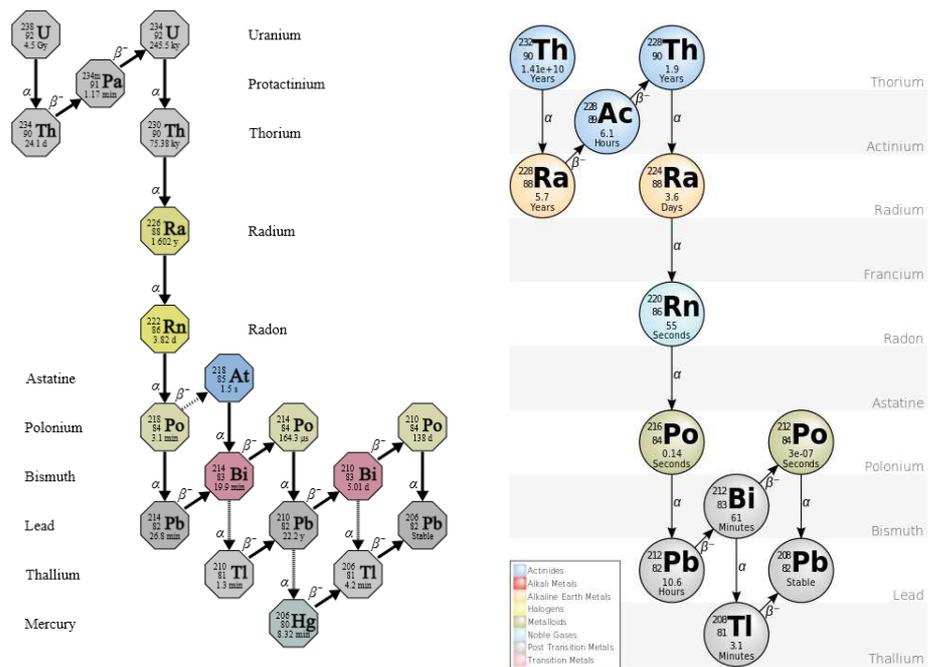


Figure 1-3: Chaînes de décroissances radioactives de ^{238}U et de ^{232}Th (https://en.wikipedia.org/wiki/Decay_chain)

Le radium est connu pour être responsable de leucopénie (baisse des globules blancs), d'anémie et de nécrose de la mâchoire, bien que l'augmentation du risque de cancers soit l'aspect le plus préoccupant, après une exposition interne prolongée. En effet, une exposition orale au radium cause cancers des os, de la tête et du nez. Il pénètre dans le système sanguin par voie digestive ou par les poumons (Brugge & Buchner, 2012). Une fois dans le système sanguin, le Ra peut être excrété *via* les selles, mais une certaine quantité va être retenue par les tissus de l'organisme, les os retenant bien plus le Ra que les organes mous (NRC, 1988). Ainsi, d'après la CIPR, les organes contribuant principalement à la dose efficace en Ra seraient la moelle osseuse (38 %) et la surface osseuse (44 %) après ingestion, alors que les poumons représenteraient 93 % de cette dose après inhalation (Ammerich *et al.*, 2014).

Le Ra est donc un radioélément particulièrement important à considérer en radioprotection. Etant un analogue du Ca, il a tendance à s'accumuler plus durablement que d'autres radionucléides dans les organismes exposés à la radioactivité, mais a aussi tendance à s'accumuler dans la végétation, et donc dans notre alimentation. Ainsi, le Ra et ses descendants pourraient contribuer à hauteur de 55% de la dose totale reçue (Rowland, 1994) alors que Linsalata (1994) estime que le Ra serait la seconde source de radioactivité dans l'alimentation.

2.4. Sources du Ra dans l'environnement

Le radium n'est plus utilisé aujourd'hui à des fins industrielles ou médicales, comme ce fut le cas au XX^{ème} siècle après sa découverte. Néanmoins, les sources historiques du Ra ont laissé des traces

dans notre environnement, où le Ra est fréquemment trouvé sur les sites d'exploitation historiques (Brugge & Buchner, 2012). En France, l'ANDRA identifie et recense les sites pollués par la radioactivité, principalement liés à l'extraction, à l'entreposage ou la commercialisation du Ra à une époque où le risque radioactif était encore méconnu et où peu de précautions étaient employées pour s'en protéger. Dans son inventaire de 2015, l'ANDRA fait état de 43 sites pollués par la radioactivité à l'échelle du territoire national, qui sont soit déjà réhabilités, en attente ou en cours de réhabilitation (Figure 1-4, <https://inventaire.andra.fr/>).

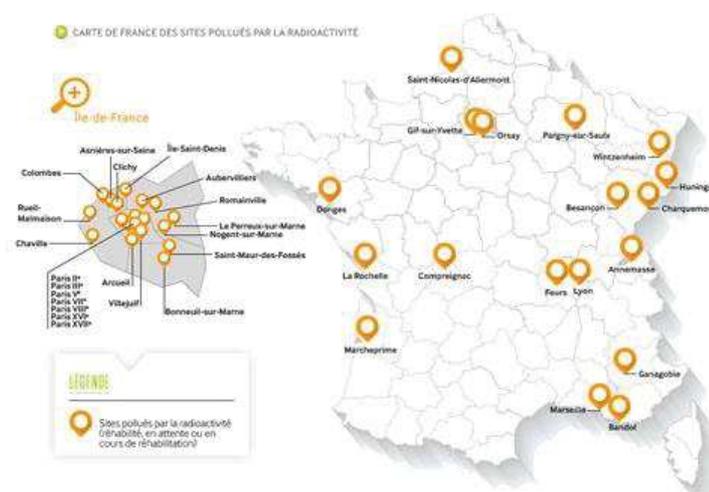


Figure 1-4 : Carte de France des sites pollués par la radioactivité (ANDRA, 2015)

Les « années folles » du radium ont également abouti à la création de nombreux objets radioactifs, comme les montres luminescentes ou la fontaine au Ra, qui peuvent encore être présentes dans certains greniers de particuliers, non au fait de leurs dangers (Figure 1-5). À ce titre, l'ANDRA a pour rôle de récupérer ces objets afin d'être éliminés et traités comme tous les autres déchets radioactifs (https://www.andra.fr/sites/default/files/2017-12/objets_radioactifs.pdf).



Figure 1-5 : Objets radioactifs résultant des années folles du radium, qui doivent être identifiés et traités par les services de l'ANDRA, une fois détectés chez les particuliers (https://www.andra.fr/sites/default/files/2017-12/objets_radioactifs.pdf)

Bien que le radium ne soit plus utilisé directement, des contaminations significatives en Ra sont constatées dans le monde, générées principalement par l'extraction minière et son industrie, comme l'extraction de minerais d'uranium, de phosphates, de charbon ou bien encore de l'or. De plus, les industries du pétrole, du gaz ou du charbon sont également des sources potentielles importantes d'exposition au Ra (IAEA, 2014).

Enfin, l'industrie électronucléaire (ou non-électronucléaire), le domaine médical ou de la défense produisent différents types de déchets radioactifs (VTC, TFA, FMA-VC, FA-VL, MA-VL et HA-VL), contenant de nombreux radionucléides, dont Ra. En effet, ces déchets sont classés en fonction de deux critères, à savoir le niveau d'activité des radionucléides et leurs périodes radioactives respectives. Un tableau faisant référence aux différents types de déchets, à leurs origines et à leurs modes de traitement est présenté ci-dessous (Figure 1-6). Leurs stockages et les moyens de traitements diffèrent selon le type de déchets, mais une attention particulière doit être portée pour limiter les risques du stockage sur les populations.

Catégorie	Origines principales	Mode de traitement
Déchets à vie très courte (VTC)	Applications médicales (diagnostics ou thérapie)	Entreposés sur place jusqu'à la décroissance du niveau de radioactivité (<100 jours) puis élimination
Déchets de très faible activité (TFA) Volume fin 2015 : 463 775 m ³ Volume fin 2030 : 1 100 000 m ³	Industrie nucléaire, en particulier démantèlement d'équipements (pièces issues du découpage, gravats)	Centre de stockage dans l'Aube exploité par l'Andra
Déchets de faible et moyenne activités à vie courte (FMA-VC ou déchets A) Volume fin 2015 : 904 851 m ³ Volume fin 2030 : 1 200 000 m ³	Industrie nucléaire et également quelques laboratoires de recherche	Incinérés, fondus, enrobés ou compactés puis placés dans des conteneurs, métalliques ou en béton. Deux centres de stockage en surface dans la Manche et l'Aube exploités par l'Andra
Déchets de faible activité à vie longue (FA-VL) Volume fin 2015 : 87 214 m ³ Volume fin 2030 : 120 000 m ³	Déchets issus du radium utilisé dans des procédés industriels, des objets ou trouvé sur des sites pollués. Déchets « graphite » des anciens réacteurs « uranium naturel graphite gaz »	Entreposés par les producteurs en attente d'une solution de stockage
Déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL ou déchets B) Volume fin 2015 : 46 256 m ³ Volume fin 2030 : 53 000 m ³	Déchets issus du traitement des combustibles usés (gainés du combustible, boues issues du traitement...) et de la maintenance des installations nucléaires	Entreposés sur leur lieu de production en colis après avoir été compactés ou cimentés
Déchets de haute activité à vie longue (HA-VL ou déchets C) Volume fin 2015 : 3 518 m ³ Volume fin 2030 : 5 500 m ³	Matières non recyclables issues du traitement des combustibles usés des installations nucléaires	Entreposés sur le lieu de leur production en colis après avoir été vitrifiés puis placés dans des conteneurs en acier inoxydable fermés hermétiquement par soudure

Figure 1-6 : Inventaire national des matières et déchets radioactifs en 2015 en France (https://www.irsn.fr/FR/connaisances/Installations_nucleaires/dechets-radioactifs/gestion-stockage-dechets-radioactifs/Pages/1-dechets-radioactifs-differents-types.aspx)

Au vu des sources variées et de la radiotoxicité potentielle que représente le Ra, un suivi environnemental doit être réalisé afin d'appréhender et de gérer les risques aux écosystèmes et aux populations. Ce suivi passe par l'étude et la compréhension du comportement de Ra dans l'environnement, en déterminant la mobilité de ce radioélément dans l'environnement. De plus, les deux isotopes du Ra majoritaires (^{226}Ra et ^{228}Ra) font partie des chaînes de décroissances du ^{238}U et ^{232}Th , et impliquent donc l'étude conjointe des autres nucléides de ces chaînes (les ascendants), pour réellement appréhender le comportement du Ra, en particulier dans les sols. De nombreuses études ont été réalisées dans ce sens ces dernières décennies, et sont présentées dans les parties suivantes de ce chapitre.

3. CHAINES DE DESINTEGRATION DE ^{238}U ET DU ^{232}Th : PRINCIPES ET INTERETS

3.1. Equilibre séculaire et les déséquilibres radioactifs

Comme souligné ci-dessus, les chaînes de désintégrations radioactives de l' ^{238}U et du ^{232}Th aboutissent, via une série de désintégration α ou β , aux isotopes stables du plomb (^{206}Pb et ^{208}Pb). Entre les radionucléides en tête de chaîne de désintégration et les isotopes stables en fin de chaîne, environ 30 isotopes de différents éléments sont produits (U, Th, Pa, Ac, Ra, Rn, Po, Bi, Pb) (Figure 1-3).

Pour les radionucléides en tête de chaînes, la variation de la quantité d'atomes d'un nucléide par unité de temps dépend de sa constante de désintégration λ et de la quantité d'atomes N , selon :

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad \text{Eq. 1.}$$

Pour un nucléide intermédiaire de la chaîne de désintégration, la variation du nombre d'atomes par unité de temps dépend de sa désintégration radioactive et également de l'apport de cet élément par la désintégration du nucléide père, selon l'équation :

$$\frac{dN_i}{dt} = \lambda_{i-1}N_{i-1} - \lambda_i N_i \quad \text{Eq. 2.}$$

où N_{i-1} et N_i correspondent au nombre d'atomes respectif du nucléide père et fils, et λ les constantes radioactives associées. Pour le couple père-fils en tête de chaîne (N_1 et N_2), l'intégration de l'Eq. 2., une fois convertie en activité (exprimée en becquerels : $(N_i) = \lambda_i N_i$), décrit l'activité de nucléide fils au cours du temps par l'équation suivante :

$$(N_2) = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (N_1) [1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}] + (N_2^i) e^{-\lambda_2 t} \quad \text{Eq. 3.}$$

Si l'on considère un temps suffisamment long, $e^{-(\lambda_2-\lambda_1)t}$ et $e^{-\lambda_2 t}$ tendent vers 0 et ainsi $\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$ si $\lambda_1 \ll \lambda_2$. Cette dernière relation est vraie pour tous les nucléides intermédiaires des chaînes de désintégration (i.e. $\lambda_{i-1} N_{i-1} = \lambda_i N_i$), tant que $\lambda_{i-1} \ll \lambda_i$.

Un système clos est un système qui n'échange plus de matière avec son environnement. Dans le cas d'un tel système, les chaînes de désintégrations radioactives vont ainsi évoluer progressivement vers un état stationnaire, où l'activité des différents nucléides de la chaîne de décroissance est égale à l'activité de l'élément en tête de chaîne (Eq. 4.). Cet état est appelé équilibre séculaire. Il est atteint pour un système clos depuis plus de 1.4 millions d'années, équivalent à environ 5-6 fois la période radioactive du radionucléide intermédiaire ayant la période la plus longue, à savoir l' ^{234}U .

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right) = \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}}\right) = \left(\frac{^{226}\text{Ra}}{^{230}\text{Th}}\right) = 1 ; \left(\frac{^{228}\text{Ra}}{^{232}\text{Th}}\right) = 1 \quad \text{Eq. 4.}$$

Certains processus, comme l'altération, induisent des fractionnements entre les nucléides des chaînes de désintégration en raison des propriétés physico-chimiques différentes de ces radionucléides, ceux-ci étant pour la plupart des éléments chimiques distincts. Un « déséquilibre radioactif » est alors créé, celui-ci étant caractérisé par une valeur des rapports d'activités des nucléides de la chaîne différant de l'unité (Eq. 5.).

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right) \neq \left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}}\right) \neq \left(\frac{^{226}\text{Ra}}{^{230}\text{Th}}\right) \neq 1 ; \left(\frac{^{228}\text{Ra}}{^{232}\text{Th}}\right) \neq 1 \quad \text{Eq. 5.}$$

3.2. Retour à l'équilibre

L'état de déséquilibre radioactif est un état transitoire. Lorsque le système est à nouveau fermé, le jeu des décroissances radioactives ramène progressivement les isotopes de la chaîne vers l'équilibre séculaire. Ce retour à l'équilibre ne se fait pas à la même vitesse, suivant le couple père-fils considéré. L'état d'équilibre est ainsi rejoint pour une durée équivalente à 5-6 fois la demi-vie de l'isotope fils. Ainsi, les temps de retour à l'équilibre pour les couples ^{234}U - ^{238}U , ^{230}Th - ^{234}U , ^{226}Ra - ^{230}Th et ^{228}Ra - ^{232}Th sont de 1.4 Ma, 400 ka, 8 ka et 29 a, respectivement.

3.3. Principe et origine des fractionnements de la chaîne de l' ^{238}U et du ^{232}Th

A. Effet de recul alpha

Les isotopes lourds d'un élément chimique sont en théorie faiblement fractionnés. Cependant, de nombreux travaux précurseurs ont observé des excès et des déficits de ^{234}U par rapport à son père, l' ^{238}U , induisant des déséquilibres ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) inférieurs à 1 dans les phases solides résiduelles

(sédiments, sols et matières en suspension) ou supérieurs à 1 dans les eaux (Cherdyntsev *et al.*, 1955; Harvey, 1962; Goldberg *et al.*, 1964). Mis en évidence par Cherdyntsev *et al.* (1955), ce fractionnement est lié à un processus appelé effet de recul, ou effet de recul alpha. Lors de la désintégration alpha d'un nucléide père en un nucléide fils (par exemple la désintégration de ^{238}U en ^{234}Th), une particule d'hélium est éjectée avec une énergie cinétique suffisamment importante pour provoquer un effet de recul du nucléide fils d'environ 10 – 100 nm par rapport à la position initiale de son père (Harvey, 1962). Ce recul peut soit entraîner l'éjection directe du nucléide hors de la matrice minérale (Rosholt *et al.*, 1966; Kigoshi, 1971) ou soit endommager le réseau cristallin qui favorisera à terme le lessivage préférentiel de l'élément fils produit lors de l'altération de ce réseau (Fleischer, 1980). Dans le cas de ^{238}U , il se désintègre en ^{234}Th en émettant une particule alpha, puis ce dernier se désintègre rapidement en ^{234}Pa (β) (Figure 1-7). Les temps de demi-vie du ^{234}Th et du ^{234}Pa étant négligeables à l'échelle géologique, l'effet de recul sera visible sur l'activité de ^{234}U .

Les effets de recul peuvent également favoriser la redistribution des isotopes entre différentes fractions minérales, expliquant des déséquilibres ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) > 1 dans certains minéraux, par le transfert d'une phase riche en U vers une phase plus pauvre (Sheng & Kuroda, 1986a; Sheng & Kuroda, 1986b).

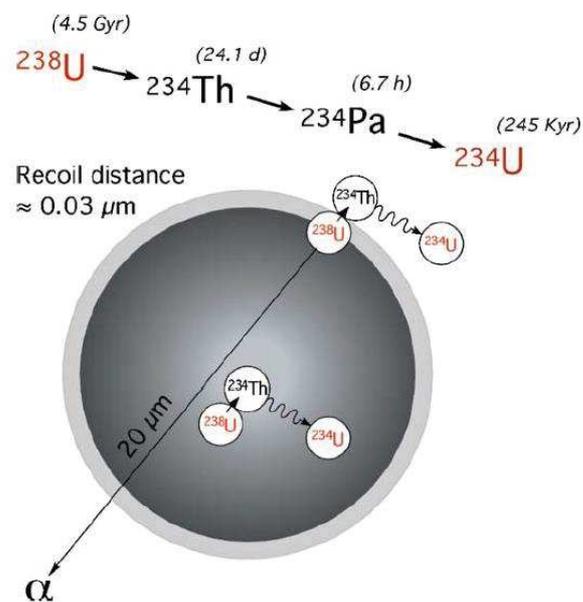


Figure 1-7: Schéma représentant le principe de recul alpha (illustration d'après DePaolo *et al.* (2006)). L'éjection de l'élément fils ^{234}Th par le recul alpha, suite à la désintégration de ^{238}U , se désintégrant rapidement à son tour en ^{234}U , favorise un déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) < 1 dans les solides résiduels et ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) > 1 dans les eaux

B. Fractionnement chimique

Les chaînes de l'uranium et du thorium sont composées de différents nucléides ayant différentes propriétés chimiques, à l'origine de fractionnements chimiques au sein des chaînes de

décroissance. Ces fractionnements dépendent principalement des spéciations chimiques des éléments en solution et leurs réactions avec les colloïdes, d'origine organique ou inorganique. L'importance des processus de fractionnement est fortement influencée par les conditions physico-chimiques de la solution, comme le pH ou l'état redox.

Une présentation exhaustive des processus influençant le fractionnement des nucléides des chaînes de l'U et du Th aurait impliqué d'aborder le rôle des microorganismes sur ce fractionnement. Hors du cadre de cette étude, ce dernier ne sera pas abordé, mais de plus amples informations sur le rôle de l'activité microbiologique, ainsi que des informations supplémentaires sur l'influence des paramètres physico-chimiques influençant le fractionnement des chaînes de l'U et du Th peuvent être trouvées dans la littérature (Chabaux *et al.*, 2003; Chabaux *et al.*, 2008).

a. L'uranium

L'U est présent dans les conditions de surface à deux états d'oxydation stables : U (IV) et U (VI) (Langmuir, 1978). Dans des conditions réductrices, l'U (IV) est très insoluble et a tendance à précipiter sous forme d'uraninite (Chabaux *et al.*, 2003). En conditions oxydantes, comme dans les eaux de surface, l'U (VI) se trouve le plus souvent sous la forme très stable et soluble d'ion uranyle (UO_2^{2+}), très mobile lors des interactions eau-roches. Par ailleurs, sa mobilité peut être accrue de fait de sa complexation avec les carbonates, les phosphates, les hydroxydes et les ligands organiques (Figure 1-8).

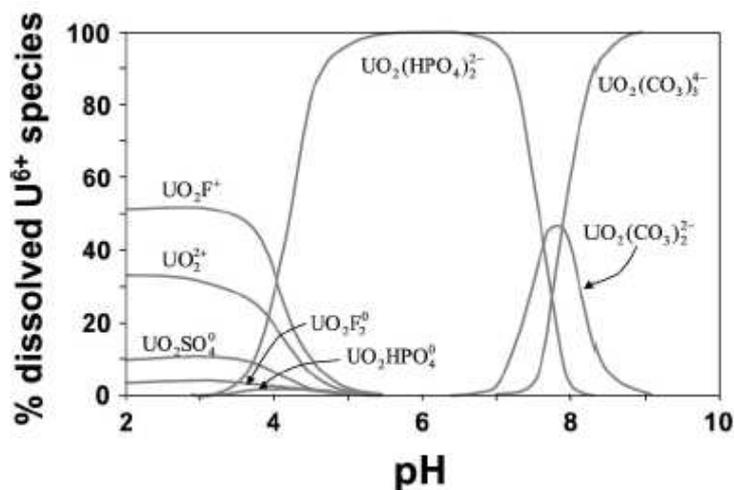


Figure 1-8 : Distribution des formes complexées d'uranyle en fonction du pH à 25°C en présence de ligands présents en surfaces ou dans les eaux souterraines (Langmuir, 1978)

Différents travaux ont montré que 20% à 60% de l'uranium peuvent être associés à des particules en suspension (Dupré *et al.*, 1996; Andersson *et al.*, 1998). L'uranium peut ainsi être adsorbé par les oxydes et les hydroxydes de fer et de manganèse, cristallins et amorphes, au sein de particules

secondaires, d'inclusions ou en tant que revêtement à la surface de minéraux (Hsi & Langmuir, 1985; Andersson *et al.*, 1998; Blanco *et al.*, 2004). L'U a également une affinité particulièrement importante avec les argiles et la matière organique, l'U pouvant par conséquent être fortement enrichi dans ces fractions (Porcelli *et al.*, 1997; Viers *et al.*, 1997; Riotte & Chabaux, 1999; Porcelli *et al.*, 2001a; Blanco *et al.*, 2004; Suresh *et al.*, 2014). Ainsi, suivant la répartition de ces phases minérales, l'uranium sera ainsi plus ou moins retenu au sein des profils de sol (Bednar *et al.*, 2007).

b. Le thorium

Le thorium est présent à son seul degré d'oxydation +IV dans les environnements de surface. Il est connu pour sa forte immobilité, par l'insolubilité de l'oxyde ThO_2 . Sa réactivité avec les ligands minéraux et organiques est par conséquent nettement plus importante que pour l'uranium.

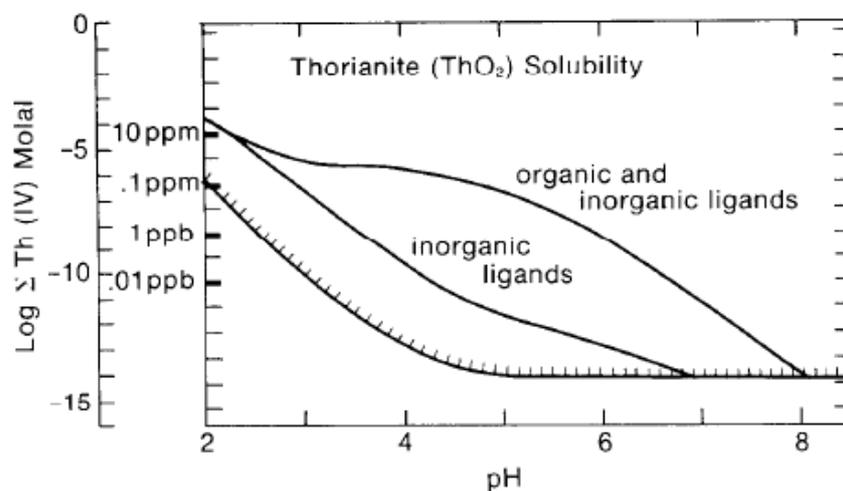


Figure 1-9 : Solubilité de Th en fonction du pH à 25°C en présence de ligands organiques et inorganiques dans de l'eau pure (Langmuir & Herman, 1980)

L'adsorption et/ou la complexation du Th au sein des phases minérales sont des processus majeurs pouvant influencer sa mobilité. Le Th possède une forte affinité pour les (hydr-)oxydes de Fe, généralement plus importante que celles de U ou Ra (Andersson *et al.*, 1998). Néanmoins, une forte affinité de Th peut être trouvée avec les carbonates ou les argiles (Suresh *et al.*, 2014).

Malgré la faible solubilité de Th, la présence de colloïdes organiques peut augmenter significativement sa mobilité par son adsorption sur celles-ci, ayant pour conséquence une élévation significative de sa concentration dans les eaux naturelles ou une mobilité accrue de Th dans les horizons de sol superficiels (Porcelli *et al.*, 1997; Blanco *et al.*, 2005; Rihs *et al.*, 2011b; Rihs *et al.*, 2016) (Figure 1-9).

c. Le radium

Le radium est présent sous l'état d'oxydation +II à l'état naturel. Dans des conditions de faible salinité, le Ra est présent dans les eaux naturelles sous sa forme libre Ra^{2+} . En présence d'une concentration relativement importante en sulfates, Ra peut être complexé sous forme de $\text{Ra}(\text{SO}_4)$, de faible solubilité (Ames *et al.*, 1983b). Dans des conditions fortement alcalines ($\text{pH} > 10.25$) et en présence d'une forte concentration en carbonates ($> 60 \text{ mg/L}$), le Ra est fortement complexé sous la forme de RaCO_3 (Benes *et al.*, 1982). La présence d'eaux riches en ions carbonates favorise également la solubilité de Ra par le lessivage plus important de celui-ci du fait de l'acidité importante de ces eaux riches en CO_2 (Rihs & Condomines, 2002). Plusieurs études confirment une mobilité plus importante de Ra par rapport à Th pendant l'altération et dans les milieux aquatiques (Porcelli *et al.*, 2001a; Vigier *et al.*, 2001; Reynolds *et al.*, 2003; Vigier *et al.*, 2005).

Issu de la désintégration du ^{232}Th pour le ^{228}Ra ou de la chaîne de ^{238}U pour le ^{226}Ra , l'emplacement des isotopes du Ra au sein des minéraux du sol est fortement dépendant de l'emplacement des éléments pères respectifs. Néanmoins, le comportement du Ra diffère fortement de l'U et du Th, de par ses propriétés d'alcalino-terreux. La mobilité de Ra est fortement influencée par son affinité avec les différentes phases du sol capables de le piéger, comme les oxydes de Fe, Mn ou Al, la matière organique ou bien encore les argiles. Le rôle majeur d'une de ces phases contrôlant la mobilité ou la biodisponibilité du Ra dans les sols n'est pas encore clairement identifié, et représente un des objectifs de ce travail de thèse.

À titre d'exemple, Landa & Gray (1995) démontrent, à partir d'extractions sélectives, que les sulfates ainsi que les hydroxydes de Fe sont de forts sites de sorption pour le Ra. Thiry & Van Hees (2008) démontrent également une association du Ra avec les hydroxydes de Fe et Al plutôt qu'avec la fraction échangeable du sol. Greeman *et al.* (1999) indiquent quant à eux que le Ra est enrichi dans la fraction échangeable et dans la matière organique, sans aucun lien apparent avec la présence d'argiles, alors que de nombreuses études soulignent cependant une forte affinité du Ra pour les phyllosilicates (argiles et micas) (Wang *et al.*, 1993; Boscov *et al.*, 2001; Tachi *et al.*, 2001; Reinoso-Maset & Ly, 2016; Robin *et al.*, 2017; Chen & Kocar, 2018). L'IAEA a récemment réalisé un état de l'art exhaustif sur le comportement du Ra dans l'environnement et souligne le manque d'études réalisées sur l'adsorption de Ra sur la matière organique (IAEA, 2014), alors qu'elle pourrait être dix fois plus importante que sur les argiles (Nathwani & Phillips, 1979). Une récente étude démontre que l'affinité de Ra vis-à-vis de la beidellite (smectite) serait prépondérante pour des $\text{pH} \leq 6$ en comparaison des hydroxydes de Fe et de la matière organique (Robin *et al.*, 2017) (Figure 1-10). Chen & Kocar (2018) montrent également une sorption plus importante de Ra sur la montmorillonite que sur la pyrite, la goethite et la ferrihydrite pour des $\text{pH} \leq 7$ (Figure 1-11).

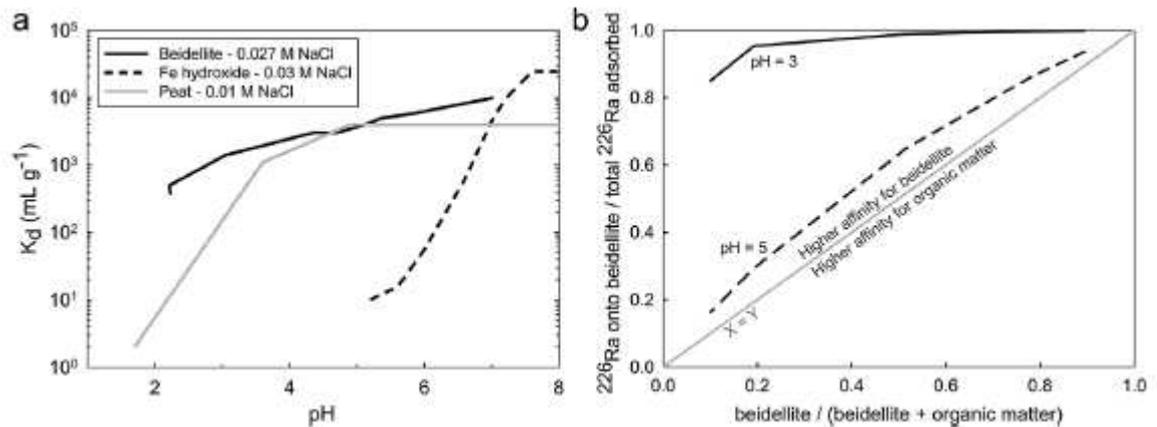


Figure 1-10 : Adsorption du radium majoritaire sur la beidellite (smectite) en comparaison de la matière organique et des hydroxydes de Fe pour des $pH \leq 6$ (Robin *et al.*, 2017)

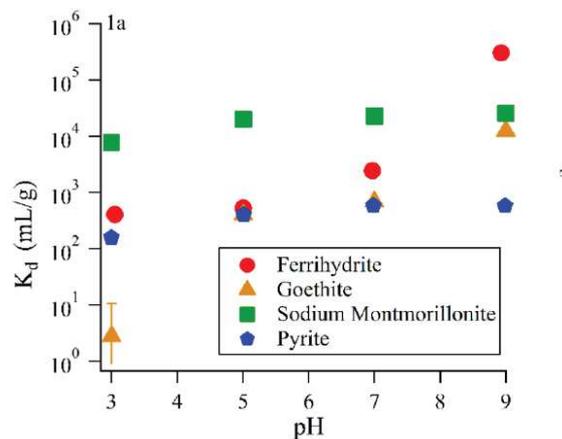


Figure 1-11 : Coefficient de partage (K_d) de Ra avec la Na-montmorillonite, la goethite, la ferrihydrite et la pyrite en fonction du pH (Chen & Kocar, 2018)

Enfin, le Ra possède des propriétés chimiques voisines avec le calcium, autre élément alcalino-terreux et nutriment essentiel pour la végétation. Le comportement de Ra dans l'environnement peut ainsi être significativement affecté par les cycles biologiques, en particulier dans la partie superficielle des sols (Rihs *et al.*, 2016). Une partie de cet état de l'art est dédiée au comportement du Ra dans la végétation et son prélèvement (Chapitre 1.4.).

3.4. Intérêt de l'étude des chaînes de l' ^{238}U et l' ^{232}Th pour étudier la mobilité spécifique du Ra dans l'environnement

Comme vu précédemment, Ra est un élément possédant deux isotopes majoritaires (^{226}Ra et ^{228}Ra), appartenant respectivement aux chaînes de décroissances de ^{238}U et de ^{232}Th . Ces isotopes sont ainsi produits par décroissance radioactive de leurs nucléides pères. La mobilité du Ra dans l'environnement, et en particulier dans les sols, est par conséquent liée à la mobilité spécifique du Ra,

mais également à celle de ses parents. La seule étude des concentrations en Ra pour en déterminer la mobilité de Ra est trompeuse, du moins dans un sol. À titre d'exemple, la variation des concentrations de ^{226}Ra le long d'un profil de sol peut être la résultante d'une mobilité spécifique du ^{226}Ra au sein du profil, mais être tout autant la conséquence d'une mobilité de son père, le ^{230}Th , qui va par la suite produire par décroissance du ^{226}Ra . Ainsi, même sans mobilité spécifique, si l'activité en ^{230}Th diminue à un endroit du profil de sol, la concentration en ^{226}Ra va par conséquent diminuer, si un temps suffisant de retour à l'équilibre est considéré. L'étude des déséquilibres ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) dans ce profil théorique serait alors un outil essentiel pour discriminer la mobilité spécifique du Ra.

3.5. Application des déséquilibres radioactifs à l'étude des processus d'altérations

L'altération des roches représente un axe majeur des Sciences de la terre, liée à son influence sur le climat, sur la formation des sols, l'hydrosphère, etc. Les processus physico-chimiques qui gouvernent cette altération sont importants à appréhender, autant pour leurs impacts sur le cycle des éléments chimiques globaux que pour ceux sur la société humaine (Cross & Schlesinger, 1995; Berner, 2003; Canfield *et al.*, 2010), en tant que source de nutriments dans les sols (Stevenson & Cole, 1999) ou sur la qualité des eaux souterraines (Mackenzie & Garrels, 1966; Förstner & Wittmann, 2012). L'aspect temporel et donc la cinétique des processus d'altération est un élément essentiel pour appréhender ces mécanismes. À titre d'exemple, les sols subissent des processus pédogéniques pouvant s'échelonner sur des échelles de temps très différentes, allant de quelques jours à plusieurs centaines de milliers d'années (Targulian & Krasilnikov, 2007). Cela implique ainsi nécessairement d'appréhender cette dynamique temporelle et ces échelles de temps pour pouvoir comprendre et interpréter les processus complexes ayant lieu dans un sol.

Plusieurs approches permettent de déterminer l'intensité et les vitesses d'altérations dans les sols, dont celle basée sur les déséquilibres radioactifs des chaînes de ^{238}U et de ^{232}Th (revue dans Chabaux *et al.*, 2008; Dosseto *et al.*, 2008a; Pelt *et al.*, 2008; Ma *et al.*, 2010; Rihs *et al.*, 2011b; Pelt *et al.*, 2013; Gontier *et al.*, 2015; Ackerer *et al.*, 2016; Engel *et al.*, 2016). Cette dernière approche est basée sur un schéma simple qui consiste à considérer que les fractionnements entre nucléides ont lieu au niveau du front d'altération et que ces fractionnements vont se poursuivre au sein du profil au cours de toute la durée de l'altération. Ces outils ont l'avantage d'être compatibles avec les gammes de temps variées des processus pédogéniques. Néanmoins, l'évolution des rapports isotopiques dans un sol n'est pas entièrement due au temps, mais à différents mécanismes de redistributions internes au sein du profil, auxquels peuvent s'ajouter des apports atmosphériques (e.g. Pelt *et al.*, 2013). Une couche du profil de sol peut à la fois être appauvrie en radionucléides par lessivage et enrichie par

l'apport d'éléments des horizons supérieurs, par la complexation de ces radioéléments (Dosseto *et al.*, 2008a; Ma *et al.*, 2010). La détermination du taux de production de sol passe par la modélisation de l'évolution du nombre d'atomes d'un radionucléide en fonction du temps, en considérant ainsi un terme de lessivage proportionnel à la quantité du nucléide (lessivage d'ordre 1) ainsi que d'un terme d'apport constant du nucléide (d'ordre 0) (Dequincey *et al.*, 2002; Dosseto *et al.*, 2008a). Les constantes de gain et de lessivage sont à déterminer à partir de la modélisation des déséquilibres observés dans chacun des horizons du profil de sol. Ce modèle implique que les constantes de gain et de lessivages restent stables le long du profil d'altération et au cours du temps (Chabaux *et al.*, 2013). L'évolution théorique des rapports d'activités de la chaîne de ^{238}U d'un solide soumis à l'altération est schématisée dans la Figure 1-12.a., avec l'exemple de la publication de Ma *et al.* (2010) pour la datation de deux profils de régolithe (Figure 1-12.b).

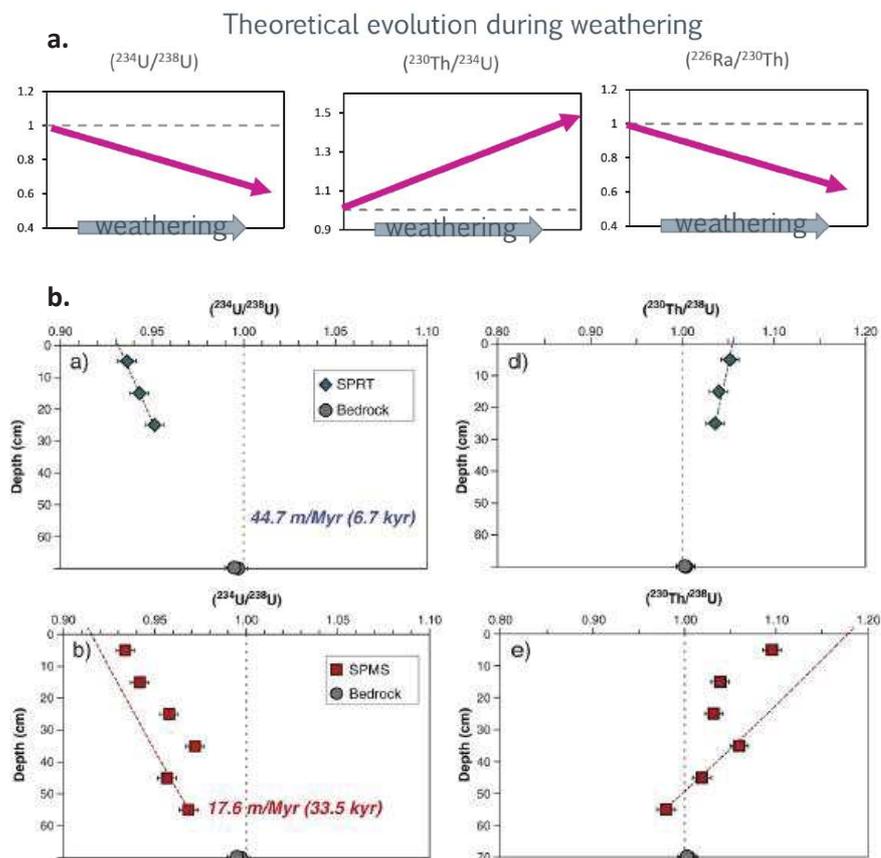


Figure 1-12 :a. Evolution théorique des rapports d'activités au sein d'un profil de sol ou d'un minéral soumis à l'altération (Rihs, 2017) ; b. Mesure des rapports ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) et ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) au sein de deux profils de régolithe (Ma *et al.*, 2010)

L'application des déséquilibres des chaînes de U- et Th- – et leurs modélisations – dans les sols reste complexe, du fait du nombre de fractions organo-minérales présentes dans ces sols, ayant des origines, des stades de formation et des réactivités différentes, produisant ainsi des signatures isotopiques difficiles à interpréter en l'état. Ainsi, pour modéliser de manière pertinente les

informations chronométriques souhaitées, il est nécessaire de comprendre l'ensemble des processus qui affectent la distribution, i.e. gains et pertes, des nucléides des chaînes de désintégration, comme le lessivage (Dequincey *et al.*, 2002), la complexation (Rihs *et al.*, 2011b) ou les apports atmosphériques (Pelt *et al.*, 2013). La végétation peut également influencer fortement la redistribution de ces nucléides dans la partie superficielle des sols (Prunier, 2008; Rihs *et al.*, 2016).

Afin d'améliorer la précision du modèle basé sur les déséquilibres U- et Th-, de récentes publications s'appuient sur des extractions chimiques ou mécaniques des minéraux du sol, de sédiments ou du régolithe. La séparation des phases non détritiques et des argiles a permis de mieux contraindre le modèle de *communiton age*, appliqué sur un sol (Martin *et al.*, 2015). Non abordé dans cette présente étude, la méthode de *communiton age* permet de déterminer le temps écoulé depuis que les minéraux détritiques ont atteint une taille <63 µm par altération, le modèle étant basé sur le recul α produisant le fractionnement du rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) dans ces minéraux et les propriétés de surface de ces minéraux (DePaolo *et al.*, 2006). Menozzi (2016) a réalisé des extractions de quartz et de biotite sur un profil de régolithe. Il démontre que le quartz pourrait être approprié à la datation par l'utilisation de la chaîne de l'uranium. Néanmoins, des phénomènes d'adsorptions à la surface de ces minéraux ont empêché la détermination d'un taux de production du sol. Les biotites extraites, quant à elles, fixent les nucléides de la chaîne de U, mobilisés dans d'autres compartiments du régolithe. Rihs *et al.* (2016) ont extrait des minéraux primaires (biotite, muscovite et feldspaths) et réalisé des extractions sélectives d'oxydes de Fe et Al sur deux profils de sol forestier. Cette étude a permis de mettre en évidence l'importance des oxy-hydroxydes mal cristallisés, participant à une part importante des déséquilibres mesurés dans le sol total. Enfin, Bosia *et al.* (2017) ont extrait mécaniquement des minéraux d'un sédiment de la plaine du Gange et ont montré que quelques minéraux mineurs fortement enrichis en nucléides (i.e. monazite, titanite et épidotite) pouvaient porter une part importante des déséquilibres de la chaîne de ^{238}U observés à l'échelle du sédiment total.

4. MOBILITE ET PRELEVEMENT DU RADIUM ET DE SES ASCENDANTS RADIOACTIFS PAR LA VEGETATION

4.1. Le prélèvement du radium et de ses ascendants radioactifs par la végétation

Un certain nombre d'études ont été publiées sur la mobilité de Ra et/ou ses ascendants radioactifs dans les différents compartiments du système eau-sol-plante, en particulier en ce qui concerne le prélèvement de ces derniers par la végétation (Križman *et al.*, 1995; Fernandes *et al.*, 1996; Vera Tomé *et al.*, 2002). La plupart de ces études sont menées à proximité de mines d'uranium afin

d'évaluer l'importance du prélèvement de ces radionucléides par la plante, dans un contexte de dépollution ou dans le cadre d'un transfert à la chaîne alimentaire (Rodríguez *et al.*, 2002; Soudek *et al.*, 2007a; Soudek *et al.*, 2007b; Rodríguez *et al.*, 2010 et références ci-dessous). Dans ce contexte, les études se focalisent majoritairement sur des espèces herbacées ou des légumineuses, avec par conséquent très peu de données reportées sur les espèces arbustives (Prunier, 2008). Ces espèces montrent une affinité particulière pour le Ra, excédant celle de U, elle-même généralement supérieure à celle de Th (Vera Tome *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2005; Vandenhove *et al.*, 2009; Rodríguez *et al.*, 2010). Ra est un élément de la famille chimique des alcalino-terreux, au même titre que Ca et Mg, deux éléments essentiels à la croissance et à la nutrition de la végétation (Simon & Ibrahim, 1987), d'où la forte affinité des végétaux pour le Ra.

Une approche communément utilisée dans la littérature pour évaluer le transfert d'un élément par la végétation ou sa biodisponibilité dans un sol est le calcul du facteur de transfert sol-plante (FT) (IAEA, 2014), déterminé par l'équation suivante :

$$FT = \frac{\text{Concentration de l'élément dans la végétation (kg/kg)}}{\text{Concentration de l'élément dans le sol (kg/kg)}} \quad \text{Eq. 6.}$$

De nombreuses études ont cherché à évaluer les différents facteurs environnementaux (paramètres physico-chimiques du sol, éléments chimiques compétiteurs au prélèvement du Ra dans la végétation...) influençant le facteur de transfert du Ra dans la végétation. Les études expérimentales réalisées montrent que FT dépend plus fortement des conditions physico-chimiques du sol que du type de végétation (Gerzabek *et al.*, 1998; Vandenhove & Van Hees, 2007). Vandenhove & Van Hees (2007) montrent en effet que FT est anti-corrélé au coefficient de partage entre le sol et la solution de sol (K_d), à la teneur en matière organique (MO) et à la concentration en calcium (Ca) dans la solution de sol, ce dernier jouant un rôle de compétiteur avec Ra (Figure 1-13). Plusieurs auteurs ont par ailleurs montré que la concentration en Ca et en Mg dans le sol total (Simon & Ibrahim, 1990; Gerzabek *et al.*, 1998) ainsi que la fraction échangeable en Ca et Mg (Gerzabek *et al.*, 1998) diminuait fortement l'absorption du Ra dans les plantes. Rodríguez *et al.* (2002) démontrent quant à eux que l'absorption de Ra est fortement corrélée à celle du Fe et du Ba présent dans la plante et au phosphore dans le substrat. Une étude sur des plantations dans un milieu naturel non contaminé montre une influence des argiles sur le transfert de Ra aux plantes (Sam & Eriksson, 1995).

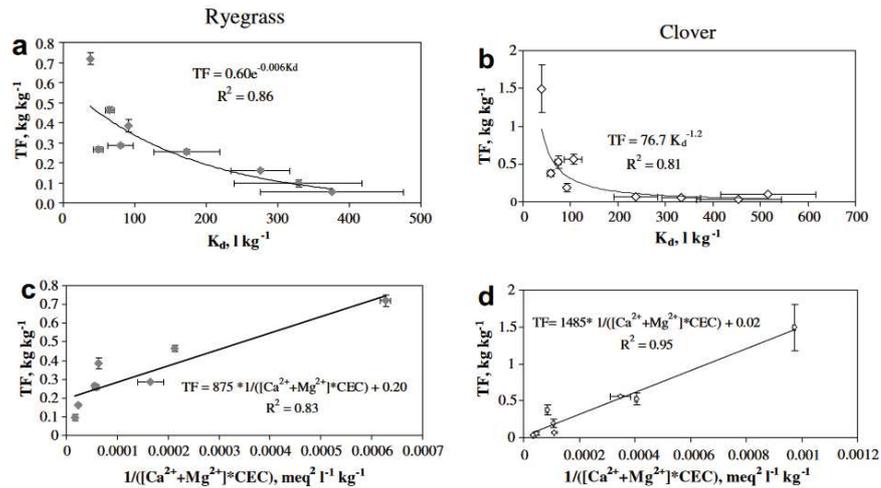


Figure 1-13 : Corrélation du facteur de transfert de Ra avec le coefficient de partage solide-solution (K_d) et avec le pouvoir de sorption du sol (CEC) sur la teneur en ions compétiteurs (Ca et Mg), i.e. $CEC_x ([Ca^{2+} + Mg^{2+}])$, pour deux types de végétaux, l'ivraie et le trèfle (Vandenhove & Van Hees, 2007)

En outre, Madruga *et al.* (2001) montrent que la concentration en ^{226}Ra mesurée dans des pins pignons et dans des eucalyptus augmente proportionnellement à l'augmentation des concentrations en ^{226}Ra de résidus miniers. Les auteurs soulignent également un effet seuil, où pour d'importantes concentrations en ^{226}Ra dans les résidus miniers, la teneur en ^{226}Ra n'augmenterait plus dans ce type de végétation (Figure 1-14). Le prélèvement de ^{226}Ra par des pins pendant plus de quatre décennies n'induit pas d'influence significative sur sa mobilité au sein de débris miniers (Thiry & Van Hees, 2008). Au contraire, Greeman *et al.* (1999) montrent que la végétation peut, à travers l'absorption du radium et son cycle dans la végétation, mobiliser du ^{226}Ra des horizons profonds d'un profil de sol vers les horizons de surface.

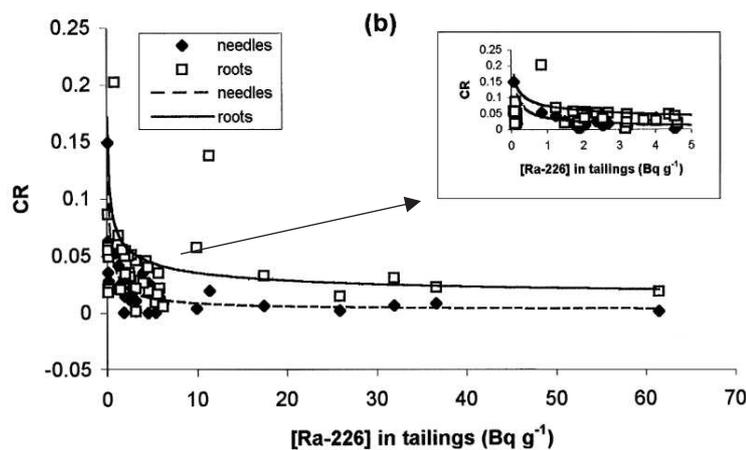


Figure 1-14 : Relation entre la concentration en ^{226}Ra mesurée dans les résidus miniers et le coefficient de transfert ($CR = FT$) déterminé dans des pins pignons (*Pinus pinea*) (Madruga *et al.*, 2001)

4.2. Mobilité du radium et son temps de résidence dans la végétation

De nombreuses études montrent, pour différentes espèces de plantes et pour une variété de substrats, que la concentration en Ra décroît des racines au tronc et du tronc aux parties aériennes, i.e. branches et feuilles (Simon & Ibrahim, 1990). Ra pourrait être préférentiellement retenu au sein des racines et peu transféré dans les parties aériennes au sein de légumineuses ou de céréales (Gunn & Mistry, 1970). Contrairement à ces prédictions, Rodríguez *et al.* (2006) constatent une translocation de 86% du Ra des racines aux parties aériennes d'une espèce de tournesol, alors que U serait immobilisé au niveau des racines et non transféré vers les autres organes de la plante. Une concentration en ^{226}Ra plus faible est constatée dans les fruits que dans les feuilles, pour trois végétaux différents, dont deux espèces arbustives et une légumineuse (Rodríguez *et al.*, 2010). Une étude sur différentes parties de hêtres, échantillonnées sur le bassin versant du Strengbach (Vosges) montre une diminution très nette de la concentration en Ra des racines fines vers les parties aériennes non pérennes (Prunier, 2008), phénomène appelé gradient acropétale. En effet, une diminution de plus de 2.5 fois de la teneur en Ra est déjà constatée entre les radicelles (<2 mm) et les petites racines (2-5 mm de diamètre) et encore d'un facteur deux au niveau des grosses racines (1-1.5 cm de diamètre). Les feuilles de la cime, les bourgeons ainsi que les branches (2-4 mm de diamètre) présentent des concentrations en Ra relativement identiques, 1.5 fois inférieures aux valeurs mesurées dans les grosses racines. Ce gradient acropétale suggère que le Ra n'est pas métaboliquement actif au sein des plantes et qu'il n'est pas redistribué secondairement au sein des organes de l'arbre (Simon & Ibrahim, 1990) : après son prélèvement, Ra aurait un flux unidirectionnel des racines vers les parties aériennes (Vavilov *et al.*, 1964 citée dans ; Simon & Ibrahim, 1990).

Quelques études ont constaté des rapports ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) dans la végétation différents de ceux mesurés dans le sol, aboutissant à des facteurs de transfert plus important pour le ^{226}Ra que le ^{228}Ra (Haas *et al.*, 1995; Baeza *et al.*, 1999). Cela voudrait dire que la végétation discriminerait positivement le ^{226}Ra par rapport au ^{228}Ra , ce qui va à l'encontre de la théorie qui prédit un comportement chimique identique pour deux isotopes lourds. Ainsi, Baeza *et al.* (1999) furent les premiers à expliquer que ces différences sont liées aux périodes radioactives contrastées entre ces deux isotopes, 1600 ans et 5.75 ans, pour ^{226}Ra et ^{228}Ra , respectivement, et à exploiter ces propriétés physiques pour modéliser le temps de résidence du Ra dans les différentes parties de la végétation (Figure 1-15). Puisque le Th est un radionucléide très peu prélevé dans la végétation, les isotopes de Ra sont en large excès par rapport à leurs parents respectifs (i.e. ^{230}Th et ^{232}Th), dans celle-ci. La période radioactive relativement longue du ^{226}Ra implique que la teneur en ^{226}Ra ne va pas varier par décroissance radioactive à l'échelle de quelques années durant son transfert dans la végétation. La teneur en ^{228}Ra va quant à elle diminuer par décroissance radioactive, au vu de la faible période de ce radionucléide. Il est donc possible

d'utiliser ce modèle en comparant les rapports ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) entre les différents organes de la plante et y interpréter un temps de résidence du Ra, qui serait de 7.5 ans pour un arbuste (*Cistus ladanifer*) (Baeza et al., 1999). Par ailleurs, une étude réalisée sur le Bassin Versant du Strengbach a utilisé cette approche pour déterminer un temps de résidence de Ra dans un hêtre égal à 11.5 ans (Rihs et al., 2011a).

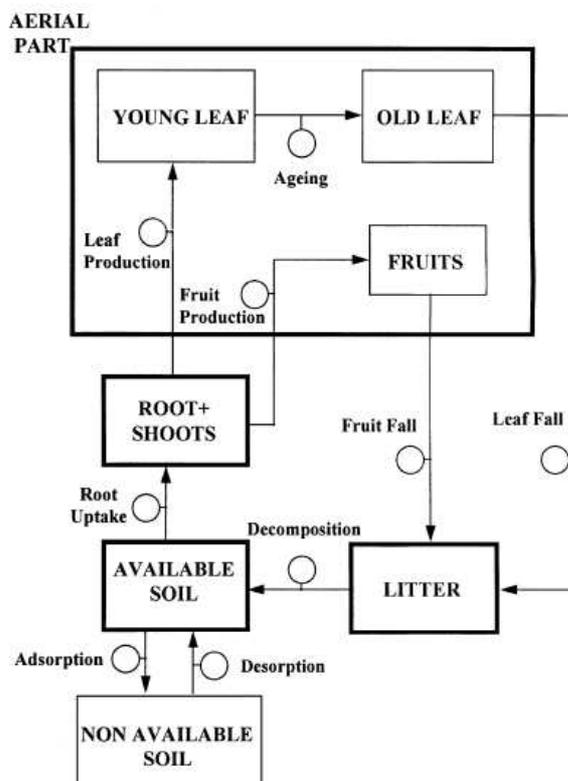


Figure 1-15 : Modèle conceptuel utilisé par Baeza et al. (1999) pour la détermination des temps de résidence de Ra dans les différentes parties de la végétation

4.3. La dégradation de la litière

A notre connaissance, aucune publication n'existe à l'heure actuelle quant à la mobilité des radionucléides durant la dégradation de la litière, comprenant celle de Ra. Néanmoins, de nombreuses études se sont intéressées à la cinétique de mobilisation des éléments majeurs au cours de la dégradation de la litière, i.e. de feuillus ou de résineux, avec un intérêt particulier pour N (Berg & McClaugherty, 2008), pour Ca (synthèse dans Berg et al., 2017), pour K (e.g. Laskowski et al., 1995a), pour Mn (synthèse dans Berg et al., 2013) ou encore P (e.g. Blair, 1988a; Kao et al., 2003).

Quelques études comparent également la cinétique de mobilisation entre les différents éléments majeurs (et quelques traces) de la litière (Will et al., 1983; Laskowski et al., 1995b et références ci-dessous). Dans sa thèse, Zeller (1998) a étudié la cinétique de dégradation d'une litière de hêtre au sein du bassin versant du Strengbach (Haut-Rhin, France) et a montré qu'après trois ans

de décomposition, les pertes affectent tous les éléments étudiés, mais avec une intensité décroissante : Ca > Mg > K > C > S > N > P. En outre, il a été montré que la cinétique de mobilisation de ces éléments variait selon leur nature chimique, et que ces éléments sont libérés à différentes étapes de la dégradation de la litière. À titre d'exemple, plusieurs auteurs reportent une perte rapide de K, Mg et Ca (et dans cet ordre décroissant) dès le dépôt de cette litière au sol (Gosz *et al.*, 1973; Blair, 1988b; Tietema & Wessel, 1994; Zeller, 1998), cela dû à la proportion importante de ces éléments présents sous forme soluble. Toutefois, après une première phase de lessivage, la dynamique de ces éléments peut être variable au cours de l'année, où une augmentation des teneurs en K est observée d'avril à novembre et une diminution de ces teneurs durant la période hivernale, alors que Mg a tendance à s'accumuler dans la dernière phase de décomposition de la litière (Osono & Takeda, 2004). Osono & Takeda (2004) ont également montré que Ca avait tendance à s'accumuler dans la première phase de dégradation de la litière, et à diminuer dans la dernière phase de décomposition. Palviainen *et al.* (2004) étudient la dynamique de K, Ca, Fe et Al durant la dégradation de la litière (racines fines, branches et feuilles) pour deux espèces d'épicéux et une espèce de bouleau. Ces auteurs montrent une perte importante en Fe et Al en trois ans (55% et 61% par rapport à la quantité initiale, respectivement), et, comme précédemment souligné, en K (90%). Le Ca est cependant retenu durablement dans la litière, avec seulement 8% de perte estimée au bout de trois ans, contrastant fortement avec les résultats présentés pour les feuilles de hêtre dans Zeller (1998).

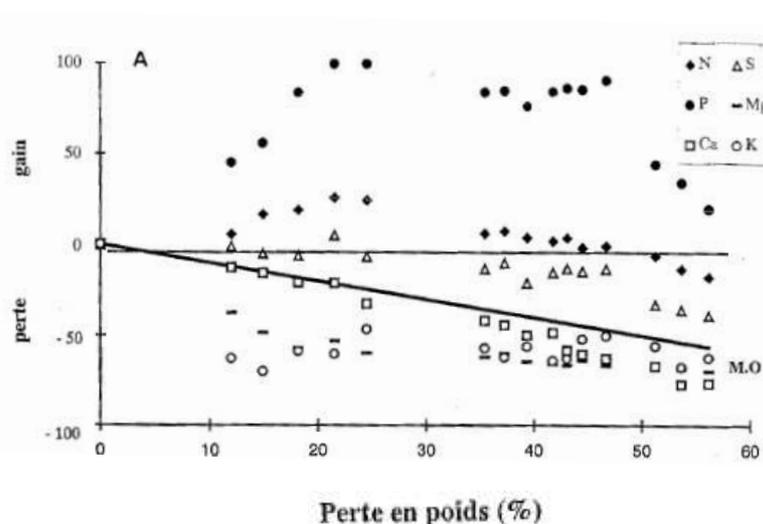


Figure 1-16 : Gains et pertes des éléments minéraux majeurs pendant la décomposition de la litière de hêtre à Aubure (litière non ensachée) (Zeller, 1998)

Récemment, une étude particulièrement exhaustive a compilé un grand nombre de publications (n = 67) sur la dynamique du Ca durant la dégradation de litières de pins, d'épicéas et de bouleaux (Berg *et al.*, 2017). D'après cette compilation, la concentration en Ca durant la dégradation de la litière semble suivre une fonction négative quadratique (i.e. $Ca = a + t - t^2$). Cela implique une

augmentation de la concentration en Ca dans la litière au cours de sa dégradation, pour atteindre un maximum ($Ca_{max\ conc.}$), avant de diminuer. Ca_{max} est liée positivement à la concentration en Ca initiale de la litière. Enfin, les auteurs soulignent que le comportement particulier de cet alcalino-terreux diffère fortement des autres nutriments, où la teneur de ces derniers a soit tendance à augmenter puis rester stable au cours de la dégradation de la litière, comme pour N et P (e.g. Berg, 1997), ou soit diminuer fortement dès le début de la dégradation, comme pour K (Laskowski *et al.*, 1995a).

Enfin, de nombreuses études se sont focalisées sur les facteurs pouvant influencer la dégradation de la litière, comme la dynamique des différentes fractions de la matière organique (hydrosoluble, lignine, macromolécule), la dynamique de certains nutriments influençant la dégradation de la lignine (N et Mn), l'influence de la composition initiale de la litière (en particulier N, P et S) et des facteurs climatiques sur la vitesse de dégradation. Un état de l'art exhaustif peut être trouvé dans l'ouvrage de Berg & McLaugherty (2008), reprenant en détail les études menées sur ces différents aspects (Figure 1-17).

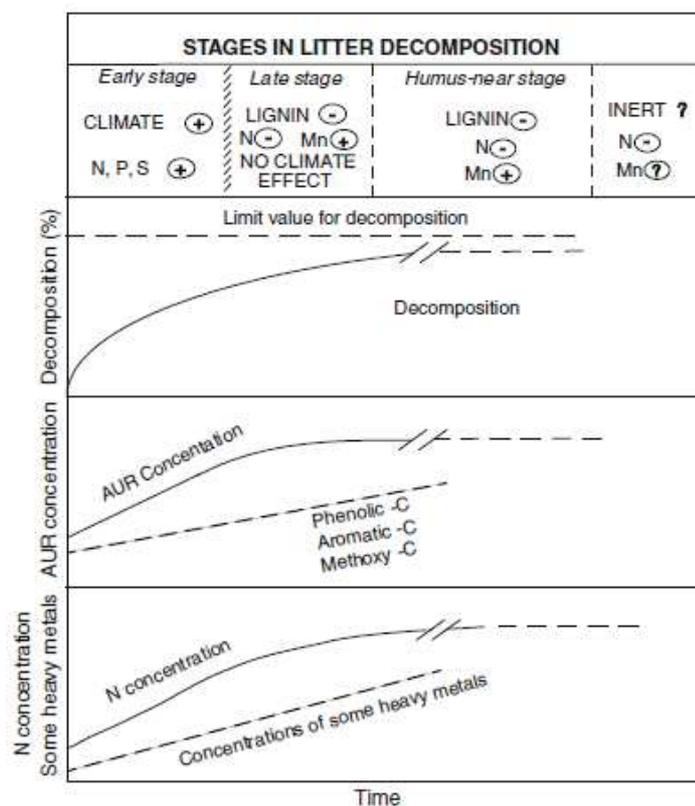


Figure 1-17 : Dynamique de différents éléments chimiques et paramètres clés (concentration en N, la perte en masse, la teneur en lignine gravimétrique [AUR]) au cours des stades de décomposition de la litière, avec l'influence de certains paramètres (teneurs en N et Mn, climat) sur leurs vitesses de dégradation respectives (Berg & McLaugherty, 2008).

Enfin, ces dernières décennies ont pu voir l'avènement de nouvelles techniques analytiques, comme la RMN ^{13}C (RMN) ou la (py-)GC-MS, permettant une étude plus précise, détaillée et, en

somme, offrant de nouvelles perspectives sur la composition de la litière au cours de sa dégradation (et sur la matière organique de manière générale). La RMN ^{13}C est utilisée pour décrire les fonctions chimiques carbonées de la matière organique et ainsi quantifier ses changements au cours de sa dégradation (Osono *et al.*, 2008; Ono *et al.*, 2009; Preston *et al.*, 2009; Ono *et al.*, 2011; De Marco *et al.*, 2012). À titre d'exemple, la concentration ou l'abondance des fonctions O-C-O ou O-C typiques des carbohydrates peut être étudiée au sein de la litière (Preston *et al.*, 2009). Une étude sur deux espèces de conifères (cèdres japonais et cyprès Hinoki) a permis de suivre l'évolution de quatre fonctions organiques au cours de la dégradation de la litière et a montré que la vitesse de perte du carbone suivait cet ordre décroissant : O-alkyl > fonction aliphatique > fonction aromatique > fonction carbonyle (Ono *et al.*, 2009). Enfin, la spectroscopie de masse, couplée à des techniques de séparation chromatique (comme la GC-MS), avec une possible pyrolyse de l'échantillon pour l'étude de macromolécules organiques (de forts poids moléculaires), permet l'identification de nombreux fragments moléculaires composant cette MO, pouvant être par la suite classés en différents groupes et évaluer l'abondance et la nature de ces groupes au cours de la dégradation de la MO. À titre d'exemple, Nguyen-Tu *et al.* (2007) a identifié par GC-MS une soixantaine de composants extraits des lipides sur une litière de hêtre, appartenant à diverses familles chimiques (stéroïdes, lipides gras, isoprénoides acycliques, triterpènes, glycérols et esters). Une expérience de dégradation d'une litière de hêtre a mis en évidence des dynamiques contrastées entre les éléments constitutifs des lipides au cours de cette dégradation, avec une perte rapide des phytylester, une diminution exponentielle des lipides gras et des profils de dégradation variables pour les triterpénoides polycyclique (Nguyen-Tu *et al.*, 2017). La RMN ^{13}C et la spectroscopie de masse sont des méthodes complémentaires, et permettent, à terme, d'évaluer la structure moléculaire de la MO naturelle – et son évolution –, selon l'exemple présenté dans la Figure 1-18 ci-dessous (Derenne & Tu, 2014)

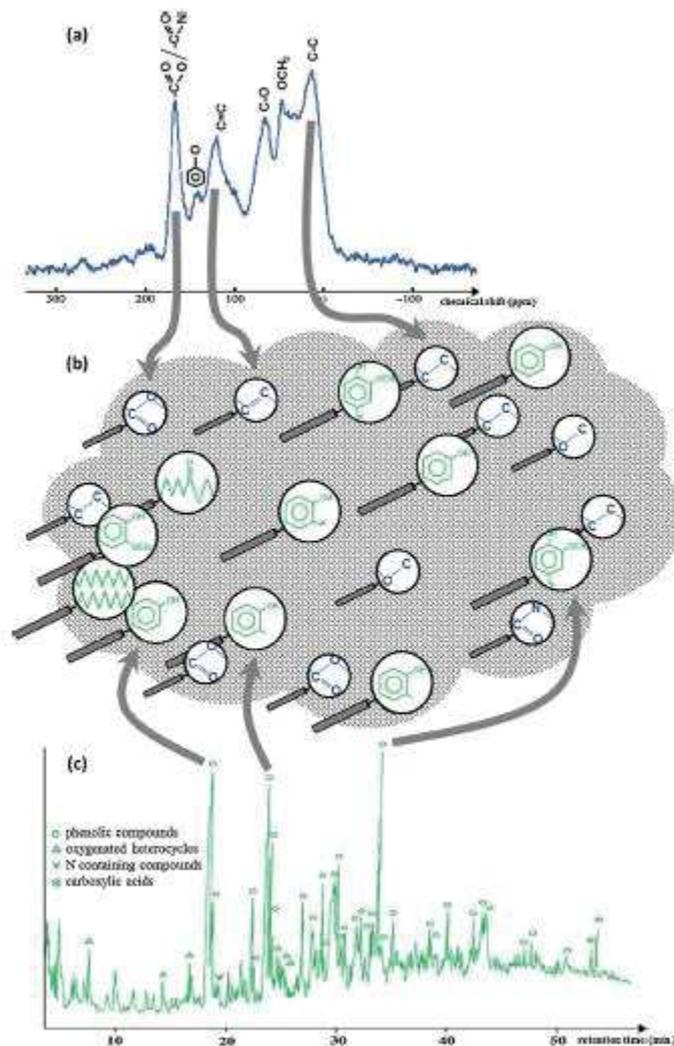


Figure 1-18 : Illustration des différents niveaux d'informations pouvant être obtenus par des techniques spectroscopiques comme la RMN ^{13}C (à savoir la nature des fonctions chimiques, en bleu) ou par l'analyse des produits de dégradation par py-GC-MS (donnant la composition moléculaire de fragments de la MO, en vert) (Derenne & Tu, 2014)

5. STRUCTURE DE LA THESE

Cette thèse est structurée en cinq sections principales. L'ensemble des parties abordées au cours de la thèse est résumé dans la figure 1-19.

1. Étude de la distribution du Ra et ses ascendants radioactifs dans les fractions minérales séparées d'un sol forestier (Chapitre III, Article 1)

La première étape de l'étude consiste à caractériser précisément le comportement des différents nucléides des chaînes de ^{238}U et ^{232}Th , dont font partie ^{226}Ra et ^{228}Ra , dans un profil de sol échantillonné sur le site forestier de Montiers S1. Cette étude s'intéresse à la mobilité de U, Th et Ra à l'échelle du sol total, mais également entre les fractions minérales majoritaires de ce sol, par une extraction et une analyse de celles-ci. Ce travail montre une forte redistribution de U, Th et Ra entre

les minéraux du sol, complexe, dépendant de l'affinité de chacun des radioéléments avec les différentes fractions de ce sol, redistribution bien plus importante que leurs mobilités à l'échelle du sol total.

Cette étude fera l'objet d'une publication scientifique, qui sera soumise prochainement à *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

2. Transfert du Ra et ses ascendants radioactifs vers les compartiments eau-plante (Chapitre IV)

La seconde partie est complémentaire de la première, et se focalise cette fois-ci sur la mobilisation de U, Th et Ra vers les solutions de sol, situées à l'interface du système sol-plante, avec pour objectif principal d'identifier les sources de ces radioéléments (minérales, organique ou atmosphérique), en s'appuyant sur l'analyse isotopique, i.e. ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, des différents compartiments de l'écosystème. Pour Ra, cette étude souligne l'importance de la végétation *via* la dégradation de la litière sur la signature observée dans les eaux gravitaires de Montiers S1, plus marquée en profondeur qu'en surface. La végétation participe également à la dynamique de U et Th, *via* les molécules organiques présentes en solution, qui vont permettre de mobiliser d'importantes quantités de ces radioéléments des fractions minérales du sol. L'utilisation des différents traceurs isotopiques permet de préciser l'origine minérale de ces éléments transitant vers ces eaux.

3. Transfert et temps de résidence du Ra dans la végétation (hêtres) (Chapitre V)

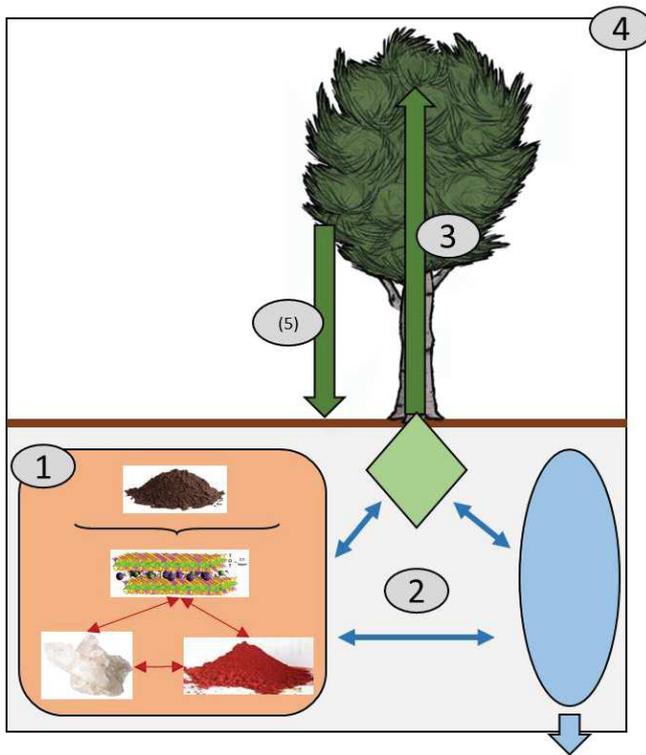
La troisième étape de cette thèse est consacrée au transfert du Ra au sein de la végétation (hêtraie) et au temps de résidence du Ra dans celle-ci. Le radium, faisant partie de la famille des alcalino-terreux, au même titre que Ca et Mg, éléments nutritifs essentiels à la croissance et à la nutrition de la végétation, a une affinité particulière avec celle-ci. Ainsi, par l'analyse de racines fines et de feuilles fraîches, échantillonnées sur 9 hêtres d'âges différents, l'étude s'intéresse tout d'abord aux variations chimiques des alcalino-terreux entre ces deux compartiments et sur la discrimination de ces éléments par l'arbre au cours de leurs transferts. Le temps de résidence du Ra dans la végétation est déterminé en utilisant les rapports ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) mesurés dans ces compartiments de la végétation. Nous montrons que l'arbre transfère préférentiellement les alcalino-terreux légers des racines aux feuilles, le Ra étant ainsi l'élément le moins transféré vers la canopée. Nous soulignons que le transfert du radium au sein de la végétation est un processus lent, de l'ordre de quelques années.

4. Bilan du cycle biogéochimique de Ra à l'échelle de l'écosystème de Montiers S1 (Chapitre VI)

Cette quatrième partie est consacrée au bilan du cycle biogéochimique du Ra à l'échelle de l'écosystème forestier de Montiers. Il s'intéresse plus particulièrement aux flux majoritaires du Ra transitant entre les différents compartiments du système eau-sol-plante, en se basant sur les analyses en Ra présentées dans les parties précédentes du manuscrit. Ce chapitre fait également la synthèse des principaux résultats isotopiques déterminés sur l'écosystème de Montiers, venant ainsi appuyer les calculs de flux du cycle de Ra. Nous montrons que le flux annuel de restitution lié à la dégradation de la litière souterraine serait plus important que celui lié à la dégradation de la litière de surface. Les apports atmosphériques et le drainage du Ra hors de l'écosystème seraient très faibles en comparaison des autres flux. Enfin, le flux de Ra lié à l'altération du sol est très important, supérieur à tous les autres flux de l'écosystème.

(5) Dégradation de la litière et dynamique du Ra (Annexe 1.)

Cette ultime étape de ce travail de thèse s'est intéressée à la dégradation de la litière de hêtre, en se focalisant particulièrement à la dynamique du Ra et des autres alcalino-terreux au sein de cette litière en cours de dégradation. Pour se faire, de la litière fraîche a été ensachée puis déposée sur le site de Montiers afin de suivre sa dégradation, i.e. expérience de *litterbag*. Des prélèvements réguliers ont permis de suivre les teneurs de quelques éléments majeurs et traces (dont le Ra) au cours du temps de dégradation, mais également des teneurs en C et N. En outre, une collaboration a été mise en place entre le LHyGeS (Université de Strasbourg) et le METIS (Université Pierre et Marie Curie, Paris VI), laboratoire spécialisé dans l'étude et la caractérisation de la matière organique. Ainsi, un suivi de l'évolution des différents compartiments de la matière organique (fraction hydrosoluble, lipides et fraction macromoléculaire) a été réalisé. Cette étude n'a pu être menée à son terme, par manque de temps à l'issue de ce doctorat. De premières pistes de réflexion sont néanmoins présentées ainsi que les principaux résultats acquis, au LHyGeS et au METIS, à l'issue de ce travail.



1 – Distribution de U, Th et Ra dans le sol et ses fractions minérales séparées (*Article*)

2 – Mobilité de U, Th et Ra entre les compartiments du système eau-sol-plante

3 – Temps de résidence du Ra dans la végétation

4 – Bilan du cycle biogéochimique de Ra

(5) – Dégradation de la litière (*Annexe 1.*)

Figure 1-19 : Schéma conceptuel de la structure de l'étude

Chapitre 2.

SITE D'ETUDE, MATERIEL ET METHODES

1. SITE D'ETUDE : OBSERVATOIRE PERENNE DE L'ENVIRONNEMENT (OPE) ET SITE EXPERIMENTAL DE MONTIERS-SUR-SAULX

A la limite du département de la Meuse et de la Haute-Marne, l'ANDRA prépare l'implantation du Centre Industriel de Stockage Géologique, le projet CIGEO, visant à stocker les déchets radioactifs issus principalement du retraitement des combustibles usés des centrales nucléaires, i.e. les déchets de hautes activités à vie longues (HA-VL). Dans le cadre de ce projet, l'ANDRA a mis en place en 2007 l'Observatoire Pérenne de l'Environnement (OPE), observatoire ayant pour but de décrire l'environnement proche du futur projet CIGEO et d'y suivre son évolution sur le long terme. Cet observatoire a pour objectifs (<http://www.andra.fr/ope/>) :

- D'établir sur 10 ans un état des lieux chimique, physique, biologique et radiologique de l'environnement de stockage
- De conserver la mémoire de cet environnement
- De comprendre les interactions entre les différents milieux environnementaux et suivre leur évolution afin d'évaluer précisément l'impact du stockage
- De définir l'origine de toute perturbation observée

Pour répondre à une partie de ces objectifs, le site expérimental de Montiers-sur-Saulx a été mis en place en 2011, par une collaboration, débutée en 2008 entre l'ANDRA (responsables scientifiques : Catherine GALY et Paul-Olivier REDON) et l'équipe BEF (Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers) de l'INRA (responsable scientifique : Marie-Pierre Turpault). Son objectif principal est l'étude des cycles biogéochimiques des éléments en milieu forestier.

Ce site d'étude est situé sur le territoire de l'Observatoire Pérenne de l'Environnement (OPE) (Figure 2-1). Il fait partie des réseaux d'observations nationaux et internationaux tel que le SOERE (Système d'Observation et d'Expérimentation sur le long terme pour la Recherche en Environnement) et F-ORE-T (réseau des sites forestiers instrumentés dédiés à l'expérimentation et gérés par un ensemble d'organismes).

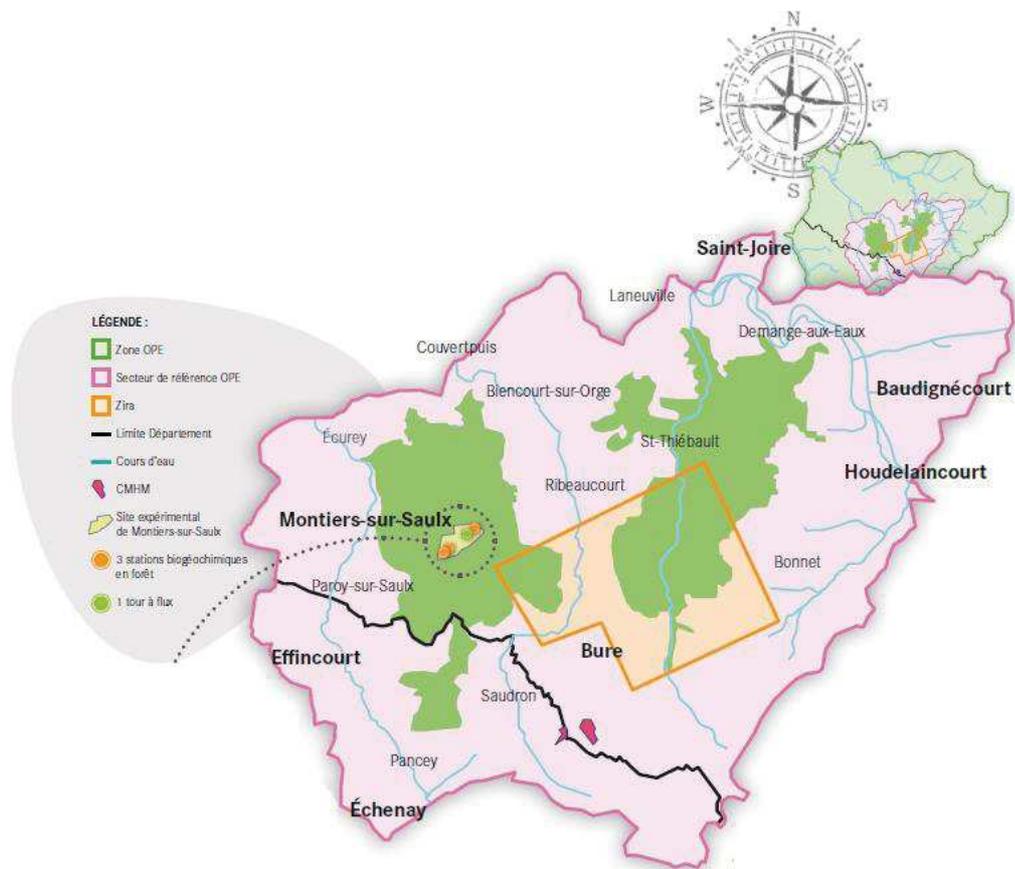


Figure 2-1: Carte représentant le secteur de référence de l'Observatoire Pérenne de l'Environnement (OPE) (http://www.andra.fr/ope/index.php?option=com_content&view=article&id=21&Itemid=159&lang=fr)

De manière plus détaillée, les principaux objectifs de l'INRA concernant cette zone-atelier sont les suivants (<http://www.nancy.inra.fr/en/Outils-et-Ressources/montiers-ecosystem-research>) :

- Etudier l'influence du type de sol et du climat sur les cycles de l'eau, du carbone, des nutriments et des éléments traces dans un écosystème forestier
- Evaluer la réponse de ces cycles face aux changements globaux
- Définir de nouvelles pratiques agricoles plus durables, mieux adaptées aux types de sol et aux changements globaux.

Le site de Montiers, localisé au cœur de la forêt domaniale de Montiers-sur-Saulx (2000 ha), a été sélectionné afin de répondre à ces thématiques de recherche, pour les raisons suivantes : la forêt est caractérisée par un même peuplement (hêtraie âgée de 50-60 ans), la sylviculture est représentative de la région, le climat est uniforme sur l'ensemble du site et plusieurs types de sol y sont dénombrés (Kirchen, 2017) .

Le site de Montiers (143 ha) est divisé en trois sous-stations, alignées selon une toposéquence qui s'étend de 340 à 386 mètres d'altitude (Figure 2-2). Le peuplement du site de Montiers est

majoritairement composé de hêtres (88%), mais contient également 6% d'érables, 1,7% d'aliziers, 1,4% de frênes, 1,2% de chênes, 1% de charmes, 0,4% de merisiers et enfin 0,3% de noisetiers. Sur ces stations expérimentales, les hêtres sont âgés entre 50-60 ans avec une hauteur dominante de 27 mètres. Le climat de la région est semi-continentale, caractérisé par une température moyenne annuelle de 12,6°C, variant de 4,4°C à 21,2°C et des précipitations annuelles moyennes de 1100mm (Calvaruso *et al.*, 2017a).

Ce site d'étude est particulièrement intéressant, outre le fait d'avoir des conditions climatiques homogènes, car il est composé d'une grande diversité de sols allant d'un sol superficiel calcique (Station 3) à un sol profond acide (Station 1), lié au contexte géologique du site.

En effet, l'histoire géologique de ce site entre 150 millions d'années et l'actuelle peut se décomposer en trois épisodes distincts (Roux, 2016) :

- Dans un premier temps, la formation d'un calcaire composé à 3,4% d'argile durant le Jurassique supérieur (Tithonien).
- Après le retrait de la mer, des sols tropicaux ont pu se former grâce à la présence d'un climat continental chaud.
- Une transgression marine est ensuite venue remettre ces sols en suspension pour obtenir un milieu de type côtier. Durant cette période (Crétacé inférieur, Valanginien, ≈ 135 Ma), un dépôt détritique meuble s'est formé, sur lequel les sols actuels de Montiers se sont développés.

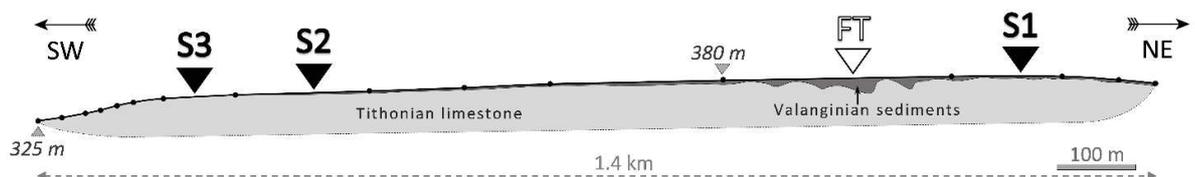


Figure 2-2 : Coupe géologique de la toposéquence de Montiers (Calvaruso *et al.*, 2017a)

Les types de sols suivent la toposéquence, avec un alocrisol peu acide en haut de pente, en passant par le calci-brunisol, pour finir par le rendisol en bas de pente. Les trois stations géochimiques du site de Montiers (S1, S2 et S3) sont implantées respectivement sur l'alogrisol, le calci-brunisol et le rendisol (Figure 2-3).

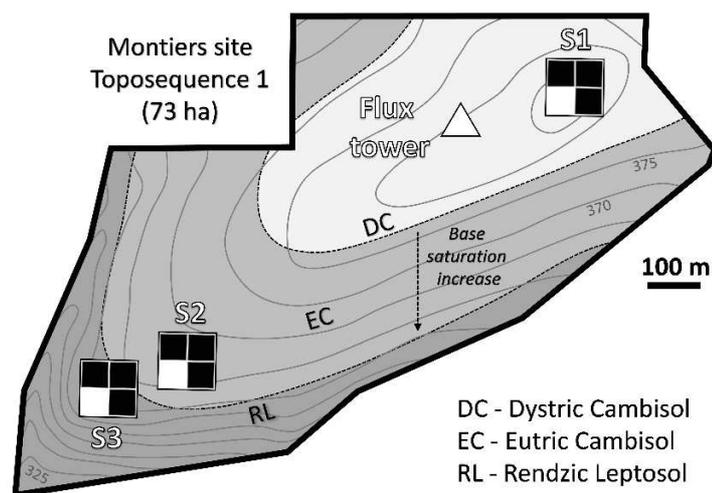


Figure 2-3 : Carte topographique du site expérimentale de Montiers avec répartition des types de sols (Kirchen, 2017), DC = alocrisol, EC = calci-brunisol, RL = rendisol

Seul l'allocrisol (Montiers S1) est étudié dans le cadre de ce travail : il s'est formé sur les sédiments détritiques du Valanginien sur une profondeur d'environ 2 mètres et est relativement acide ($\text{pH}_{\text{eau}} < 5$ en surface) (Calvaruso *et al.*, 2017a). Sa capacité d'échange cationique (CEC) est inférieure à $6,6 \text{ cmolc.kg}^{-1}$ dans la zone racinaire (<60 cm) (Calvaruso *et al.*, 2017a). Al^{3+} et Ca^{2+} sont les cations échangeables dominants (Calvaruso *et al.*, 2017a).

Lors de la mise en place des différentes stations géochimiques du site de Montiers, trois fosses par station ont été réalisées afin de caractériser précisément chaque sol. Les méthodes et les résultats exhaustifs de cette campagne d'observation et d'échantillonnage sont notamment décrits dans la thèse de Gil Kirchen (2017) ainsi que dans sa récente publication (Kirchen *et al.*, 2017a). Ainsi, la quantification des racines a été réalisée selon deux méthodes complémentaires (le décompte des impacts de racines ainsi que le calcul de la masse racinaire) et montrent la plus forte teneur en racines entre 0 et 30cm, avec une diminution rapide jusqu'à environ 50 – 60 cm, zone qui peut être définie comme la limite racinaire (Figure 2-4). Les horizons de surface, jusqu'à la limite racinaire (environ 60cm) sont caractérisés par une texture limoneuse ou limono-argileuse avec une porosité élevée ainsi qu'une faible présence d'éléments grossiers. Après 60cm de profondeur, le sol présente une texture argileuse avec de nombreux éléments grossiers.

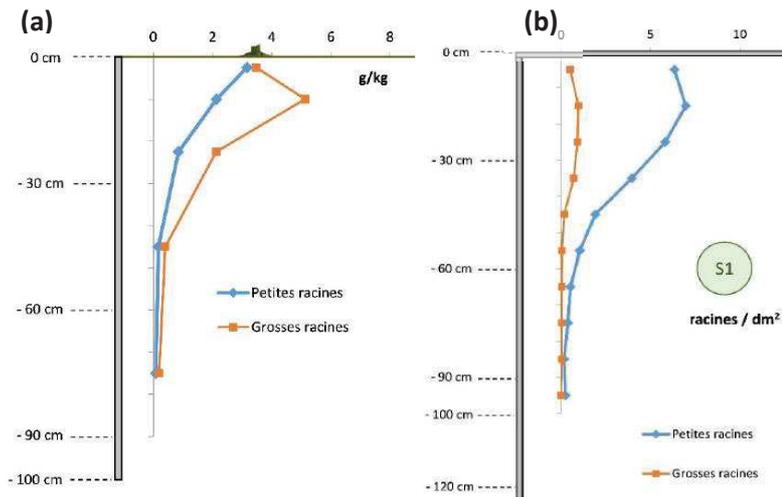


Figure 2-4 : (a) biomasse racinaire (g de racines par kg de sol) et (b) comptage racinaire (nombre de racines par dm^2 de sol) sur le site expérimental de Montiers S1 (Kirchen, 2017) pour les petites racines (< 2 mm) et les grosses racines (> 2 mm)

2. ECHANTILLONNAGE

La station de Montiers S1 est instrumentée depuis fin 2011 afin de suivre le stock et le flux d'éléments au sein de cet écosystème forestier. La station (1 ha) est divisée en quatre sous-stations, de même superficie, égale à 50mx50m (0,25 ha). Trois des quatre sous-stations sont équipées d'appareils de mesure biogéochimiques (S11, S12 et S13), alors que la dernière (S14) est laissée intacte pour de futures expérimentations. L'instrumentation mise en place est présentée ci-dessous, dans la figure 2-5.

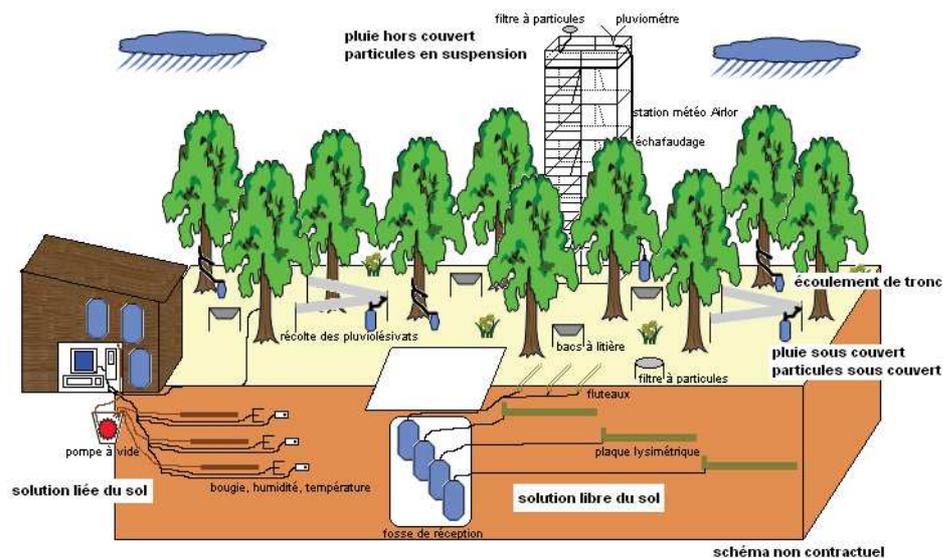


Figure 2-5 : Schéma fonctionnel de l'instrumentation mise en place dans chaque sous-station de Montiers S1 (source : Marie-Pierre Turpault)

Ainsi, chacune des trois sous-stations est instrumentée avec le même dispositif expérimental, permettant de couvrir les variabilités intrinsèques à chaque sous-station. Chaque sous-station permet le prélèvement des solutions de tous les compartiments forestiers afin d'étudier leur évolution depuis le dépôt atmosphérique jusqu'au drainage hors du profil de sol.

2.1. Profil de sol de Montiers S1

Un profil de sol a été réalisé dans le cadre de cette thèse à quelques mètres de la station 1 du site de Montiers (Montiers S1), en décembre 2015. Ce profil, allant jusqu'à 170cm de profondeur, a été divisé en 12 échantillons. Afin d'avoir une bonne représentativité de chaque horizon, environ 1,5kg de sol (en masse sèche) a été prélevé à l'aide d'une truelle, après que la fosse ait été creusé à l'aide d'une mini-pelle (Figure 2-6).

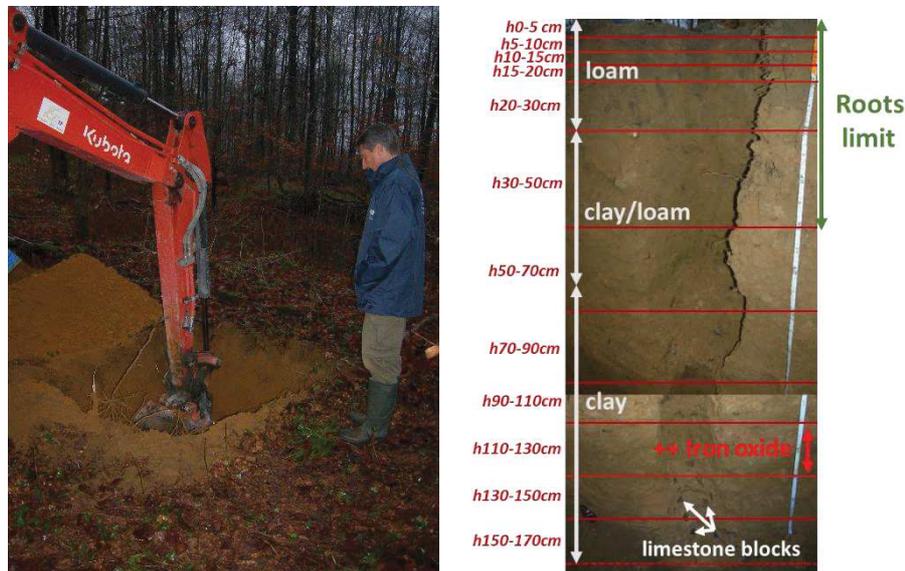


Figure 2-6 : Photos du profil de sol de Montiers S1

2.2. Solutions de sol : les eaux gravitaires

Les eaux gravitaires sont prélevées mensuellement par l'équipe BEF de l'INRA pour chaque sous-station du site de Montiers S1 (S11, S12 et S13) au niveau de la litière et à différentes profondeurs de sol (-10cm, -30cm, -60cm et -90cm), à l'aide de flutaux (0,07 cm²; regroupés par 8 avec 3 répétitions par profondeur) ou de plaques lysimétriques (0,12m², 3 répétitions par profondeur), sans tension appliquée (Figure 2-7). Chaque prélèvement est relié à des bidons de 20L en polyéthylène placés dans une fosse à prélèvement : fosse protégée de la lumière et des variations de température.



Figure 2-7 : Installation des fluteaux (à gauche) et des plaques lysimétriques (à droite) sur le site de Montiers (source : Marie-Pierre Turpault)

Le radium est un élément présent en ultra-trace dans l'environnement et sa quantification nécessite le prélèvement d'importants volumes d'échantillons, de l'ordre de quelques litres à quelques dizaines de litres pour les solutions de sol.

Dans le cadre de cette thèse, deux prélèvements de solutions gravitaires ont été réalisés : un premier du 15/11/15 à 15/12/15 (prélèvement de 1 mois) et un second du 16/12/15 à 31/05/2016 (5.5 mois de prélèvement environ). A ces deux périodes de prélèvements, seules les solutions de deux des trois sous-stations ont été échantillonnées sur le site de Montiers S1 (S11 et S12), à deux profondeurs (-10cm et -30cm). Concernant le deuxième prélèvement, d'une durée de 6 mois, les solutions sont récupérées par des techniciens de l'équipe BEF de l'INRA à chaque campagne de prélèvement (mensuelle) et les solutions sont cumulées et stockées dans une chambre froide de l'ANDRA (située à proximité du site), jusqu'au prélèvement final, où les échantillons sont ramenés au laboratoire.

Un prélèvement des solutions gravitaires situées plus en profondeur aurait été intéressant à réaliser, mais n'est pas possible au vu des volumes nécessaires pour la quantification du Ra.

2.3. Litière

Des bacs à litière (Figure 2-8) sont disposés au sein de la station de Montiers S1 (6 bacs par sous-station) afin de récolter la chute de litière en automne. Leurs surfaces de collecte sont égales à 0,34 m² (58 x 58 cm) et sont disposées à 30cm au-dessus du sol. L'évacuation de l'eau est possible grâce à la présence d'une grille au fond du bac.



Figure 2-8 : Bac permettant la récolte de litière

Un prélèvement de litière a été réalisé dans le cadre de cette étude durant l'automne 2013. Il fut utilisé pour mettre en place l'expérimentation de dégradation *in-situ* de la litière (Chapitre 2.3) et la mesure de la concentration et composition en Ra dans celle-ci.

2.4. Racines et feuilles fraîches de hêtres

Dans le cadre de cette étude et afin de déterminer le temps de résidence du Ra dans les hêtres, trois hêtres suivis depuis 2011 par l'équipe BEF de l'INRA ont été sélectionnés autour de la station de Montiers S1, en choisissant ceux ayant la C130 (circonférence du tronc à 130cm de hauteur) la plus hétérogène possible. Ces arbres sont âgés d'environ 50 à 60 ans. Afin de compléter notre étude, six autres hêtres ont été sélectionnés (à partir également de leurs C130 relativement différentes) sur deux autres parcelles, où les arbres sont âgés respectivement de 10-15 ans et de 20-30 ans. Ces deux parcelles sont situées sur le même sol que celui de la station de Montiers S1, c'est-à-dire sur un sol développé sur les sédiments détritiques du Valanginien. Afin d'avoir une quantité suffisante pour la quantification du Ra, 75 à 100 grammes de feuilles sèches sont nécessaires.

Des racines ont également été prélevées au pied de chaque hêtre sélectionné pour l'étude. Pour se faire, le sol est creusé sur les 10-30 premiers cm, et les racines sont prélevées à la main jusqu'à avoir une quantité approximative suffisante (environ 15-50g de racines sèches). Un premier tri des racines est réalisé sur le terrain afin de cibler les racines de hêtres, autant que faire se peut. Un tri plus précis est ensuite réalisé de retour au laboratoire.

2.5. Aérosols : la station atmosphérique de Houdelaincourt (ANDRA)

Les aérosols ont été prélevés sur la station atmosphérique Houdelaincourt (48.5623 N; 5.5055E) de l'ANDRA, mise en place en 2011, située à quinze kilomètres à l'est du site de Montiers (Figure 2-9). Les poussières sont prélevées à l'aide d'un système actif, d'un débit moyen de 335 m³.h⁻¹

¹. L'air est prélevé à 1.8 m au-dessus du sol. Cet échantillonneur appartient au projet OPERA-air, permettant l'analyse régulière des radionucléides présents à l'état de traces en France.

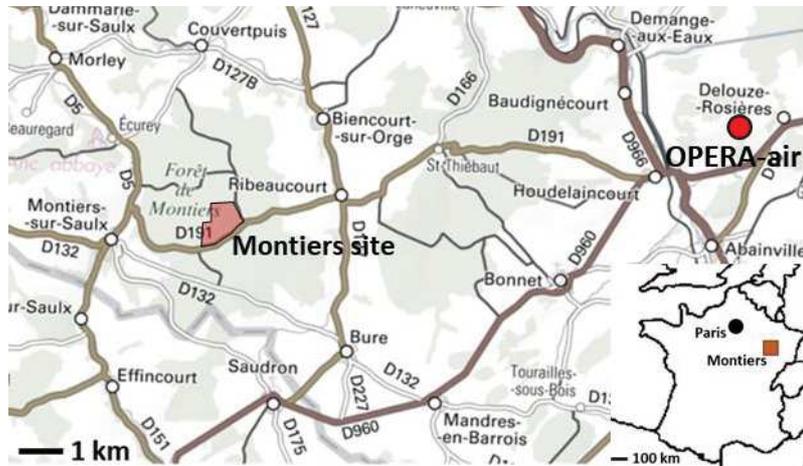


Figure 2-9 : Localisation du site de prélèvement des aérosols atmosphériques (OPERA-air) vis-à-vis du site de Montiers

La filtration de l'air est réalisée à l'aide de filtres de quatre-couches faits en fibres polypropylène (JPE 13160, Jonell Inc., USA). Ce filtre a une efficacité supérieure à 95% pour les particules de diamètre de 30 nm, considéré comme très efficace de par la distribution des tailles d'aérosols présents.

Au cours de ce travail, deux prélèvements hebdomadaires successifs ont été analysés : du 07 au 13 mars 2016 et du 14 au 20 mars 2016.

3. MISE EN PLACE D'UNE EXPERIMENTATION *IN-SITU* DE DEGRADATION DE LA LITIERE

Afin de suivre l'évolution de la teneur en Ra au cours de la dégradation de la litière, une expérience de dégradation *in-situ* a été mise en place sur le site de Montiers S1.

Pour se faire, de la litière prélevée en 2013 par l'équipe BEF de l'INRA a été séchée et conservé dans une étuve à 30°C jusqu'en novembre 2015. A cette date, de la litière est placée en quantité égale dans 59 sacs grillagés (2.13g de litière par sac). Les sacs à litière sont par la suite déposés sur le sol du site de Montiers S1, le 15/12/2015, puis recouverts par la litière fraîche de l'année en cours (Figure 2-10).



Figure 2-10 : Sacs à litière mis en place sur le terrain depuis décembre 2015

Plusieurs prélèvements ont été réalisés au cours de ce travail, à plusieurs périodes : 0, 1, 2, 3, 6, 12, 18 et 24 mois. Pour chaque période, 3 sacs à litière sont prélevés aléatoirement sur le site par un technicien de l'équipe BEF de l'INRA, afin de limiter la possible hétérogénéité du site.

4. TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

4.1. Les sols

a. Quartage et broyage des sols jusqu'à <250µm

De retour au laboratoire, les échantillons de sol ont été séchés à l'étuve pendant plusieurs jours à 60°C. Afin d'assurer l'homogénéité des échantillons de sol prélevés pour une analyse précise et reproductible, un protocole de broyage et de quartage développé au LHyGeS au cours d'études antérieures (notamment par Blaes (2013)) est utilisé. En effet, Blaes (2013) a montré, pour des sédiments de rivière, par nature fortement hétérogènes, que la finesse de broyage est essentielle pour obtenir une bonne homogénéité et donc représentativité des échantillons pour une analyse élémentaire aussi bien qu'isotopique. Lors de ses travaux, Blaes (2013) a également montré une meilleure dissolution de la poudre lorsqu'elle est broyée plus finement.

Tous les échantillons de sol analysés dans cette étude ont ainsi été broyés selon ce protocole, adapté à partir des procédures d'échantillonnages de Gy (1992). Ainsi, la procédure débute par un concassage du sol total à la presse hydraulique afin d'obtenir une poudre inférieure à 2mm (vérifié par tamisage). Un quartage de l'échantillon est réalisé afin d'obtenir une aliquote d'environ 250g. Cette aliquote est broyée à l'aide d'un broyeur à disque à une fraction inférieure à <250µm (vérifié par tamisage). Il est important de noter qu'à chaque tamisage, le refus ($d > 250 \mu\text{m}$) est à nouveau broyé jusqu'à obtenir une poudre totale inférieure à 250µm.

La poudre obtenue inférieure à 250 µm a été traitée différemment pour les différentes analyses :

- Pour les échantillons de sol total, afin de réaliser les analyses élémentaires et isotopiques, les sols sont broyés jusqu'à 50µm (*Chapitre 2.4.1.c*).
- La poudre inférieure à 250µm est directement utilisée pour l'analyse des radionucléides par comptage γ (*Chapitre 2.9*).

b. Séparations minérales : fraction <2 µm et oxydes de fer

Une séparation des fractions minérales majoritaires du profil de sol de Montiers S1 est réalisée au cours de ce travail, visant à extraire les oxydes de fer et la fraction <2 µm du sol total. Pour se faire, cinq horizons ont été sélectionnés en fonction des déséquilibres particuliers en U-Th-²²⁶Ra observés dans le sol total, à savoir : 0-5cm ; 20-30cm ; 50-70cm ; 110-130cm et enfin 150-170cm. Entre 100g et 150g d'échantillons initiaux, broyés à <250µm, sont utilisés.

Dans un premier temps, un tamisage à 53 µm est réalisé afin de séparer la fraction inférieure à 53 µm (contenant la fraction <2 µm) de la fraction >53 µm, contenant les oxydes de Fe. La fraction >53 µm est tamisée par voie humide, afin de retirer autant que faire se peut les argiles résiduelles accrochées aux minéraux. La fraction >53µm ainsi lavée et séchée à l'étuve à 60°C.

Un séparateur magnétique isodynamique Frantz est utilisé afin de séparer les oxydes de Fe de la fraction >53µm. Pour cela, une tension électrique de 0.6A avec un plan d'inclinaison de 15° est appliquée, permettant de séparer d'une part les nodules de Fe (goethite), magnétisable, du reste des minéraux (principalement feldspath et quartz), non magnétisable. La fraction non magnétisable est reprise deux fois (soit trois extractions au total), afin d'extraire le maximum de nodules de Fe. Une observation à la loupe binoculaire est réalisée afin de s'assurer de la qualité de la séparation. En cas de doute, une purification de la fraction d'oxydes de Fe est réalisée en reprenant cette fraction au Frantz (0.6A, 15°). Enfin, une caractérisation semi-quantitative de la composition minérale est réalisée par diffraction des rayons X (*Chapitre 2.10*), afin de s'assurer de la pureté de la séparation.

La fraction < 2 µm est extraite de la fraction < 53 µm, selon la procédure publiée par Rihs *et al.* (2017), permettant de limiter autant que faire se peut le fractionnement des isotopes de la chaîne de l'uranium. Pour se faire, la fraction < 53 µm est calcinée à 450°C pendant 24h permettant de détruire la matière organique. La température est augmentée graduellement de 100°C/h dans un premier temps jusqu'à 200°C, puis par 50°C/h jusqu'à 450°C, en s'assurant d'une bonne oxygénation durant la combustion. L'échantillon calciné est mis en suspension dans 700 mL d'eau milliQ en présence d'un agent défloculant (1 mL de Na(PO₃)_n à 110 g/L), puis centrifugé (à l'aide d'une centrifugeuse Jouan C4i)

à 900 tr/min pendant 3 minutes, permettant de séparer la fraction $>2 \mu\text{m}$ de la fraction $<2 \mu\text{m}$, selon la loi de Jackson (Jackson, 1956). Le surnageant, contenant la fraction $<2 \mu\text{m}$, est ensuite centrifugé à 4700 tr/min pendant 35 min, afin de concentrer la fraction $<2 \mu\text{m}$ dans le culot de centrifugation et d'éliminer ainsi autant que faire se peut l'eau « claire », ne contenant pas la fraction $<2 \mu\text{m}$. Le culot est enfin séché à l'étuve à 50°C .

La fraction d'oxyde de Fe extraite ainsi que la fraction $<2 \mu\text{m}$ est directement analysée par spectrométrie γ . Entre 5 et 10 g de la fraction oxydes de fer sont broyés à $50 \mu\text{m}$ pour les analyses élémentaires et isotopiques. Entre 5 et 10 g de la fraction $<2 \mu\text{m}$ sont broyés à l'aide d'un mortier en agate, afin de séparer les agglomérats liés à la centrifugation.

c. Broyage des sols jusqu'à $<50\mu\text{m}$ pour analyses élémentaires et isotopiques

Dans le cadre de ce travail, environ 10 grammes de chaque échantillon broyé à $<250 \mu\text{m}$ sont aliquotés afin d'obtenir une bonne représentativité, puis broyés, à l'aide d'un broyeur à bille, à un diamètre inférieur à $50 \mu\text{m}$ (vérifié par tamisage). Le refus est repris jusqu'à un broyage complet à $<50 \mu\text{m}$.

4.2. Les solutions de sol : les eaux gravitaires

a. Filtration $<3 \mu\text{m}$ et acidification

De retour au laboratoire, les eaux gravitaires sont filtrées à $3 \mu\text{m}$ (Figure 2-11). Ce seuil de filtration fut choisi afin que ces solutions représentent le flux dissous et de particules fines associé à ces solutions et également pour faciliter la filtration de ces importants volumes. Avant la filtration, l'appareil à filtration est lavé soigneusement en circuit fermé pendant une vingtaine de minutes minimum à l'aide de HCl 10% suivi par le passage en circuit ouvert de 4 litres d'eau MilliQ ($18.2 \text{ m}\Omega$). Un conditionnement à l'aide d'environ 100 mL de l'échantillon est également réalisé, en circuit fermé, pendant une dizaine de minutes.

Vu l'importance des volumes filtrés et la forte charge particulaire des solutions de sol, l'étape de filtration est relativement longue, de l'ordre de la demi-journée à quelques jours par échantillon.



Figure 2-11 : Dispositif expérimental pour la filtration des solutions de sol

Une fois la filtration réalisée, deux aliquotes de l'échantillon sont prélevées, permettant la mesure du pH et l'analyse des anions. Les solutions de sol sont ensuite acidifiées à l'aide de HNO_3 distillé. Une aliquote est prélevée permettant l'analyse des cations et traces, par ICP-AES et ICP-MS. Les échantillons sont stockés en chambre froide avant le traitement suivant.

b. Co-précipitation de U,Th et Ra par oxydes de Fe et oxydes de Mn

Les différents radionucléides de l'U, du Th et du Ra sont extraits de la solution de sol par co-précipitation à l'aide d'oxydes de fer et d'oxydes de manganèse.

Pour se faire, les solutions de sol sont pesées ($\pm 0,1$ g) afin de connaître leur volume précis. Afin de déterminer le rapport isotopique ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) dans deux des solutions échantillonnées (deuxième prélèvement, S11, -30 cm et S12, -10 cm), une aliquote d'environ 46 L et 8 L, respectivement, a été réservée à cet effet. Un traceur d'isotopes artificiels ^{229}Th et ^{233}U et un traceur enrichi en ^{228}Ra sont pesés précisément ($\pm 0,01$ mg) dans un tube Téflon® de type savilex® puis versés dans la solution. Les solutions sont mises en agitation pour un minimum de 12h, permettant une homogénéisation optimale traceur-échantillon.

Tout d'abord, une co-précipitation de l'U, du Th et du Ra est réalisée à l'aide d'oxydes de Fe (Prunier, 2008). Pour se faire, 100mg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ par litre de solution est dissous dans l'échantillon, et mis en agitation pendant 10 minutes minimum. Le pH est ajusté jusqu'à 7.5-8 à l'aide de NaOH ou d'une solution d'ammoniac, entraînant la précipitation d'oxydes de fer. L'échantillon est mis à nouveau en agitation pour 2 heures minimum, puis laissé à reposer pour la nuit, permettant une

décantation partielle des oxydes de Fe. Le surnageant est conservé et le reste du liquide contenant les oxydes est alors centrifugé, jusqu'à récupération totale.

Dans un deuxième temps, afin de récupérer au mieux le radium, une co-précipitation de celui-ci est réalisée à l'aide d'oxydes de manganèse, à partir de la solution récupérée après co-précipitation par les oxydes de Fe. 0,5mL de KMnO_4 1M par litre de solution est ajouté dans l'échantillon, puis l'ensemble est mis en agitation pour une durée de 10 minutes. Le pH est ajusté à l'aide de NaOH ou d'une solution d'ammoniac afin d'être supérieur à 8.5. 1 mL de MnCl_2 1M est ajouté par litre de solution, entraînant la précipitation d'oxydes de Mn. La solution est alors mise en agitation pour une durée de 2 heures minimum, puis laissée à reposer pour la nuit afin de laisser décanter les oxydes de Mn. Le surnageant est ensuite éliminé avant la récupération des oxydes de Mn par centrifugation.

Les oxydes de Fe et de Mn sont dans un premier temps dissous à l'aide de HCl distillé, avant d'appliquer le protocole de mise en solution des solides (*Chapitre 2.5.2*), assurant la mise en solution totale des précipités (destruction de la MO et de la silice résiduelle).

c. Co-précipitation de ^{228}Ra et de ^{226}Ra par oxydes de Mn

Les aliquotes réservées pour la quantification du rapport isotopique du ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) par spectrométrie γ (2nd prélèvement: S11, -30, 6m et S12, -10 cm, 6m), sont co-précipitées à l'aide d'oxydes de Mn (sans précipitation par oxydes de Fe). Pour cela, le même protocole que décrit dans la section précédente est réalisé, à l'exception de l'ajout des traceurs isotopiques. Cette technique ne permet ainsi pas de s'affranchir du rendement de co-précipitation : seule la détermination du rapport isotopique du ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) présente un intérêt ici, puisque les deux isotopes du Ra sont théoriquement co-précipités avec le même rendement.

Après centrifugation, les oxydes de Mn sont dissous à l'aide de HCl distillé, puis transférés en tube Teflon® de type savilex®. L'échantillon est alors évaporé sur plaque chauffante puis repris à l'aide d'une solution d'hydroxylamine 10 wt.%, avant d'être placés dans un tube étanche à destination du spectromètre γ , pour la détermination du rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$).

4.3. Les aérosols

Les filtres contenant les aérosols sont tout d'abord pesés et la surface de chaque filtre contenant les particules est mesurée précisément. Les filtres sont ensuite calcinés selon le protocole adapté par nos soins à partir de celui utilisé par le Laboratoire de Métrologie de la Radioactivité dans l'Environnement (LMRE) de l'IRSN. Ainsi, le filtre est découpé en morceaux puis placé dans un bécher

recouvert par un verre de montre, lui-même placé dans un second b cher avec un second verre de montre, pour éviter toute perte particulaire durant la calcination (cf. Figure 2-12).



Figure 2-12 : Filtre contenant les aérosols atmosphériques particuliers (  gauche) et l'étape de calcination (  droite)

Le four est monté progressivement en température jusqu'à 300 C par palier de 20 C/h, puis est laissé à 300 C pendant une durée de 4 heures. Le four est ensuite monté jusqu'à 550 C par palier de 20 C/h puis est laissé à cette température pour une durée de 7h. Après refroidissement, les aérosols calcinés sont alors retirés du four et pesés.

4.4. Les feuilles et les racines

De retour au laboratoire, les feuilles et les racines sont soigneusement nettoy es afin de retirer les particules de sol sur celles-ci. Les feuilles sont tremp es dans un bain d'eau osmosée et plac es dans une cuve à ultra-son pendant 15 minutes, puis s ch es à l'étuve à 60 C pendant 24h minimum.



Figure 2-13 : Lavage des feuilles dans un bain d'eau osmosée plac es dans une cuve à US

Les racines sont également lav es à l'aide de plusieurs bains d'eau osmosée consécutifs puis par un bain final dans une cuve à ultra-son pendant 15 minutes. Les racines sont plac es à l'étuve à 60 C pour une durée de 24h minimum, puis tri es et gratt es à la main, afin, autant que faire se peut, de ne garder que celles de hêtres et d'éliminer toutes particules de sol restantes.

4.5. La litière

Les feuilles provenant de l'expérience *in-situ* de dégradation de la litière sont tout d'abord lyophilisées par l'équipe BEF de l'INRA directement au retour au laboratoire. Chaque champignon éventuellement développé sur la litière est retiré méticuleusement, puis les échantillons sont pesés afin de caractériser la perte de masse par dégradation. Les échantillons sont broyés à <0.5 mm puis environ 4g sont réservés pour les analyses isotopiques et élémentaires alors que 2g serviront aux analyses de caractérisation de la matière organique (Annexe 1.3.).

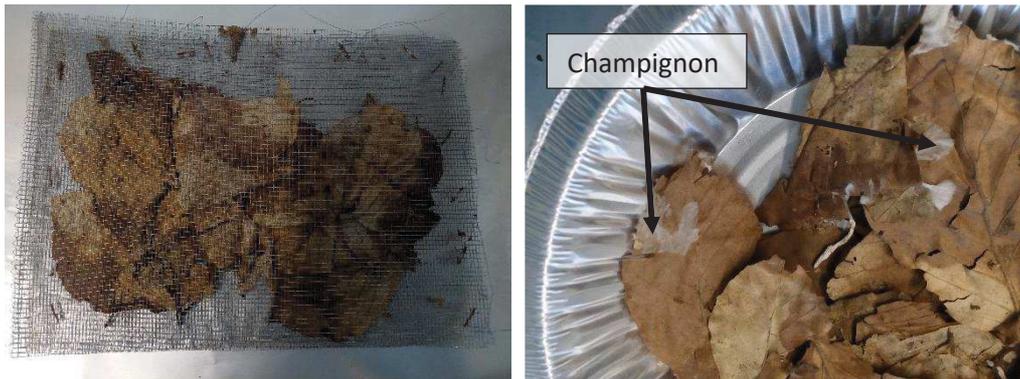


Figure 2-14 : Sac à litière à 6 mois de dégradation (à gauche) et champignons développés sur la litière à 6 mois de dégradation (à droite)

4.6. Calcination de la végétation

Avant d'être mise en solution, la matière organique de la végétation (litière, feuilles, racines) est détruite par calcination : ce protocole est préféré à une réduction de la matière organique (MO) par H_2O_2 car la méthode est plus rapide et la combustion n'entraîne pas de perte en Ra (Rihs *et al.*, 2011b). Toutefois, une attention particulière devra être portée sur les déséquilibres de la chaîne de l'U, puisque 10% de l'U et du Th peuvent être perdus pendant la combustion (Rihs *et al.*, 2011b).

Pour se faire, les végétaux sont préalablement pesés, puis les échantillons placés dans le four. Le four est augmenté de $100^\circ\text{C}/\text{h}$ jusqu'à 200°C puis de $50^\circ\text{C}/\text{h}$ jusqu'à 450°C et est laissé à cette température pendant 12h minimum. Un soin particulier à bien oxygéner le four durant toute la période de combustion est appliqué.

Après calcination, les échantillons sont à nouveau pesés, donnant un facteur de calcination calculé selon :

$$R_{calc} = \frac{m_{initiale}}{m_{après\ calcination}} \quad \text{Eq. 1.}$$

5. MISE EN SOLUTION

5.1. Fusion alcaline

Afin de pouvoir analyser les éléments chimiques par des techniques de spectroscopie élémentaire (ICP-AES ; ICP-MS), il est nécessaire de passer les échantillons solides sous forme liquide. Pour l'analyse des éléments majeurs et des éléments traces, une mise en solution par fusion alcaline au $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_5$ est utilisée, selon le protocole utilisé au LHyGeS.

Pour cela, 1g à 2g d'échantillons broyés à $50\mu\text{m}$ sont mis dans une étuve à 110°C , afin d'éliminer la vapeur d'eau présente dans la poudre. L'eau de constitution, les carbonates et la matière organique sont ensuite détruits par calcination à 1000°C . 100mg d'échantillon sont mélangés à 750mg de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_5$, servant de fondant. Le mélange est fondu dans un creuset en carbone vitreux sous atmosphère d'argon à 1000°C puis refroidi pour former une perle. Cette perle est dissoute à l'aide de HCl, de glycérine et d'eau MilliQ à 80°C .

Remarque : La mise en solution par fusion alcaline pour l'analyse des éléments majeurs et traces est réalisée pour tous les échantillons solides (végétaux et sols), à l'exception des aérosols et d'une fraction d'oxydes de Fe (150 – 170cm).

5.2. Attaque acide

En vue de l'analyse des concentrations par dilution isotopique et des compositions en U-Th- ^{226}Ra et en Sr, et dans de rares cas, pour la mesure des éléments majeurs et traces, une mise en solution par attaque acide est réalisée, selon le protocole appliqué au LHyGeS. Cette étape de dissolution est particulièrement importante et doit être totale, afin de s'assurer de l'équilibre isotopique du mélange traceur-échantillon.

Environ 100mg d'échantillon est pesé ($\pm 0,01\text{g}$) dans un tube en Teflon® (Savilex®), dans lequel est ajouté successivement environ 30-100 mg du traceur enrichi en isotopes artificiels ^{229}Th - ^{233}U et entre 60 à 200mg du traceur enrichi en ^{228}Ra . NB : dans le cadre de ce travail, certains échantillons pouvant être riches en carbonates, les traceurs sont d'abord ajoutés puis évaporés avant la pesée de l'échantillon, afin d'éviter, durant la pesée, une dissolution des carbonates par l'acide présent dans ces traceurs. Cette méthode permet d'augmenter la précision de pesée.

1mL de HNO_3 12N distillé, 4 mL de HF 40% suprapur et 1mL de HClO_4 70% distillé sont ajoutés. La solution est portée à 70°C bouchon fermé pour la nuit, permettant la destruction du réseau silicaté.

NB : pour les oxydes de Fe et Mn provenant des solutions de sol après co-précipitation, seulement 0,5-1mL de HF est ajouté en solution. Dans le cadre de cette thèse, l'ajout de HF sur les oxydes a permis la dissolution de certains précipités impossibles à dissoudre par l'utilisation d'autres acides, laissant indiquer la co-précipitation de composés silicatés sur les oxydes de Fe et/ou de Mn.

La solution est évaporée à 70°C pour la journée, permettant de ne laisser que le HClO₄, acide fortement oxydant qui va permettre l'attaque de la MO des échantillons. Le bécher est alors chauffé à 150°C bouchon fermé pour une durée minimum de 24h, mais jusqu'à 72-96h en cas de matières organiques particulièrement réfractaires. L'acide perchlorique favorise également la dissolution des précipités de fluorures susceptibles de piéger une grande quantité d'éléments traces (U, Th, Sr, etc) (Yokoyama *et al.*, 1999).

Dans le cas où l'attaque à ce stade du protocole ne s'avère pas totale, l'action combinée d'eau régale, de HF et de HClO₄ est appliquée pendant 2 jours à 150°C.

Enfin, de l'acide borique saturé dans H₂O est ajouté afin de limiter le plus possible la complexation des certains éléments par les composés fluorés, en formant le composé volatil BF₃. A ce niveau, la dissolution est considérée comme totale puisque la solution est limpide, sans aucune particule visible au fond du bécher. La dernière étape du protocole consiste en l'évaporation à sec des échantillons puis par la reprise deux fois par l'acide adéquat pour la chimie U-Th, à savoir par HNO₃ 7,5 N. Une centrifugation peut être réalisée avant introduction dans la colonne pour la chimie U-Th-²²⁶Ra.

NB : Dans le cas où une quantification des éléments majeurs et traces est souhaitable à partir d'une mise en solution par attaque acide (i.e. pour les aérosols dans cette étude et la fraction d'oxydes de Fe extraite de l'horizon 150-170 cm), 50µL sont aliquotés avant l'évaporation à sec, c'est-à-dire lorsque l'attaque est complète.

6. ANALYSES ELEMENTAIRES

Les éléments majeurs et traces sont quantifiés à l'aide d'un ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*) et d'un ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy*) au LHyGeS (analyses réalisées par R. Boutin et T. Peronne). L'incertitude associée aux mesures des majeurs, déterminée par la mesure de standards, est inférieure à 3% (2SD) et celle associée à la mesure des éléments traces est inférieure à 10% dans la majorité des cas. Les analyses de l'uranium et du thorium montrent une incertitude un peu plus élevée, de l'ordre de 13% (Ackerer, 2017).

7. SEPARATION ET PURIFICATION CHIMIQUE

Une fois sous forme liquide, les éléments d'intérêts (U, Th, ^{226}Ra , Sr) sont isolés et purifiés avant d'être analysés, à l'aide d'une procédure de chromatographie utilisant des résines échangeuses d'ions. Cette étape est capitale puisqu'elle permet l'optimisation du signal de l'élément et d'éviter les interférences isobariques lors de son analyse par spectrométrie de masse. Les séparations utilisées dans le présent travail reposent sur des protocoles développés au sein du laboratoire, ayant montré leurs efficacités (Pelt, 2007). Une seule mise en solution permet la récupération et la purification des différents éléments désirés (U, Th, ^{226}Ra , Sr) (Figure 2-15).

Pour la séparation et la purification de l'uranium et du thorium, la résine AG1x8 de BioRad® est utilisée. Les rendements de la séparation et de la purification de l'uranium et du thorium sont respectivement d'environ 70% et de 90%. Le radium et le baryum sont séparés du strontium et des terres rares (i.e. fraction récupérée pendant la première étape de séparation et purification de l'U et de Th) à l'aide de la résine échangeuse d'ion AG50Wx8 de BioRad® et en utilisant l'acide nitrique comme éluant. Le Ba est ensuite éliminé sur des colonnes contenant 500 µL de résine Sr-Spec de Eichrom® (chromatographie d'extraction à partir d'ether-couronne) à l'aide d'acide nitrique. L'élimination du Ba est une étape particulièrement importante, le Ba étant un inhibiteur de la thermo-ionisation du Ra. Le rendement de la séparation et de la purification en Ra est d'environ 85%.

L'écart relatif des masses entre les différents isotopes de l'U, de Th et de Ra étant très faible, aucun fractionnement isotopique n'est observé durant les étapes de séparations et purifications de ces éléments, ce qui permet de s'affranchir d'un rendement de 100%. Pelt (2007) a vérifié cela par différents standards de roche : AThO et BE-N.

Le Sr est purifié grâce à une séparation chromatographique selon une méthode développée par Horwitz *et al.* (1992), comprenant une étape de purification sur une résine Sr-Spec de Eichrom® en utilisant de l'acide nitrique comme éluant. La purification du Sr a été réalisée par Thierry Peronne durant ce travail. Le rendement de séparation et purification du Sr est d'environ 90% (Geagea *et al.*, 2007).

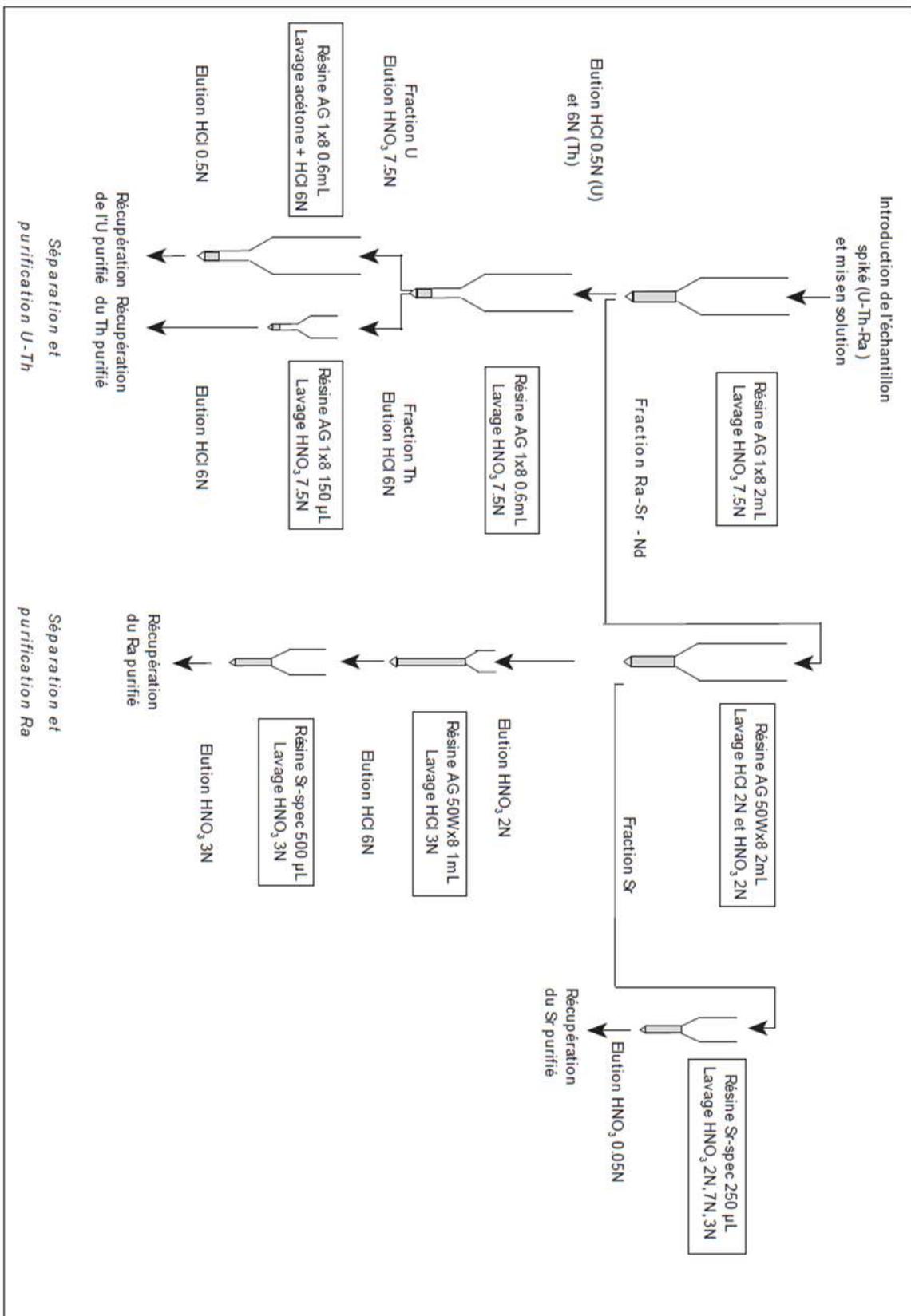


Figure 2-15 : Schéma des protocoles de séparations et purifications des différents éléments d'intérêts (U, Th, ²²⁶Ra, Sr), modifié d'après Blaes (2013), adapté de Bagard (2010)

8. ANALYSES ISOTOPIQUES PAR SPECTROMETRES DE MASSE

8.1. Dilution isotopique

A. Théorie et calculs

La dilution isotopique est une technique qui permet de déterminer précisément les concentrations élémentaires à partir de la mesure de rapports isotopiques. Elle consiste à ajouter à l'échantillon une quantité connue (concentration, composition isotopique et poids) d'une solution enrichie en un des isotopes de l'élément à quantifier.

L'avantage de l'utilisation d'un traceur enrichi en isotopes artificiels est la possibilité de la mesure conjointe des concentrations élémentaires et des rapports isotopiques de l'élément à partir d'une même attaque, alors que l'utilisation d'un spike enrichi en isotope naturel ne permet que la quantification élémentaire. Un traceur enrichi en ^{228}Ra , isotope naturel du radium, est ici utilisé, faute d'isotope artificiel suffisamment stable.

Les équations de dilution isotopique permettant la quantification élémentaire de l'U, du Th et du Ra sont décrites ci-dessous :

On définit : S = Spike ; E = échantillon ; (S+E) = mélange spike-échantillon et M = masse molaire de l'élément ; m = masse introduite ; $^i\text{N}/^j\text{N}$ = rapport en nombres d'atomes

$$[U]_E = [^{233}\text{U}]_S * \frac{m_S}{m_E} * \frac{M_{235}}{M_{233}} * \frac{^{235}\text{U}}{^{233}\text{U}}_{(S+E)} * \left[1 + \frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}_E \right] \quad \text{Eq. 2.}$$

$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}_E = 137.88$, rapport constant et égal pour tous échantillons d'origine naturelle.

$[U]_E$ correspond à la concentration en U totale, c'est-à-dire la somme des concentrations en ^{238}U et ^{235}U , d'abondance naturelle respective égale à 99.28% et 0.72%.

$$[\text{Th}]_E \cong [^{232}\text{Th}]_E \cong [^{229}\text{Th}]_S * \frac{m_S}{m_E} * \frac{M_{232}}{M_{229}} * \frac{^{232}\text{Th}}{^{229}\text{Th}}_{(S+E)} \quad \text{Eq. 3.}$$

$$[^{226}\text{Ra}]_E = [^{228}\text{Ra}]_S * \frac{m_S}{m_E} * \frac{M_{226}}{M_{228}} * \frac{^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}_{(S+E)} - ^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}_S}{1 - \frac{^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}_{(S+E)}}{^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}_E}} \quad \text{Eq. 4.}$$

B. Calibration des traceurs

Le traceur de ^{228}Ra utilisé par la quantification de la concentration en ^{226}Ra est calibré grâce à la mesure du standard AThO, en prenant la concentration en ^{226}Ra reportée par Peate *et al.* (2001), égale à $845 \pm 8 \text{ fg.g}^{-1}$. Le double traceur ^{229}Th - ^{233}U est calibré à l'aide de deux standards : le standard de roche AThO pour lequel la quantité en ^{232}Th et en ^{238}U est donnée dans la publication de Williams *et al.* (1992) et par deux solutions gravimétriques pures en U et Th (NIST 3164 et 3159), pour lesquelles les concentrations sont connues très précisément de par leurs fabrications. La calibration par ces deux standards gravimétriques a permis de s'assurer que les teneurs en U et en Th données par Williams *et al.* (1992) sont justes, avec un écart relatif de moins d'un pourcent.

8.2. Analyse des concentrations en ^{226}Ra (par TIMS)

Rapport isotopique d'intérêt : $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ pour quantification de la concentration en ^{226}Ra

A. Protocole de mesure

Les isotopes du Ra ont été analysés au LHyGeS sur un spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS) ThermoFischer TRITON®.

Pour se faire, l'échantillon (contenant entre 2-100 fg de ^{226}Ra) est déposé sur un ruban de rhénium 99,98% de 40 μm d'épaisseur, entre deux couches d'oxydes de tantale (Ta_2O_5) servant d'activateur (Birck, 1986). Le Ra possède un bon rendement d'ionisation et sa température d'ionisation optimale est d'environ 1280°C, équivalent à une intensité appliquée au filament d'environ 2200-2400mA. Le filament est chauffé lentement afin d'éliminer les interférences liées à la matière organique et de diminuer la présence des autres alcalino-terreux, en particulier Ca et Ba, inhibiteur de l'ionisation de Ra.

Une fois qu'un signal stable et suffisant est obtenu (idéalement supérieur à 50 coups par seconde pour le ^{228}Ra), la méthode de mesure suivante est appliquée :

- Configuration en mode dynamique
- 20 à 30 blocs de 10 cycles de mesure
- ^{226}Ra et ^{228}Ra sur SEM (*Scanning Electron Microscopy* – compteur d'ions). Idéalement, les échantillons sont mesurés avec un temps d'intégration de 8s pour le ^{228}Ra et de 4s pour ^{226}Ra . Néanmoins, en cas de signal particulièrement faible (<50 cps), un temps d'intégration de 16s a pu être appliqué.

Aucune correction n'est appliquée automatiquement aux valeurs du rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) mesurés. Néanmoins, un retraitement manuel des données a pu être effectué en présence de valeurs

aberrantes afin de réduire l'erreur interne. Par exemple, lorsque le signal est trop faible en fin de mesure, augmentant artificiellement l'erreur interne, les données ne sont pas considérées ; en cas de fortes interférences avec la MO en début de mesure, les premières valeurs acquises ne sont également pas considérées.

B. Standards et validation des résultats

Une première étape de validation des données est le suivi de l'évolution du rapport $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ du traceur ^{228}Ra utilisé au LHyGeS. Pour se faire, le rapport $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ du traceur est mesuré à chaque série d'analyse et les données expérimentales obtenues sont comparées à la courbe de décroissance théorique du ^{228}Ra (Figure 2-16). Le ^{228}Ra ayant une faible période de demi-vie (5,75 ans), le rapport $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ du traceur évolue rapidement (perte d'environ 1% de ^{228}Ra par mois). Il est important de noter que le traceur utilisé ici est préparé à l'aide d'une solution initiale de ^{232}Th extrêmement pure fournissant du ^{228}Ra par décroissance radioactive. Le ^{228}Ra est ensuite isolé de son père de sorte à obtenir un traceur ne contenant pas de ^{232}Th . La concentration en ^{228}Ra suit alors une loi de décroissance radioactive, de type $[^{228}\text{Ra}]_t = [^{228}\text{Ra}]_{t_0} \exp(-\lambda_{^{228}\text{Ra}} t)$ (Figure 2-16).

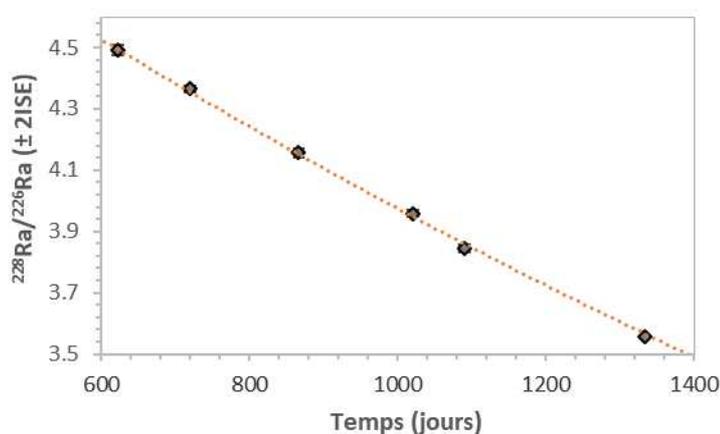


Figure 2-16 : Evolution du rapport isotopique $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ au cours du temps du traceur Ra ($n^{\circ}3$), ce dernier a été fabriqué en avril 2014 (ISE = Internal Standard Error ou Erreur analytique externe)

Les valeurs expérimentales du rapport $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ sont ensuite corrigées de la décroissance radioactive du traceur, permettant de comparer les valeurs mesurées au cours du temps. Ainsi, la reproductibilité externe de la mesure du rapport $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$, dans le cadre de ce travail, est égale 0.4% (2RSD, N = 6) (Figure 2-17). À l'échelle du laboratoire, la reproductibilité externe de la mesure de ce rapport est égale à 0.5% (2RSD, N = 22).

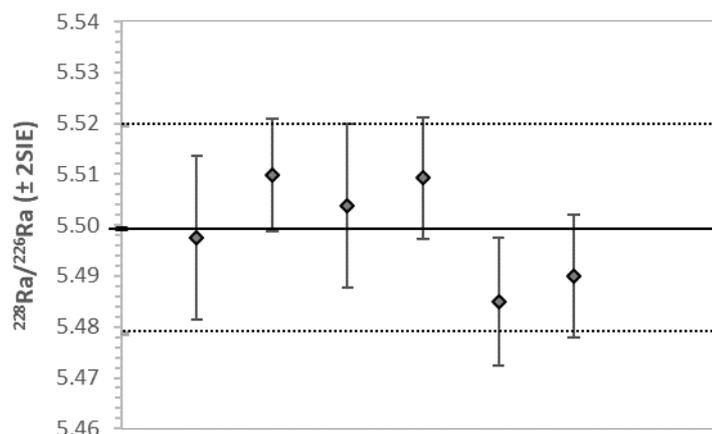


Figure 2-17 : Rapport isotopique du traceur Ra (n°3) (fabriqué en avril 2014), corrigé de la décroissance radioactive. (ISE = Internal Standard Error ou Erreur analytique externe)

De plus, un standard de roche (BCR-2) a été analysé au cours de ces travaux afin de vérifier la précision et la justesse des mesures réalisées sur cette concentration. Un standard d'épinard (NIST 1570a) est utilisé, en plus du BCR-2, comme standard pour l'analyse des végétaux dans ce travail. Son analyse permet de contribuer à l'implémentation d'une base de données de standards peu exhaustive à l'heure actuelle sur la concentration en ^{226}Ra , en particulier sur les végétaux.

- **BCR-2 :**

Trois analyses du standard de roche basaltique BCR-2 ont été réalisées durant cette thèse reportant une très bonne reproductibilité des mesures, puisqu'elles donnent une concentration en ^{226}Ra égale à 572.7 fg.g^{-1} , 572.0 fg.g^{-1} et 572.4 fg.g^{-1} , soit une moyenne égale à $572.4 \pm 0.1\%$ (2RSD, N = 3). Ces valeurs sont en accord avec la valeur mesurée par Koornneef *et al.* (2010), reportant une concentration en ^{226}Ra pour le BCR-2 égale à $580 \pm 9 \text{ fg.g}^{-1}$.

- **Spinach NIST 1570a :**

Deux analyses sur le standard d'épinard NIST 1570a ont été réalisées, donnant également une assez bonne reproductibilité avec une concentration en ^{226}Ra égale à 81.7 fg.g^{-1} et 83.5 fg.g^{-1} . Ces données sont les premières reportées à notre connaissance sur ce standard en ^{226}Ra dans la littérature.

8.3. Analyse des concentrations et des compositions en uranium et en thorium par MC-ICP-MS

A. Introduction aux analyses par MC-ICP-MS

Les mesures isotopiques en uranium, en thorium et en strontium ont été effectuées au LHyGeS par un spectromètre de masse (MS) à source plasma (ICP) et à multi-collection (MC) ThermoFisher Neptune[®]. Après les étapes de purification des différents éléments d'intérêts, l'échantillon est repris dans une matrice de HNO₃ 0.5N (matrice utilisée également pour les lavages) avant d'être introduit à l'aide du système de solvatation, de modèle Apex[®]. Pour le thorium uniquement, du HF 0.01% est ajouté aux échantillons et à la solution de lavage, permettant un lavage optimal des résidus.

Afin d'améliorer la précision de mesure, il est nécessaire d'apporter plusieurs corrections en fonction de l'élément à mesurer :

- **Correction du fractionnement de masse** : lors de l'ionisation des éléments au sein du plasma, un biais de masse peut apparaître et ce fractionnement peut également évoluer au cours de la série d'analyse. Ainsi, la technique la plus courante et la plus fiable pour corriger ce problème est la normalisation de la mesure à une solution de composition isotopique connue, on parle de « bracketing ». Pour cela, cette méthode consiste à encadrer la mesure d'un échantillon par un standard, permettant de déterminer un facteur de correction applicable à chaque échantillon.

- **Correction de la traîne de pic** : lors de la mesure, le pic de l'isotope le plus abondant peut interférer sur l'isotope le plus faible, on parle alors de « traîne de pic ». La correction de traîne de pic est négligeable pour les isotopes de l'uranium (²³⁴U et ²³⁸U), leurs masses étant relativement éloignées. En d'autres termes, l'intensité du pic de ²³⁴U n'est pas significativement impactée par celle du ²³⁸U. Ce n'est cependant pas le cas pour la mesure des isotopes du thorium, le pic de ²³²Th « débordant » significativement sur celui du ²³⁰Th, et une correction est alors à appliquer lors de la mesure de ce dernier. Une correction de la traîne de pic du ²³²Th est alors réalisée sur la masse 230, par une loi exponentielle calculée sur la base de l'intensité des signaux mesurés aux masses 229.6 et 230.4. Cette procédure induit une augmentation de 0.5 à 1.5% du signal en ²³⁰Th (Bosia, 2016).

Enfin, un standard de contrôle est analysé régulièrement au cours de la séquence de mesure afin de s'assurer de la justesse des analyses.

B. Uranium

Rapports isotopiques d'intérêt : ²³⁴U/²³⁸U et ²³⁵U/²³³U pour la détermination des teneurs en uranium par dilution isotopique et des rapports isotopiques

Le protocole de mesure des isotopes de U par MC-ICP-MS a été mis en place au LHyGeS durant le travail de thèse de Bosia (2016), mesures réalisées précédemment par TIMS.

Configuration : mode statique et basse résolution

Méthode : 1 bloc de 20 cycles de mesure – ^{234}U sur SEM, ^{235}U et ^{238}U sur cage de Faraday, avec un temps d'intégration de 8 secondes – ^{233}U sur SEM et ^{235}U sur cage de Faraday, avec un temps d'intégration égal à 4 secondes.

Le bracketing est réalisé à l'aide du standard IRMM 184, solution synthétique d'uranium certifiée par l'Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) pour son rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 72.623 \cdot 10^{-4}$. Une solution d'uraninite certifiée, le HU1, est utilisée comme standard de contrôle. Avant chaque session de mesure, les deux solutions standards (ainsi que les échantillons, en cas d'hétérogénéité en concentrations) sont diluées à une concentration comprise entre 10 et 100ppb de U, de sorte à avoir un signal similaire en ^{238}U entre les échantillons et ces solutions.

Durant cette étude, le rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) déterminé sur le standard de contrôle, le HU1, est mesuré à $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{HU1}} = 0.999 \pm 0.003$ (2SD, N=21). La précision de mesure du rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) dans le cadre de ce travail est ainsi de 0.3% (2RSD).

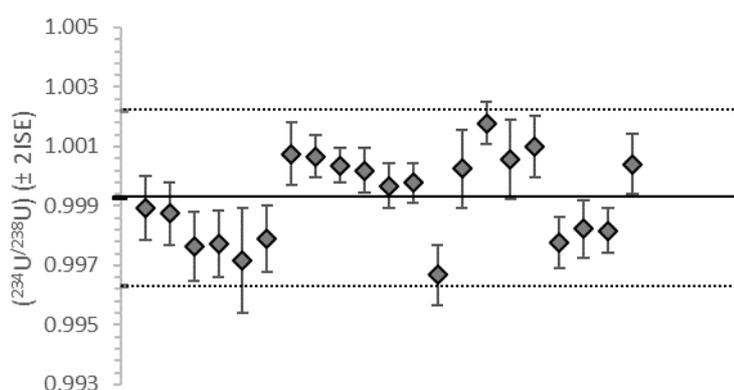


Figure 2-18 : Rapport isotopique ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) mesuré sur le standard de contrôle HU1 dans le cadre de ce travail

Deux standards de référence (BCR-2 et NIST 1570a) ont été analysés au cours de ce travail, afin de valider les mesures en U réalisées.

- **BCR-2 :**

Trois analyses du standard de roche basaltique BCR-2 ont été réalisées sur cette thèse reportant une très bonne reproductibilité des mesures, puisqu'elles donnent une concentration en U égale à 1.680 ppm, 1.679 ppm et 1.690 ppm, soit une moyenne égale à 1.68 ± 0.1 ppm (2SD, N = 3). Ces mesures sont légèrement plus faibles (écart de 1.1%) que la valeur reportée par Sims *et al.* (2008),

égale à 1.70 ± 0.01 . Sur la base de ces trois mesures, la reproductibilité est donnée à 0.7% (2RSE) pour la concentration en U.

Les trois mesures réalisées donnent également une bonne précision sur le déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) enregistré dans ce standard, égal à 1.001, 1.005 et 1.004, soit une moyenne de 1.003 ± 0.004 (2SD, N = 3), en accord avec les données de l'université de Bristol, reportant un déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) = 1.005 ± 0.004 (Sims *et al.*, 2008). La reproductibilité de ces trois mesures est estimée à 0.4% (2RSD).

- **Spinach NIST 1570a :**

Deux analyses sur le standard d'épinard NIST 1570a ont été réalisées, donnant également une assez bonne reproductibilité avec une concentration en U égale à 145.8 ppb et 146.1 ppb sur ces deux séries indépendantes. Aucune donnée certifiée n'existe en U pour ce standard, néanmoins NIST propose une concentration de référence égale aux incertitudes près à celles mesurées au cours de cette thèse, égal à 155 ± 23 ppb (<https://harvardforest.fas.harvard.edu/sites/harvardforest.fas.harvard.edu/files/publications/pdfs/1570a.pdf>).

Les déséquilibres ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) mesurés dans ce standard sont égaux à 1.283 et 1.282, montrant, ici encore, une bonne reproductibilité externe de la mesure. Aucune valeur n'est précédemment reportée dans la littérature.

C. Thorium

Rapports isotopiques d'intérêt : $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th} + ^{232}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ pour la détermination des teneurs en thorium par dilution isotopique et rapports isotopiques

Configuration : mode statique et basse résolution

Méthode : 1 bloc de 20 mesures – ^{230}Th sur SEM et ^{232}Th sur cage de Faraday, temps d'intégration de 8 secondes – ^{229}Th sur SEM et ^{232}Th sur cage de Faraday, temps d'intégration de 4 secondes

Les standards utilisés pour la mesure du Th sont deux solutions synthétiques de Th, certifiés pour leurs rapports en $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ par l'IRMM. Le standard de bracketing utilisé est l'IRMM 035, dans lequel le traceur ^{229}Th est ajouté. L'IRMM 36 est quant à lui le standard de contrôle utilisé dans le cadre de ce travail. Comme pour l'U, ces deux standards ainsi que les échantillons sont dilués à des concentrations comprises entre 10 et 100ppb de Th, de sorte à avoir un signal proche en ^{232}Th de celui des échantillons.

Des tests réalisés sur le standard de contrôle ont permis de montrer que l'acquisition de mesure en moyenne résolution (MR) plutôt qu'en basse résolution permet de diminuer la traîne de

pic. Néanmoins, la perte d'intensité liée au passage en MR entraîne une incertitude plus importante que la correction de cette traine de pic par une loi exponentielle.

La mesure du standard de contrôle IRMM 36 donne en moyenne un rapport égal à $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}_{\text{IRMM 36}} = 326993 \pm 2400$ (2SD, N=21), en accord avec les données précédemment reportées dans Sims *et al.* (2008). Ainsi, une reproductibilité externe de 0.7% est observée pour la mesure de ce rapport.

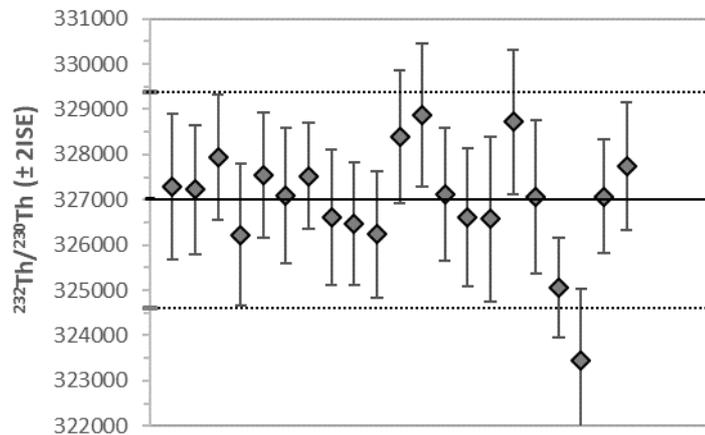


Figure 2-19 : Rapport isotopique $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ mesuré sur le standard de contrôle IRMM36

Deux standards de référence (BCR-2 et NIST 1570a) ont été analysés au cours de ce travail, afin de valider les mesures en Th réalisées :

- **BCR-2 :**

Trois analyses du standard de roche basaltique BCR-2 ont été réalisées sur cette thèse reportant une très bonne reproductibilité des mesures, puisqu'elles donnent une concentration en Th égale à 5.81 ppm, 5.80 ppm et 5.85 ppm, soit une moyenne égale à 5.82 ± 0.05 ppm (2SD, N = 3). Ces mesures sont, comme pour U, légèrement plus faibles (écart de 1.1%) que la valeur reportée par Sims *et al.* (2008), égale à 5.89 ± 0.02 . Cet écart de valeurs constatées pour U et Th avec d'autres valeurs reportées dans la littérature pourrait s'expliquer par une légère évaporation du spike ^{229}Th - ^{233}U au cours de son utilisation, malgré les soins apportés pour limiter celle-ci. Sur la base de ces trois mesures, la reproductibilité est donnée à 0.7% (2RSE) pour la concentration en Th.

Le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) du BCR-2 montre une très bonne reproductibilité au cours des séries, mesuré à 0.881, 0.880 et 0.882, soit une valeur moyenne à 0.881 ± 0.002 (2SD, N = 3), en accord avec le rapport reporté dans Sims *et al.* (2008), égal à 0.877 ± 0.002 . La reproductibilité de ces trois mesures est estimée à 0.2% (2RSD).

- **Spinach NIST 1570a :**

Deux analyses sur le standard d'épinard NIST 1570a ont été réalisées, donnant également une assez bonne reproductibilité avec une concentration en Th égale à 46.0 ppb et 46.2 ppb, en accord avec la concentration en Th certifiée par NIST, égale 48 ± 3 ppb (<https://harvardforest.fas.harvard.edu/sites/harvardforest.fas.harvard.edu/files/publications/pdfs/1570A.pdf>).

Le rapport d'activité ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) mesuré pour ce standard est égal à 1.195 et 1.290. Ce grand écart entre les deux rapports peut s'expliquer par une pollution en Th, ayant affecté la deuxième valeur. Aucune valeur sur le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) n'est précédemment reportée dans la littérature.

D. Validité des mesures sur les déséquilibres U-Th-Ra par l'analyse de standards

Le standard de roche basaltique BCR-2 ainsi que le standard d'épinard NIST 1570a sont insérés régulièrement dans les séries de mesure avant de valider ces dernières et de connaître la reproductibilité des analyses en U-Th- ^{226}Ra par dilution isotopique.

- **BCR-2 :**

Pour le BCR-2, trois analyses de ce standard ont été réalisées, donnant des valeurs de déséquilibres cohérentes avec celles précédemment publiées dans la littérature, à savoir ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) = 1.003 ± 0.004 (0.4%) (2SD, N = 3), ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) = 0.998 ± 0.006 (0.6%) (2SD, N = 3) (Sims *et al.*, 2008) et ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) = 1.007 ± 0.010 (1%) (Koornneef *et al.*, 2010; McGee *et al.*, 2011). Le rapport ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) est mesuré avec une très bonne reproductibilité, à savoir ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) = 0.8798 ± 0.0008 (2SD, N = 3), mais légèrement décalé, i.e. écart relatif de 0.7%, par rapport à la valeur reportée par l'UIUC dans Sims *et al.* (2008), égal à 0.874 ± 0.003 .

- **Spinach NIST 1570a :**

Le standard d'épinard NIST 1570a a été analysé à deux reprises au cours de travail, donnant des valeurs de déséquilibres en U-Th- ^{226}Ra égales à ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) = 1.283 – 1.282, ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) = 0.7795 – 0.7798 et ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) = 1.66 – 1.69. Le rapport ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) est égal à 9.65 et 9.63.

E. Strontium

Rapports isotopiques d'intérêt : $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Configuration : mode statique et basse résolution

Méthode : 4 blocs de 10 mesures – ^{87}Sr , ^{88}Sr , ^{86}Sr , ^{84}Sr , ^{85}Rb , ^{82}Kr , ^{83}Kr sur cage de Faraday, temps d'intégration de 8 secondes

Les analyses du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ont été réalisées par Thierry Perrone au cours de ce travail de thèse.

Pour la mesure du rapport isotopique en Sr radiogénique, deux types de corrections sont automatiquement réalisées par la machine : 1) une normalisation interne est réalisée pour corriger le biais de masse grâce à la mesure du rapport $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ (0.1194) et 2) la correction des interférences isobariques sur la masse 87, par la mesure du rapport $^{87}\text{Sr}/^{85}\text{Rb}$ (0.38600). La mesure sans interférence du rapport $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.00565) est réalisée afin de détecter d'éventuels dysfonctionnements de la machine ou une éventuelle pollution.

Le standard de contrôle utilisé au sein du LHyGeS est le SRM 987, une poudre de carbonate de calcium, certifiée par le NIST à un rapport de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71025$. Au LHyGeS, la reproductibilité de la mesure du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{SRM 987}}$ est égale à 0.71025 ± 0.00002 (2SD, N = 51), soit une reproductibilité externe de 0.003% (Figure 2-20).

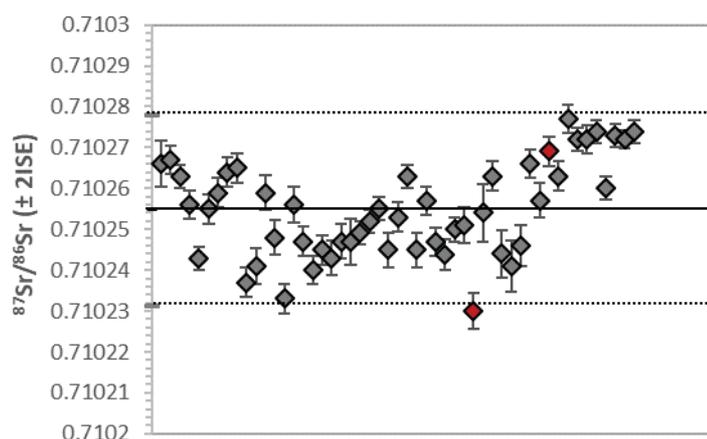


Figure 2-20 : Rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesuré sur le standard de contrôle SRM 987 entre 2014 et 2018. Les diamants rouges représentent les rapports mesurés pour les deux séries mesurées en Sr radiogéniques au cours de ce travail de thèse

Le standard BCR-2 a été inséré dans chacune des deux séries réalisées en Sr au cours de ce travail de thèse, et montre des valeurs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (i.e. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{BCR-2}} = 0.70496 - 0.70504$) cohérentes avec plusieurs publications précédentes (Waight *et al.*, 2002; Tollstrup *et al.*, 2010; Shane *et al.*, 2017).

8.4. Blancs de procédure en U-Th- ^{226}Ra

A. Résultats sur les blancs de procédure

Tout au long de cette étude, des blancs de procédure ont été mesurés afin de s'assurer de la validité des résultats obtenus lors des différentes séries d'analyses. Ces blancs de procédure incluent d'une part l'étape de mise en solution de l'échantillon, mais également les étapes de séparation et

purification chimique, jusqu'au dépôt sur le filament pour les analyses en ^{226}Ra par TIMS ou jusqu'à la reprise dans la matrice appropriée pour l'analyse des échantillons par MC-ICP-MS (Th et U). Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous par série d'analyse.

Tableau 2.1 : Blancs de procédure suivant la série d'analyse

N° Série	Type d'échantillon	Nombre de blancs	[U] (pg)	[Th] (pg)	[Ra] (fg)
1	Solutions de sol - lipides	4	623 - 2769	1758 - 11610	<0.05 - 0.5
2	Montiers S1 - Sol total	1	60	80	<0.05
3	Litières - de t0 à t = 6 mois	1	50	120	<0.05
4	Solutions de sol - Dépôts atmo. - Litière 12 mois	2	1976 - 2341	2442 - 2749	0.2 - 0.3
5	Fractions minérales séparées du sol de Montiers S1	1	40	90	<0.05

Une contamination d'origine inconnue impacte de manière aléatoire les séries des utilisateurs de la salle blanche consacrée aux manipulations U-Th- ^{226}Ra depuis mai 2015. En effet, il est courant d'obtenir des blancs en U et en Th de quelques dizaines de picogrammes ou éventuellement d'une centaine de picogrammes en Th. Ces faibles valeurs de blancs sont en effet observées sur les séries N°2 et N°3, représentant une contamination négligeable des échantillons, puisque la contribution en U, en Th et en Ra est de l'ordre de 0.02%, 0.006% et <0.05%, respectivement (Série N°2). De la même manière, le blanc de procédure de la série sur les litières (Série N°3) donne une faible contamination, qui contribue de l'ordre de 0.1%, 0.07% et <0.03% en moyenne, en U, Th et Ra, respectivement. La série N°5 portant sur les minéraux séparés enregistre également une contamination négligeable sur les échantillons de la série, contribuant de l'ordre de 0.01%, 0.004% et <0.04% en moyenne, en U, Th et Ra.

Néanmoins, une pollution d'origine inexplicée impacte fortement les deux autres séries d'analyse. En effet, les blancs en U et en Th sont de l'ordre du nanogramme ou d'une dizaine de nanogrammes, et contribuent ainsi pour la série N°1 entre 0.3% et 5.5% en U et entre 0.1% et 6.4% en Th, en fonction du blanc et de l'échantillon considéré. Pour la série N°4, la contribution est de l'ordre de 2.3% à 15.1% en U et de l'ordre de 0.6% à 5.5% en Th (Tableau 2.2). Enfin, pour le Ra, les blancs mesurés sont soit inférieurs à la limite de détection (i.e. pour la série 1) soit proches de celle-ci (i.e. pour la série 4), impactant ainsi que faiblement les échantillons (Tableau 2.2). Une correction n'est ainsi envisagée que pour les concentrations et compositions en U et Th.

Tableau 2.2: Contribution (en %) des différents blancs d'U, de Th et Ra sur les échantillons mesurés

Nom échantillon	N° Série	Contrib. min. en U (%)	Contrib. max. en U (%)	Contrib. min. en Th (%)	Contrib. max. en Th (%)	Contribution Ra (%)
S11, -10, 1m	1	0.793	3.53	0.5	3.0	< 0.10
S11, -30, 1m	1	0.429	1.91	0.3	2.0	< 0.03
S12, -10, 1m	1	0.277	1.23	0.1	0.9	< 0.05
S12, -30, 1m	1	1.23	5.45	1.0	6.4	< 0.13
S11, -10, 6m	4	2.77	3.3	0.6	3.3	0.37
S11, -30, 6m	4	12.8	15.1	5.5	15.1	0.35
S12, -10, 6m	4	4.02	4.8	1.0	4.8	0.67
S12, -30, 6m	4	6.53	7.7	2.1	7.7	0.31
litière 12 mois	4	2.34	2.8	0.7	2.8	0.12
Dépôts Atmo. 1 - Y16000076	4	4.69	5.6	2.8	5.6	1.72
Dépôts Atmo. 2 - Y16000089	4	3.71	4.4	2.1	4.4	1.24

B. Méthode de correction des concentrations et compositions en U et Th

Afin de réaliser une correction valable, il faut appréhender autant que faire se peut l'origine et les mécanismes de cette contamination, qui touche aléatoirement les séries d'analyses avec des valeurs en U et Th relativement élevées. Pour se faire, un point intéressant à regarder est le déséquilibre identique en ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) mesuré sur ces blancs, d'une moyenne de 1.074 ± 0.006 (2σ , $N = 6$), montrant ainsi une reproductibilité externe de la mesure extrêmement faible, égale à 0.5% (2RSD). De manière un peu moins marquée, la moyenne du rapport ($^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$) mesuré sur ces blancs est égale à 0.161 ± 0.008 (2σ , $N = 6$), donnant une reproductibilité externe égale à 5% (2RSD). Par conséquent, à la vue de ces données, la source de la contamination est unique (mais non identifiée) et peut ainsi être corrigée.

Lors des analyses des deux séries incriminées par cette pollution, plusieurs blancs de procédure et/ou de réactifs avaient également été analysés : 4 pour la série n°1 et 2 pour la série n°4. Malgré une source identique soulignée par le déséquilibre en ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) et le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) identiques, la quantité de la pollution en U et en Th varie en fonction du blanc et de la série considérés. Pour réaliser la correction, on pose l'hypothèse que la contamination des échantillons s'échelonne entre le blanc montrant la pollution minimale de la série (appelée blanc min.) et le blanc montrant la pollution maximale de la série (appelée blanc max.). On calcule la quantité de matière pour tous les isotopes (^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th) dans les échantillons et dans les blancs puis est soustrait aux échantillons la quantité équivalente au blanc minimum et au blanc maximum. Afin de rendre la méthode de correction la plus claire possible, n'est donné ici que la correction des concentrations et des compositions de l'U. La méthode de correction des concentrations et compositions en Th est identique.

- **Correction pour les concentrations et les compositions en U :**

$$n_{238U}^{\text{échantillon,min}} = n_{238U}^{\text{échantillon}} - n_{238U}^{\text{blanc max.}} \quad \text{Eq. 5.}$$

$$n_{238U}^{\text{échantillon,max}} = n_{238U}^{\text{échantillon}} - n_{238U}^{\text{blanc min.}}$$

- On détermine alors le **déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)** obtenu dans le cas de la pollution maximale et celui obtenu dans l'hypothèse de la pollution minimale :

$$\left(^{234}\text{U}/^{238}\text{U} \right)_{\text{échantillon,min}} = \frac{[^{234}\text{U}]_{\text{échantillon,min}}}{[^{238}\text{U}]_{\text{échantillon,min}}} * \frac{\lambda_{234U}}{\lambda_{238U}} * \frac{M_{238U}}{M_{234U}} \quad \text{Eq. 6.}$$

$$\left(^{234}\text{U}/^{238}\text{U} \right)_{\text{échantillon,max}} = \frac{[^{234}\text{U}]_{\text{échantillon,max}}}{[^{238}\text{U}]_{\text{échantillon,max}}} * \frac{\lambda_{234U}}{\lambda_{238U}} * \frac{M_{238U}}{M_{234U}}$$

Le déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) corrigé de la pollution est exprimé comme la moyenne des valeurs minimales et maximales :

L'incertitude de la correction est exprimée selon l'équation ci-dessous :

$$\Delta(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{correction}} = \left| (^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{échantillon,corrigé}} - (^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{échantillon,min}} \right| \quad \text{Eq. 7.}$$

Cela revient à dire que la valeur du déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) corrigée peut être égale à la valeur minimale ou maximale. L'incertitude finale relative à la mesure du déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) est exprimée selon l'équation suivante et est ainsi fonction de la reproductibilité externe de la mesure du déséquilibre par MC-ICP-MS, égale à 0.5% et de l'incertitude relative liée à la correction des blancs.

$$\frac{\Delta(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{éch. corrigé}}}{(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{éch. corrigé}}} = \sqrt{2RSD_{\text{repro. ext. NEPTUNE}}^2 + \left(\frac{\Delta(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{correction}}}{(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{éch. corrigé}}} \right)^2} \quad \text{Eq. 8.}$$

- **La concentration en ^{238}U** retenue est la moyenne entre la concentration en ^{238}U corrigée maximale et minimale :

Comme pour le déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), l'incertitude liée à la correction de la concentration en ^{238}U est exprimée comme :

$$\Delta[^{238}\text{U}]_{\text{correction}} = \left| [^{238}\text{U}]_{\text{échantillon,corrigé}} - [^{238}\text{U}]_{\text{échantillon,min}} \right| \quad \text{Eq. 9.}$$

L'incertitude relative finale associée à la valeur de la concentration en ^{238}U corrigée des blancs est calculée comme pour le rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), avec une reproductibilité externe de la mesure de la concentration en ^{238}U , égale à 1.4%.

C. Validation des corrections des données U et Th par la correction des standards

Deux standards ont été analysés sur la série N°4 : le standard de roche basaltique BCR-2 (USGS) et le standard d'épinard 1570a (NIST). Comme pour les échantillons, ces standards ont été pollués en U et en Th. Ainsi, appliquer la correction des blancs sur ces standards nous permet d'évaluer la justesse de la méthode. Les concentrations ainsi que les compositions en U et en Th du BCR-2, prises pour référence, ont été déterminées par l'UIUC et sont présentées dans la publication de Sims *et al.* (2008). Les concentrations en Th et en U du standard d'épinard sont respectivement recommandées et certifiées par le NIST. Les compositions en U et Th du BCR-2 moyennes mesurées au LHyGeS entre 2014 et 2018 sont également reportées sous la mention LHyGeS afin de les comparer avec les résultats des corrections.

Les compositions en U et Th du standard d'épinard ont été mesurés pour la première fois au cours de cette étude, sur une série d'analyse montrant des blancs faibles. Ainsi, les valeurs reportées sous la mention « Série 3 » sont celles obtenues sur la série non contaminée en U et Th, i.e. série d'analyse N°3 de ce travail.

Sur le standard de roche basaltique BCR-2, la justesse des corrections de blanc est difficilement interprétable, en partie liée au fait que la quantité d'U et de Th apportée par le standard donne une contribution des blancs relativement faible : entre 1.2 à 1.3% en U et entre 0.41 et 0.47% en Th, en fonction du blanc considéré. Néanmoins, la correction des teneurs en U et en Th semble être surestimée, les concentrations en U et Th initiale (i.e. sans correction) étant plus proches des moyennes certifiées et des moyennes obtenues au LHyGeS (Figure 2-21). Toutefois, les concentrations corrigées restent dans la barre d'erreur. Le même constat peut être fait pour le déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) du BCR-2, où les valeurs de déséquilibre initiales et de déséquilibre corrigées sont comprises dans la barre d'erreur de la moyenne du LHyGeS. Enfin, pour le rapport ($^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$), la correction appliquée semble surestimer le rapport en comparaison de la valeur moyenne LHyGeS, mais diminue néanmoins l'écart relatif à la moyenne, qui passe de -1.5% à +1.2%, pour la valeur initiale et la valeur corrigée, respectivement.

Pour le standard d'épinard, la contribution des blancs sur la quantité d'U et de Th totale est respectivement de 1.4% à 1.6% et de 5.3% à 6.0%, en fonction du blanc considéré. La correction appliquée sur la concentration en U permet de diminuer l'écart relatif à la valeur précédemment mesurée (Série 3), qui passe de 1.7% à 0.2% (Figure 2-22). De la même manière, la concentration en Th corrigée se rapproche de la valeur de la Série 3, avec un écart relatif à cette valeur passant de 6.1% à 0.4%, ce qui montre l'efficacité de la correction.

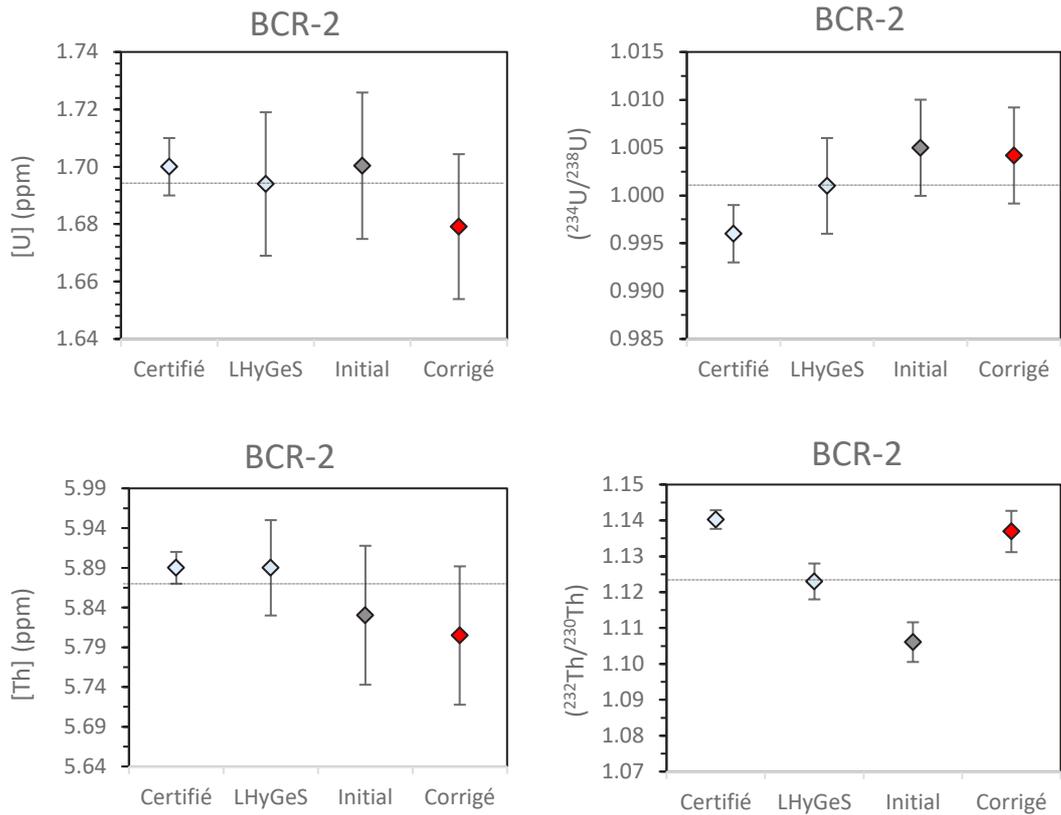


Figure 2-21 : Compositions et concentrations en U et en Th du standard basaltique BCR-2

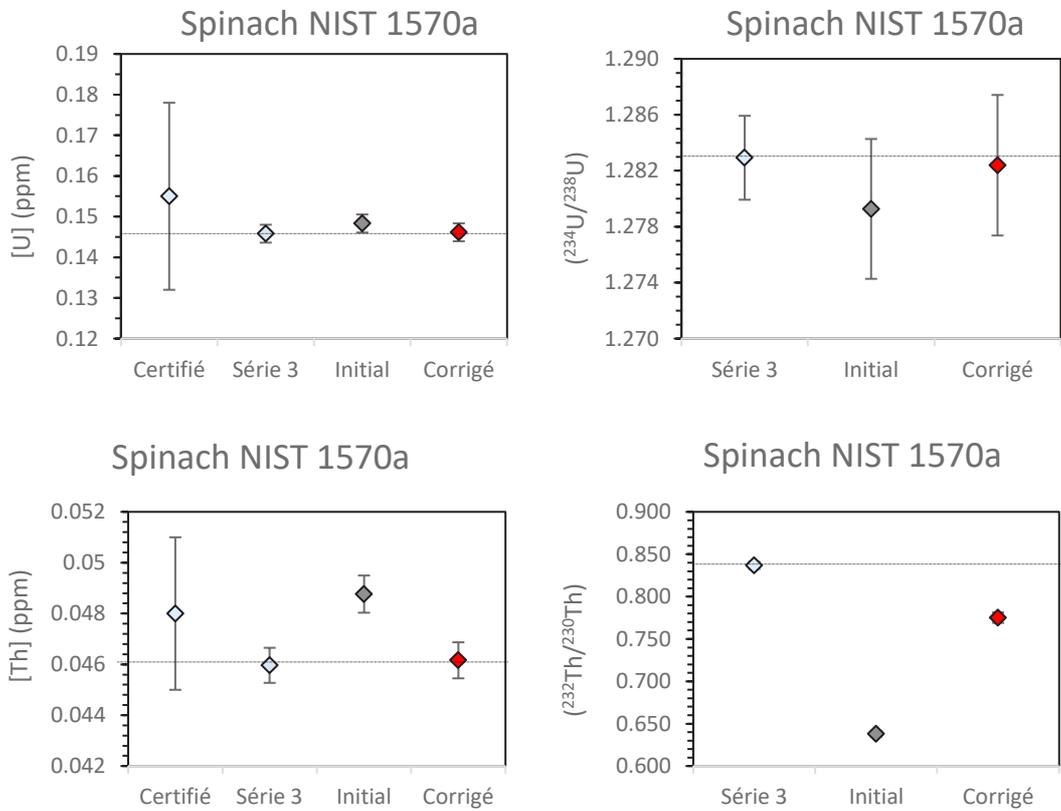


Figure 2-22 : Concentrations et compositions en U et en Th du standard d'épinard NIST 1570a

Bien qu'inclus dans les barres d'erreurs, le déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) corrigé se rapproche de la valeur de la Série 3, montrant un écart relatif à cette valeur de 0.04% au lieu de 0.28% sans correction. Enfin, le rapport ($^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$) corrigé se rapproche également de la valeur de la Série 3, même si l'écart relatif reste particulièrement élevé, égal à 7.4% : l'écart relatif du rapport non corrigé à la valeur de la Série 3 étant initialement de 24%.

Conclusion : la méthode de correction des blancs est appliquée aux standards mesurés sur la série N°4, polluée en U et Th. La correction permet assez bien de corriger les teneurs en U ainsi que celle en Th, les valeurs corrigées étant inclus dans les barres d'erreurs des concentrations habituellement mesurées au LHyGeS. Bien que peu affectés par la pollution des blancs (i.e. les blancs ayant un déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) relativement proche de ceux des échantillons), les déséquilibres ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) corrigés se rapprochent des valeurs habituellement mesurées au sein du laboratoire. Enfin, la méthode de correction améliore le rapport ($^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$) des standards, sans que celle-ci soit suffisamment robuste pour les corriger de manière optimale : de forts écarts relatifs à la moyenne sont encore observés, même après la correction. La précision de la correction du rapport ($^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$) pourrait être améliorée en quantifiant, à l'aide de la correction de plusieurs réplicats du même standard, l'écart type associé aux rapports corrigés, ce qui permettrait de mieux estimer l'incertitude propagée par la méthode de correction.

D. Résultats et discussion sur les corrections apportées en U et en Th

Les concentrations et les compositions en U et en Th des échantillons avant et après correction des blancs sont présentées dans la Figure 2-23 et la Figure 2-24. Comme pour les standards, les déséquilibres ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) sont très peu affectés par la pollution, qui a une signature relativement proche de celle des échantillons. Les déséquilibres initiaux et corrigés sont pour tous les échantillons compris dans les barres d'erreurs, excepté pour une des solutions de sol (« S11, -30, 6m », i.e. solution de sol de la sous-placette 1 du site de Montiers S1, à -30cm, du prélèvement de 6 mois). De plus, les tendances des déséquilibres en U entre les différents échantillons ne sont pas affectées, excepté pour la S11, -30, 6m à nouveau, qui montre une signature plus faible que la solution de sol prélevée à la même période, à -10cm. Comme toutes les solutions de sol montrent une augmentation du déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) avec la profondeur, entre -10cm et -30cm, il semble probable que cet échantillon a été moins pollué que le modèle de correction le prévoyait : une attention particulière à la valeur de ce déséquilibre devra être portée lors de l'interprétation des résultats.

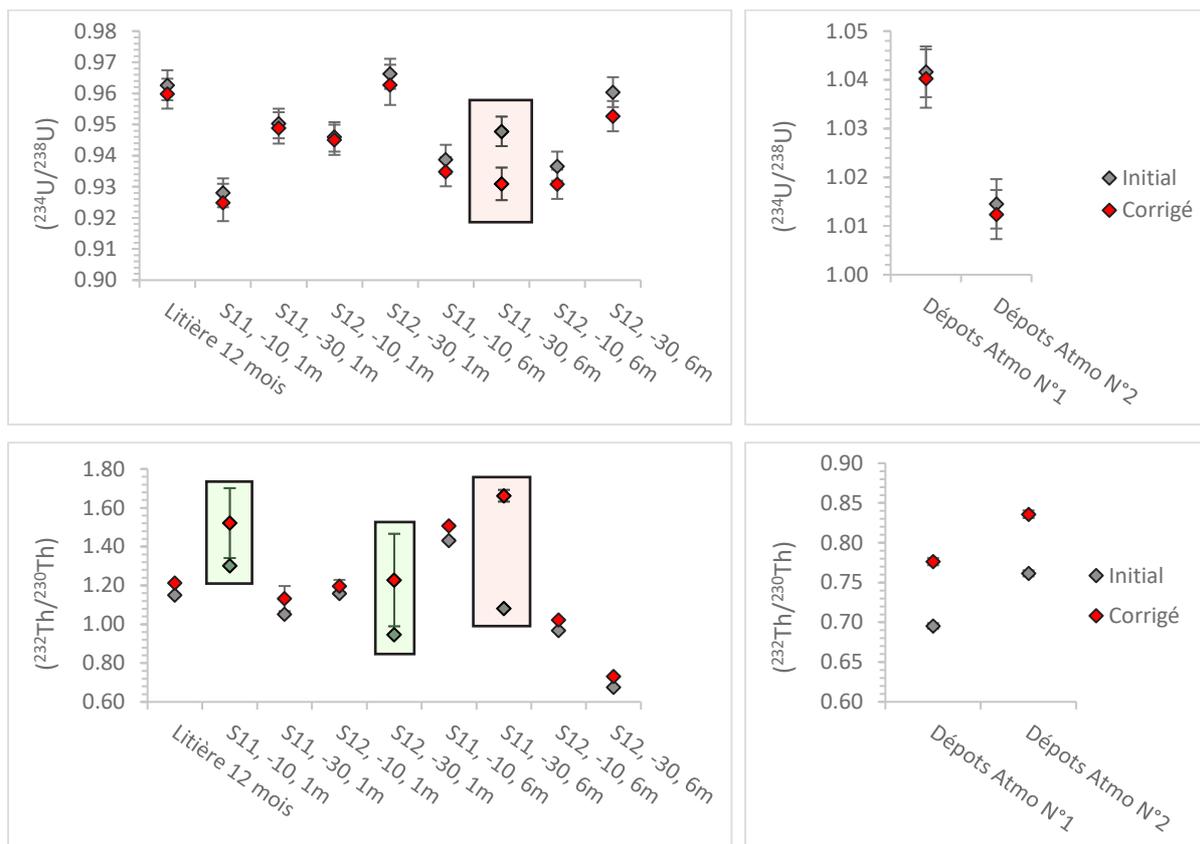


Figure 2-23 : Compositions en U et en Th des échantillons avant et après correction des blancs

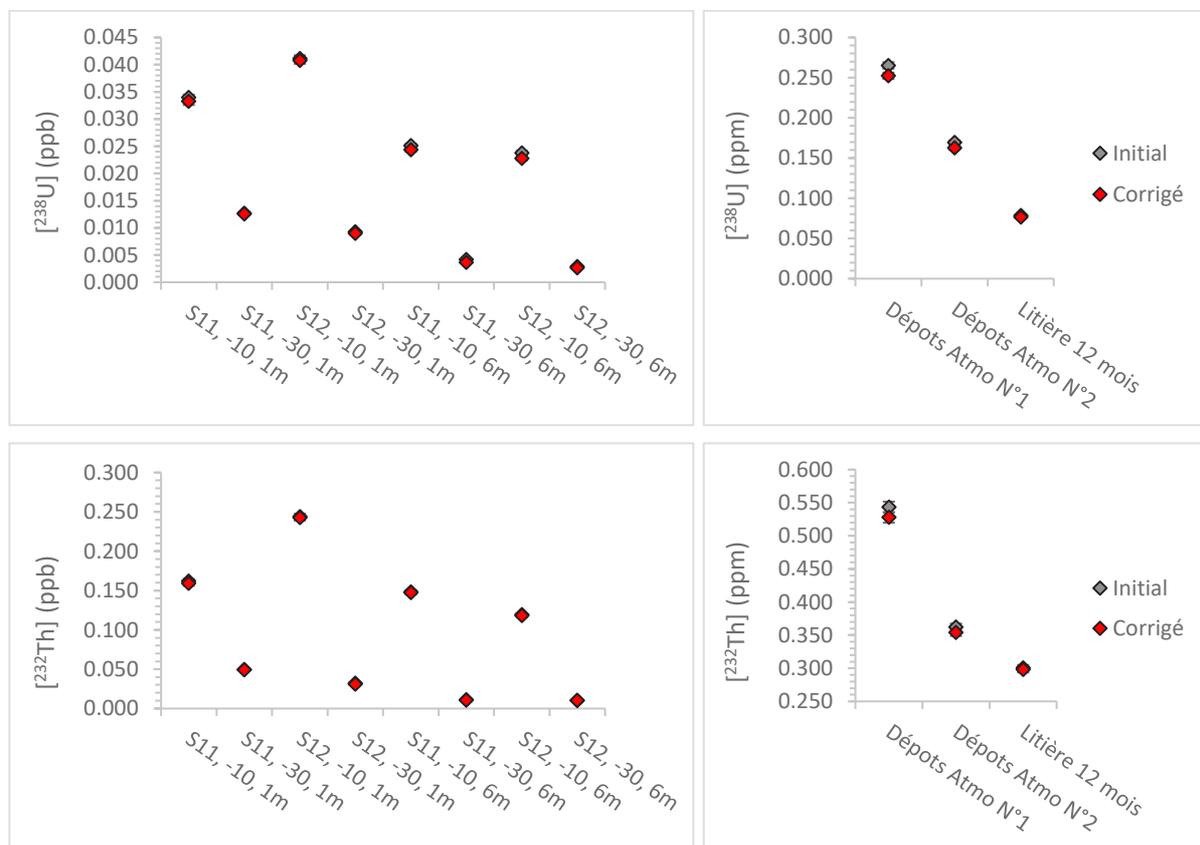


Figure 2-24 : Concentrations en U et en Th des échantillons avant et après correction des blancs

Les rapports d'activité ($^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$) des échantillons sont plus fortement modifiés par la correction que ne l'est le déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$). Néanmoins, les tendances entre les différents échantillons ne sont pas modifiées, excepté ici encore pour la solution de sol « S11, -30, 6m ». Vu la difficulté du modèle à corriger de manière optimale les rapports ($^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$), aucune interprétation sur la composition en Th ne sera faite au cours de cette étude sur cette solution de sol. La contamination impacte plus fortement les deux solutions de sol « S11, -10, 1m » et « S12, -30, 1m », cela étant lié au plus faible volume de ces échantillons prélevé sur le terrain et donc à une quantité en Th plus faible dans ceux-ci. Le modèle de correction prend en compte la variabilité du rapport des blancs, d'où les fortes incertitudes associées à ces rapports, après correction.

Enfin, les aérosols sont également fortement impactés par la pollution en Th, d'où une modification particulièrement forte de la composition en Th.

9. ANALYSES ISOTOPIQUES PAR SPECTROMETRIE GAMMA

La désexcitation d'un noyau fils issu d'une désintégration d'un noyau père permet l'émission de rayonnements de type gamma. Ces rayonnements sont des photons, caractérisés par une longueur d'onde précise pour chaque élément, permettant de distinguer l'origine de chaque rayonnement. Ils ont ainsi une énergie qui varie entre 10 keV et jusqu'à plus de 10 MeV.

Ainsi, un spectromètre gamma Ortec-Ametek équipé d'un détecteur puits de Germanium est utilisé au laboratoire, pour la mesure des activités en (^{226}Ra), (^{228}Ra) et (^{228}Th), mais également en (^{137}Cs) et (^{238}U) des échantillons.

9.1. Préparation des échantillons, analyses et standards

Les échantillons sous formes solides ou liquides sont placés dans des tubes en polyéthylène ou dans des tubes étanches au gaz, en PETP (polytéréphtalate d'éthylène). Les sols sont broyés à 250 μm avant d'être mesurés. Quant aux végétaux, ils sont préalablement calcinés, permettant une préconcentration des éléments ainsi d'en faciliter la mesure. Les solutions de sol, analysées par spectrométrie gamma, ont été co-précipitées à l'aide d'oxydes de Mn (*Chapitre 2.4.2.*). Les précipités sont mis en solution à l'aide d'hydroxylamine à 10% puis transférés en tube après dissolution totale. Le temps de mesure dépend de la nature, de la concentration et de la précision souhaitée : les sols nécessitent un temps de comptage par échantillon de l'ordre de la semaine, les végétaux entre 1 à 3 semaines et enfin, les solutions de sol, de l'ordre du mois.

L'activité du ^{228}Ra est mesurée via l' ^{228}Ac qui est à l'équilibre avec son père (demi-vie de 6h). La mesure de ^{226}Ra peut être réalisée de différentes manières : par l'intermédiaire de ses descendants

(^{214}Pb ou ^{214}Bi) ou directement par rapport à son pic d'émission à 186.2 keV. Pour la première, l'intermédiaire entre le ^{226}Ra et le ^{214}Pb - ^{214}Bi est le gaz ^{222}Rn , qui peut s'échapper en cas de non-étanchéité du tube. Ainsi, lors de la mesure du ^{226}Ra par les descendants, un tube PETP, étanche au ^{222}Rn est utilisé (Rihs *et al.*, 2011b) et scellé deux à trois semaines avant l'analyse, le temps que la chaîne retrouve son équilibre isotopique (demi-vie du ^{222}Rn de 3.8 jours). La mesure du ^{226}Ra par son pic d'émission à 186.2 keV est possible en le corrigeant par le pic à 185.7 keV, issu du ^{235}U (De Corte *et al.*, 2005). La courbe d'efficacité du détecteur est déterminée, pour les échantillons solides, à l'aide de l'analyse d'un standard de roche volcanique (Condomines *et al.*, 1995), et, pour les solutions de sol (échantillons liquides), à l'aide d'oxydes de Fe de composition connue (Rihs *et al.*, 1997), remesurés préalablement sous forme solide par spectrométrie γ et mis en solution dans de l'hydroxylamine 10%. Le bruit de fond de chacun de ces pics est déterminé sur des durées équivalentes à la mesure des échantillons et est soustrait aux spectrogrammes.

9.2. Corrections apportées aux résultats et incertitudes associées

a. Coefficient d'auto-absorption

Suivant la matrice de l'échantillon, caractérisée par sa densité et sa composition chimique, le photon γ qui traverse cet échantillon peut-être plus ou moins atténué, en comparaison du standard. Cet effet affecte particulièrement les rayonnements γ de faibles énergies : il est ainsi essentiel de prendre cela en compte et d'appliquer des corrections adéquates. Ainsi, les atténuations sont corrigées suivant le modèle d'Appleby *et al.* (1992) pour chaque longueur d'onde gamma considérée et en fonction de la densité et de la concentration en éléments majeurs de l'échantillon. Les coefficients d'atténuation des éléments majeurs utilisés sont issus de Hubbell (1982).

b. Correction de la décroissance du ^{228}Th et du ^{228}Ra depuis le temps d'échantillonnage

Un certain temps s'écoule entre l'échantillonnage sur le terrain et la mesure des échantillons. Ainsi, puisque l'activité des différents radionucléides des chaînes de désintégration évolue au cours du temps, il est nécessaire d'effectuer une correction appropriée, afin d'obtenir les activités des différents radionucléides au moment de l'échantillonnage, à partir des activités mesurées, après une certaine période (Δt). La décroissance des éléments ayant une période de décroissance relativement longue (^{232}Th , ^{238}U ou dans une moindre mesure le ^{226}Ra) est négligeable à l'échelle de temps s'écoulant entre le prélèvement et l'analyse, ce qui n'est pas le cas des radioéléments à faibles périodes mesurés par spectrométrie γ , en particulier pour le ^{228}Ra (période de 5.75 ans) ou le ^{228}Th (période de 1.91 ans).

- **Correction du ^{228}Ra vis-à-vis du temps entre l'échantillonnage et la mesure**

Le ^{228}Ra provient de la désintégration du ^{232}Th , radionucléide en tête de la chaîne de désintégration. Ainsi, la variation du ^{228}Ra au cours du temps peut être exprimée de la forme :

$$\frac{dN_{^{228}\text{Ra}}}{dt} = \lambda_{^{232}\text{Th}} N_{^{232}\text{Th}} - \lambda_{^{228}\text{Ra}} N_{^{228}\text{Ra}} \quad \text{Eq. 10.}$$

La résolution de cette équation différentielle est :

$$(^{228}\text{Ra})_{\text{mes.}} = \frac{\lambda_{^{228}\text{Ra}}}{\lambda_{^{228}\text{Ra}} - \lambda_{^{232}\text{Th}}} (^{232}\text{Th})_{\text{ini.}} \left[e^{-\lambda_{^{232}\text{Th}} \Delta t} - e^{-\lambda_{^{228}\text{Ra}} \Delta t} \right] + (^{228}\text{Ra})_{\text{ini.}} e^{-\lambda_{^{228}\text{Ra}} \Delta t} \quad \text{Eq. 11.}$$

Ainsi, puisque $\lambda_{^{228}\text{Ra}} \gg \lambda_{^{232}\text{Th}}$, on peut simplifier l'équation comme :

$$(^{228}\text{Ra})_{\text{mes.}} = (^{232}\text{Th})_{\text{ini.}} \left[1 - e^{-\lambda_{^{228}\text{Ra}} \Delta t} \right] + (^{228}\text{Ra})_{\text{ini.}} e^{-\lambda_{^{228}\text{Ra}} \Delta t} \quad \text{Eq. 12.}$$

La propagation d'erreur de l'activité corrigée s'écrit sous la forme :

$$\sigma_{^{228}\text{Ra}_{\text{ini.}}} = \sqrt{\left(\frac{\partial(^{228}\text{Ra})_{\text{ini.}}}{\partial(^{228}\text{Ra})_{\text{mes.}}} \cdot \sigma_{^{228}\text{Ra}_{\text{mes.}}} \right)^2 + \left(\frac{\partial(^{228}\text{Ra})_{\text{ini.}}}{\partial(^{232}\text{Th})_{\text{ini.}}} \cdot \sigma_{^{232}\text{Th}_{\text{mes.}}} \right)^2} \quad \text{Eq. 13.}$$

Soit, l'incertitude associée à l'activité initiale est calculée pour chaque échantillon par l'équation :

$$\sigma_{^{228}\text{Ra}_{\text{ini.}}} = \sqrt{\left[e^{\lambda_{^{228}\text{Ra}} \Delta t} * \sigma_{^{228}\text{Ra}_{\text{mes.}}} \right]^2 - \left[\left(e^{-\lambda_{^{228}\text{Ra}} \Delta t} - 1 \right) * \sigma_{^{232}\text{Th}_{\text{mes.}}} \right]^2} \quad \text{Eq. 14.}$$

Il est intéressant de noter que l'incertitude de l'activité initiale en ^{228}Ra est fonction d'une part de l'incertitude liée à la mesure du ^{228}Ra par spectrométrie γ , de l'incertitude liée à la mesure du ^{232}Th , mais également en fonction du temps entre l'échantillonnage et la mesure. Il est ainsi nécessaire, autant que faire se peut, de mesurer les échantillons le plus rapidement possible après le prélèvement.

Enfin, le ^{228}Ra de certains échantillons est à l'équilibre avec le radionucléide père au moment de la mesure, il est à ce moment-là impossible de savoir si l'échantillon était à l'équilibre au moment du prélèvement ou s'il est revenu à l'équilibre après le temps Δt . Chaque échantillon est alors inspecté un à un afin de vérifier cet équilibre (aux incertitudes près), et aucune correction n'est alors appliquée pour ces échantillons, dans ce cas.

- **Correction du ^{228}Th vis-à-vis du temps entre l'échantillonnage et la mesure**

Le ^{228}Th provient de la désintégration du ^{228}Ra , qui est lui-même produit par la désintégration du ^{232}Th , tête de chaîne. La correction de ^{228}Th par le temps suit la même logique que celle du ^{228}Ra , et ne sera donc pas détaillée ici. Seules les équations finales sont données ci-dessous. Il faut toutefois

noter que le ^{228}Th est le troisième radionucléide de la chaîne de désintégration du ^{232}Th , complexifiant la résolution de l'équation différentielle modélisant la variation de ce radioélément au cours du temps.

Ainsi, l'activité du ^{228}Th au moment de l'échantillonnage est retrouvée à partir de celle mesurée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} & ({}^{228}\text{Th})_{ini.} \\ &= \frac{({}^{228}\text{Th})_{mes.} - ({}^{232}\text{Th})_{mes.} \left[1 + a e^{-\lambda_{228Ra} \Delta t} + b e^{-\lambda_{228Th} \Delta t} \right] - ({}^{228}\text{Ra})_{éch.} c \left[e^{-\lambda_{228Ra} \Delta t} - e^{-\lambda_{228Th} \Delta t} \right]}{e^{-\lambda_{228Th} \Delta t}} \end{aligned} \quad \text{Eq. 15.}$$

Avec (constantes) : $a = \frac{\lambda_{228Th} \lambda_{232Th}}{-\lambda_{228Ra}(\lambda_{228Th} - \lambda_{228Ra})}$; $b = \frac{\lambda_{228Ra}}{\lambda_{228Th} - \lambda_{228Ra}}$ et $c = \frac{\lambda_{228Th}}{\lambda_{228Th} - \lambda_{228Ra}}$

L'erreur propagée par cette correction est calculée selon :

$$\sigma_{{}^{228}\text{Th}_{ini.}} = \sqrt{\left(\frac{\partial ({}^{228}\text{Th})_{ini.}}{\partial ({}^{228}\text{Th})_{mes.}} \sigma_{{}^{228}\text{Th}_{mes.}} \right)^2 + \left(\frac{\partial ({}^{228}\text{Th})_{ini.}}{\partial ({}^{232}\text{Th})_{mes.}} \sigma_{{}^{232}\text{Th}_{mes.}} \right)^2 + \left(\frac{\partial ({}^{228}\text{Th})_{ini.}}{\partial ({}^{228}\text{Ra})_{mes.}} \sigma_{{}^{228}\text{Ra}_{mes.}} \right)^2} \quad \text{Eq. 16.}$$

Soit, la résolution de cette équation donne l'incertitude associée à l'activité corrigée en ^{228}Th :

$$\begin{aligned} \sigma_{{}^{228}\text{Th}_{ini.}} &= \sqrt{\left(\left| \frac{1}{e^{-\lambda_{228Th} \Delta t}} \right| \sigma_{{}^{228}\text{Th}_{mes.}} \right)^2 + \left(\left| -\frac{\alpha}{e^{-\lambda_{228Th} \Delta t}} \right| \sigma_{{}^{232}\text{Th}_{mes.}} \right)^2 + \left(\left| -\frac{\beta}{e^{-\lambda_{228Th} \Delta t}} \right| \sigma_{{}^{228}\text{Ra}_{mes.}} \right)^2} \\ \text{Avec (variables) : } \alpha &= 1 + a e^{-\lambda_{228Ra} \Delta t} + b e^{-\lambda_{228Th} \Delta t} \text{ et } \beta = c \left(e^{-\lambda_{228Ra} \Delta t} - e^{-\lambda_{228Th} \Delta t} \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. 17.}$$

Et avec (constantes) : $a = \frac{\lambda_{228Th} \lambda_{232Th}}{-\lambda_{228Ra}(\lambda_{228Th} - \lambda_{228Ra})}$; $b = \frac{\lambda_{228Ra}}{\lambda_{228Th} - \lambda_{228Ra}}$ et $c = \frac{\lambda_{228Th}}{\lambda_{228Th} - \lambda_{228Ra}}$

10. CARACTERISATION MINERALOGIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Afin de réaliser une caractérisation minéralogique des échantillons de sol (sur le sol total et la fraction <2 μm) et de valider la méthode de séparation de la goéthite du sol par Frantz (*Chapitre 2.4.1.b*), des analyses par un diffractomètre des rayons X ont été réalisées, au LHyGeS, à l'aide d'un Buckler D5000. Les analyses et le traitement des données sont réalisés par Amélie AUBERT.

10.1. Analyse qualitative de la roche totale

Les échantillons broyés à 250 μm sont déposés sur des lames de verres creusées (dépôts orientés) puis sont introduits dans le diffractomètre. La caractérisation s'effectue en mode θ/θ avec un balayage de 3 à 65°, par pas de 0.04° d'une durée de 10s, avec un tube à rayons X muni d'une anticathode en Cu, fonctionnant avec une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA.

10.2. Analyse semi-quantitative du sol total

Une fois les minéraux présents identifiés, on peut estimer, de manière semi-quantitative, leurs abondances relatives. L'intensité du pic de diffraction le plus intense de chaque minéral identifié est divisée par un facteur de correction connu. La proportion de chaque minéral est déduite de la somme des intensités corrigées.

Chapitre 3.

MOBILITE DE U, Th ET Ra AU SEIN DES FRACTIONS MINERALES SEPAREES D'UN SOL FORESTIER

Ce chapitre fera l'objet d'une publication scientifique qui sera soumise prochainement à Geochimica et Cosmochimica Acta

U- and Th- series disequilibria in separated mineral fractions from a forested soil: insight into the mobilisation processes of U, Th and Ra (in prep.)

E. LASCAR¹, S. RIHS^{1,*}, L. POURCELOT², P. CALMON², P.O. REDON³, C. GALY³, M.P. TURPAULT⁴, F. CHABAUX¹

¹Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg, EOST, Université de Strasbourg and CNRS, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex, France.

²Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, IRSN Cadarache BP3 – 13115 Saint-Paul-lez-Durance – France

³Agence Nationale pour le Gestion des Déchets Radioactifs, Centre de Meuse/Haute-Marne, Route départementale 960 BP 9 – 55290 Bure – France

⁴Institut National de la Recherche Agronomique, Centre de Nancy – Champenoux, Rue d'Amance – 54280 Champenoux – France

***corresponding author: rihs@unistra.fr**

ABSTRACT

Over the last decades, the U- and Th- series nuclides were successfully used to determine weathering rates. However, the redistribution of the nuclides within secondary minerals and/or organic matter may interfere with the recorded U- and Th-series weathering signal and can result in inaccurate and/or poorly constrained rate determination. Besides, the migration of radionuclides in the environment represents a current major issue. The objective of this study was therefore to assess the mobilisation process timescale of U, Th and Ra in a forested-soil, at the bulk soil scale and between separated mineral fractions. This study was carried out from the experimental beech-forested site of Montiers-sur-Saulx (Meuse, France) jointly managed by teams from INRA-BEF and Andra. U- and Th-series activity nuclides, including ^{226}Ra and ^{228}Ra , were measured in bulk soil samples, in separated Fe-oxides and clay-size ($<2\ \mu\text{m}$) fractions and in atmospheric aerosols.

While bulk soil disequilibria suggest negligible to moderate mobility of the nuclides, some large transfers between mineral fractions has been highlighted, resulting in highly different redistribution of U, Th and Ra within the fractions. The Fe-oxides control the overall mobility of U at the bulk soil scale. This fraction may retain all the U mobilised from the $<2\ \mu\text{m}$ fractions in the deep soil layers. Some mobility of U is nevertheless, observed in the shallowest soil layers, most likely due to U-carbonates complexation. No mobility of ^{226}Ra is observed at the bulk soil scale, despite the high removal of this nuclide from Fe-oxides. We highlight that up to 50% of ^{226}Ra in the Fe-oxides is available for desorption, favoured by the low soil pH. The $<2\ \mu\text{m}$ fraction acts in contrast as a barrier and prevent the release of Ra from the bulk soil. The short-lived ^{228}Ra isotope however highlight the flux involved in the biological cycle and the possible impact of the vegetation to the soil radionuclide redistribution.

The study also contributes to demonstrate that the $<2\ \mu\text{m}$ fractions could be used as a probe for weathering rates, i.e. residence time of clays, by U- series dating method, if evidence of inherited clays could be found in the soil profile.

Key words: U-series, Th- series, mineral extraction, forested soil, radium

1. INTRODUCTION

In Environnement where uranium, thorium and radium concentrations are high, their behaviour in soil is a major concern since their mobility or retention may lead to increased concentration in the foodchain and in drinking waters, which in turn would impact human health (Miekeley *et al.*, 1992; Hakam *et al.*, 2001; Isam Salih *et al.*, 2002; Vera Tome *et al.*, 2003; Ammerich *et al.*, 2014; Asaduzzaman *et al.*, 2014). Especially since a number of industrial activities produce residues containing either U- or Th- series radionuclides or both, including milling and mining of uranium ores, the production of coal, oil and gas such as phosphate industry (IAEA, 2014). With this aim, observations of the disequilibria of natural radionuclides in soil help to reveal their mobility (Latham & Schwarcz, 1987; Greeman *et al.*, 1999; Rezzoug *et al.*, 2009; Rihs *et al.*, 2011b; Gontier *et al.*, 2015; Rihs *et al.*, 2016; Pourcelot *et al.*, 2017). On the other hand, radioactive disequilibria were usefully used as geochronometers, to probe weathering rates. Indeed, the array of half-lives of U- and Th- series nuclides allow to cover timescales relevant to Earth-surface processes (from years to several hundred of ky) (Dequincey *et al.*, 2002; Chabaux *et al.*, 2003; Chabaux *et al.*, 2008; Dosseto *et al.*, 2008b; Ma *et al.*, 2010; Rihs *et al.*, 2011b; Chabaux *et al.*, 2013; Gontier *et al.*, 2015; Ackerer *et al.*, 2016). The use of these nuclides as weathering chronometers is based on the chemical and physical fractionation that occurs between a parent and its daughter nuclides, leading to a radioactive disequilibrium. Once the disequilibrium is produced, the U- and Th- series system will tend to return to secular equilibrium over time scales depending on the daughter-nuclide half-life. Consequently, the “long-lived” U- and Th- series nuclides (^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{232}Th) have been used to assess long-term weathering rates in saprolites and weathering profiles (Rosholt *et al.*, 1966; Hansen & Stout, 1968; Dequincey *et al.*, 2002; Dosseto *et al.*, 2006; Pelt *et al.*, 2008; Ackerer *et al.*, 2016). Conversely, the “short-lived” nuclides (i.e. ^{226}Ra and ^{228}Ra) help to probe recent pedogenic processes in soils (Rihs *et al.*, 2011b; Chabaux *et al.*, 2013; Gontier *et al.*, 2015). Weathering rates are deduced from the modelling of the evolution of the U- and Th- series nuclides with continuous gain or loss of nuclides, besides radioactive decay through time (Dosseto *et al.*, 2008a). Nevertheless, some concerns may arise about the use of these chronometers in soil profiles, mainly because the water-rock interactions can be influenced over short time-scale by biological activity (Rihs *et al.*, 2016) or because the soil is the result of a complex mixture of bedrock-derived-mineral and external solution-derived-fraction, where the latter could introduce uncertainties in the model and may result in inaccurate soil production rates. To address this potential issue, an approach might be to isolate bedrock-derived fraction (Suresh *et al.*, 2014; Martin *et al.*, 2015; Menozzi *et al.*, 2016) from organic matter and solution-derived-fraction. Subsequently, the impact of secondary minerals such as clays or Fe-Al-Mn-oxides on the U- and Th- bulk composition must be studied (Rihs *et al.*, 2016; Bosia *et al.*, 2017). To sum up, the mobilisation

processes of U, Th and Ra that are involved between minerals of the soil should be assessed to improve accuracy of weathering rate estimation and because of the potential consequences for human health of the U- and Th- series nuclide mobility (Linsalata, 1994).

The objective of this study was therefore to investigate the processes and timescales of U- and Th- series nuclides mobilisation, including the short-lived ^{226}Ra and ^{228}Ra , that may occur between mineral and organic fractions of a forested-soil. For this purpose, U- and Th- series disequilibria were measured in bulk soil samples a beech-forested profile as well as the fine $<2\ \mu\text{m}$ and the Fe-oxides fractions.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Site and sampling

The study was carried out at the Montiers-sur-Saulx ecosystem research site (<http://www.nancy.inra.fr/en/Outils-et-Ressources/montiers-ecosystem-research>), located in North-eastern France, in Meuse department ($48^{\circ} 31' 54''$ N, $5^{\circ} 16' 08''$ E) (Figure 3-1). This beech forested experimental site was jointly implemented in 2010 by ANDRA-OPE and INRA-BEF team. The local climate is semi-continental, where the annual mean precipitation is 1100 mm and the average temperature over the last ten years was 12.6°C (Calvaruso *et al.*, 2017a).

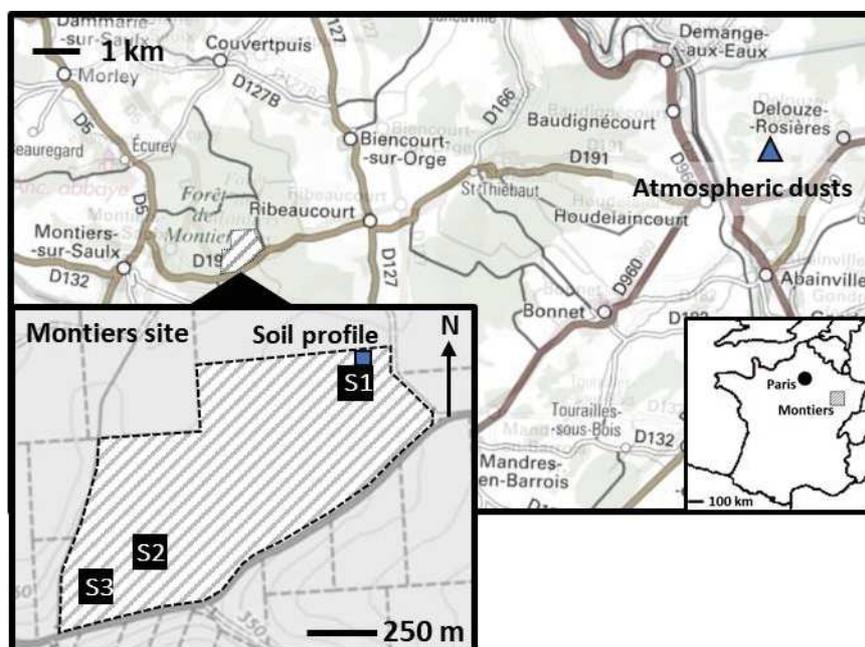


Figure 3-1 : Location of the experimental research site of Montiers for soil sampling and the Houdelaincourt station for atmospheric aerosols sampling

The lithology of the Montiers site consists of Tithonian limestone surmounted by heterogeneous Valanginian detrital sediments mainly composed of silt, clay, coarse sand and iron

oxide nodules, characterized by important cross-stratifications (Calvaruso *et al.*, 2017a). Iron oxides nodules may have been formed during lower-cretaceous lateritic weathering (Marteau *et al.*, 2004).

The site covers a soil sequence over approximately 73 ha stretched between 340 and 386 m in altitude, with an overall mean slope of 4.25% with southwest exposure. The vegetation is dominated by 50 years-old beech trees. The soil properties vary along the soil sequence in relation with the thickness of the sediment layer, resulting in calcic and superficial soils to acidic and deep soils, which, according to the World Reference Base for Soil Resources (FAO, 2014), are Dystric Cambisol, Eutric Cambisol and Rendzic Leptosol. Three experimental stations have been implemented on each soil type. The present study focuses on the Dystric Cambisol, located on the top of the hillslope. This slightly acidic soil formed on the Valanginian sediment layer to a depth of 2 m on average. 90% of fine roots are located in the 0-30 cm soil layer (Kirchen *et al.*, 2017b).

A soil profile was sampled in December 2015 near Montiers S1 experimental site (Figure 3-1). The pit was dug by compact excavator and between 1 to 2 kg of sample was collected from the 0–5 cm, 5–10 cm, 10–15 cm, 15–20 cm, 20–30 cm, 30–50 cm, 50–70 cm, 70–90 cm, 90–110 cm, 110–130 cm, 130–150 cm, and 150–170 cm soil layers.

2.2. Sample preparation and mineral fraction separation

Mineralogical, chemical and U- and Th-series analyses were performed on bulk soil samples. Iron oxides nodules (Fe-oxides) and fine < 2 μm fraction were extracted from few selected bulk soil samples and analysed.

A. Bulk soil samples preparation

The samples were dried at 40°C for 7 days. Chemical analysis of soil samples involves several steps of grinding to ensure accurate and representative analyses. This grinding procedure was developed at LHyGeS based on previous studies on sediment and soil samples (Blaes, 2013; Bosia *et al.*, 2016). The collected bulk soil samples (1 to 2 kg) have first been crushed and sieved at 2 mm. This sand-size was further crushed to less than 250 μm using an agate disk mill, then crushed to less than 50 μm using an agate ball mill.

The minimum amount of sample to be processed and analysed to obtain a representative analysis depends on the average grain size of the sample and on the mean grinding diameter (Gy, 1992). Thus, 1-2 kg, 250 g and 10 g have been quartered before milling to < 2 mm, < 250 μm and < 50 μm , respectively. About 100 mg of the final samples crushed at < 50 μm were taken to perform chemical and isotopic analysis.

B. Mineral fraction separation

Based on bulk soil profile and previous results from a variety of nearby soils suggesting a strong retention of ^{226}Ra by fine particles ($< 2\mu\text{m}$) (Pourcelot *et al.*, 2017), 5 soil layers have been selected for iron oxide nodules and $< 2\mu\text{m}$ -fraction extraction.

About 100 to 150 g of each bulk soil sample milled at $< 250\mu\text{m}$ was sieved without further grinding at $50\mu\text{m}$. The $< 2\mu\text{m}$ -fraction was then extracted from the $< 50\mu\text{m}$ fraction, following the procedure published by Rihs *et al.* (2017), that points to reduce U-series fractionation during clays extraction, especially during organic matter removal. Organic matter was removed by calcination at 450°C and the $< 2\mu\text{m}$ -fraction was separated following the sedimentation Stokes law from 50 g of sample dispersed in 700 mL of Milli-Q water and 1 mL of $(\text{NaPO}_3)_n$ at 110 g/L. The remaining fraction larger than $50\mu\text{m}$ was sieved with Milli-Q water and dried at 60°C in oven to remove most of the $< 50\mu\text{m}$ residue. Fe nodules, mostly comprising Fe-oxides, were extracted from this grain-size fraction. A Frantz isodynamic Magnetic Separator was used to separate Fe nodules from the non-magnetic fraction mainly comprising quartz and feldspars. Repeated separations were performed to obtain a purified Fe-oxides fraction, checked first by binocular microscope and then by semi-quantitative XRD analysis. Final Fe-oxides fractions held more than 75 % of goethite and less than 25 % of quartz. Non-magnetic fraction comprised more than 98 % of quartz and feldspars. No clay minerals were detected in both fractions. Before elemental and isotopic analysis, the Fe-oxides and non-magnetic fractions were crushed following the procedure described above (section A). The Fe-oxides fraction extracted from the 150 – 170 cm soil sample was not crushed due to the very small retrieved amount. Consequently, mineralogical analysis were not performed for this sample.

C. Aerosol particles

Aerosol particles were sampled using a high-volume sampler at an average flow rate of $335\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$. This sampler belongs to the OPERA-air network which is dedicated to the routine monitoring of radionuclides at trace levels in France. The flow rate was regulated and thus kept constant during weekly sampling periods regardless of the ambient dust load. The sampler was located in Houdelaincourt (48.5623N; 5.5055E), about 15 km E from soil sampling site (Figure 3-1). Air was sampled at 1.8 m above ground level. Air filtration was performed using 4-layer polypropylene fibber filters (JPE 13160, Jonell Inc., USA). This filter has a minimum collection efficiency of about 95 % for particles with aerodynamic diameter of 30 nm and can thus be considered as very efficient regarding the spectrum size of ambient aerosols.

Two samples (BUR 1 and BUR2) were then collected from 7th to 13th of march 2016 and from 14th to 20th of march 2016, respectively.

2.3. Mineralogical, elemental and isotopic analyses

A. Mineralogical analyses

The mineral composition of the bulk soil samples, the Fe-oxides fractions and the non-magnetic fractions were determined using X-ray diffraction (XRD) spectroscopy (Brücker D5000, 2-30° 2 θ scanning angle). The Diffrac-EVA software from Brücker was used to estimate the semi-quantitative mineralogical composition of the sample.

B. pH and major elements analysis

The pH of the bulk soil samples was measured in H₂O, using 5g of sample in 25 mL of water (914 pH/C, Metrohm). Major element concentrations were determined on bulk soil samples and separated fractions (i.e. Fe-oxides, non-magnetic fraction and <2 μ m fraction) using \approx 100 mg of the <50 μ m crushed sample. Major element concentrations were measured after lithium tetraborate fusion by inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES). The accuracy of the analysis was assessed by analysis of rock standards in each analysis sequence (BE-N, WSE, GH and DRN). The analytical uncertainty (2SD) is better than 3% for major elements concentrations.

Due to the low amount of sample, the major elements of the 150 – 170 cm Fe-oxides fraction as well as aerosol particles were analysed from an aliquot of the acid digestion procedure used for U-series analysis. SiO₂ content was therefore not measured.

C. U- and Th-series analysis

a. Long-lived U- and Th- series analysis

U, Th and Ra concentrations and the U- and Th- isotopic compositions were performed from an aliquot of \approx 100 mg of the < 50 μ m crushed bulk soil samples, Fe-oxides fractions, < 2 μ m fractions and aerosol particles. However, only 14 mg (non-crushed), 35 mg and 31 mg were available for analyses of the 150 – 170 cm Fe-oxides fraction, the BUR1 and the BUR2 aerosol particles, respectively. The powdered sample was spiked with a ²³³U-²²⁹Th tracer and a ²²⁸Ra tracer purified from a ²³²Th salt. The ²³³U-²²⁹Th concentrations have been calibrated using the gravimetric standard solutions NIST SRM 3164 and 3159 for U and Th and the ²²⁸Ra concentrations with the A-ThO rock standard, using the ²²⁶Ra concentration from Peate *et al.* (2001).

The sample-spike mix was then dissolved using three-steps digestion procedure with HNO₃-HF acids, HClO₄ and HCl-H₃BO₃ acids (Pelt *et al.*, 2008; Chabaux *et al.*, 2013; Pelt *et al.*, 2013). Separation and purification of U and Th fractions were then achieved using conventional anion exchange chromatography (Dequincey *et al.*, 2002; Pelt *et al.*, 2008). The Ra was collected during the first step

of the U-Th separation procedure and then separated and purified following the protocol developed at LHyGeS (Pelt *et al.*, 2013).

U, Th concentrations as well as $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ isotopic ratios were measured on a MC-ICP-MS Thermo-Scientific Neptune. The ^{226}Ra concentration was measured by a thermal ionization mass spectrometer TIMS (Thermo-Scientific Triton). The accuracy and reproducibility of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ were controlled using HU1 and IRMM-036 standard solutions, respectively, as well as BCR-2 basalt standard. During the days of these sample measurements, the average ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratio was equal to 1.000 ± 0.002 (2SD, N = 10) and 1.003 (N=2) for HU1 and BCR-2 respectively and the average $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ isotopic ratio was equal to $3.26 \pm 0.03 \times 10^5$ (2SD, N = 9) and 2.12×10^5 (N=2) for IRMM-036 and BCR-2 respectively, which are consistent with previous published values (Cheng *et al.*, 2000; Delanghe *et al.*, 2002). The reproducibility and accuracy of the U, Th and ^{226}Ra concentrations was checked by replicate analyses of the BCR-2 basalt standard yielding 1.68 ppm, 5.81 ppm and 573 fg/g for U, Th and ^{226}Ra concentrations respectively. Overall analytical uncertainties (2SD) are estimated to be < 1.5 % for U, Th and ^{226}Ra concentrations, < 0.5 % for ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), < 1 % for ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), < 1.5 % for ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$), < 2% for ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$).

For few samples holding a really low amount of ^{226}Ra , the internal error of the $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratio measurement exceeded was the usual internal error of rock standard measurements, i.e.: <0.5%. In this case, the reported uncertainty was estimated by summing internal and external errors (at 2SD level).

b. Short-lived ^{228}Ra and ^{210}Pb analysis

The (^{228}Ra) and (^{210}Pb) activities were measured using an Ortec-Amatek gamma spectrometer with a high efficiency well-type germanium detector (Rihs *et al.*, 2011b). Approximately 8 g of bulk soil samples and between 1 to 4 g of Fe-oxides and <2 μm fractions were sealed in polyethylene tubes. The (^{228}Ra) activity was determined by means of the ^{228}Ac emission at 338.3 and 911.1 keV whereas the (^{210}Pb) activity by the ^{210}Pb emission at 46.5 keV. Uncertainties of the calculated nuclides were estimated at the 2SD level from the counting statistics achieved during the analysis of the reference samples used for the detector efficiency curve calibration, and of the samples. The counting time ranges from 7 to 21 days, to achieve more than 2000 counts for each photopeak of interest, leading to a counting statistics less than 6% (at 2SD level) for most of the samples. Self-absorption of γ -rays inside the sample matrix was corrected using the model proposed by Appleby *et al.* (1992) for each photopeak. The measured (^{228}Ra) activities were also corrected for decay since the time of collection.

3. RESULTS

3.1. Mineralogy and major elements concentrations in bulk soil samples and clay fractions

The chemical composition of the analysed samples is reported in Table 3.1. Bulk soil samples are mainly composed of SiO₂ (42-72 wt%), Fe₂O₃ (7-33 wt%), Al₂O₃ (8-12 wt%) with small amounts of MgO (0.25-0.30 wt%), CaO (0.1-0.3 wt%), MnO (0.01-0.25%), TiO₂ (0.4-0.8 wt%), Na₂O (0.07-0.35 wt%), K₂O (0.4-0.9 wt%) and P₂O₅ (0.1-0.7 wt%). The pH of the bulk soil samples remains almost constant with depth, ranging from 4.4 to 4.8.

The mineralogical composition of the bulk soil samples and the <2 μm fractions was quantified from XRD analysis. Bulk soil mainly comprised quartz, goethite and clay minerals (kaolinite, vermiculite and illite). Feldspars such as microcline and albite were found in the shallowest horizons of the soil profile (< 70 cm) while lepidocrocite has been detected in the deepest horizons (>70 cm) (Figure A1 in the electronic annex.).

The mass proportion of Fe-oxides fractions and < 2 μm fractions in the bulk samples was estimated by solving the following system and are reported in Figure 3-7.a :

$$\begin{cases} [Fe_2O_3]_{Bulk} = X_{Fe-oxides}[Fe_2O_3]_{Fe-oxides} + X_{<2\mu m}[Fe_2O_3]_{<2\mu m} + (1 - X_{Fe-oxides} - X_{<2\mu m})[Fe_2O_3]_{non\ magn.} \\ [Al_2O_3]_{Bulk} = X_{Fe-oxides}[Al_2O_3]_{Fe-oxides} + X_{<2\mu m}[Al_2O_3]_{<2\mu m} + (1 - X_{Fe-oxides} - X_{<2\mu m})[Al_2O_3]_{non\ magn.} \end{cases} \text{ [Eq. 1]}$$

where [Fe₂O₃]_i and [Al₂O₃]_i are the measured concentrations in the bulk, the Fe-oxides, the < 2 μm and the non-magnetic fractions (Table 3.1) and X_i the relative mass proportion of the Fe-oxides and <2 μm fractions. The measured Fe₂O₃ and the Al₂O₃ concentrations of the non-magnetic and the Fe-oxides extracted from the > 50 μm fractions (Table 3.1) are assumed to be representative of the Fe₂O₃ and the Al₂O₃ concentrations in the whole > 2 μm fraction.

3.2. U- and Th-series in bulk soil and separated fractions

A. Concentrations of U, Th, ²²⁶Ra and ²²⁸Ra in the bulk soil, separated fractions and aerosol particles

The U- and Th- series data of bulk soil samples, the extracted fractions and atmospheric aerosols are given in Table 3.2. The U, Th, ²²⁶Ra and ²²⁸Ra concentrations in bulk soil samples range from 2.36 to 2.94 μg/g, from 10.1 to 14.9 μg/g, from 809 to 1104 fg/g, respectively, with only weak vertical variations of these concentrations. These data are consistent with previous published values

Table 3.1: pH and major element concentrations of the bulk soil samples and the separated mineral fractions

Samples / depth	pH	LOI 1000°C %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	MgO %	CaO %	MnO %	TiO ₂ %	Na ₂ O %	K ₂ O %	P ₂ O ₅ %
<i>Bulk soil</i>												
0-5 cm	4.6	12.6	50	24.7	8.1	0.25	0.30	0.24	0.55	0.26	0.73	0.67
5-10 cm	4.4	10.2	54	23.4	8.2	0.25	0.17	0.23	0.58	0.27	0.75	0.63
10-15 cm	4.4	9.56	53	25.1	8.5	0.26	0.16	0.23	0.58	0.26	0.74	0.68
15-20 cm	4.3	8.65	57	21.5	9.1	0.31	0.29	0.20	0.67	0.35	0.87	0.55
20-30 cm	4.3	8.25	56	22.1	9.1	0.29	0.16	0.18	0.67	0.32	0.88	0.57
30-50	4.4	8.05	59	21.3	9.5	0.31	0.18	0.17	0.67	0.31	0.89	0.60
50-70 cm	4.5	8.72	49	28.7	9.8	0.28	0.17	0.19	0.51	0.21	0.70	0.65
90-110	4.8	6.89	61	18.1	10.9	0.29	0.10	0.06	0.57	<dl	0.60	0.392
110-130 cm	4.7	10.2	42	32.9	12.0	0.26	0.14	0.15	0.37	0.03	0.41	0.79
130-150	4.8	6.57	64	15.1	11.6	0.28	0.08	0.04	0.65	<dl	0.70	0.315
150-170 cm	4.7	5.78	72	7.02	12.1	0.31	0.10	0.01	0.81	0.07	0.89	0.118
<i>Iron oxide fractions</i>												
0-5 cm	-	15.6	4.2	51.8	7.8	0.26	0.11	0.23	0.19	<dl	0.064	1.53
20-30 cm	-	15.0	4.4	63.2	7.9	0.31	0.11	0.26	0.29	0.04	0.059	1.55
50-70 cm	-	14.6	6.2	62.3	6.9	0.25	0.10	0.30	0.23	0.04	0.108	1.48
110-130 cm	-	15.0	4.1	61.5	7.2	0.27	0.09	0.29	0.21	0.03	0.083	1.43
150-170 cm	-	-	-	45.4	7.8	0.22	0.21	0.09	0.86	0.33	0.390	0.68
<i><2 μm fractions</i>												
0-5 cm	-	16.3	34	26.6	20	0.70	0.33	0.46	0.72	0.59	1.23	2.54
20-30 cm	-	13.9	39	24.0	19	0.69	0.17	0.24	0.80	0.51	1.25	1.81
50-70 cm	-	11.7	33	29.7	22	0.70	0.24	0.23	0.63	0.71	1.08	2.66
110-130 cm	-	19.3	31	29.1	25	0.63	0.33	0.13	0.56	0.74	0.88	3.2
150-170 cm	-	12.6	45	11.7	26	0.70	0.21	0.02	1.17	0.24	1.76	0.62
<i>Non-magnetic fractions</i>												
0-5 cm	-	5.55	85	6.6	1.7	0.031	0.10	0.051	0.132	0.027	0.077	0.194
20-30 cm	-	2.85	87	7.2	2.1	0.035	0.05	0.088	0.204	0.038	0.126	0.195
50-70 cm	-	1.63	92	5.9	1.0	<dl	0.04	0.029	0.153	0.024	0.061	0.109
110-130 cm	-	2.35	86	9.0	2.0	0.027	0.05	0.028	0.196	<dl	0.042	0.213
150-170 cm	-	1.22	93	3.2	1.4	0.04	0.03	<dl	0.260	<dl	0.100	0.045
<i>Atmospheric dusts</i>												
BUR1	-	-	7.9	0.81	1.50	0.79	1.61	0.03	0.06	4.38	0.51	0.30
BUR2	-	-	4.8	0.57	0.47	0.15	0.93	0.02	0.03	0.40	0.35	0.15

The precision for pH measurements is 0.1 and <3 % for major elements concentrations.

dl = detection limit

on Montiers S1 soil profile for U and Ra (Pourcelot *et al.*, 2017), although Ra concentrations are slightly lower in the present study.

The U and Th concentrations of the Fe-oxides are higher than those in the bulk soil samples, ranging from 3.02 to 6.26 µg/g and from 16.8 to 25.6 µg/g, respectively. The ²²⁶Ra concentrations in the Fe-oxides range from 832 to 946 fg/g and are lower than the ²²⁶Ra concentrations in the bulk soil samples for the shallowest horizon (< 70 cm). U and ²²⁶Ra concentrations of the Fe-oxides increase with depth. Ra concentrations in <2 µm fraction exhibit higher values than bulk soil samples and decrease with depth, ranging from 1318 fg/g up to 1645 fg/g. U and Th concentrations in the <2 µm fractions are also higher than bulk soil samples, ranging from 2.45 to 3.40 µg/g and from 17.2 to 20.5 µg/g, respectively.

The BUR1 and BUR2 aerosol particles exhibit U and Th concentration ranging from 0.163 to 0.252 µg/g and 0.354 to 0.528 µg/g, respectively. The ²²⁶Ra concentrations of these aerosol range from 60 fg/g to 84 fg/g.

B. Estimations of the concentrations of the U- and Th-series nuclides of the residual fractions

The concentrations of U- and Th-series nuclides in the remaining fraction, i.e. all the minerals and organic matter which are not included in Fe-oxides or <2 µm fractions, hereafter named “residue”, were calculated from mass balance, as follows:

$$C_{i, \text{residue}} = \frac{C_{i, \text{bulk}} - X_{<2\mu\text{m}} C_{i,<2\mu\text{m}} - X_{\text{Fe-oxides}} C_{i,\text{Fe-oxides}}}{1 - X_{<2\mu\text{m}} - X_{\text{Fe-oxides}}} \quad \text{Eq. 2.}$$

where X_j represents the mass fraction of the given separated j fraction calculated from Eq. 1 and $C_{i,j}$ is the concentrations of element i of the j separated fraction. Uncertainties were calculated with MonteCarlo approach. The results are reported in the Table 3.2. It should be noted that this residual fraction does not rigorously correspond to the previous operationally-defined non-magnetic fraction.

The estimated U, Th and Ra concentrations of the residual fraction are lower than others separated fractions or bulk soil samples. The estimated ²²⁸Ra concentrations of the residual fractions are close to zero.

C. Long-lived (²³⁴U/²³⁸U), (²³⁰Th/²³⁴U) and (²³⁸U/²³²Th) activity ratios

Nuclide activity ratios of the bulk soil samples, the separated fractions and atmospheric aerosols are reported in Table 3.2. The (²³⁴U/²³⁸U) activity ratios in the bulk soil samples decrease with

Table 3.2 : U-and Th- series data of bulk soil samples, separated fractions and atmospheric dusts

Samples / depth	U µg/g	Th µg/g	²²⁶ Ra fg/g	(²³⁴ U/ ²³⁸ U)	(²³⁰ Th/ ²³⁴ U)	(²³⁰ Th/ ²³⁸ U)	(²²⁶ Ra/ ²³⁰ Th)	(²¹⁰ Pb/ ²²⁶ Ra)	(²²⁸ Ra/ ²³² Th)	(²³⁸ U/ ²³² Th)
<i>Bulk soil</i>										
0-5 cm	2.55	12.2	953 ± 34	1.000	1.09	1.09	1.01 ± 0.04	2.7 ± 0.2	0.95 ± 0.05	0.64
5-10 cm	2.72	12.6	989 ± 44	0.994	1.10	1.09	0.99 ± 0.05	1.4 ± 0.1	0.94 ± 0.06	0.66
10-15 cm	2.80	12.9	1036	0.996	1.10	1.10	1.00	0.96 ± 0.09	0.96 ± 0.05	0.66
15-20 cm	2.94	13.8	1104	0.990	1.11	1.10	1.02	1.03 ± 0.09	0.93 ± 0.05	0.65
20-30 cm	2.92	13.9	1092	0.986	1.12	1.10	1.00	1.04 ± 0.09	0.93 ± 0.05	0.64
30-50 cm	2.86	14.1	1074	0.982	1.13	1.10	1.01	1.11 ± 0.09	1.00 ± 0.05	0.62
50-70 cm	2.69	14.0	1002	1.008	1.12	1.13	0.97	0.9 ± 0.1	0.89 ± 0.05	0.58
90-110	2.47	12.20	842	0.985	1.03	1.02	0.99	0.9 ± 0.1	0.89 ± 0.05	0.61
110-130 cm	2.51	14.90	854	1.005	1.00	1.01	1.00	1.1 ± 0.1	0.94 ± 0.05	0.51
130-150 cm	2.36	11.70	809	0.962	1.05	1.01	1.00	0.9 ± 0.1	0.96 ± 0.07	0.61
150-170 cm	2.52	10.10	850	0.954	1.04	0.99	1.01	1.2 ± 0.1	0.95 ± 0.07	0.76
<i>Fe-oxides</i>										
0-5 cm	3.02	22.5	832	1.136	1.01	1.14	0.71	1.3 ± 0.4	0.83 ± 0.09	0.41
20-30 cm	3.46	25.6	960	1.157	1.03	1.19	0.69	0.8 ± 0.3	0.80 ± 0.09	0.41
50-70 cm	3.47	18.0	965	1.114	0.98	1.09	0.76	0.7 ± 0.1	0.75 ± 0.06	0.59
110-130 cm	3.99	21.9	946	1.089	0.92	1.00	0.70	0.5 ± 0.1	0.63 ± 0.06	0.55
150-170 cm	6.26	16.8	1740	1.314	0.96	1.26	0.65	-	-	1.13
<i><2 µm fractions</i>										
0-5 cm	2.95	18.0	1645	0.966	1.29	1.25	1.33	4.1 ± 0.3	1.5 ± 0.1	0.50
20-30 cm	3.00	18.4	1648	0.952	1.33	1.26	1.29	0.63 ± 0.08	1.32 ± 0.09	0.50
50-70 cm	2.85	20.5	1587	0.958	1.31	1.26	1.31	0.8 ± 0.2	1.3 ± 0.1	0.42
110-130 cm	2.45	19.0	1336	0.940	1.13	1.06	1.52	0.9 ± 0.2	1.4 ± 0.1	0.39
150-170 cm	3.40	17.2	1318	0.927	1.07	0.99	1.16	1.1 ± 0.1	1.13 ± 0.08	0.60
<i>Residual fractions^a</i>										
0-5 cm	2.0 ± 0.4	2 ± 2	625 ± 172	0.90 ± 0.07	1.01 ± 0.09	0.91 ± 0.09	1.0 ± 0.2	-	-	3 ± 2
20-30 cm	2.7 ± 0.4	7 ± 2	713 ± 157	0.94 ± 0.05	0.98 ± 0.06	0.93 ± 0.06	0.85 ± 0.09	-	-	1.3 ± 0.1
50-70 cm	2.1 ± 0.5	6 ± 3	498 ± 187	0.95 ± 0.08	1.1 ± 0.1	1.02 ± 0.09	0.7 ± 0.2	-	-	1.2 ± 0.2
110-130 cm	1.1 ± 0.6	4 ± 4	240 ± 211	0.9 ± 0.2	1.1 ± 0.2	0.9 ± 0.2	0.7 ± 0.7	-	-	1.0 ± 0.5
150-170 cm	1.8 ± 0.3	5 ± 1	482 ± 101	0.98 ± 0.06	1.00 ± 0.06	0.98 ± 0.06	0.8 ± 0.1	-	-	1.3 ± 0.1
<i>Aerosol particles</i>										
BUR1	0.252	0.528	84	1.040	0.85	0.88	1.1	-	-	1.47
BUR2	0.163	0.354	59	1.012	0.84	0.85	1.3	-	-	1.41

The (²²⁸Ra) activities are recalculated at the sampling time. Analytical uncertainties (2SD) are based on the external reproducibility of rock standards and are estimated to be <1.5% for U and Th concentrations, <0.5% for (²³⁴U/²³⁸U), <1.5% for (²³⁰Th/²³²Th) and for (²³⁰Th/²³⁴U), <3% for (²²⁶Ra/²³⁰Th). ^aThe uncertainties are reported at 2SD level. For ²²⁶Ra, the reported uncertainties are estimated by summing the internal and external error (at 2SD level), when internal error > usual internal error of rock standard measurements; ^aThe data were calculated from mass balance (see section 3.2.2 for explanation) and uncertainties are reported at 2SD level and were estimated by Monte Carlo approach. (ⁱN/^jN) represents activity ratio of the nuclides ⁱN and ^jN

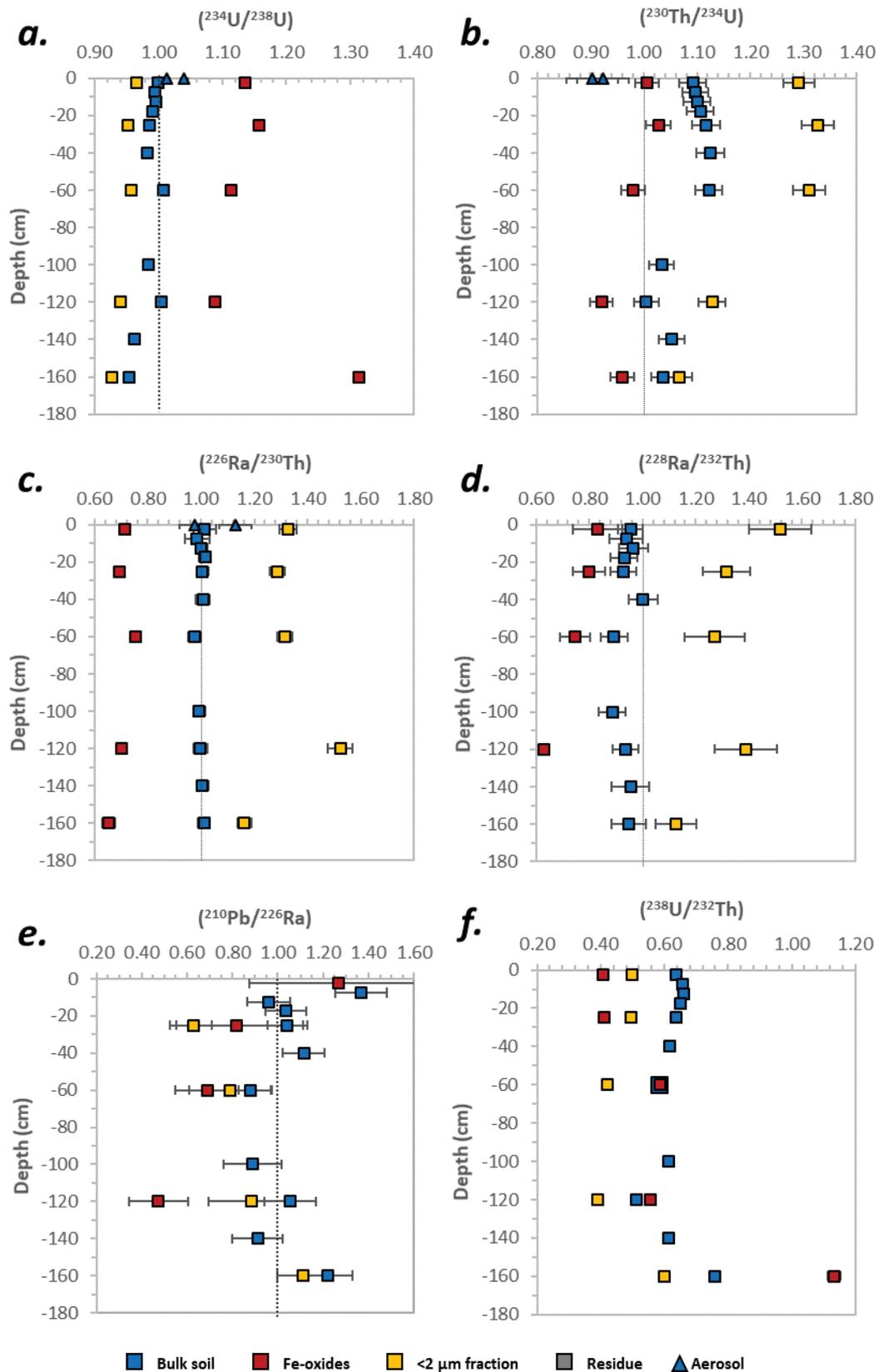


Figure 3-2 : U- and Th-series activity ratios in bulk soil samples, separated fractions and aerosol particles

depth from radioactive equilibrium to 0.954 in the deepest layer, whereas some layers (i.e. 0–5 cm, 50–70 cm and 110–130 cm) show $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ close to radioactive equilibrium (Figure 3-2.a). The

$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ratio in the $<2\ \mu\text{m}$ -fraction decreases also with depth from 0.966 to 0.927 while this ratio varies from 1.089 to 1.136 in Fe-oxides. Aerosol particles exhibit a $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ratio slightly higher than 1 (1.012 - 1.040).

The $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ activity ratios data may be divided in two horizons within the soil profile (Fig 2.b). In the shallowest horizon ($< 70\ \text{cm}$) the $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ ratio is higher than 1 for the bulk soil samples (from 1.09 to 1.13) and the $<2\ \mu\text{m}$ fractions (from 1.29 to 1.33) and close to radioactive equilibrium for Fe-oxides. In the deepest horizon ($> 70\ \text{cm}$), the $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ ratios of the Fe-oxides are < 1 (0.92 to 0.96) and the bulk soil samples exhibit $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ close to radioactive equilibrium (from 1.00 to 1.05). Similarly to the shallowest horizon, the $<2\ \mu\text{m}$ fractions exhibit $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ ratios > 1 , albeit lower, ranging from 1.07 to 1.13. The atmospheric dusts are characterized by a $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ ratio < 1 , equal to 0.84-0.85.

The bulk soil samples show a nearly constant $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ activity ratios, except in the deepest 150-170 cm layer, suggesting either a lack of ^{238}U leaching from this soil, or a similar mobilization of ^{238}U and ^{232}Th . The $< 2\ \mu\text{m}$ fractions exhibits $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ activity ratios lower than the bulk soil samples through the entire soil profile (Figure 3-2.f), hinting at this fraction as a main Th carrier. In contrast, the Fe-oxide fractions show $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ activity ratios lower than the bulk soil in the upper part of the profile, similar to the bulk in the middle part, and even higher in the deep 150-170 cm layer.

D. Short-lived ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$), ($^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$) and ($^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$) activity ratios

The bulk soil samples show $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ activity ratios close to radioactive equilibrium through the entire soil profile. In contrast, $(^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th})$ activity ratios are <1 , within the range 0.89 – 0.96. The largest disequilibrium is observed in the 50-110 cm horizon.

The Fe-oxides fractions show both $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ and $(^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}) <1$, within a narrow range of values from 0.65 to 0.76 and from 0.63 to 0.83, respectively (Figure 3-2.c, d). The low amount of Fe-oxides in the 150 – 170 cm layer precluded short-lived nuclides, i.e.: (^{228}Ra) and (^{210}Pb), analysis by gamma spectrometry of this fraction. The $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ and $(^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th})$ ratios are in contrast higher than radioactive equilibrium in the $<2\ \mu\text{m}$ fractions, ranging from 1.1 to 1.5 for both ratios.

The $(^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra})$ ratios in the shallowest, i.e.: 0-10 cm layers of the bulk soil samples, the Fe-oxides and $<2\ \mu\text{m}$ fractions are higher than 1, due to the atmospheric fallout of ^{210}Pb while this ratio remains close to radioactive equilibrium in the bulk soil samples below (Figure 3-2.e). In contrast, the Fe-oxides exhibit $(^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}) < 1$, ranging from 0.5 to 0.7. The low amount of available sample yielded large uncertainties on the $<2\ \mu\text{m}$ fraction samples (^{210}Pb) activity. The $(^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra})$ is therefore significantly lower than 1 in the 20 – 30 cm layer only, with a value as low as 0.63.

3.3. Estimation of the lack or excess of ^{234}U and Ra isotopes hold in the separated fractions

U- and Th- series activity ratios show significant disequilibria in separated fractions whereas bulk soil samples remain relatively close to radioactive equilibrium. It suggests that some redistribution at the mineral-scale between soil mineral fractions could have happened within this soil profile. However, the consideration of the activity ratios is inadequate to quantify the extent of such mobility. For instance, a fraction can be characterized by a large radioactive disequilibrium that can yet be insignificant at the bulk scale if this fraction represents a small mass fraction. To quantitatively estimate such mobility, the activities, per g of bulk soil, of ^{234}U , ^{226}Ra and ^{228}Ra hold in lack or excess with respect to their parents (^{238}U , ^{230}Th and ^{232}Th respectively) or daughter (^{230}Th) by each mineral-fraction was calculated, via the following equation (hereafter presented for ^{226}Ra relative to ^{230}Th):

$$\Delta(^{226}\text{Ra})_j \text{ (mBq/g of bulk soil)} = \left[(^{226}\text{Ra})_j - (^{230}\text{Th})_j \right] \cdot X_j \quad \text{Eq. 3.}$$

where $(^{226}\text{Ra})_j$ and $(^{230}\text{Th})_j$ are the nuclide activities in the j mineral-fraction (mBq/g of j fraction); X_j represents the mass fraction of the j mineral fraction (g of j fraction/g of bulk soil). Uncertainties were estimated using classical propagation error law. For comparison, the nuclide lack or excess was also calculated in the bulk soil, using Eq. 3 with $X_j = 1$. The results are shown in Figure 3-3. Negative values correspond to a lack of nuclide (relative to its parent or daughter) while positive values correspond to an excess.

Coherently with the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios close to 1, the $\Delta(^{234}\text{U})$ with respect to ^{238}U in the bulk soil samples is close to zero, ranging from -0.5 to 0.3 mBq/g, except in the 150 – 170 cm layer where $\Delta(^{234}\text{U})$ reaches - 1.4 mBq/g. The $\Delta(^{234}\text{U})$ with respect to ^{238}U in the <2 μm and the residual fractions are lower than 0, ranging from - 0.3 to - 1.3 mBq/g and from - 0.2 to - 1.1 mBq/g, respectively. In contrast, the Fe-oxides fractions above 130 cm exhibit positive $\Delta(^{234}\text{U})$ with respect to ^{238}U , ranging from 1.1 to 1.4 mBq/g, while in the deepest layer (150-170 cm) the Fe-oxides fraction does not hold significant ^{234}U excess at the bulk scale ($\Delta(^{234}\text{U}) \approx 0$), despite a ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) ratio largely higher than 1.

The $\Delta(^{234}\text{U})$ with respect to ^{230}Th in the bulk soil and the <2 μm fractions are equal, ranging from -1.1 to - 4.2 mBq/g, meaning that the ^{234}U - ^{230}Th disequilibrium recorded in the bulk soil is entirely held by the <2 μm fractions. Consequently, the $\Delta(^{234}\text{U})$ with respect to ^{230}Th in the Fe-oxides and the residual fractions are, within the uncertainties, equal to zero through the entire soil profile.

The bulk soil samples exhibit $\Delta(^{226}\text{Ra})$ with respect to ^{230}Th equal to zero whereas the $\Delta(^{228}\text{Ra})$ with respect to ^{232}Th range from - 2.1 to - 6.0 mBq/g. The $\Delta(^{226}\text{Ra})$ and the $\Delta(^{228}\text{Ra})$ in the <2 μm

fractions are positive, ranging from 2.9 to 6.0 mBq/g and from 3.9 to 10.6 mBq/g, respectively. The Fe-oxides exhibit negative $\Delta(^{226}\text{Ra})$ and $\Delta(^{228}\text{Ra})$, ranging from -0.1 to -4.7 mBq/g and -10.4 to -3.3 mBq/g, respectively. Consequently, the residual fractions reveal $\Delta(^{226}\text{Ra})$ and $\Delta(^{228}\text{Ra})$, ranging from 0 to -3.0 mBq/g and from -4.0 to -9.3 mBq/g, respectively.

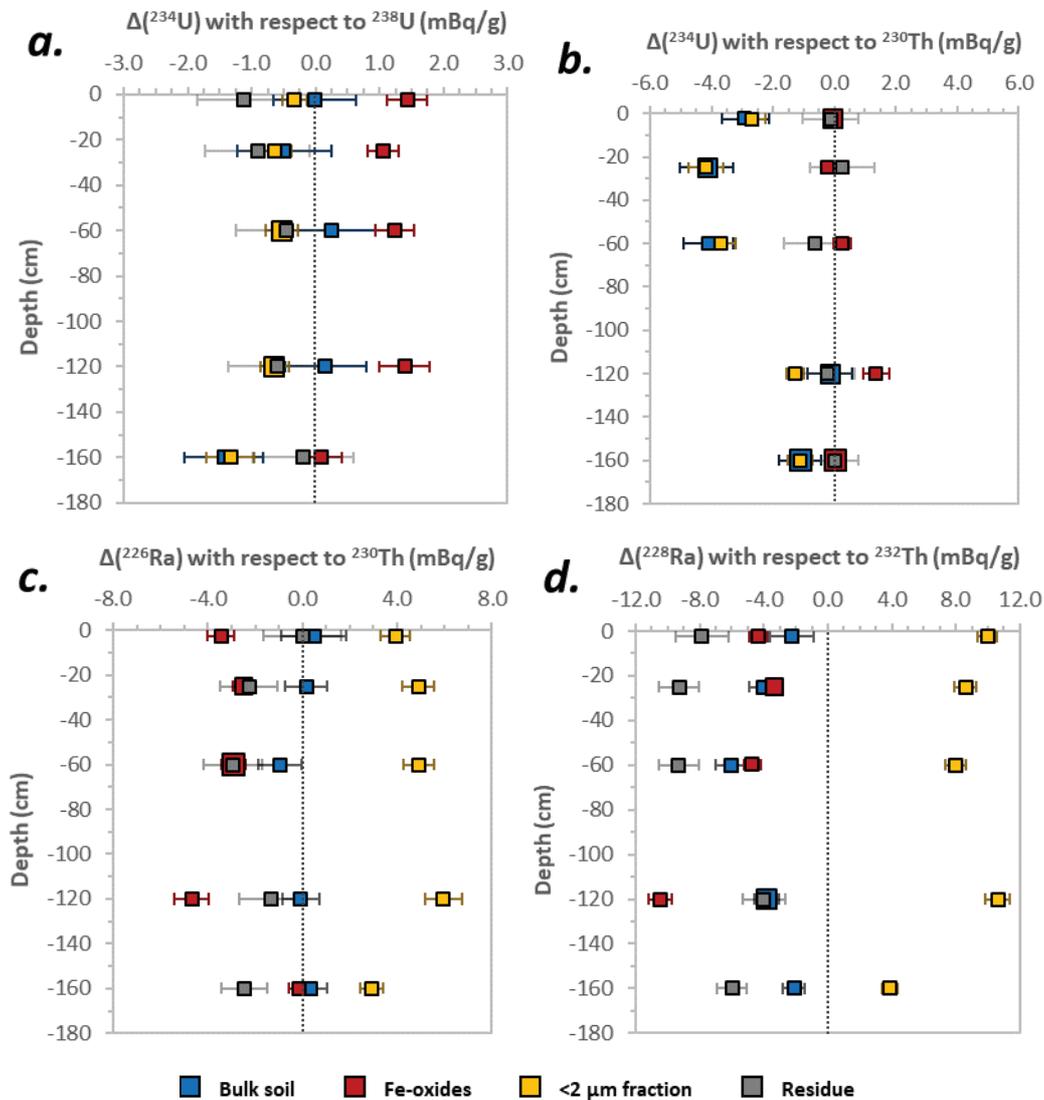


Figure 3-3 : ^{234}U and Ra excess or deficit budget (in mBq per gram of bulk soil) in bulk soil and separated fractions

4. DISCUSSION

4.1. Prevalence of the mineral inherited heterogeneity over weathering processes

The study soil profile has been developed on heterogeneous Valanginian detrital sediments, resulting from successive depositions and cross-stratifications (Calvaruso *et al.*, 2017a). The variation

of the major elements, as well as the U- and Th- series disequilibria through the soil profile reflects this heterogeneity.

Indeed, the chemical mobility with the weathering processes can usually be estimated through the analysis of major element concentrations. Based on the presence of an immobile element j , the chemical mobility of an element i during weathering can be quantified by mass transfer coefficients (Brimhall & Dietrich, 1987), defined by the following equation :

$$\tau_i = \left(\frac{[i]_{sample} * [j]_{bedrock}}{[i]_{bedrock} * [j]_{sample}} - 1 \right) \quad \text{Eq. 2.}$$

where $[i]_{sample}$ and $[i]_{bedrock}$ represent the concentration of the element i for a given sample and for the deepest bedrock sample and $[j]_{sample}$ and $[j]_{bedrock}$ represent the concentrations of the immobile element j for a given sample and for the deepest bedrock sample, respectively. For this calculation, Ti was chosen as the immobile element. Ti is often considered as the best-suited immobile element (e.g. Egli *et al.* (2006) ; Ackerer *et al.* (2016)) and has been preferred to Zr because of its lower uncertainty, even if Zr can be considered immobile in such environment as well (Rihs *et al.*, 2011b). In the present

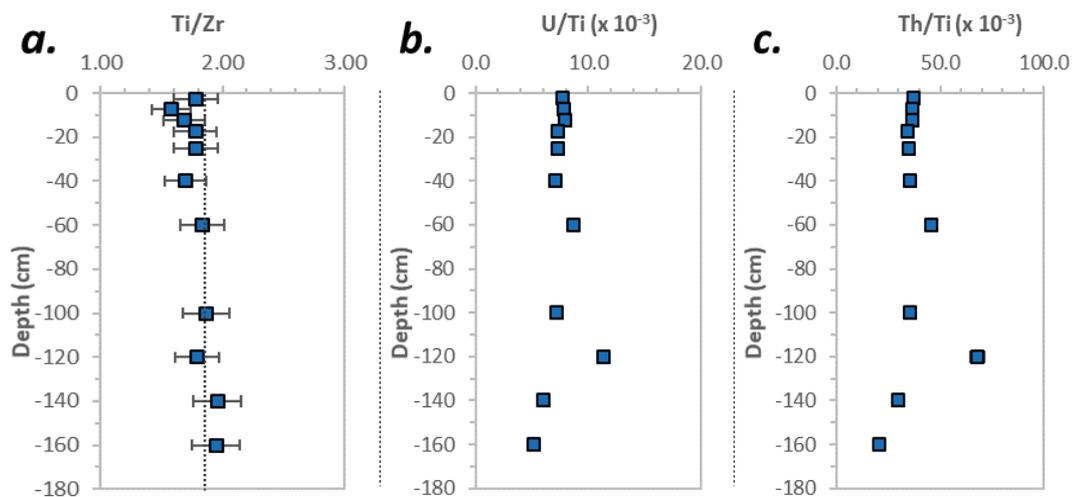


Figure 3-4 : Ti/Zr (a.), U/Ti (b.) and Th/Ti (c.) ratios in the bulk soil profile. The uncertainty is estimated from elemental concentration uncertainty propagation and is <10 % for Ti/Zr ratios and <5 % for U/Ti and Th/Ti ratios

study, the Ti/Zr ratios remain almost constant along the soil profile, which strongly suggest that no significant mobilisation of Ti or Zr occurred (Fig 4.a.). No sample of fresh bedrock is available. However, the deepest layer of the soil section (150-170 cm) has been chosen to represent the estimate bedrock sample materials. Values of the mass transfer coefficients are close to 0 for Si, Al and K, implying a lack of depletion through the profile (Fig 5.). In contrast a significant excess of Na, Fe and to a lesser extent Ca is suggested above 130 cm.

Moreover, the U/Ti and Th/Ti ratios (Figure 3-4.b. and Figure 3-4.c.) do not show regular evolution with depth, nor weathering trend could be highlighted. Indeed, such weathering profiles usually exhibit decrease of the U/Ti toward the surface, because of the progression of an increasing weathering of the same bedrock (e.g. Gontier *et al.* (2015); Ackerer *et al.* (2016)), which is not the case in the present study. Mineralogical heterogeneities may then explain such variation of the U/Ti and Th/Ti ratios among the soil profile.

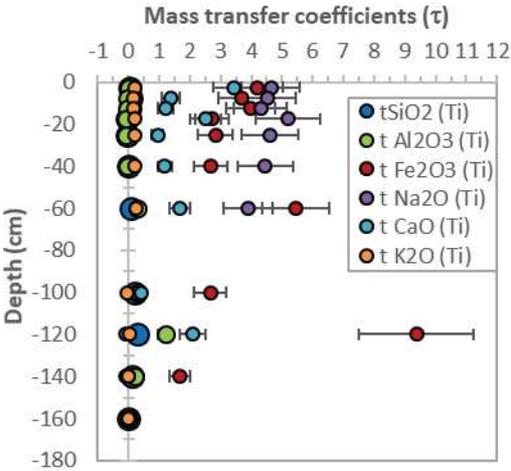


Figure 3-5 : Mass transfer coefficient of the major elements. The uncertainty is estimated from elemental concentration uncertainty propagation and is <20%

Similarly, the good correlation observed between the (²³⁴U/²³⁸U) activity ratios and the bulk soil Fe₂O₃ concentrations, unrelated to the sample depth (R² = 0.89, Fig 6.) also hints at mineralogical heterogeneity. This latter correlation suggests a major role of Fe-oxides fractions contents on the U equilibrium in this soil profile. In addition to major elements features and the U/Ti and Th/Ti ratios,

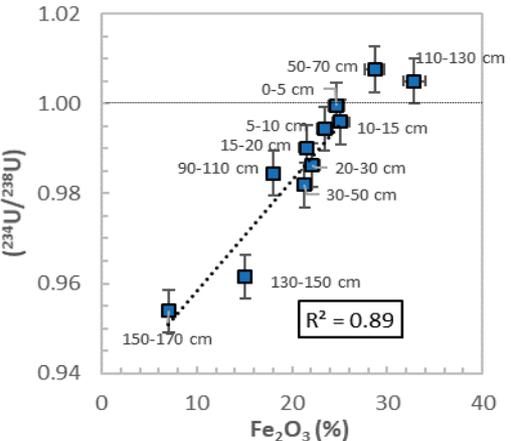


Figure 3-6 : Relationship between (²³⁴U/²³⁸U) disequilibria and Fe₂O₃ concentrations in bulk soil samples. No trend with depth is visible.

these results suggest that the weathering signature of the soil profile is hidden by the mineralogical heterogeneities and/or by biological processes, vegetation cycling and atmospheric deposition,

especially in the upper part of the soil (e.g. Gangloff *et al.* (2014)). They also point at the potential influence of specific mineral fractions on the U- and Th- compositions of this soil profile, which then implies to further address the implications of each mineral fraction on the U- and Th- series nuclide.

4.2. Distribution of U, Th, and Ra within the soil fractions

To investigate the influence of individual mineral-fractions on the ^{238}U , ^{232}Th and Ra budget, we assumed that the bulk soil represents a mixture of three different fractions, namely the Fe-oxides, the $<2\ \mu\text{m}$ and the estimated residue fractions, which contains all other minerals such as quartz, feldspars (in the $<70\ \text{cm}$ shallowest layers), probably minor U- and Th- bearing minerals and organic matter. Each fraction contribution to the U, Th, and Ra budget was assessed using mass fraction (estimated by Eq. 1) and the U, Th, ^{226}Ra and ^{228}Ra concentrations measured in each mineral fraction (Table 3.2).

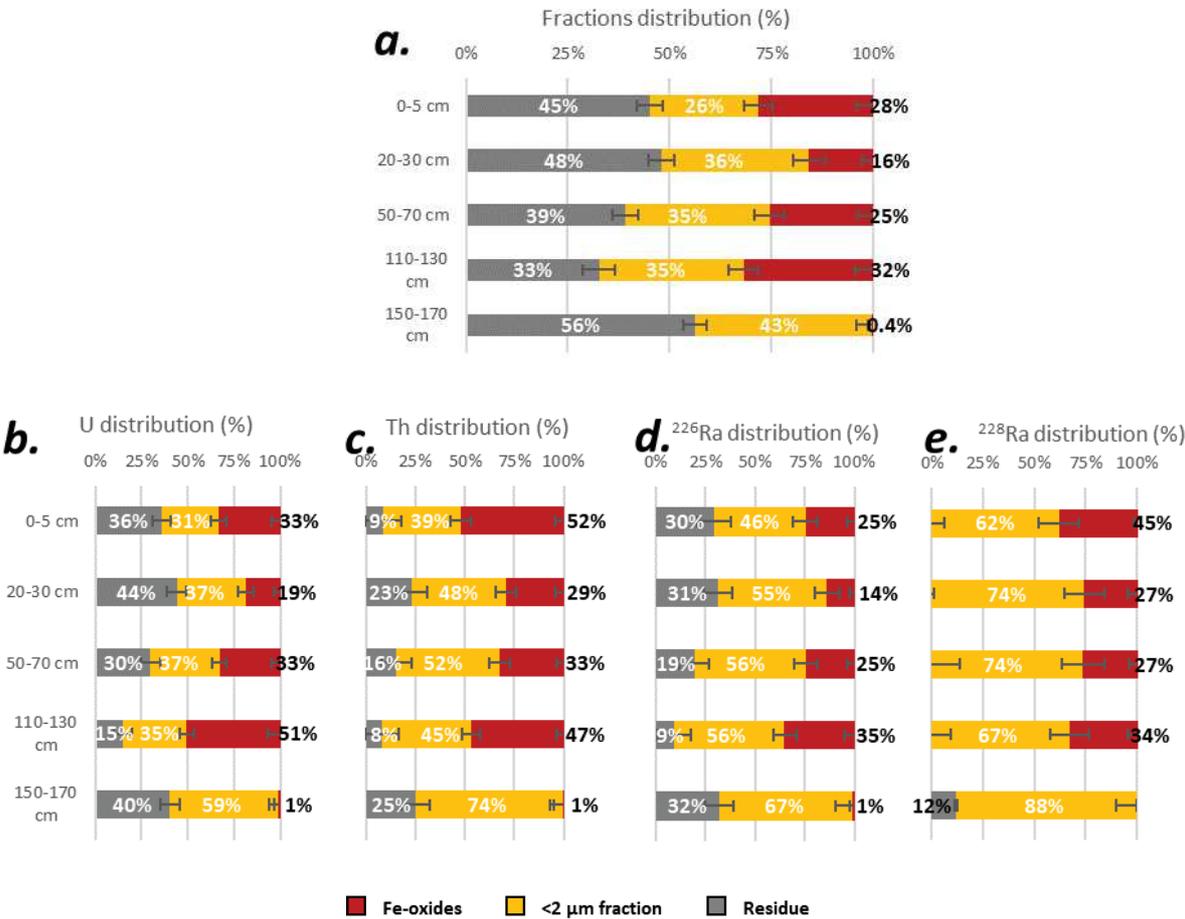


Figure 3-7 : Proportions of the separated soil fractions and distribution of U, Th and Ra isotopes within these fractions. The fraction distribution was estimated by solving the system of Eq. 1.

The resulting ^{238}U , ^{232}Th and Ra budgets are mainly controlled by Fe-oxides and $<2\ \mu\text{m}$ fractions that hold in all soil layers more than 56% of the nuclides (Figure 3-7). An analogous affinity of U with these mineral-fractions was highlighted, with a shared distribution of U between the $<2\ \mu\text{m}$, Fe-oxides and

residue fractions. However, U in the 110 – 130 cm layer the main location of U in the Fe-oxides fraction (51 %) is due to the abundance of Fe-oxides in this layer. The ^{232}Th budget is more clearly dominated by the $< 2 \mu\text{m}$ fractions and the Fe-oxides fractions. The residual fractions is the lowest carrier of Th (up to only 25%) relative to the other fractions, but also relative to the other nuclides, i.e.: ^{238}U and Ra. These results, also highlighted by the low ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) activity ratios observed in the $< 2 \mu\text{m}$ fractions (Figure 3-2.f.), are consistent with the strong Th affinity with iron oxides (Langmuir & Herman, 1980; Porcelli *et al.*, 2001b; Bosia *et al.*, 2017) and clay-minerals (Syed, 1999) previously reported. U has usually a strong affinity for Fe-oxides and for clay-minerals as well (Ames *et al.*, 1983a; Ames *et al.*, 1983b; Allard *et al.*, 1999; Syed, 1999; Chabaux *et al.*, 2003; Bachmaf & Merkel, 2011). However, in case of neutral or alkaline waters and in the presence of carbonates, uranyl-carbonate complexes can predominate and then inhibited the U retention onto minerals such as Fe-oxides and clays (Hsi & Langmuir, 1985; Waite *et al.*, 1994; Duff & Amrhein, 1996; Bargar *et al.*, 2000; Payne *et al.*, 2004; Gustafsson *et al.*, 2009). The higher distribution of Th between the $< 2 \mu\text{m}$ fractions and the Fe-oxides, compared to U, may likely be explained by the complexation of U to carbonates, at least on the shallowest horizons of the soil profile.

In contrast to U and Th, Ra isotopes show a clear affinity to the $< 2 \mu\text{m}$ fraction, with a proportion hold in this fraction increasing with depth from 46% to 67% for ^{226}Ra and from 63 to 88% for ^{228}Ra . The more balanced distribution of ^{238}U or ^{232}Th between the soil fractions shows that this Ra $< 2 \mu\text{m}$ fraction association is due to a specific redistribution of Ra itself, rather than parent nuclides mobility. This confirms the previous hypothesis suggested by Pourcelot *et al.* (2017) on regional soil profiles that fine particles such as clay minerals are strongly involved in the retention of Ra. Several authors also reported such strong Ra affinity with clay minerals (Wang *et al.*, 1993; Boscov *et al.*, 2001; Tachi *et al.*, 2001; Reinoso-Maset & Ly, 2016; Robin *et al.*, 2017). The ^{228}Ra isotope shows an even more specific association to the $< 2 \mu\text{m}$ fraction, yielding no ^{228}Ra , or very few, left in the residual fractions. Even if a part of the ^{228}Ra location is due to ^{232}Th location, i.e.: the residual fraction is depleted in ^{232}Th , it does not explain the apparently complete removal of ^{228}Ra from residue fraction. This depletion involves, owing to the short ^{228}Ra half-life (5.8 y) a really fast and continuous leaching process from the residue. These results suggest an apparent difference in Ra isotopes mobility, which have only rarely been reported previously (Marley *et al.*, 1993; Gonnee *et al.*, 2008). We deepen investigate these differences on a dedicated part of the discussion (section 4.4.).

For most of these soil samples, affinities of the four nuclides with Fe-oxides fractions (mainly constituted of goethite) decreased in the following order: Th > U > Ra; whereas, affinities with $< 2 \mu\text{m}$ fractions (mainly constituted of kaolinite) decreased in the following order: Ra > Th > U.

4.3. Uranium isotopes redistribution

Bulk soil samples exhibit $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) < 1$ and $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}) > 1$, which might be explained by a preferential loss of ^{234}U relative to ^{238}U and of U relative to Th. Alpha recoil process or preferential leaching of ^{234}U and ^{238}U are classically invoked to explain such ^{234}U - ^{238}U - ^{230}Th fractionation during chemical weathering (Bourdon *et al.*, 2003; Maher *et al.*, 2006; Chabaux *et al.*, 2008; Neymark, 2011; DePaolo *et al.*, 2012). Alternatively, the excess ^{230}Th relative to ^{234}U and ^{238}U could also be explained by an external input of ^{230}Th , such as atmospheric deposits. However, the analysed aerosol particles show activity ratios $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) > 1$ (1.012 – 1.040) and $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}) < 1$ (0.84 – 0.85, Table 3.2), consistent with previously reported $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) > 1$ and $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}) < 1$ for Saharan dust (Rydell & Prospero, 1972; Pelt *et al.*, 2013) as well as $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) > 1$ in Monaco dusts (Pham *et al.*, 2017), that are not consistent with the observed $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) < 1$ and $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}) > 1$ of bulk soil. The observed ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th disequilibria in bulk soil seem therefore to highlight a leaching of both U isotopes from these samples. In contrast, within separated soil fractions, the $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ activity ratios significantly higher or lower than 1 observed in the Fe-oxides and the $< 2 \mu\text{m}$ fraction respectively (Figure 3-2.a) could, at first glance, suggest a simple transfer of ^{234}U from one fraction to another. However, mass balance calculations emphasize the net amount of ^{234}U (Figure 3-3.b) or the amount of ^{234}U relative to ^{238}U (Figure 3-3.a) gained or lost by each fraction. These calculations clearly demonstrate that the excess of ^{234}U in Fe-oxides is higher than the deficit in the $< 2 \mu\text{m}$ fraction, implying that Fe-oxides had collected more ^{234}U than the $< 2 \mu\text{m}$ fraction had lost. A more careful examination of U isotopes redistribution between the different soil fractions must therefore be made.

A. Input of ^{234}U to Fe-oxides fractions

The $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) > 1$ observed in Fe-oxides through the entire soil profile suggests that U, or at least ^{234}U , is adsorbed to - or co-precipitated with - goethite that mainly comprises this fraction. Innocent *et al.* (2019) also reported $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ratios ranging from 1.04 and 1.18 in some similar ferruginous nodules from Poitou (France) soils. Since the bulk soil samples exhibit $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ activity ratios ≤ 1 , a transfer of ^{234}U from another soil fraction to Fe-oxides rather than an external ^{234}U -rich input can be expected. However, such U mobility does not seem consistent with the $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ ratio equal to 1 observed in the Fe-oxides fractions of the shallowest layers ($< 70 \text{ cm}$). Indeed, a "recent" gain of ^{234}U to Fe-oxides fractions would induce fractionation between ^{230}Th and ^{234}U , with a subsequent $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}) < 1$. A ^{238}U removal without ^{234}U and ^{230}Th loss could theoretically induce such $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) > 1$ and $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}) = 1$. Mere ^{238}U loss is however unlikely to happen without mobilisation of ^{234}U . Consequently three hypotheses remain to explain the observed disequilibria:

- i) ^{234}U (and possibly ^{238}U) was incorporated a long time ago to Fe-oxides and a closed-system evolution since allowed the return to the $^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$ equilibrium
- ii) ^{234}U was incorporated continuously to Fe-oxides and, as in the previous scenario, the time elapsed allow the return to the $^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$ equilibrium
- iii) ^{230}Th was incorporated to Fe-oxides in addition to U isotopes

The closed-system evolution considered in the first hypothesis allows to calculate the age of U uptake using the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th theoretical evolution:

$$\begin{aligned}
 ({}^{238}\text{U})_t &= ({}^{238}\text{U})_0 e^{-\lambda_{238} \cdot t} \\
 ({}^{234}\text{U})_t &= ({}^{238}\text{U})_t * [1 - e^{-\lambda_{234} \cdot t}] + ({}^{234}\text{U})_0 * e^{-\lambda_{234} \cdot t} \\
 ({}^{230}\text{Th})_t &= ({}^{238}\text{U})_t * \left[1 + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{234} - \lambda_{230}} e^{-\lambda_{234} \cdot t} + \frac{\lambda_{234}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} e^{-\lambda_{230} \cdot t} \right] - ({}^{234}\text{U})_0 \\
 &\quad * \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{234} - \lambda_{230}} * [e^{-\lambda_{234} \cdot t} - e^{-\lambda_{230} \cdot t}] + ({}^{230}\text{Th})_0 * e^{-\lambda_{230} \cdot t}
 \end{aligned} \tag{Eq. 5}$$

where (^nN) stands for the activity of ^{234}U , or ^{230}Th and (^nN)₀ the corresponding initial activity at $t = 0$; λ_n are decay constants of the nuclide ^nN , respectively.

The minimum age is given assuming no ^{238}U uptake, i.e.; $({}^{230}\text{Th}/{}^{238}\text{U})_i = 1$. In this case, the measured $({}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}) = 1.14$ and $({}^{230}\text{Th}/{}^{234}\text{U}) = 1$ activity ratios would imply an evolution during 190 ky from an initial $({}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U})_0 = 1.24$. In case of ^{238}U uptake, the time required to the return to the radioactive equilibrium increases. Such long U-Th closed-system behaviour in terrestrial ferruginous nodules was previously assessed (Short et al., 1989; Allard et al., 2018). However, these latter samples were also able to quantitatively retain He (Allard et al., 2018) while our samples show evidence of ^{222}Rn escape (see section 4.4. below). In addition, the obvious ^{230}Th - ^{226}Ra and ^{232}Th - ^{228}Ra open-system characteristics of our samples, i.e: $(\text{Ra}/\text{Th}) \neq 1$, strongly claim against a possible closed-system evolution during more than 190 ky.

The two following hypotheses ii) and iii) imply an open-system evolution where radioactive decay, as well as continuous gain of nuclides control the evolution of each nuclide abundances (^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th) through time. Such system can be described with the following differential equations (modified from Dequincey *et al.* (2002) and Dosseto *et al.* (2008a)):

$$\begin{aligned}
 \frac{d{}^{238}\text{U}}{dt} &= -\lambda_{238} \cdot {}^{238}\text{U} + f_{238} \cdot {}^{238}\text{U}_0 \\
 \frac{d{}^n\text{N}}{dt} &= \lambda_{n-1} \cdot {}^{n-1}\text{N} - \lambda_n \cdot {}^n\text{N} + f_n \cdot {}^n\text{N}_0
 \end{aligned} \tag{Eq. 6}$$

Where nN stands for the number of ${}^{234}\text{U}$, or ${}^{230}\text{Th}$ atoms and nN_0 the corresponding initial abundances at $t = 0$; f_n , and λ_n are the input and decay constants of the nuclide nN , respectively.

The hypothesis ii) ascribes ${}^{238}\text{U}$ - ${}^{234}\text{U}$ - ${}^{230}\text{Th}$ disequilibria in Fe-oxides fractions to a mere and continuous input of ${}^{234}\text{U}$. Such ${}^{234}\text{U}$ input without ${}^{238}\text{U}$ can correspond to a direct α -recoil of ${}^{234}\text{Th}$ from the surrounding minerals (Kigoshi, 1971).

The set of model equations (Eq. 6.) was solved by a Monte Carlo approach on the unknown gain constants, using the differential equation solver (ode45) proposed by the Matlab® commercial software. We randomly tested 5×10^5 sets of random f_{234} and f_{238} values ranging from 10^{-8} to 10^{-5} y^{-1} and solved the differential equations over 1.5 Ma. No input of ${}^{230}\text{Th}$ was assumed ($f_{230} = 0$) and initial (${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$) and (${}^{230}\text{Th}/{}^{234}\text{U}$) activity ratios were at secular equilibrium. The required ${}^{234}\text{U}$ input constant and minimum time allowing the (${}^{230}\text{Th}/{}^{234}\text{U}$) ratio to return to equilibrium are $f_{234} = 4 - 5 \times 10^{-7} \text{ y}^{-1}$ and 700 ky (Figure 3-8). This f_{234} range corresponds to the minimum values because no ${}^{230}\text{Th}$ input was considered. If a small input of ${}^{230}\text{Th}$ is, in addition, assumed, f_{234} can increase and the required time to reach the measured ratios decrease jointly. Only 500ka would be required for instance with $f_{234} = 5.5 \times 10^{-7} \text{ y}^{-1}$ and $f_{230} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ y}^{-1}$. With the considered conditions (no ${}^{230}\text{Th}$ input), all the suitable sets of solution show a f_{238}/f_{234} ratio below 0.2, meaning that, without ${}^{230}\text{Th}$ input, the observed activity ratios imply no significant ${}^{238}\text{U}$ input.

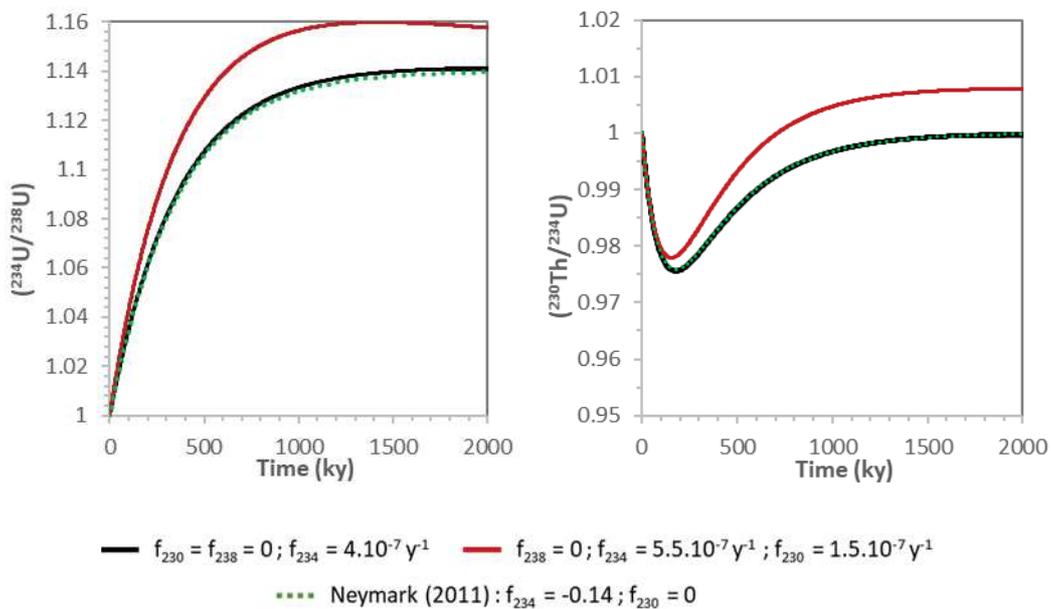


Figure 3-8 : Results of the model simulations for the Fe-Oxides fraction in the shallowest soil layers (< 70cm)

Such α -recoil gain of ${}^{234}\text{U}$ implies, to be significant at the grain-size scale, a large surface area. This parameter was not measured in our samples. However, SEM pictures of similar nodules from

French or Sicilian soils (Latrille *et al.*, 2001; Palumbo *et al.*, 2001) highlight the large porosity generally observed in these deposits. In addition, the needle-like morphology of goethite, i.e.: the main identified mineral in our samples, yields specific surface area as large as 100 m²/g (Hiemstra *et al.*, 1989; Hiemstra & Van Riemsdijk, 1996; Weng *et al.*, 2008). Such specific surface areas would be sufficient to drive significant α -recoil gain. Similar post-depositional redistribution of the U isotopes via α -recoil gain of ²³⁴U was previously proposed in corals and marine carbonates (Henderson *et al.*, 2001; Thompson *et al.*, 2003; Villemant & Feuillet, 2003). More recently Neymark (2011) applied the same model to soil calcretes. It should be noted that the mathematical formalism proposed in all the studies mentioned above is slightly different than the one proposed in the present study and is an approximation not strictly true to describe the case of ²³⁴U gain (see Thompson *et al.* (2003) for further details). It however yields the same evolution of the activity ratios than the one predicted by our model (Figure 3-8).

Alternatively to a gain of recoiled ²³⁴U over really long time, a sorption of U from the seepage waters could be inferred. In this case, a gain of both U isotopes is expected. The model tested above however demonstrates that the observed activity ratios cannot be reproduced if a gain of ²³⁸U occurs without ²³⁰Th input. A gain of ²³⁸U therefore implies an additional input of ²³⁰Th (hypothesis iii). The resolution of the model equations (Eq. 6.) with $f_{230} \neq 0$ and $f_{234}/f_{238} < 3.5$ (10^5 sets over the range 10^{-8} - 10^{-5} y⁻¹) yields an unresolved system, i.e.: an infinity of solutions can be found over the entire range of investigated values. It demonstrates however that a minimum f_{230}/f_{238} ratio > 0.7 is required, implying that a similar or even a higher input flux of ²³⁰Th relative to ²³⁸U is mandatory. The origin of such ²³⁰Th flux therefore arises. External ²³⁰Th input by atmospheric wet deposition is precluded and aerosol particles do not show, at least today, excess of ²³⁰Th ($(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}) = 0.84\text{-}0.85$, Table 3.2). A transfer from one - or more- other soil fractions would then be required. However, such transfer would necessitate similar or even higher mobilization of ²³⁰Th relative to ²³⁸U from the source-fraction, and similar uptake by the Fe-oxides in the different soil layers down to -70 cm at least. Despite recent reports of enhanced Th mobility in soils due to organic complexation (Dosseto *et al.*, 2008a; Rezzoug *et al.*, 2009; Rihs *et al.*, 2011b; Keech *et al.*, 2013; Gontier *et al.*, 2015), a similar organic mobilization of ²³⁰Th and ²³⁸U followed by similar adsorption onto the Fe-oxides nodules in shallow (0-5cm) as well as in deeper (50-70 cm) soil layers seems highly unlikely.

These various models therefore suggest that a continuous and slow uptake of ²³⁴U produced by α -recoil from surrounding fractions most likely explain the activity ratios measured in the Fe-oxides fractions. Since α -recoil ejection is significant only from solids with large specific surface area, the fine soil fraction could therefore be expected to be the source of recoiled ²³⁴U. And indeed, the < 2 μm fractions show a deficit of ²³⁴U ($(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) < 1$ and $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}) > 1$). However, if this fraction was the

source of ^{234}U , its $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ activity ratios would be at radioactive equilibrium, owing to the presumed slow input rate of ^{234}U in Fe-oxides. Without additional process, the time-dependent return to ^{230}Th - ^{234}U equilibrium in the sink would induce a return to equilibrium in the source as well. Actually, the $< 2\ \mu\text{m}$ fractions exhibit $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}) > 1$. In contrast, and despite the relative large uncertainties of our estimations, the residual fraction shows a $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ activity ratio at or close to radioactive equilibrium (Table 3.2), pointing out this fraction as the source of the recoiled ^{234}U . As for the Fe-oxides, this hypothesis implies that a large specific surface area of this residual fraction.

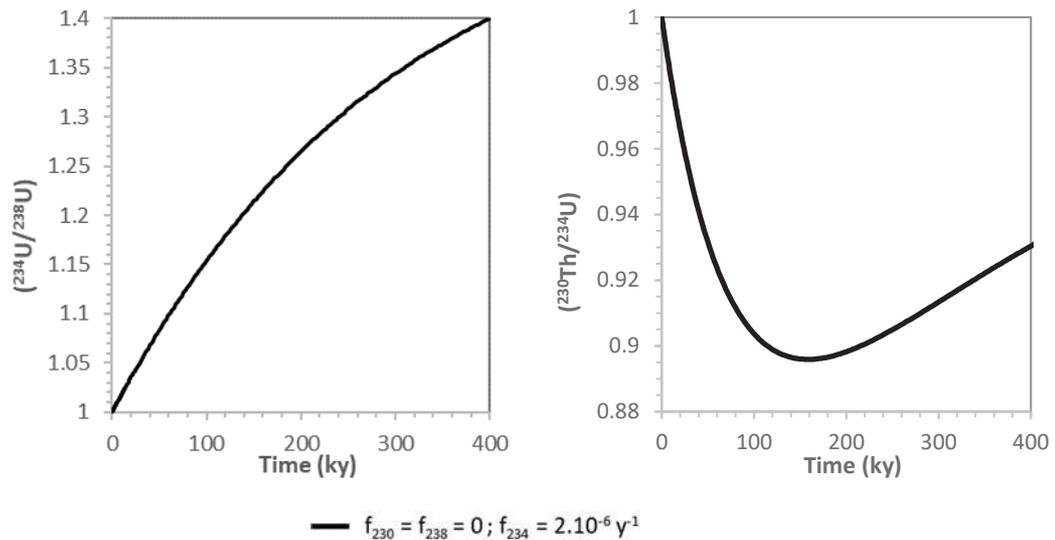


Figure 3-9 : Results of the model simulations for the Fe-Oxides fraction in the deepest soil layers (i.e. 110-130 cm)

B. U loss from the $< 2\ \mu\text{m}$ fractions

The $< 2\ \mu\text{m}$ fractions exhibit $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) < 1$ and $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}) > 1$, which suggest a preferential loss of ^{234}U relative to ^{238}U and of U relative to Th. As mentioned above, a simple transfer from the $< 2\ \mu\text{m}$ fraction to Fe oxide does not seem to occur. In contrast, the $< 2\ \mu\text{m}$ fractions and the bulk soil samples show the same deficit $\Delta(^{234}\text{U})$ with respect to ^{230}Th , while Fe-oxides and residual fractions have $\Delta(^{234}\text{U})$ close to zero (Figure 3-3.b). This suggests that the $< 2\ \mu\text{m}$ fraction is the fraction that hold the $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ disequilibria recorded in the bulk soil samples. The ^{234}U loss observed in the bulk soil samples seems therefore to be due to the ^{234}U mobilisation from the $< 2\ \mu\text{m}$ fractions. Unfortunately, the heterogeneity of the parent material precludes the use of the observed $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ activity ratio evolution from depth to the surface as a chronometer. U mobility in the deepest layers ($< 70\text{cm}$)

The 110 – 130 cm layer displays the highest Fe-oxides fractions (32 %, Figure 3-7.a)). In contrast to the rest of the profile, the bulk soil exhibits both $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ and $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ activity ratios at equilibrium and the Fe-oxides fraction shows a $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ ratio below 1. Such activity ratios in Fe-oxides can be reproduced by the model of ^{234}U input by α -recoil, proposed above for the rest of the

profile (hypothesis ii in section 4.3.1). The ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) ratio lower than 1 implies a shorter duration of the process. In this case however, a minimum ^{234}U input rate f_{234} equal to $2 \times 10^{-6} \text{ y}^{-1}$ over maximum 80 ky is required to successfully describe the observed activity ratios (Figure 3-9). Such almost one-order higher input constant relative to the shallow samples ($f_{234} = 4 - 5 \times 10^{-7} \text{ y}^{-1}$ without ^{230}Th input) might reflect either a different source of ^{234}U , or a more efficient complexation of ^{234}U to the Fe-oxides surface. Alternatively, a joint input of ^{234}U and ^{238}U can produce, unlike in the shallowest layer, the measured activity ratios. Therefore an additional or a different mechanism of U uptake can occur in this layer, that is also highlighted by the bulk and $< 2 \mu\text{m}$ fraction relationship. Indeed, the $< 2 \mu\text{m}$ fraction of this layer hints U depletion while the bulk soil, in contrast to shallowest layers, does not ($(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) = (^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}) = 1$). It therefore implies that the U is mobilized from $< 2 \mu\text{m}$ fractions without loss at the bulk scale. Consequently, the U lost from the $< 2 \mu\text{m}$ fraction must be uptaken by another mineral fraction of this layer which most likely appears to be the Fe-oxides. A sorption of the U lost from the $< 2 \mu\text{m}$ fraction to Fe-oxides can therefore be inferred in the Fe-rich 110 – 130 cm layer. Such sorption does not occur in the shallowest layer. A decrease with depth of dissolved CO_3^{2-} anions in soil solutions could explain such U sorption due to the decrease of uranyl-carbonates complexes species (Hsi & Langmuir, 1985; Waite *et al.*, 1994; Bargar *et al.*, 2000).

The low amount of Fe-oxides in the deepest 150-170 cm soil layer yields difficulties to reliably identify a similar process in this layer. For instance, the small loss of U from the bulk soil, assessed by slight ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th disequilibria, could be due to a reduced sorption of dissolved U (as in the shallowest layers) as well as a deficit of available reactive sites, due to the low amount of Fe-oxides. However, the high concentration of U in the Fe-oxides of this layer (6.2 $\mu\text{g/g}$ against 3.5 $\mu\text{g/g}$ in the shallowest layers, Table 3.2) hints at a similar enhanced U sorption at the Fe-oxides surface.

In sum, the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th disequilibria observed in the bulk soil and separated fractions suggest that in the shallowest layers ($< 70 \text{ cm}$) a transfer of ^{234}U from the residual fraction to Fe-oxides occurs, while the $< 2 \mu\text{m}$ fraction releases some U that is not retained, yielding a loss of U at the bulk soil scale (Figure 3-3.a). Therefore the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) and ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) disequilibria observed in the bulk soil is almost exclusively due to the $< 2 \mu\text{m}$ fraction weathering intensity. The ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratio only slightly below 1 observed in the bulk soil while the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) in the $< 2 \mu\text{m}$ fraction is significantly < 1 reflects the U distribution within the soil. For instance, a mixing of a fraction with ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) = 0.952 (value in the 20-30 cm $< 2 \mu\text{m}$ fraction) and a fraction with ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) = 1 (hypothetically representing the mixture Fe-oxides- residue from which transfer of U occurs without output) yields a mean ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) ratio of 0.986 (value measured in the 20-30 cm bulk soil layer) if 29 % of ^{238}U is located in the $< 2 \mu\text{m}$ fraction. This calculation, entirely independent of the calculations of U distribution reported in Figure 3-7.a, is consistent with these latter ($37 \pm 4 \%$ of U in the 20-30 cm $< 2 \mu\text{m}$ fraction). In contrast,

in deepest soil layers (below 70 cm) the U released by the < 2 μm fraction seems more efficiently scavenged by surrounding Fe-oxides, yielding to a reduced leaching of U at the bulk scale from this part of the soil.

4.4. Radium mobilisation

A. Mobilisation processes of ^{226}Ra

Bulk soil samples exhibit ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) activity ratios close to radioactive equilibrium through the entire soil profile which strongly suggest that no ^{226}Ra mobility occurred at the bulk scale while the ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) activity ratios < 1 in Fe-oxides suggests a significant leaching of ^{226}Ra from this fraction. Indeed, the scenario retained above to explain U data implies no or slow gain rate of ^{230}Th in Fe-oxides fractions with respect to the short decay of ^{226}Ra (i.e. half-life of 1600 y). Therefore, the ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) disequilibria observed in this fraction most likely reflect ^{226}Ra mobility. Consequently the ^{226}Ra mobilised from Fe-oxides must be sorbed to another mineral fraction within the soil layer. Actually, a significant excess of ^{226}Ra with respect to ^{230}Th is observed in the <2 μm fractions. However, the estimation of the amount of ^{226}Ra in deficit or excess with respect to ^{230}Th (Fig 3c) show that the excess of ^{226}Ra in the <2 μm fractions (2.9 ± 0.5 to 6.0 ± 0.8 mBq per gram of bulk soil) is higher than the deficit of ^{226}Ra observed in Fe-oxides (-0.1 ± 0.3 to -4.7 ± 0.7 mBq per gram of bulk soil), implying to consider an additional transfer of ^{226}Ra from the residual fraction (including quartz, feldspar and organic matter) to the < 2 μm fraction, (-1.4 ± 1.3 to -3.0 ± 1.2 mBq per g of bulk soil).

The significant loss of ^{226}Ra from Fe-oxides and residual fractions ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th} = 0.7$) highlights the matter of the ^{226}Ra location within the solids. Short *et al.* (1989) observed a similar enhanced leaching of Ra, relative to U and Th, out of soil ferruginous nodules from Australia, and explained this mobility by the large difference between Fe and Ra ionic radii (0.64 vs 1.43 Å respectively). However, beside this chemical consideration, a significant loss from the whole Fe-oxide samples raises the issue of the transport through the solid. The large specific surface area expected for both fractions to explain U data (α -recoil process) was already assessed above (section 4.3.1.). In addition, some clues of the significant amount of ^{226}Ra located close to the solid-water interface of the Fe-oxides are also suggested by the ($^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$) ratios. Except in the 0-5 cm surface layer where atmospheric input of ^{210}Pb occurs, this ratio is indeed significantly lower than 1 (0.47 – 0.82) in Fe-oxides. Owing to the really small mobility of ^{210}Pb generally observed in soils (Matisoff, 2014), these ratios below 1 can most likely be explained by ^{222}Rn escape. This nuclide is a decay product of ^{226}Ra before ^{210}Pb and, as inert gas, is not retained in the solids by chemical bonds. In case of ^{226}Ra located at or close to the surface of the mineral, the produced ^{222}Rn would therefore escape instead of being trapped within the mineral lattice (Andrews & Wood, 1972; Ball *et al.*, 1991). The escape of ^{222}Rn would consequently result in a lack of

^{210}Pb production in the mineral. The measured ($^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$) ratios in Fe-oxides thus suggest that up to 50% of ^{226}Ra might be located close to the water-solid interface of the Fe-oxides, and then be available for desorption processes.

Consistent to the dominant association of Ra with the $< 2 \mu\text{m}$ fraction, the strong affinity of Ra with clay minerals was previously reported (Wang *et al.*, 1993; Boscov *et al.*, 2001; Tachi *et al.*, 2001; Reinoso-Maset & Ly, 2016). A recent experimental and predictive modelling study for radium ion-exchange on a swelling clay (i.e. beidellite) exhibits the significant role of smectites in the adsorption of radium at low pH conditions ($\text{pH} \leq 6$) on complex mixtures, representative of natural matrixes, including organic material and Fe(III)-oxy/hydroxides (Robin *et al.*, 2017). The authors suggest that the contribution of smectite to the adsorption of ^{226}Ra is of the same order of magnitude or even greater than that of organic material, for $\text{pH} < 6$. Chen & Kocar (2018) also demonstrated that the sorption of Ra on sodium montmorillonite is larger than on Fe-(hydr)oxides (including goethite, ferrihydrite and pyrite) over all tested pH values (i.e. from 3 to 9). In other hand, several studies also reported that Ra mobility is mainly controlled by Fe-Mn-Al oxides (Ames *et al.*, 1983b; Gonnee *et al.*, 2008; Thiry & Van Hees, 2008; Sajih *et al.*, 2014). However, no evidence for irreversible incorporation within the goethite lattice was found during ferrihydrite-goethite transformation (Sajih *et al.*, 2014). This latter study also showed that calcium can strongly compete with Ra for Fe-oxides surface sites and showed the large influence of pH on Ra sorption at the Fe-oxides surface. It clearly demonstrated the almost negligible sorption at $\text{pH} < 5$, consistent with the results of Gonnee *et al.* (2008) on Fe-Mn-rich sediments. For comparison, albeit quite dependent of the experimental conditions, at $\text{pH} = 5$ the distribution coefficient K_d for Ra sorption on smectite surface ranges from 300 to 3000 ml.g^{-1} (depending on the solution ionic strength, Robin *et al.* (2017)) while it remains below 10 for Ra sorption on ferrihydrite and goethite (Sajih *et al.*, 2014). The pH of the study soil ranges from 4.3 to 4.8 (Table 3.1), probably explaining the predominant sorption of ^{226}Ra to clay minerals rather than iron oxides or organic matter. These results also suggest a desorption of Ra from Fe-oxides surface, implying a weak binding of Ra to this material.

B. Contrasted mobility of Ra isotopes

Unlike the ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) activity ratios close to radioactive equilibrium in the bulk soil samples, the ($^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$) ratios are below unity through the entire soil profile (Figure 3-2), inferring a net loss of ^{228}Ra . The short half-life of ^{228}Ra implies a fast and continuously active removal of the nuclide. In the separated fractions, the ($^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$) ratios emphasize similar disequilibria that ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) ratios, i.e.; < 1 in the Fe-oxides, > 1 in the $< 2 \mu\text{m}$ fractions. In the shallowest layer (above 70 cm) the excess of ^{228}Ra in the $< 2 \mu\text{m}$ fractions (+8 to 10 mBq/g) is significantly higher than the deficit of ^{228}Ra in Fe-oxides ($- 3.3$ to $- 4.7 \text{ mBq/g}$) but is, unlike ^{226}Ra , close to the deficit in the residual fraction ($- 7.9$ to $- 9.3$

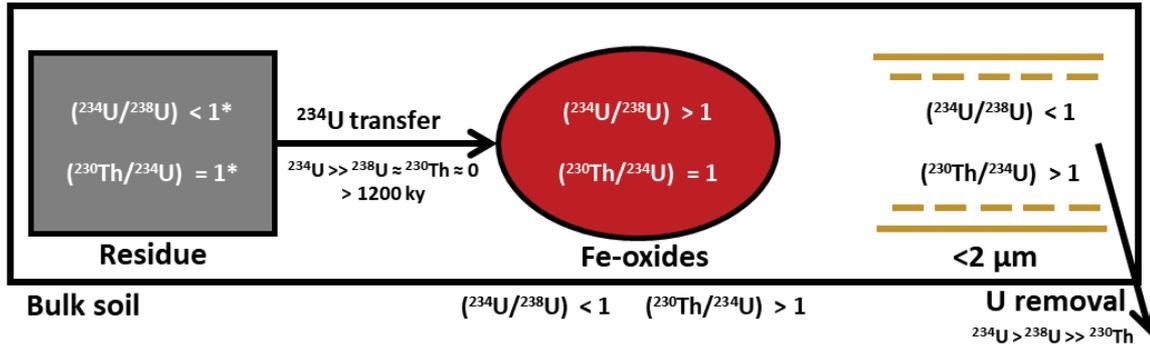
mBq/g, Fig 3d). From mass balance estimations the deficit in this latter fraction involves a concentration of the remaining ^{228}Ra close to zero (Figure 3-7), implying that almost all the ^{228}Ra produced by the decay of ^{232}Th in this fraction is mobilised. In turn, the deficit of ^{228}Ra in Fe-oxides closely corresponds to the ^{228}Ra net loss at the bulk scale. A transfer of ^{228}Ra from the residual fraction to the $< 2 \mu\text{m}$ fraction is therefore expected, and the ^{228}Ra removed from Fe-oxides seem to be lost while the ^{226}Ra removed from the same fraction was retrieved in the $< 2 \mu\text{m}$ fraction. In contrast to shallow layers, in the deepest 110-130 cm layer the excess of ^{228}Ra in the $< 2 \mu\text{m}$ fractions is just balanced by the deficit of ^{228}Ra in Fe-oxides. As for U data, different processes seem to occur in shallow (above 70 cm) and deep soil.

These results therefore highlight a mobilisation of Ra from two soil fractions, i.e. Fe-oxides and residual fractions, but with an apparently striking difference of mobility between Ra isotopes: a much more intense removal of ^{228}Ra relative to ^{226}Ra from the residual fraction that cannot solely be explained by the Th depletion, relative to U, in this fraction, and the net loss of ^{228}Ra while ^{226}Ra is retained at the bulk scale.

Only few studies previously assessed such differences of Ra isotopes mobility. Marley *et al.* (1993) reported a higher mobilization of ^{228}Ra relative to ^{226}Ra after the injection of water with dissolved organic matter in a sandy aquifer. Gonnee *et al.* (2008) also reported that the ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) activity ratios desorbed from sediment cores of a subterranean estuary change with salinity. Rezzoug *et al.* (2009) also observed discrepancy between ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) and ($^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$) in a soil profile, where the ^{228}Ra was depleted with respect to ^{232}Th , but not ^{226}Ra with regard to ^{230}Th . The authors suggest an enhanced mobility of ^{230}Th relative to ^{232}Th to explain these apparent differences between Ra isotopes. Similarly, several studies reported a distinct mobility between Th isotopes (i.e. ^{230}Th and ^{232}Th), generally attributed to a distinct location of the two isotopes in the soil or the sediment fractions (Dosseto *et al.*, 2008a; Ma *et al.*, 2010; Keech *et al.*, 2013). In the present study, the enhanced removal of ^{228}Ra relative to ^{226}Ra from the residual fraction could reflect a more available location of ^{232}Th relative to ^{238}U in this fraction that includes quartz, feldspar and organic matter. Further identification of such specific ^{232}Th location remains tricky. The most intense ^{228}Ra mobilisation occurs in the shallowest layers (Figure 3-3.d) where feldspars was specifically identified but no clue of a ^{232}Th -enrichment in feldspar arises. More likely, the shallowest layers hold a significant content organic matter (Kirchen *et al.*, 2017b), and the well-known strong complexation of ^{232}Th with organic matter (e.g.: Langmuir & Herman (1980); Oliva *et al.* (1999)) could yield highly removable ^{228}Ra . However, albeit less intense, some ^{228}Ra removal from the residual fraction occurs even in the deepest 150-170 cm soil layer, where organic matter is negligible (Kirchen *et al.*, 2017b).

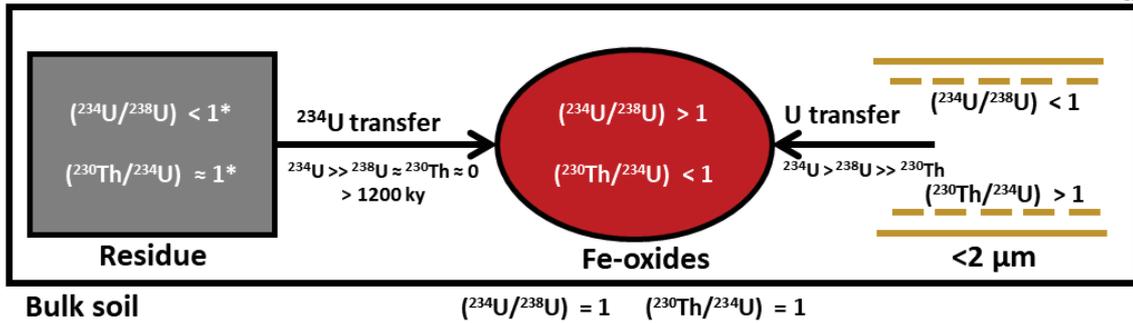
0 – 5 cm; 20 – 30 cm; 50 – 70 cm

a.



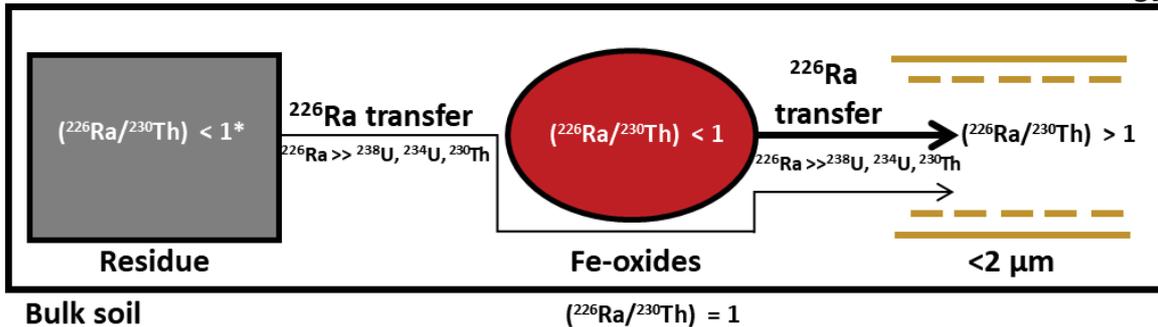
110 - 130 cm

b.



0 – 5 cm; 20 – 30 cm; 50 – 70 cm; 110 – 130 cm; 150 – 170 cm

c.



0 – 5 cm; 20 – 30 cm; 50 – 70 cm; 110 – 130 cm; 150 – 170 cm

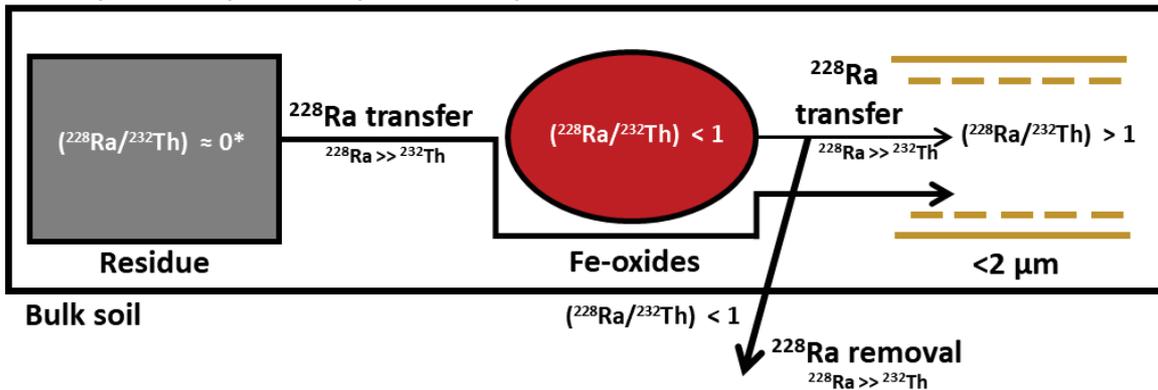


Figure 3-10 : Illustration of the ^{238}U - ^{234}U (a, b) and ^{226}Ra (c)- ^{228}Ra (d) ^{230}Th redistribution within the soil fractions. For U, shallow, i.e.: < 70 cm (a) and deep (b) soil layers are distinguished *The residue disequilibria were estimated from nuclides mass balan

In addition, the loss of ^{228}Ra at the bulk soil scale could reflect a lack of ^{228}Ra restitution, rather than a real enhanced ^{228}Ra isotope mobility. Indeed, several studies previously highlighted the important transfer of Ra to the plants (review in IAEA (2014)), the possible influence of vegetation on Ra isotopes in soils (Rihs *et al.*, 2016), and the long residence time, i.e. several years, of Ra inside the vegetation (Baeza *et al.*, 1999). Owing to the short half-life of ^{228}Ra , such long residence time can produce a significant decay of ^{228}Ra during the cycling of Ra through the trees, while ^{226}Ra will not be affected. The restitution to the soil of the Ra removed by the vegetation would therefore produce a ^{228}Ra - depleted flux of restitution while ^{226}Ra cycling would remain invisible in a close-to steady-state system, i.e.: without wood export for instance. To our knowledge, such ^{228}Ra loss from a significant soil thickness has never been reported, i.e.: generally only isolated soil horizons show a ^{228}Ra depletion (e.g. Rezzoug *et al.*, 2009; Rihs *et al.*, 2011b; Gontier *et al.*, 2015; Rihs *et al.*, 2016). These results therefore imply that in the study site the Ra flux involved in the biological cycle is high enough to impact the soil down to at least 1 m depth. Further investigations beyond the scope of this study would however be necessary to precise this bio-geochemical cycling.

4.5. Implications for U-series dating method

Recent publications have investigated mineral separations and sequential extractions of primary and/or secondary minerals to probe weathering rates (Martin *et al.*, 2015; Menozzi, 2016; Menozzi *et al.*, 2016; Rihs *et al.*, 2016). The authors studied redistribution processes among minerals within sediment, soil or regolith profiles, since these processes can strongly interfere with the weathering signature recorded by U- series. Martin *et al.* (2015) successfully removed non-detrital matter and clay minerals using mild HF/HCl etching procedure to improve accuracy for comminution dating method. Menozzi *et al.* (2016) recommended to use pre-treatment procedures on saprolite and soil to derive regolith production rates using U- series isotope in basaltic weathering profiles. For soil samples, sequential extraction procedures were suggested by the authors to remove solution-derived minerals and organic matter. However, these pre-treatments might introduce artefacts in the estimates of U- series composition. Menozzi (2016) assessed quartz and biotite mineral separations in a regolith profile and show that adsorption processes occurred on the surface. Additional treatment to remove these adsorbed nuclides was needed. Lastly, Rihs *et al.* (2016) separated primary minerals (biotite, muscovite and perthitic feldspar) and selective extractions of the Fe and Al oxides were performed from several podzolic-soil profiles. The study revealed that a significant part of U and Th was primarily held by Fe-bearing silicates but the further U and Th mobility was associated to Al dynamics rather than Fe in these soils. These pedogenic processes led unsuitable U- series dating for the shallowest layers. However, soil production rates were deduced from deepest layers that were not affected for such processes.

In the present study, our results clearly demonstrate that bulk U- and Th- series disequilibria fail to probe weathering processes and durations, but instead reflect a mixing of different components with different storylines. For instance, the bulk ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) disequilibrium measured in the study soil only reflects a mixing between a close-to-radioactive equilibrium fraction (Fe-oxides and residual fractions) and a highly out-of-equilibrium fraction (the $< 2 \mu\text{m}$ fractions). The bulk ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) ratio, close to equilibrium through the entire soil profile also lead to an erroneous picture of U immobility. The meaning of the bulk data cannot, in this case, be related to weathering processes, and the separation of the different soil fractions becomes mandatory to reach an accurate information of the chemical mobility that occurs in this soil. Providing this separation was achieved, our results show that U-series data can deconvolute distinct storylines of the different soil fractions, over different time-scales. For instance, the ferruginous nodules acted like a “sponge” for U and fixed some ^{234}U released from the residual and $< 2 \mu\text{m}$ fractions over several hundreds of ky. This process however relate to the ferruginous nodules history that could have started within the sediment, before the strictly-speaking soil formation process, and can therefore not be related to a soil formation rate. In contrast, the $< 2 \mu\text{m}$ fractions, composed primarily of kaolinite minerals, show a continuous loss of U. Clays mineral might then be suitable for pedogenic process dating by long-lived U-series nuclides, i.e. clays residence time, in the case of a soil formed from a homogeneous bedrock, which was not the case in the present study. Minerals from the residual fractions could possibly allow U-series dating method, if careful identification and proper separation of each mineral were carried out.

5. CONCLUSIONS

U- and Th- series disequilibria, mineralogical and major analysis were measured in bulk samples and in separated fractions of a forested soil profile in order to evaluate the meaning of bulk soil data for weathering enquiry purpose. In particular, this study assesses the redistribution of U, Th and Ra nuclides between minerals fractions, and thus identifies the mechanisms and the time scale of the mobilisation and/or retention of these nuclides. The soil profile has been developed on acidic Valanginian heterogeneous sediments, mainly composed of goethite, clays, quartz, feldspar minerals and organic matter. Our results precise the respective role of clays and goethite in the U- and Th-series compositions at the bulk soil scale. The affinity of the nuclides for Fe-oxides decreases in the following order: $\text{Th} > \text{U} > \text{Ra}$ while the affinity for the $< 2 \mu\text{m}$ fraction decreases as: $\text{Ra} > \text{Th} > \text{U}$.

Despite an apparent moderate mobility at the bulk scale, an important transfer of U and Ra between mineral fractions was highlighted. For long-lived U-series nuclides, a transfer of ^{234}U from the residual fraction (including quartz, feldspar and organic matter) to Fe-oxides (goethite) was observed within the entire soil profile. ^{234}U may be mobilized from residual fraction by α -recoil process during

several hundreds of ky. We also highlighted a leaching of U from the < 2 μm fraction albeit through a different mechanism (removal of both isotopes) and over different time scale than the residual fraction U removal, leading the < 2 μm fraction to hold the ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) disequilibria observed in the current bulk soil. In the deepest soil layers, the migration of U is fully controlled by Fe-oxides leading to an apparent “close-system” at the bulk soil scale, i.e. ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) = ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) = 1, despite some important transfers between the mineral fractions. ^{226}Ra also shows an apparent immobility at the bulk scale. However, a poor retention of Ra by Fe-oxides was underlined, most likely due to the low pH of the soil (pH < 5). An important transfer of Ra occurs therefore from Fe-oxides, but also from the residual fraction, to the < 2 μm fraction, which act as a barrier to the release of Ra from the soil profile. Some discrepancy between Ra isotopes appears, since ^{228}Ra seems to be more efficiently removed from the residual fraction than ^{226}Ra and lost, unlike ^{226}Ra , at the bulk soil scale. A more available ^{232}Th location, relative to ^{238}U , in the residual fraction and a lack of ^{228}Ra restitution from the vegetation are assumed to explain these differences. These results therefore imply that in the study site the Ra flux involved in the biological cycle, invisible for ^{226}Ra but highlighted thanks to ^{228}Ra , is high enough to impact the soil down to at least 1 m depth.

This study contributes to the effort recently made to increase accuracy of the weathering production rates applying U- dating method to separated minerals and not to bulk soil samples. The < 2 μm fraction reveals to be promising U- dating soil fraction, if evidence of homogenous inherited clays minerals may be highlighted in the soil profile.

Acknowledgements: The authors acknowledge Eric Pelt for TIMS and MC-ICP-MS measurements assistance, Thierry Peronne and René Boutin for major elements analyses, Amélie Aubert for XRD analyses. This work was financially supported by an ANDRA and IRSN fellowship to EL and the CNRS-ANDRA-EDF-IRSN NEEDS Environnement program. This research is an EOST-IRSN-ANDRA contribution.

Chapitre 4.

CARACTERISATION DES FLUX EXPORTES DU Ra ET DE SES ASCENDANTS RADIOACTIFS PAR LES SOLUTIONS DE SOL A L'ECHELLE DE L'ECOSYSTEME DE MONTIERS

S1

1. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, il a été mis en évidence d'importants transferts en U et Ra entre les différentes fractions du sol, avec des mobilisations importantes de certains compartiments du sol vers d'autres, dépendant principalement de l'affinité de chacun de ces radioéléments avec ces fractions minérales. Il a été également constaté, comme pour le ^{226}Ra , que la majorité du transfert dans le sol avait lieu entre ces fractions minérales séparées. Une part de ces radioéléments doit cependant transiter entre les différents compartiments du système eau-sol-plante. L'objectif premier de ce chapitre est ainsi de comprendre l'origine et les mécanismes de mobilisation de ces radioéléments au sein des différents compartiments du système eau-sol-plante, en se focalisant sur les processus de surface, là où la végétation influence principalement le cycle biogéochimique de ces éléments. Puisqu'elles sont potentiellement situées à l'interface entre le sol et la végétation et qu'elles contrôlent de nombreux processus biogéochimiques, les solutions de sol sont essentielles à appréhender et caractériser (Ranger *et al.*, 2001).

Pour cela, les solutions gravitaires du sol ont été collectées grâce à des plaques lysimétriques sans tension à deux profondeurs (-10 cm et -30 cm), sur deux sous-placettes du site de Montiers S1 (S11 et S12) et sur deux campagnes de prélèvements distinctes, d'un mois et d'environ six mois (1m : 15/11/15 à 15/12/15 et 6m : 16/12/15 à 31/05/2016). Ce dispositif ne récupère généralement qu'une fraction faible du flux d'eau réellement drainé dans les sols, mais reflète bien la composition chimique des eaux gravitaires (Marques *et al.*, 1996). Les compositions isotopiques en U, Th, Ra et Sr mesurées dans ces eaux sont comparées aux autres compartiments du système sol-plante (fractions séparées du sol, racines fines <2 mm, litière et poussières atmosphériques) afin d'identifier les différentes sources de ces radioéléments transitant dans ces eaux et les mécanismes de mobilisation qui y sont associés.

2. COMPOSITIONS CHIMIQUES ET ISOTOPIQUES (U, Th, Ra ET Sr) DES EAUX GRAVITAIRES, DE LA LITIERE, DES RACINES FINES ET DES POUSSIÈRES ATMOSPHERIQUES DU SITE DE MONTIERS S1

2.1. Variations des paramètres physico-chimiques et des concentrations en éléments majeurs et traces au sein des eaux gravitaires (<3 μm)

A. COD et majeurs

Le COD et les majeurs des eaux gravitaires (filtrées à 3 μm), échantillonnées sur les deux campagnes de prélèvement (i.e. 1mois (1m) 15/11/15 à 15/12/15 et 6mois (6m) 16/12/15 à 31/05/16),

à deux profondeurs (i.e. -10 cm et -30 cm) et sur deux sous-placettes du site de Montiers S1 (S11 et S12) sont présentés ci-dessous (Tableau 4.1; Figure 4-1).

La concentration en COD diminue avec la profondeur pour toutes les placettes et tous les prélèvements, passant d'une moyenne de 15.6 mg.L^{-1} à 3.4 mg.L^{-1} , de -10 cm et -30 cm, respectivement. La teneur en COD est très variable entre les deux prélèvements, les solutions de mi-novembre à mi-décembre 2015 (1m) étant environ deux fois plus concentrées que celle de mi-décembre à juin 2016 (6m), à -10 cm. Les concentrations de la plupart des éléments majeurs dans les eaux gravitaires, à savoir Si, Al, Mg et K, diminuent avec la profondeur (entre -10 et -30cm), avec d'importantes diminutions constatées pour certains éléments, comme pour K où la concentration est 30 fois plus faible à -30cm qu'à -10cm. De telles différences peuvent être observées également pour d'autres éléments, comme pour Al, avec un rapport entre 2.3 et 7.4, et pour Fe, avec un rapport de 1.9 à 6.7, en fonction des solutions. Les cations Ca^{2+} ne montrent pas le même comportement entre les deux placettes, où une augmentation de la concentration avec la profondeur est observée pour S12 et une diminution pour S11.

Des solutions d'eaux gravitaires ont été également prélevées mensuellement sur les trois sous-placettes de Montiers S1 (S11, S12 et S13) par l'équipe BEF (Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers) de l'INRA dans le cadre de la thèse de Kirchen (2017), puis filtrées à $0.45 \mu\text{m}$. La teneur en majeurs a été déterminée dans ces solutions sur la période 2012-2015. Les concentrations relatives aux solutions des trois sous-placettes de Montiers S1 sont moyennées. Les teneurs moyennes en éléments majeurs, représentatives du site de Montiers S1 sur cette période, sont présentées dans la thèse de Kirchen (2017). Afin de comparer ces valeurs à nos propres prélèvements, nous moyennons nos résultats relatifs aux deux sous-placettes de Montiers S1 (S11 et S12) pour les deux campagnes d'échantillonnages (1m et 6m) (Tableau 4.1). Ainsi, les concentrations en Si, Al, Mg et Ca sont égales aux barres d'erreurs près (1SD) avec celles de Kirchen (2017), pour les deux profondeurs (-10 cm et -30 cm). Néanmoins, les teneurs en Fe, Na et K divergent entre les deux études. A -10 cm, Fe et Na sont plus concentrées dans notre étude, d'un rapport environ égal à 1.6 – 1.8, alors que K est deux fois moins concentrés, vis-à-vis de Kirchen (2017). Enfin, pour -30 cm, Fe et K apparaissent moins concentrés (rapport de 0.5 et 0.1, respectivement) alors que les teneurs en Na sont légèrement plus importantes que celles de Kirchen (2017), à savoir $1.2 \pm 0.1 \text{ mg/L}$ (1SD, N = 4) en comparaison de $0.8 \pm 0.1 \text{ mg/L}$ (1SD, Kirchen (2017)). Malgré ces différences constatées, qui peuvent être liées à la période d'échantillonnage aussi bien qu'à des solutions filtrées avec un seuil différent ($<3 \mu\text{m}$ et $<0.45 \mu\text{m}$), les tendances observées entre -10cm et -30cm restent identiques.

B. U, Th, Ra et Sr

Comme pour Al et Fe, les teneurs en U et Th diminuent fortement entre -10 cm et -30 cm de profondeur dans les eaux gravitaires, tous prélèvements et placettes confondus. En effet, une diminution de la concentration en U de 2.6 à 8.5 fois est observée entre -10 cm et -30 cm et de 3.2 à 13 fois pour les teneurs en Th. Les diminutions les plus significatives en Th et U ont lieu sur le deuxième prélèvement, échantillonné de mi-décembre à mai 2016 (6m). Les concentrations en Ra diminuent moins fortement que celles en U et Th, avec une diminution de ces teneurs comprises entre 1.4 à 2.4 fois entre -10 cm à -30 cm, à l'exception du S11, 6m, où la concentration reste constante entre les deux profondeurs. La concentration en Ra de S12, -10 cm, 6m est significativement plus faible que toutes les autres solutions à -10 cm, toutes placettes et tous prélèvements considérés, d'une valeur de 8.2 fg.L⁻¹, en comparaison de valeurs comprises entre 14.5 et 22.1 fg.L⁻¹. Enfin, concernant le Sr, la concentration de cet élément est relativement stable avec la profondeur pour les eaux gravitaires du premier prélèvement (1m) et est assez proche dans les deux sous-placettes (S11 et S12). Cependant, les solutions du deuxième prélèvement montrent des teneurs en Sr plus contrastées entre les deux sous-placettes. La solution S11, 6m, -10cm montrent une concentration en Sr proche de celles du premier prélèvement, mais celle-ci diminue avec la profondeur, passant de 5.2 à 3.6 µg.L⁻¹ entre -10 cm et -30cm. Enfin, pour les solutions S12, 6m, la concentration en Sr augmente avec la profondeur, passant d'une concentration de 2.6 µg.L⁻¹ à 4.3 µg.L⁻¹.

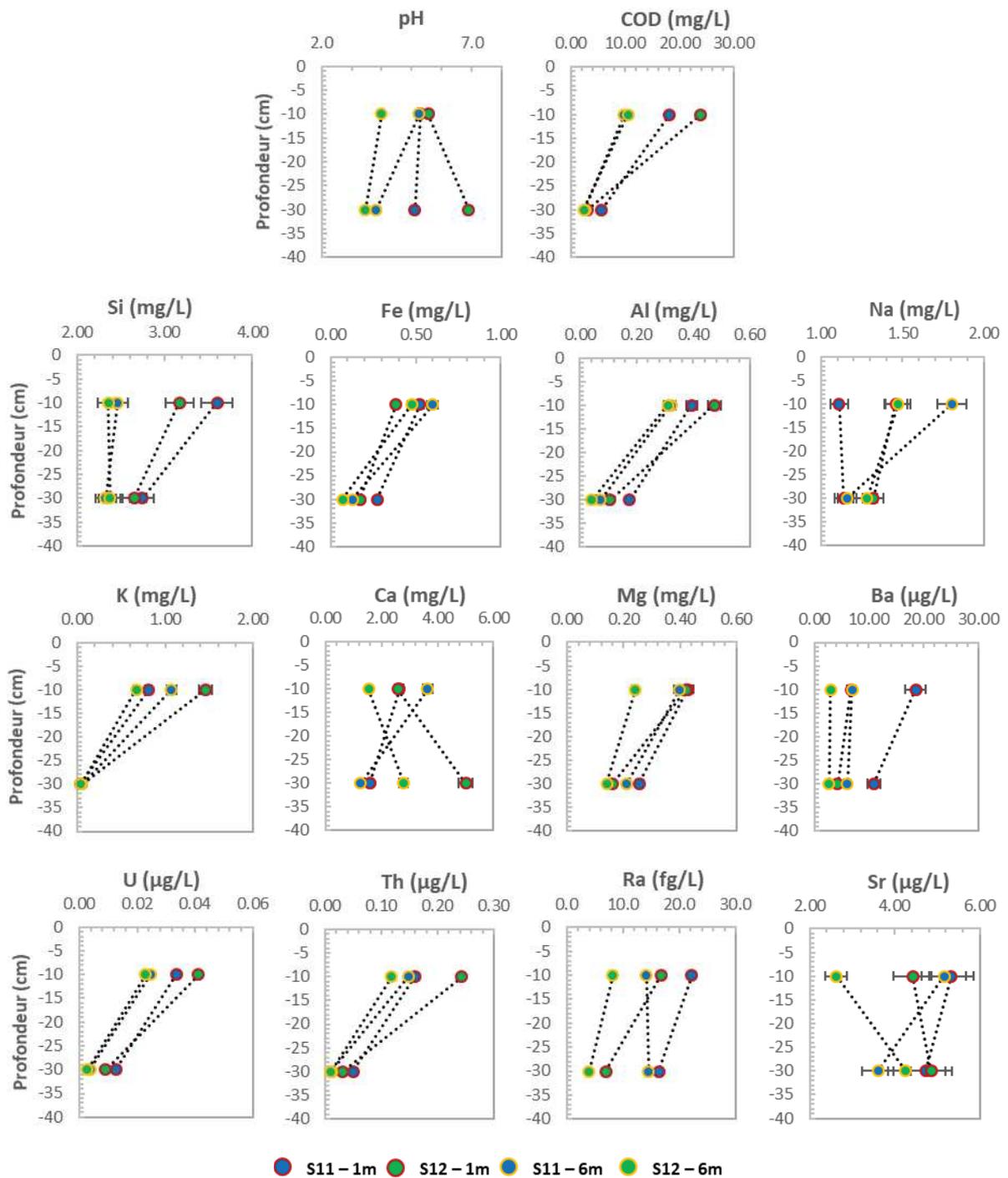


Figure 4-1: Evolution du pH, du COD et des concentrations en majeurs et traces en fonction de la profondeur dans les eaux gravitaires, sur les deux campagnes de prélèvements (1m : prélèvement du 15/11/15 à 15/12/15 et 6m : prélèvement de 16/12/15 à 31/05/2016) pour les deux sous-placettes de Montiers S1

Tableau 4.1 : pH, concentrations en éléments majeurs, Sr et Ba dans les eaux gravitaires de Montiers S1 (1m : prélèvement du 15/11/15 à 15/12/15 ; 6m : prélèvement de 10/02/16 à 28/09/16)

Echantillons	pH	Si mg.L ⁻¹	Al mg.L ⁻¹	Fe mg.L ⁻¹	Mg mg.L ⁻¹	Ca mg.L ⁻¹	K mg.L ⁻¹	Na mg.L ⁻¹	Sr µg.L ⁻¹	Ba µg.L ⁻¹	COD mg.L ⁻¹
Eaux gravitaires à -10 cm											
<u>Placette S11</u>											
S11, 1m, -10 cm	5.28	3.6	0.39	0.52	0.43	2.6	0.81	1.1	5.3	19	18
S11, 6m, -10 cm	5.24	2.5	0.32	0.60	0.40	3.6	1.1	1.8	5.2	7.0	9.8
<u>Placette S12</u>											
S12, 1m, -10 cm	5.55	3.2	0.47	0.38	0.42	2.6	1.5	1.5	4.4	6.7	24
S12, 6m, -10 cm	4	2.4	0.31	0.48	0.24	1.5	0.67	1.5	2.6	3.0	10
<u>Moyenne Montiers S1</u>											
Moyenne (N = 4)	5.0	2.9	0.4	0.50	0.37	2.6	1.0	1.5	4.4	8.8	16
± (1SD)	0.7	0.6	0.1	0.09	0.09	0.9	0.3	0.3	1.2	6.7	6.7
Eaux gravitaires à -30 cm											
<u>Placette S11</u>											
S11, 1m, -30 cm	5.1	2.74	0.17	0.27	0.256	1.6	0.030	1.1	4.7	11	5.6
S11, 6m, -30 cm	3.82	2.32	0.073	0.13	0.21	1.2	0.053	1.2	3.6	6.1	2.6
<u>Placette S12</u>											
S12, 1m, -30 cm	6.89	2.65	0.11	0.17	0.16	5.0	0.050	1.3	4.9	4.3	3.0
S12, 6m, -30 cm	3.46	2.37	0.042	0.071	0.14	2.8	0.041	1.3	4.3	2.7	2.4
<u>Moyenne Montiers S1</u>											
Moyenne (N = 4)	4.8	2.5	0.1	0.2	0.2	2.7	0.04	1.23	4.4	6.0	3.4
± (1SD)	1.6	0.2	0.1	0.1	0.1	1.7	0.01	0.09	0.6	3.6	1.5

Tableau 4.2 : Teneurs en éléments majeurs mesurées dans les poussières atmosphériques (BUR1 07-13/03/16; et BUR 2 : 14-20/03/16), dans la litière de 2013 et dans les racines fines <2 mm, prélevées au niveau du profil de sol MS1 (AR-50-60-5-R) (<l.q. : limite de quantification)

Echantillons	Perte à 450°C %	Si mg.g ⁻¹	Al mg.g ⁻¹	Fe mg.g ⁻¹	Mg mg.g ⁻¹	Ca mg.g ⁻¹	K mg.g ⁻¹	Na mg.g ⁻¹	Mn mg.g ⁻¹	P mg.g ⁻¹	Sr µg.g ⁻¹	Ba µg.g ⁻¹
<i>Poussières atmosphériques</i>												
BUR1	82	37	7.9	5.7	4.7	11	4.3	32	0.24	1.3	45	87
BUR2	92	22	2.5	4.0	0.90	6.7	2.9	3.0	0.15	0.67	16	49
<i>Litière</i>												
Litière 2013 MS1	95	5	0.14	0.13	1.3	11	2.1	0.08	1.3	0.92	14	54
Racines fines <2 mm	97	3.5	1.04	0.36	0.56	4.5	1.8	<l.q.	0.14	0.76	15	38

2.2. Majeurs et traces de la litière, des racines fines (<2 mm) et des poussières atmosphériques

A. Litière

La litière analysée dans cette présente étude a été échantillonnée en automne 2013 par l'équipe de l'INRA-BEF selon le protocole décrit dans la partie 2.3. (Chapitre 2) de ce manuscrit. Les concentrations en majeurs et traces (dont U, Th, Ra et Sr) obtenues sont présentées dans le Tableau 4.2. Les concentrations en éléments majeurs, reportés dans la thèse de Kirchen (2017) sur la période 2012 – 2015, sont cohérentes avec les données de la litière de 2013 présentées dans le cadre de ce travail. En effet, les concentrations en Al, Ca, Fe, Mg, Mn et P sont égales aux incertitudes près à celles présentées dans la thèse de Kirchen (2017). Les teneurs en K, Si et Na sont cependant légèrement inférieures dans cette étude à celles présentées dans Kirchen (2017), d'un écart relatif respectif de 45%, 30% et 34%.

Les concentrations en U et Th dans la litière sont de 6.4 ng.g^{-1} et 21 ng.g^{-1} , respectivement. La concentration en ^{226}Ra dans la litière est de 71 fg.g^{-1} . La concentration en Sr dans la litière est égale à $14 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$.

B. Racines <2 mm

Les racines fines <2 mm présentées ici ont été échantillonnées selon le protocole présenté dans la partie 2.4 (Chapitre 2) en septembre 2016. Seules celles échantillonnées au niveau de profil de sol de Montiers S1 (AR-50-60-5) sont présentées dans ce chapitre. Une étude complémentaire, prenant en compte l'ensemble des prélèvements de racines fines (<2 mm) réalisées dans ce travail de thèse, est disponible dans le chapitre suivant (Chapitre 5). Les teneurs en éléments majeurs des racines fines AR-50-60-5 contrastent fortement avec celles de Kirchen (2017), en particulier pour Si, Al et Fe. Nos concentrations sont près de quatre fois inférieures pour Si et Al et neuf fois inférieures pour Fe, à celles précédemment publiées sur le site de Montiers S1. Les teneurs en K, Mn, Mg et Ca restent relativement proches des valeurs présentées par Kirchen (2017).

Les teneurs en ^{226}Ra et ^{228}Ra ont été déterminées par comptage γ , et sont respectivement égales à $93 \pm 5 \text{ fg.g}^{-1}$ et $0.95 \pm 0.05 \text{ fg.g}^{-1}$.

C. Poussières atmosphériques

Deux échantillons de poussières atmosphériques ont été analysés dans le cadre de cette étude, échantillonnés entre le 7 et le 13 mars 2016 (BUR1) et du 14 au 20 mars 2016 (BUR2). Ces poussières atmosphériques ont été prélevés sur la station atmosphérique Houdelaincourt de l'ANDRA, située à

Tableau 4.3 : Composition en U, Th et Ra dans les eaux gravitaires de Montiers S1 (1m : prélèvement du 15/11/15 à 15/12/15 ; 6m : prélèvement de 10/02/16 à 28/09/16), dans les poussières atmosphériques, (BUR1 07-13/03/16 : et BUR 2 : 14-20/03/16), dans la litière de 2013 et dans les racines fines <2 mm, prélevées au niveau du profil de sol MS1 (AR-50-60-5-R)

Echantillons	²³⁸ U		²³² Th		²²⁶ Ra		⁽²³⁴ U/ ²³⁸ U)		⁽²³⁰ Th/ ²³⁴ U)		⁽²²⁶ Ra/ ²³⁰ Th)		⁽²²⁶ Ra/ ²³⁸ U)		⁽²³⁰ Th/ ²³² Th)		⁽²²⁸ Ra/ ²²⁶ Ra)		⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr		
	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)	± (2SD)		
<i>Eaux gravitaires à -10 cm</i>	µg.L ⁻¹		µg.L ⁻¹		fg.L ⁻¹																
<i>Placette S11</i>																					
S11, 1m, -10 cm	0.0333	0.0007	0.159	0.003	22.1	0.3	0.925	0.006	1.1	0.1	1.9	0.2	1.96	0.05	0.7	0.1	ND	ND	0.70983	0.00002	
S11, 6m, -10 cm	0.0244	0.0004	0.147	0.002	14.1	0.3	0.935	0.005	1.40	0.03	1.30	0.03	1.71	0.04	0.663	0.003	ND	ND	ND	ND	
<i>Placette S12</i>																					
S12, 1m, -10 cm	0.0408	0.0006	0.243	0.004	16.7	0.2	0.945	0.005	1.72	0.06	0.74	0.02	1.20	0.03	0.84	0.02	ND	ND	0.70998	0.00002	
S12, 6m, -10 cm	0.0228	0.0004	0.118	0.002	8.2	0.1	0.931	0.005	1.78	0.04	0.64	0.01	1.06	0.02	0.978	0.005	ND	ND	ND	ND	
<i>Eaux gravitaires à -30 cm</i>																					
<i>Placette S11</i>																					
S11, 1m, -30 cm	0.0126	0.0002	0.0491	0.0009	16.3	0.3	0.949	0.005	1.19	0.07	3.4	0.2	3.8	0.1	0.88	0.05	ND	ND	0.71022	0.00002	
S11, 6m, -30 cm	0.00367	0.00007	0.0107	0.0002	14.5	0.3	0.931	0.005	ND	ND	ND	ND	11.6	0.3	ND	ND	1.2	0.3	ND	ND	
<i>Placette S12</i>																					
S12, 1m, -30 cm	0.0090	0.0002	0.031	0.001	6.9	0.1	0.963	0.006	1.0	0.2	2.5	0.5	2.26	0.07	0.8	0.2	ND	ND	0.70993	0.00002	
S12, 6m, -30 cm	0.00268	0.00004	0.0102	0.0002	3.9	0.1	0.953	0.005	1.8	0.04	2.53	0.08	4.3	0.1	1.368	0.008	ND	ND	ND	ND	
<i>Poussières atmosphériques</i>	µg.g ⁻¹		µg.g ⁻¹		fg.g ⁻¹																
BUR1	0.252	0.004	0.528	0.005	84	2	1.040	0.001	0.85	0.04	1.12	0.06	0.98	0.02	1.29	0.06	ND	ND	0.71033	0.00002	
BUR2	0.163	0.002	0.354	0.004	59	1	1.012	0.001	0.84	0.04	1.27	0.07	1.08	0.03	1.20	0.06	ND	ND	0.71010	0.00002	
<i>Végétation</i>	ng.g ⁻¹		ng.g ⁻¹		fg.g ⁻¹																
Litière 2013 MS1	6.41	0.09	21	1	71	1	0.976	0.005	1.08	0.06	31	2	32.6	0.6	1.01	0.01	1.28	0.07	0.71039	0.00002	
Racines fines <2 mm	57 ^a	6	158 ^a	16	93	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.8	0.2	ND	ND	

ND : non mesuré

^a : mesuré par ICP-MS

quinze kilomètres à l'est du site de Montiers. Les concentrations en majeurs et traces (dont U, Th, Ra et Sr) sont présentées dans le Tableau 4.2. Ces échantillons sont prélevés suivant une méthode différente des prélèvements réalisés sur le site de Montiers. En effet, nos échantillons ont été prélevés grâce à un système actif, alors que l'équipe de l'INRA-BEF prélève les dépôts atmosphériques humides, *via* un collecteur de pluie incidente disposé au sommet de la tour à flux, puis estime les dépôts secs à l'aide d'un modèle conceptuel. Les concentrations en majeurs déterminées *via* notre protocole sont entre 3 fois et 8 fois plus faibles que celles reportées par Kirchen (2017), à l'exception du Ca, légèrement plus concentrés dans nos échantillons. La comparaison de ces concentrations est discutable, puisque les deux études utilisent de méthodes d'estimations des dépôts secs totalement différentes.

Les concentrations en U et Th sont respectivement égales à 0.252 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et 0.528 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dans BUR1 et à 0.163 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et 0.364 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dans BUR2. Celles en ^{226}Ra sont égales à 84.4 $\text{fg}\cdot\text{g}^{-1}$ et 59.5 $\text{fg}\cdot\text{g}^{-1}$, dans BUR1 et BUR2, respectivement.

2.3. Composition isotopique de U, Th, Ra et Sr

Les compositions isotopiques de U, Th et Ra mesurées dans le sol total, les fractions séparées de ce dernier et dans les poussières atmosphériques ont déjà été présentées dans le chapitre précédent (Chapitre 3, Table 3.2) : ne seront commentées ici que les données liées aux horizons de surface du profil de sol de Montiers S1 (MS1) (*i.e.* limite de 70cm, comprenant 99% des racines fines, et définissant ainsi une limite d'interaction directe entre le sol et la végétation). Les compositions isotopiques U, Th et Ra mesurées dans la litière, dans les poussières atmosphériques, ainsi que des eaux gravitaires, sont reportées dans le Tableau 4.3 et dans la Figure 4-3 ci-dessous.

Les eaux gravitaires ($< 3\mu\text{m}$) échantillonnées au cours de ce travail de thèse présentent des rapports d'activités ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) inférieurs à l'équilibre séculaire pour toutes les solutions, compris entre 0.925 et 0.963. Ils sont systématiquement inférieurs aux rapports mesurés dans les échantillons de sol total du profil de MS1 (0.982 à 1.000) (Figure 3-3). De plus, les rapports mesurés dans les eaux gravitaires augmentent de -10 cm à -30 cm, passant d'une valeur moyenne de 0.934 à 0.949 pour les deux placettes (S11 et S12) et pour les deux périodes d'échantillonnages (*i.e.* 1m : 15/11/15 à 15/12/15 et 6m : 16/12/15 à 31/05/2016). Ces rapports restent constants néanmoins pour S11, 6m, à une valeur environ égale à 0.935 (variations comprises dans les barres d'erreurs). Ces eaux gravitaires montrent des rapports d'activités ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) proches de ceux mesurés dans les fractions granulométriques $< 2\mu\text{m}$ du profil de sol MS1, compris entre 0.952 et 0.966 ainsi que des fractions résiduelles du même profil, rapports estimés entre 0.90 et 0.95 (Table 3.2). Le déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) mesuré dans la litière, d'une valeur de 0.976, est légèrement supérieur à ceux mesurés dans les eaux gravitaires et proches

de ceux mesurés dans les fractions $<2 \mu\text{m}$. Enfin, les poussières atmosphériques montrent des déséquilibres ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) légèrement supérieurs à l'équilibre séculaire, égaux à 1.040 et 1.012, pour BUR1 et BUR2.

Les rapports d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) des eaux gravitaires ($<3 \mu\text{m}$) sont relativement dispersés, compris entre 0.7 et 1.29 (Figure 4-6). Malgré leurs hétérogénéités, les rapports ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) des eaux gravitaires sont pour la plupart encadrés par ceux mesurés dans la fraction $<2 \mu\text{m}$ du profil de sol MS1, compris entre 0.66 et 0.72 et la fraction résiduelle du profil de sol MS1, environ égaux à 1.1. Le rapport isotopique en Th de la litière est égal à 1.01. Les poussières atmosphériques montrent des rapports ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) égaux à 1.29 et 1.20, pour BUR1 et BUR2, respectivement. Enfin, les fractions Fe-oxydes du profil de sol MS1 sont les plus appauvries en ^{230}Th en comparaison du ^{232}Th , puisqu'elles montrent des rapports ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) compris entre 0.466 et 0.640.

Seule une mesure sur le rapport d'activité ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) a pu être réalisée sur les eaux gravitaires ($<3 \mu\text{m}$) dans le cadre de cette étude, du fait de la difficulté de mesure du ^{228}Ra par spectrométrie γ . Ainsi, la solution S11, -30, 6m présente un rapport d'activité ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) = 1.2 ± 0.3 . Ce rapport est proche de celui mesuré dans la litière, égal à 1.28 et est significativement inférieur aux fractions $<2 \mu\text{m}$ et aux Fe-oxydes extraites du profil de sol MS1, qui présentent un rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) respectifs de 1.6 à 1.8 et de 1.5 à 2.5. Le rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) des racines fines ($<2 \text{mm}$) prélevées sur l'arbre (hêtre) situé au pied du profil de sol (AR-50-60-5) est proche des rapports mesurés dans les fractions Fe-oxydes extraites du profil de sol MS1. En effet, les racines fines ($<2 \text{mm}$) montrent un rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) égal à 2.8, quand le rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) des fractions d'oxydes de Fe sont mesurés entre 1.5 et 2.5.

Les déséquilibres entre le ^{226}Ra et son père, le ^{230}Th (i.e. ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$)) sont relativement variables, situés de part et d'autre de l'équilibre séculaire, entre 0.64 et 3.4 (Figure 4-4). Seules les eaux gravitaires échantillonnées à -10 cm sur la placette S12, pour les deux périodes de prélèvements, montrent des déséquilibres ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) inférieurs à 1. Même si celles échantillonnées sur S11 montrent des rapports ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) supérieurs à 1, toutes les solutions ont les mêmes systématiques avec une augmentation de ce déséquilibre avec la profondeur, affichant un large excès en ^{226}Ra par rapport au ^{230}Th à -30 cm.

Les déséquilibres ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) des eaux gravitaires sont supérieurs à un et augmentent avec la profondeur pour toutes les solutions confondues. Les poussières atmosphériques montrent des déséquilibres ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) de part et d'autre de l'équilibre séculaire, mais relativement proche de celui-ci, égaux à 0.98 et 1.08, pour BUR1 et BUR2, respectivement. La litière est très enrichie en ^{226}Ra par rapport à ^{230}Th et ^{238}U , montrant des déséquilibres ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) = 31 et ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) = 33.

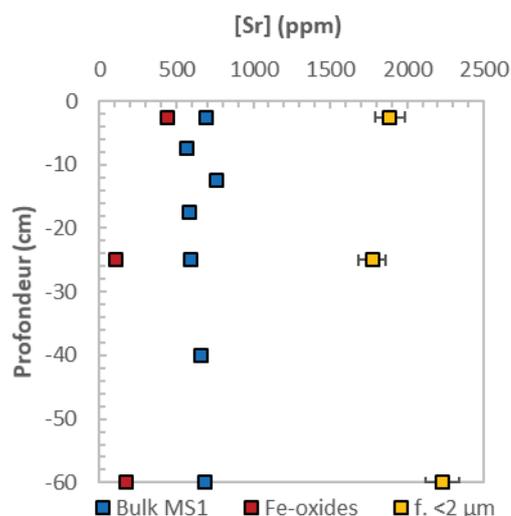


Figure 4-2 : Concentrations en Sr mesurées dans le sol total et dans les fractions minérales séparées (Fe-oxydes et <math><2 \mu\text{m}</math>) de Montiers S1

Les concentrations en Sr dans le sol total et ses fractions minérales séparées de Montiers S1, non reportée dans le chapitre précédent, sont présentées dans la Figure 4-2. La fraction <math><2 \mu\text{m}</math> est la fraction du sol montrant les concentrations les plus importantes en Sr, situées entre 1775 et 2231 $\mu\text{g.g}^{-1}$, bien plus élevées que les concentrations relevées dans le profil de sol total, comprise entre 570 $\mu\text{g.g}^{-1}$ et 760 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Enfin, les fractions Fe-oxydes extraites ne contiennent que peu de Sr. Inférieures aux concentrations mesurées dans le sol total, les concentrations en Sr dans les oxydes sont comprises entre 105 et 442 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Les compositions isotopiques en Sr dans les eaux gravitaires ont été mesurées dans les solutions de la première campagne d'échantillonnage (1m : du 15/11/15 à 15/12/15), pour les deux sous-placettes S11 et S12 (Figure 4-3). Ces échantillons sont ainsi marqués par une composition en Sr bien plus radiogénique que celle mesurée dans le sol total ou ses fractions séparées, mais proche de la composition en Sr mesurée dans la litière ou dans les poussières atmosphériques. En effet, la signature en Sr des eaux gravitaires est comprise entre 0.70983 et 0.71022, celle de la litière égale à 0.71039 et celle des poussières atmosphériques égale à 0.71033 et 0.71010, pour BUR 1 et BUR2, respectivement. Les fractions Fe-oxydes et <math><2 \mu\text{m}</math> montrent les rapports les moins enrichis en Sr radiogénique : compris entre 0.70738 (0-5 cm) et 0.70780 (50-70 cm) dans les oxydes de fer et autour de 0.7078 dans les fractions <math><2 \mu\text{m}</math>. Enfin le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesuré dans le sol total de Montiers S1 est compris entre 0.70797 et 0.70839, rapport supérieur à ceux des deux fractions minérales énoncées précédemment. Ainsi, les fractions résiduelles ont les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ estimés les plus enrichis en Sr radiogénique par rapport aux autres fractions minérales du sol, compris entre 0.70832 et 0.70898.

En outre, les eaux gravitaires des deux parcelles ne montrent pas les mêmes systématiques avec la profondeur : le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de S11 augmente de -10 cm à -30 cm, passant de 0.70983 à 0.71022, alors qu'une très légère diminution est observée pour S12 : 0.70998 et 0.70993, pour -10 cm et -30 cm, respectivement.

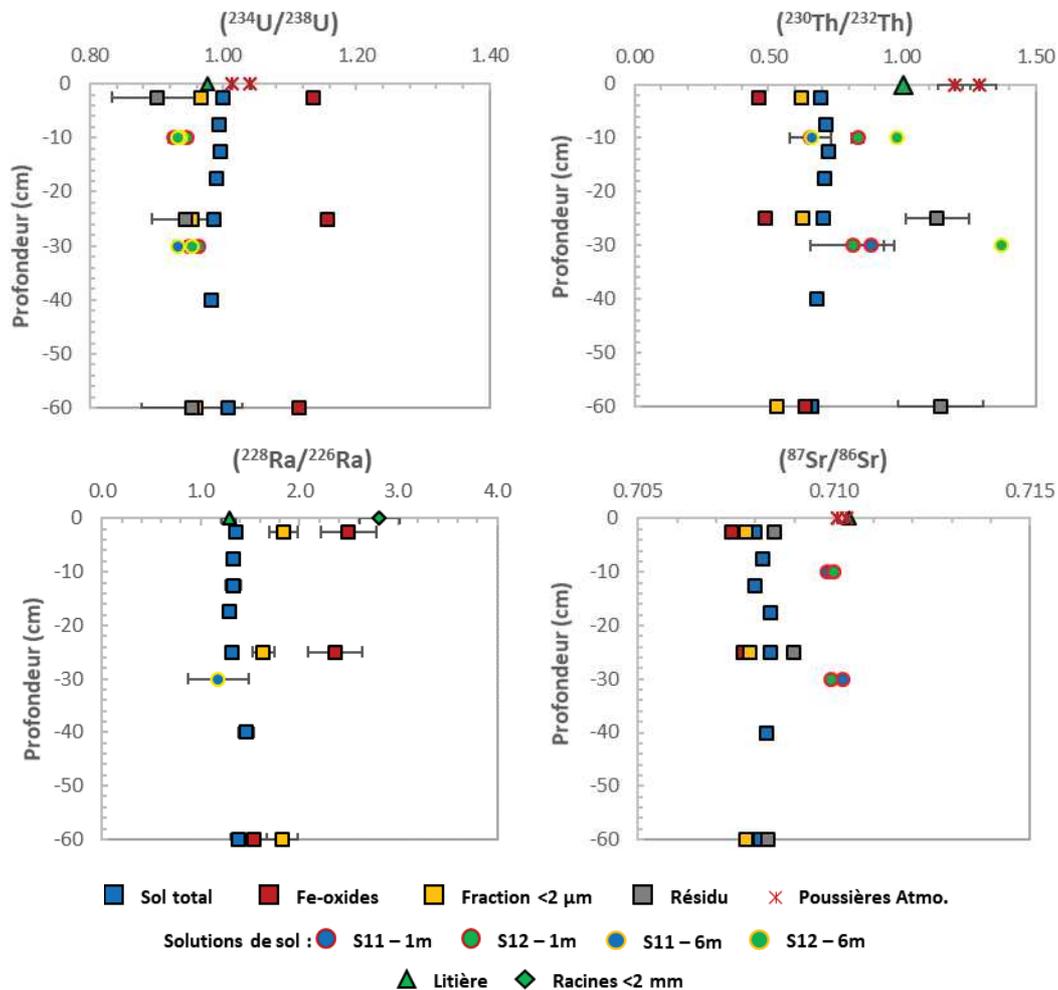


Figure 4-3: Compositions isotopiques des rapports d'activités ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) et des isotopes du Sr en fonction de la profondeur, pour les différents compartiments du système eau-sol-plante. Les données U, Th et Ra relatives au sol et ses fractions séparées ainsi que les poussières atmosphériques sont présentées dans le chapitre précédent

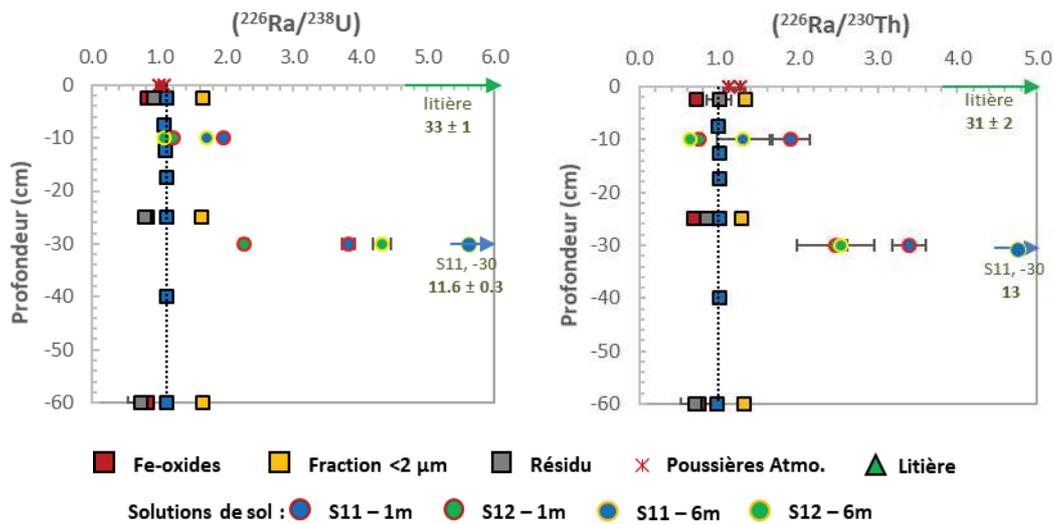


Figure 4-4: Evolution des déséquilibres ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) et ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) en fonction de la profondeur, pour les différents compartiments du système eau-sol-plante. Les données relatives au sol et ses fractions séparées ainsi que les poussières atmosphériques sont présentées dans le chapitre précédent

3. MECANISMES ET ORIGINES DE LA MOBILISATION DE DE U,Th, Ra ET Sr VERS LES EAUX GRAVITAIRES

Les eaux gravitaires montrent de fortes diminutions de la plupart des éléments majeurs avec la profondeur, de -10 cm à -30 cm (Figure 4-1). Ces variations géochimiques observées doivent être interprétées comme la conséquence de l'apport ou de la perte de ces éléments en solution, *via* différents mécanismes. Les variations observées dans les solutions de sol sont généralement liées à plusieurs facteurs, dont l'influence de l'activité biologique et du recyclage de la végétation (Vestin *et al.*, 2006), aux interactions entre la matrice minérale du sol et ses solutions (altération et immobilisation des éléments) (Johnson *et al.*, 2000; Stutter & Billett, 2003), à la dynamique de la matière organique et la complexation des éléments sur celle-ci (Vestin *et al.*, 2008), aux apports atmosphériques (Probst *et al.*, 2000; Schilli *et al.*, 2010) et naturellement à la migration des éléments en phase dissoute ou particulaire.

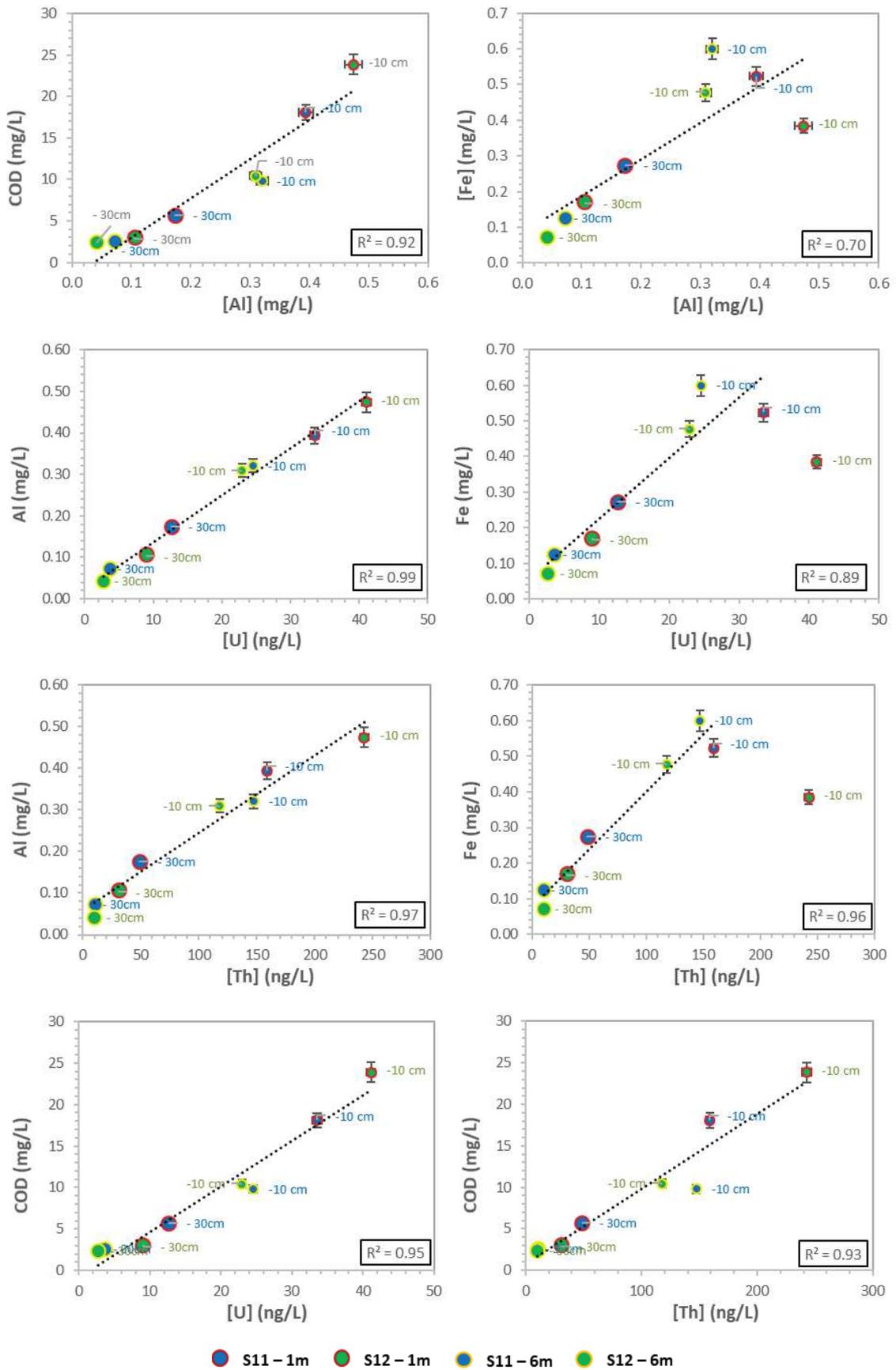


Figure 4-5 : Corrélation entre Al, Fe, COD, U et Th dans les eaux gravitaires à -10cm et -30cm du site de Montiers S1

Une forte corrélation lie Al et Fe avec la teneur en COD pour l'ensemble des eaux gravitaires échantillonnées (toutes placettes, profondeurs et périodes de prélèvement). Un contrôle de Al et du Fe par les molécules organiques est un processus largement documenté dans la littérature (Riise *et al.*, 2000; van Hees & Lundström, 2000; van Hees *et al.*, 2000; Vestin *et al.*, 2008; Schilli *et al.*, 2010), processus identifié lors de la podzolisation des sols (Buurman & Jongmans, 2005). De la même manière, les teneurs en Th et en U sont également corrélées à Al, Fe et le COD, pointant le possible contrôle de ces deux radionucléides par les molécules organiques, l'affinité de ces éléments avec les molécules organiques étant déjà largement reportée (Porcelli *et al.*, 1997; Viers *et al.*, 1997; Dupré *et al.*, 1999; Porcelli *et al.*, 2001a; Chabaux *et al.*, 2003; Riotte *et al.*, 2003; Prunier, 2008). Nous pouvons alors supposer que les molécules organiques complexent l'ensemble de ces éléments (Al, Fe, U et Th) à partir des horizons superficiels du sol, riches en MO, et permettent par ce biais le maintien en solution de U et Th, éléments généralement peu solubles. En évoluant plus en profondeur, ces complexes peuvent directement être adsorbés au sein des différentes phases minérales du sol. Une biodégradation de ces complexes organiques peut également être envisagée, entraînant la libération de Al, Fe, Th et U sous forme inorganique. Ces éléments peuvent être alors immobilisés par une adsorption ou une coprécipitation sur les phases minérales du sol, ou bien potentiellement être prélevés par la végétation. Ces deux scénarios sont cohérents avec la diminution conjointe des teneurs en COD, U et Th observée à -30 cm.

Les déséquilibres ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) inférieurs à l'équilibre séculaire mesurés dans les eaux gravitaires suggèrent fortement que U est mobilisé à partir d'un matériel altéré, de composition isotopique également inférieure à un (Figure 4-3). Les fractions d'oxydes de Fe extraites du profil de sol MS1 (i.e. Fe-oxydes) montrent un déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) bien trop élevé pour supposer une mobilisation de U provenant de ce compartiment du sol, tout comme les poussières atmosphériques. Les eaux gravitaires montrent ainsi une composition en U proches de celles mesurées au sein de la fraction <2 μm , de la fraction résiduelle (qui est composée à majorité de quartz et de feldspath, avec probablement quelques minéraux mineurs porteurs de U et Th) et de la végétation. D'après ces résultats, ces trois pôles peuvent alors être incriminés en tant que sources potentielles de U dans ces eaux.

L'étude du diagramme ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) en fonction de Th/U apporte quelques informations supplémentaires quant à l'origine de U dans ces eaux (Figure 4-6). Les rapports U/Th sont nettement différents entre les solutions échantillonnées à -10 cm et -30 cm, pour les deux placettes et les deux campagnes de prélèvement. En effet, les solutions à -10 cm sont les plus proches de la signature du pôle <2 μm , montrant les déséquilibres ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) les plus bas et surtout les rapports Th/U les plus élevés. On peut également souligner que le rapport Al/Fe moyen de ces eaux gravitaires (i.e. 0.7 ± 0.2

(2SD ; N = 8)) est proche de celui mesuré dans la fraction <2 µm (0.57 ± 0.02 (2SD ; N = 3)), ce qui renforce l'hypothèse d'une contribution importante de la fraction <2 µm comme source de U.

Le lessivage de U de cette fraction aussi bien qu'une complexation de ces particules (<2 µm) aux molécules organiques peuvent être invoquées à ce stade de la discussion. Quant à cette dernière hypothèse, les eaux gravitaires étant filtrées à 3 µm, il ne serait pas surprenant d'obtenir une signature proche des fractions solides du sol <2 µm, majoritairement constituées d'argiles, i.e. complexe argilo-humique. Cependant, cette hypothèse est invalidée par la mesure des rapports ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr au sein des eaux gravitaires, qui ne sont absolument pas représentatifs du pôle <2 µm, mais tendent vers la valeur de la litière, beaucoup plus radiogénique (Figure 4-3).

Si l'on considère un apport unique de U au sein des eaux gravitaires par des argiles complexés aux molécules organiques (i.e. complexe argilo-humique), cela équivaldrait à une concentration en argiles en solution égale à environ 10 mg_{<2µm}.L⁻¹ ($m_{<2\ \mu m} = [U]_{eaux\ grav.-10cm\ moy} / [U]_{f.\ <2\ \mu m\ sol}$). Comme souligné dans la partie précédente, la fraction <2 µm est la fraction du sol la plus concentrée en Sr. Ainsi, en considérant ces 10 mg.L⁻¹ de f. <2 µm en solution, cela équivaldrait à une concentration de Sr égale à environ 20 µg.L⁻¹ ($[Sr]_{eaux\ grav.-10cm} = m_{<2\ \mu m} \cdot [U]_{f.\ <2\ \mu m\ sol}$), qui contraste d'une part fortement avec la concentration en Sr moyenne réellement mesurée à -10 cm dans ces solutions (i.e. 4.4 ± 1.2 µg.L⁻¹, N = 4, Tableau 4.2). D'autre part, il serait possible de concilier un rapport (²³⁴U/²³⁸U) proche de la fraction <2 µm avec un rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr proche de litière, dans le cas où la majorité du Sr resterait apporté par la litière en comparaison du Sr apporté par ces 10 mg.L⁻¹ de f. <2 µm. Ce n'est pas le cas : en considérant que la totalité du Sr apporté par la chute de la litière est trouvée dans ces eaux gravitaires à -10 cm, cela donnerait une concentration en Sr dans ces eaux environ égale à 9.7 µg.L⁻¹, valeur bien trop faible pour pouvoir considérer que l'apport en Sr par la f. <2 µm est négligeable vis-à-vis de l'apport par la dégradation de la litière. Cette valeur est estimée par l'équation suivante :

$$[Sr]_{eaux\ grav.\ par\ litière} = ([Sr]_{litière} * m_{litière\ annuelle}) / V_{solutions\ à\ -10\ cm} \quad \text{Eq. 1}$$

Où [Sr]_{litière} est la concentration en Sr mesurée dans la litière de surface (en µg.g⁻¹, Tableau 4.2), m_{litière annuelle} est la masse liée à la chute de la litière annuelle (en g.m⁻².an⁻¹, Turpault *et al.* (2018)) et V_{solutions à -10 cm} le flux d'eau à -10 cm estimé par le modèle BIJOU par Kirchen (2017) (en L.m⁻².an⁻¹)

Ainsi, ces estimations suggèrent fortement que U doit être mobilisé de la fraction <2 µm sans mobiliser de Sr de cette dernière. Ces calculs permettent donc de supposer que U provenant de cette fraction a été mobilisé par lessivage puis complexé aux molécules organiques présentes en solution, et non par la complexation des argiles contenus dans cette fraction avec les molécules organiques du sol.

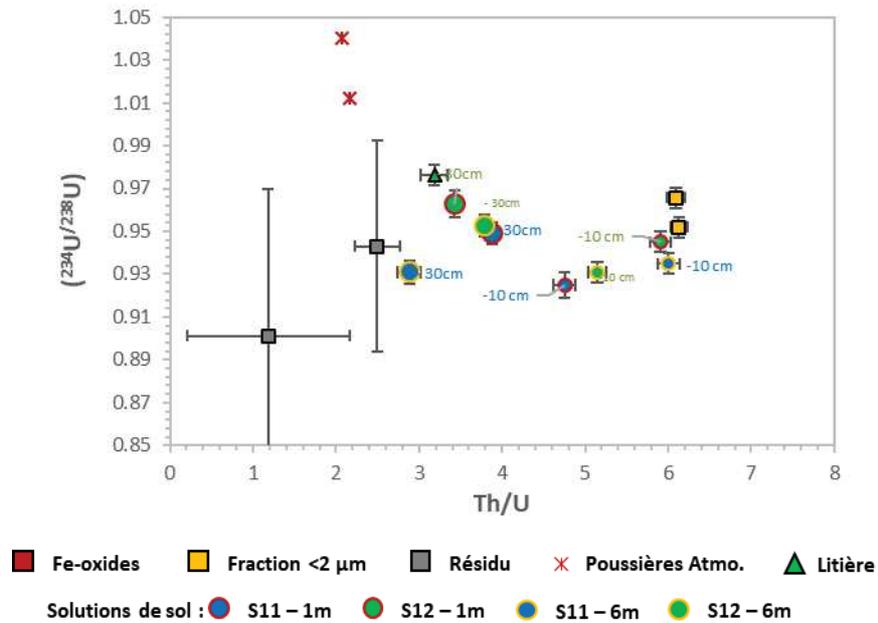


Figure 4-6 : Diagramme ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) en fonction de Th/U dans les différents compartiments du système eau-sol-plante

Cependant, le seul lessivage de U de la fraction <2 µm du sol ne suffit pas à expliquer la présence de U dans ces eaux gravitaires, un autre pôle devant être impliqué pour expliquer les déséquilibres ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) et des rapports Th/U inférieurs à ceux des fractions <2 µm. Le seul compartiment présentant un déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) pouvant être inférieur, aux incertitudes près, aux déséquilibres mesurés dans les solutions de sol, sont les fractions résiduelles du sol. Ainsi, une mobilisation de U par le lessivage de minéraux présents dans ces fractions (quartz, feldspath et potentiellement quelques minéraux mineurs porteurs de U et Th) est une hypothèse probable. En outre, une certaine quantité de U peut également provenir de la MO du sol, dont nous n'avons pas de valeurs précises en ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) et en Th/U. Néanmoins, des tests préliminaires réalisés dans le cadre de cette thèse ont visés l'extraction des différents compartiments de la MO du sol, i.e. fraction hydrosoluble, lipides et fraction macromoléculaire. Les résultats de ces tests ainsi que le protocole ne sont pas détaillés dans le manuscrit, mais ce dernier est similaire à celui visant l'extraction des trois compartiments de la MO de la litière (Annexe 1.3.1.A). Seuls les lipides du sol total de 0-5 cm ont été analysés en U, montrant un rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) égal à 0.935 ± 0.005 . Cette fraction de la MO du sol n'est pas représentative de la MO totale du sol, limitant l'interprétation des données acquises en U sur ces eaux gravitaires. Néanmoins, la possibilité d'un apport de U par la MO dans les eaux gravitaires n'est pas à exclure.

Une diminution conjointe des concentrations en U, Th, Al, Fe et COD est observée entre -10 cm et -30 cm dans les eaux gravitaires, aussi bien qu'une évolution de la composition en U et des rapports Th/U avec la profondeur. En effet, les rapports ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) augmentent en profondeur, en

particulier pour celles échantillonnées sur la placette S12, quand les rapports Th/U diminuent à -30 cm (Figure 4-6). D'après ces données, la contribution en U de la fraction <2 µm vers ces eaux gravitaires semble moins prépondérante à cette profondeur. Avec la baisse de la teneur en molécules organiques avec la profondeur, nous suggérons que le U provenant majoritairement de la fraction <2 µm ne peut plus être maintenu en solution et serait alors réabsorbé par les fractions du sol ou potentiellement prélevé par la végétation. Une adsorption préférentielle du Th vis-à-vis de U pourrait expliquer la diminution du rapport Th/U dans ces eaux avec la profondeur. Néanmoins, les processus d'absorption ne fractionnent pas les isotopes de U. Il faut ainsi invoquer la contribution d'un autre compartiment pour expliquer l'augmentation des rapports ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) dans ces eaux. Or, pour trois des quatre solutions échantillonnées à -30 cm, la composition en U tend vers celle de la litière (Figure 4-6). On suppose ainsi un apport de U par la dégradation de la litière vers ces eaux gravitaires. Observer une contribution organique plus importante en profondeur qu'en surface est surprenant. Cependant, la concentration en U ayant diminuée fortement entre les deux profondeurs, il est probable que la signature de U liée à l'apport de la litière ait été masquée par la contribution beaucoup plus importante en U de la fraction <2 µm à -10 cm. En effet, si l'on considère la contribution maximale en U que peut apporter la litière de surface par sa dégradation, estimée selon l'Eq. 1., nous trouvons une concentration théorique dans les solutions de sol de -10 cm égale à 4.3 ng.L⁻¹, apport minoritaire si l'on compare cela à la concentration moyenne en U constatée dans ces eaux, i.e. 30 ng.L⁻¹. A -30 cm en revanche, nous aurions un apport par la litière théorique beaucoup plus significatif, égal à 5.0 ng.L⁻¹, alors que la concentration moyenne en U constatée dans ces eaux est égale à 6 ng.L⁻¹. Ces résultats sont donc cohérents avec cette hypothèse.

Le Th, bien qu'étant un élément généralement peu soluble et donc peu présent en solution, est fortement mobilisé au sein des solutions de sol, comme le témoigne les données reportant un déséquilibre ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) < 1 pour les solutions S12 les moins profondes (-10 cm), pour les deux périodes de prélèvements (Figure 4-4). Une mobilité supérieure du ^{230}Th par rapport au ^{226}Ra a été observée précédemment sur l'analyse de profils de sol et de différents compartiments de sols forestiers (Rihs *et al.*, 2011b; Rihs *et al.*, 2016). Cette mobilité particulière du ^{230}Th a été interprétée comme la résultante d'une forte complexation de cet élément en surface avec des molécules organiques (Porcelli *et al.*, 1997; Blanco *et al.*, 2005; Dosseto *et al.*, 2006; Dosseto *et al.*, 2008a; Rezzoug *et al.*, 2009; Rihs *et al.*, 2011b). La même interprétation peut être posée ici à partir de l'étude des eaux gravitaires, la mobilisation du Th étant fortement influencée par la teneur en COD. Un déséquilibre ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) ≥ 1 est constaté pour l'ensemble des solutions (Tableau 4.3), montrant que le mécanisme de complexation de ces radioisotopes avec la MO affecte plus fortement le ^{230}Th que le ^{234}U .

L'identification de l'origine du Th mobilisé à partir des rapports d'activités ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) est complexe à réaliser (Figure 4-3). Cela est en partie dû à la potentielle mobilisation différentielle entre les deux isotopes du Th, appartenant à deux chaînes de décroissance radioactive différentes, et pouvant être ainsi mobilisé respectivement depuis des fractions de sol différentes. Au vu des données disponibles, certaines hypothèses peuvent être cependant émises. Les solutions S11 à -10 cm montrent des rapports ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) proches de ceux mesurés dans les fractions Fe-oxydes et $<2\ \mu\text{m}$, laissant présumer une mobilisation de ces deux isotopes principalement à partir d'une ou de ces deux fractions de sol. Les deux solutions S12 à -10cm montrent des rapports ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) plus importants, et donc plus proches de la fraction résiduelle, mais également de la litière. Une contribution de ces deux compartiments peut ainsi être proposée. L'augmentation des rapports ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) en profondeur, i.e. -30 cm, pourrait, comme pour U, être le signe d'une contribution plus importante du pôle litière et/ou de la fraction résiduelle à ce niveau de profil, cela lié à la perte du ^{230}Th réabsorbé au sein des fractions minérales ou au prélèvement par la végétation.

L'étude des rapports isotopiques ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) (Figure 4-3) montre un rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) de la solution S11, -30 cm, 6m proche de celui mesuré dans la litière, de 1.2 ± 0.3 par rapport à 1.28 ± 0.07 , respectivement. De plus, une étude préliminaire de dégradation de litière réalisée dans le cadre de ce travail de thèse (Annexe 1) a montré que le Ra n'est libéré qu'au minimum 1 an après son dépôt au sol, donnant ainsi le rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) de la litière théorique calculé après un an de décomposition égal à 1.14, valeur également proche de celle enregistrée dans la solution de sol analysée. Le Ra pourrait s'accumuler dans la litière sur une période beaucoup plus importante qu'un an, si l'on suit la tendance d'accumulation en Ca constatée dans la litière de hêtre (en considérant que ces deux éléments ont des comportements proches dans celle-ci) (Tyler, 2005). On peut donc supposer que le rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) de la litière serait bien plus bas au moment de la restitution de Ra par celle-ci. Cette eau gravitaire semble donc porter la signature de la litière, litière potentiellement dégradée, comme cela fut montré précédemment dans l'étude de Rihs *et al.* (2011b) portant sur le bassin versant du Strengbach. Dans cette étude, les auteurs estiment une contribution en ^{226}Ra et ^{228}Ra aux solutions de sol par la dégradation de la litière à hauteur de 70% et 32%, respectivement. Cette importante différence de contribution entre les deux isotopes de Ra est liée au très faible rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) (=0.09) constaté dans les feuilles de hêtre, ce qui n'est pas le cas dans la présente étude. L'hypothèse impliquant une contribution majoritaire de Ra liée à la dégradation de la litière vers ces eaux gravitaires est également appuyée par les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ proches entre les eaux gravitaires et la litière. Par analogie, les rapports ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ suggèrent une faible contribution en Ra liée à l'altération-lessivage du Ra des minéraux du sol dans ces eaux. Cela signifie que ces eaux gravitaires ne sont que peu représentatives des rapports isotopiques du Ra libéré par l'altération-lessivage des

minéraux du sol, comme suggéré précédemment par Rihs *et al.* (2011b). On peut également noter que le rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) des racines fines (<2 mm) est très différent de celui de la solution de sol échantillonnée, mais est proche de celui mesuré dans la fraction Fe-oxyde du sol. Ceci suggère fortement que les racines ne prélèvent pas le Ra dans la solution gravitaire, mais à partir d'un autre compartiment de l'écosystème, à savoir les fractions Fe-oxydes.

L'étude du diagramme présenté dans la Figure 4-7 permet de constater une forte corrélation entre ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) et Ba/U pour l'ensemble des solutions de sol (à l'exception S11, -30 cm, 6m). En supposant que cette relation linéaire est synonyme d'un mélange entre deux pôles distincts, cela souligne au sein des eaux gravitaires la contribution de la litière, montrant des rapports ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) et Ba/U élevés et d'un pôle inorganique de l'autre. Il est intéressant de noter que les eaux gravitaires échantillonnées à -10 cm sont plus proches du pôle inorganique que celles à -30 cm, plus proches du pôle litière. Ces dernières montrent effectivement des déséquilibres ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) particulièrement élevés, avec un large excès en ^{226}Ra . Enfin, du côté du pôle inorganique, la droite coupe deux fractions du sol, à savoir la fraction résiduelle et la fraction Fe-oxydes. Néanmoins, préciser l'origine inorganique de U et Ra à partir de ce diagramme serait spéculatif, d'importants fractionnements chimiques pouvant avoir lieu entre ces deux éléments lors de leurs passages en solution. En outre, cela impliquerait une mobilisation de U et Ra de la même fraction du sol, ce qui est également peu probable. On peut tout de même supposer que ce diagramme permet de confirmer l'influence de la litière sur la présence du Ra dans ces eaux, et ce, avec une contribution beaucoup plus importante à -30 cm. La concentration en Ra dans les eaux gravitaires de -10 cm est supérieure à celle de -30 cm, suggérant potentiellement un apport de Ra des minéraux du sol à -10 cm, comme suggéré précédemment pour U. Néanmoins, la diminution de concentrations constatée entre -10 cm et -30 cm est beaucoup plus faible que celle constatée pour U (ou Th). Cela appuie le fait que la contribution du pôle inorganique en Ra vers ces eaux gravitaires est mineure à -10 cm, à l'inverse de U. La diminution des déséquilibres ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) et du rapport Ba/U pourrait alors s'expliquer par un apport important de U mobilisé du sol, avec un apport mineur en Ra. La perte de U à -30 cm augmente alors les rapports ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) et Ba/U, qui tendent alors plus fortement vers la valeur de la litière, contributrice principale du Ra dans ces eaux. Ces hypothèses doivent cependant être étayées par la mesure du rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) dans les eaux gravitaires à -10 cm, afin de préciser si une contribution de la fraction inorganique peut être identifiée à cette profondeur.

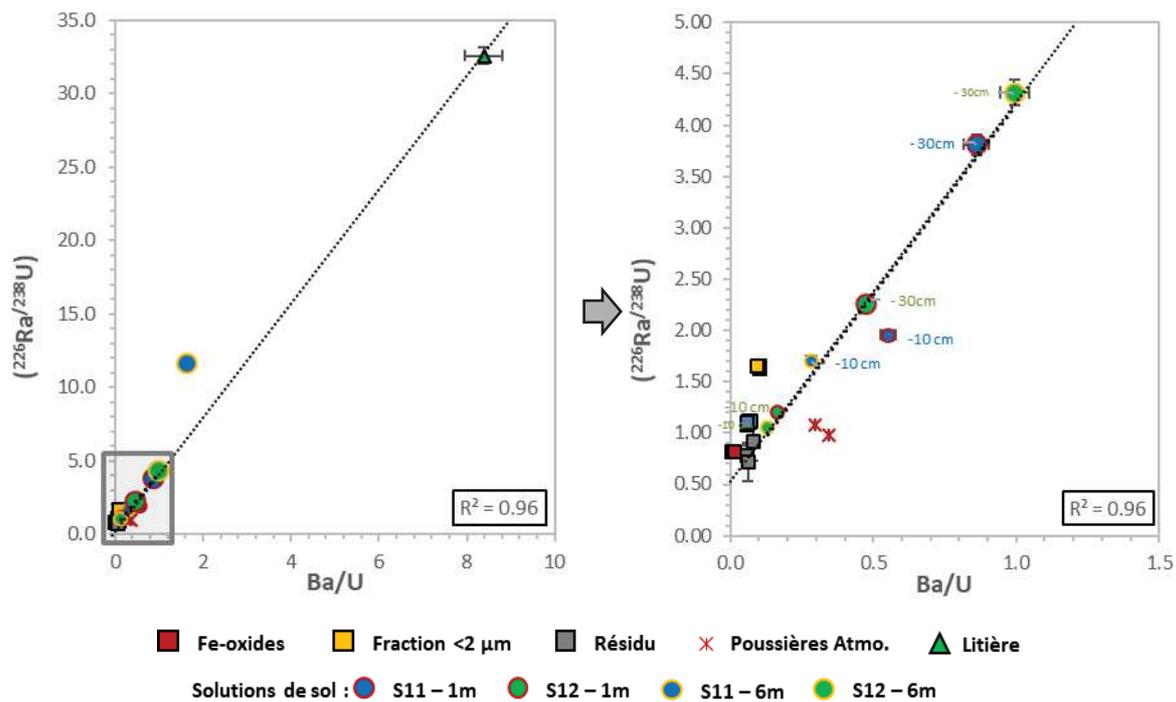


Figure 4-7 : Diagramme $(^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U})$ en fonction de Ba/U dans les différents compartiments du système eau-sol-plante, i.e. la figure de droite est un zoom de la figure de gauche

Ainsi, l'ensemble de ces données a permis d'établir scénario sur le comportement de U, Th et Ra dans ces eaux gravitaires et d'identifier les sources principales de ces radionucléides transitant dans ces eaux. Quand l'eau incidente percole la litière, elle se concentre fortement en Ra et dans une bien moindre proportion en U et en Th. Le lessivage des radionucléides de cette litière pourrait avoir lieu après plusieurs années de dégradation. Lors de son passage sur les premiers cm du sol, les eaux gravitaires vont mobiliser une quantité relativement importante de U et Th du sol, en particulier de la fraction $<2 \mu\text{m}$ et probablement de la fraction résiduelle, grâce notamment aux molécules organiques présentes en solution. La diminution de la teneur en molécules organiques à -30 cm ne permettent plus de maintenir U et Th en solution, qui vont alors probablement se réadsorber sur les fractions du sol. Cette perte en U et Th importante laisse alors apparaître une signature plus organique de ces eaux gravitaires à -30 cm, montrant alors un fort excès de ^{226}Ra vis-à-vis de ^{230}Th et ^{238}U . L'étude des rapports $(^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra})$ suggère que Ra est mobilisé de la litière, et que, du moins pour les eaux à -30 cm, ces solutions pourraient ne pas représenter le compartiment où les racines prélèvent Ra, ni le compartiment où Ra est mobilisé du sol. Enfin, cette étude ne montre pas d'influence des poussières atmosphériques sur la signature de ces eaux.

4. CONCLUSION

Cette étude s'est intéressée aux différents processus impliquant la mobilisation de U, Th et Ra transitant vers les eaux gravitaires de cet écosystème forestier. Pour se faire, la teneur en éléments

majeurs ainsi que la composition isotopique de U, Th, Ra et Sr sont déterminées au sein de ces eaux gravitaires, pour deux périodes de prélèvements distinctes, deux sous-placettes du site de Montiers S1 et à deux profondeurs (-10 cm et -30 cm). La signature de ces eaux est alors comparée à celles mesurées dans les différents compartiments du système eau-sol-plante, afin d'identifier les sources potentielles de ces radionucléides transitant vers ces eaux.

Ce travail pointe en premier lieu le rôle de la végétation sur la signature de ces eaux. Ainsi, nous avons montré que la litière participe fortement à l'apport du Ra vers les eaux gravitaires, par sa dégradation. La végétation participe également à la dynamique de U et Th, *via* les molécules organiques présentes en solution, qui vont permettre de mobiliser d'importantes quantités de ces radioéléments des fractions minérales du sol, i.e. de la fraction <2 µm, et dans une moindre proportion de la fraction résiduelle. Ainsi, le Th, élément généralement peu soluble en solution, a pu être fortement mobilisé grâce à ces molécules organiques, de sorte que le ^{230}Th a été mesuré en excès par rapport au ^{226}Ra dans les eaux gravitaires de -10 cm, i.e. $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}) < 1$. La diminution de la teneur en molécules organiques dans ces eaux, constatée à -30 cm, limite le maintien en solution de U et Th. En effet, la perte importante de ces éléments constatée à cette profondeur est probablement liée à leurs réadsorptions sur les fractions minérales du sol. Ainsi, les eaux gravitaires échantillonnées à -30 cm portent une signature beaucoup plus organique que celle à -10 cm. Également, les poussières atmosphériques ne semblent pas contribuer de manière significative à l'apport de U, Th et Ra en solution.

L'étude des rapports $(^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra})$ confirme la contribution principale de la litière comme source de Ra au sein de ces eaux gravitaires, du moins pour les solutions à -30 cm. En outre, ces eaux gravitaires ne sont probablement pas le compartiment de l'écosystème de Montiers S1 portant le Ra biodisponible. Nous montrons en effet que les racines fines échantillonnées à proximité du profil de sol ont un rapport $(^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra})$ proche de la fraction d'oxydes de fer du sol, sans lien apparent avec le rapport mesuré dans les eaux gravitaires à -30 cm. En d'autres termes, cela souligne, au moins pour Ra, que les eaux gravitaires ne représentent peut-être pas le compartiment situé à l'interface sol-plante de cet écosystème. Néanmoins, de nouvelles prospections doivent être réalisées pour caractériser le rapport $(^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra})$ dans les eaux gravitaires à -10 cm, afin de valider ce dernier point.

Enfin, ces conclusions montrent l'intérêt de la réalisation d'études mécanistiques portant sur l'analyse conjointe des compositions isotopiques dans les différents compartiments du système eau-sol-plante. L'utilisation de plusieurs traceurs isotopiques a permis de cibler une diversité de mécanismes et processus mis en jeu dans la mobilité des éléments transitant vers les eaux gravitaires, chacun de ces traceurs permettant de mettre en avant un processus particulier sur la mobilité de ces

radioéléments. Le rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$), encore très peu utilisé comme traceurs de Ra, semble montrer son intérêt dans cette étude, malgré la difficulté de sa mesure dans les eaux gravitaires, ayant ainsi limité le nombre de données produites dans le cadre de ce travail.

Chapitre 5.

TRANSFERT ET TEMPS DE RESIDENCE DU Ra ET AUTRES ALCALINO-TERREUX DANS LA VEGETATION (HETRES) : APPROCHE ELEMENTAIRE ET ISOTOPIQUE ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$)

1. INTRODUCTION

Quelques études reportent une forte influence de la végétation sur le cycle géochimique de Ra, en particulier dans les horizons superficiels du profil de sol (Greeman *et al.*, 1999; Rihs *et al.*, 2016). Le radium, faisant partie de la famille des alcalino-terreux, au même titre que Ca ou Mg, éléments nutritifs essentiels à la croissance et à la nutrition de la végétation, est en général fortement assimilé par celle-ci (Simon & Ibrahim, 1987; Simon & Ibrahim, 1990). Alors que le cycle biologique du Ra est important à prendre en compte, relativement peu d'études se sont focalisées sur le transfert du Ra au sein de la végétation (Gunn & Mistry, 1970; Baeza *et al.*, 1999; Rodríguez *et al.*, 2006; Prunier, 2008).

Ainsi, dans le cadre de ce travail, le comportement du radium dans la végétation est étudié à l'échelle du site de Montiers en s'intéressant au transfert de Ra depuis son prélèvement dans le sol jusqu'à la canopée. Pour se faire, les racines fines (<2 mm) et les feuilles fraîches ont été échantillonnées sur des hêtres d'âges différents : 10-15 ans, 20-30 ans et 50-60 ans. Pour chacun de ces âges, trois hêtres ont été sélectionnés sur la base de leurs diamètres de tronc à 130cm (C130) relativement différents, afin d'évaluer l'impact de l'âge et de la croissance de la végétation sur ce transfert. Les racines fines ont été prélevées au pied de chaque hêtre entre 0 et 30 cm alors que les feuilles fraîches sont tirées au fusil à la cime des arbres.

Les teneurs en éléments majeurs ainsi qu'en ^{226}Ra et en ^{228}Ra ont été mesurées dans ces deux compartiments de la végétation. Ce chapitre se focalise dans un premier temps sur les variations des concentrations en alcalino-terreux au sein des racines et des feuilles et sur la discrimination de ces éléments par l'arbre au cours de leur transfert. Dans un deuxième temps, le temps de résidence du Ra dans la végétation a été déterminé à partir des rapports ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) dans les racines fines et les feuilles fraîches, selon l'approche de Baeza *et al.* (1999).

2. COMPOSITIONS CHIMIQUES ET ISOTOPIQUES DES RACINES FINES ET DES FEUILLES PRELEVEES DANS UNE HETRAIE

2.1. Compositions chimiques en éléments majeurs et quelques traces des racines fines <2 mm et des feuilles

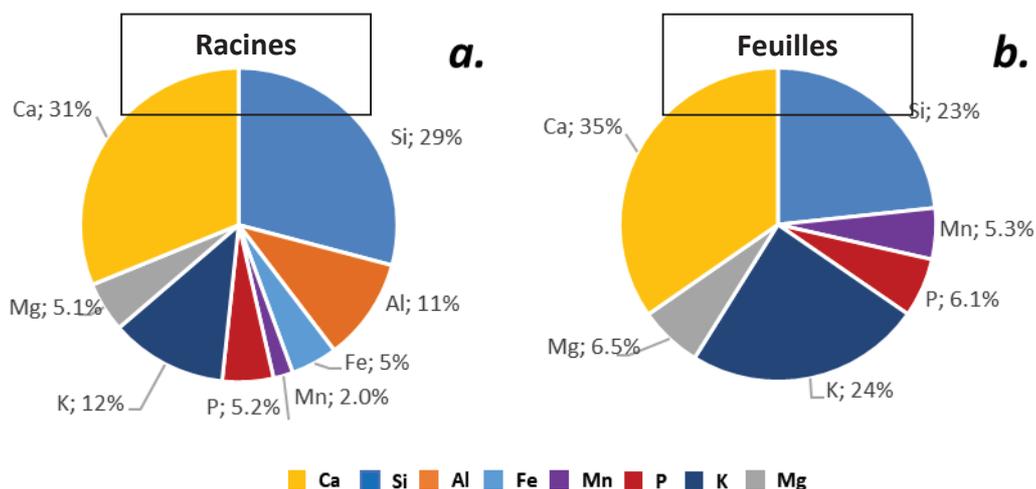


Figure 5-1 : Proportion moyenne des cations majeurs dans les échantillons a. de racines fines <2 mm et b. de feuilles fraîches de hêtre tous âges confondus. Cette représentation exclue la matière organique et ne fait référence qu'à la matière minérale (cendres).

Le calcium, le silicium et le potassium sont les trois éléments majeurs les plus représentés dans les échantillons de racines fines <2 mm et de feuilles fraîches prélevés sur des hêtres âgés de 10-15 ans, de 20-30 ans et de 50-60 ans, situés autour du site de Montiers S1 (Figure 5-1). On ne considère ici que la matière minérale, sans prendre en compte la teneur en matière organique (C, N et O) de ces végétaux, qui représente 93-99 % de la matière fraîche (Tableau 5.1). L'aluminium et le fer représentent une proportion significative des cations présents dans les racines fines <2 mm, alors qu'ils ne sont que très peu présents dans les feuilles (l'aluminium est inférieur à la limite de quantification et le fer présent en très faibles quantités). Le phosphore et le magnésium sont présents relativement dans les mêmes proportions entre les deux types d'échantillons de végétaux. Enfin, le manganèse est plus de deux fois plus concentré dans les feuilles fraîches que dans les racines fines <2 mm.

Les concentrations moyennes en éléments majeurs mesurées dans le cadre de ce travail (Tableau 5.1), pour les hêtres âgés de 50-60 ans, représentatifs du site de Montiers S1, sont dans l'ensemble cohérentes avec les données précédemment reportées dans la thèse de Kirchen (2017). Cela est particulièrement marqué pour les échantillons de feuilles fraîches, pour lesquelles les moyennes de toutes les concentrations en éléments majeurs mesurées dans la présente étude sont

Tableau 5.1 : Concentrations en majeurs et quelques traces (Sr et Ba) dans les feuilles fraîches et dans les racines fines <2 mm de hêtres âgés de 10-15 ans, 20-30 ans et 50-60 ans. Les échantillons représentatifs du site de Montiers S1 (MS1) sont les hêtres âgés de 50-60 ans. Le profil de sol de MS1 (Chapitre 3) a été échantillonné au niveau du hêtre AR-50-60-5

Echantillons	MO %	Si mg.g ⁻¹	Al mg.g ⁻¹	Fe mg.g ⁻¹	Mn mg.g ⁻¹	P mg.g ⁻¹	K mg.g ⁻¹	Mg mg.g ⁻¹	Ca mg.g ⁻¹	Sr µg.g ⁻¹	Ba µg.g ⁻¹
Hêtre 10-15 ans											
<u>Feuilles cimes</u>											
AR-10-15-1-F	95	8.46	<l.q.	0.093	2.09	1.80	5.39	1.59	9.32	9.12	52.5
AR-10-15-2-F	96	5.88	<l.q.	0.069	1.27	1.70	6.28	1.79	7.68	10.4	68.0
AR-10-15-3-F	95	5.42	<l.q.	0.074	1.77	1.77	8.06	2.66	9.27	11.2	44.0
<u>Racines <2 mm</u>											
AR-10-15-1-R	98	2.21	2.19	0.82	0.548	0.97	2.46	1.25	4.02	15.6	58.7
AR-10-15-2-R	93	10.6	5.17	2.11	0.971	2.27	4.06	2.41	11.9	35.9	156
AR-10-15-3-R	96	7.19	1.49	1.01	0.610	0.91	1.94	1.12	6.64	19.7	52.7
Hêtre 20-30 ans											
<u>Feuilles cimes</u>											
AR-20-30-1-F	96	6.38	<l.q.	0.089	1.09	1.25	6.51	0.909	6.25	5.81	27.7
AR-20-30-2-F	96	4.04	<l.q.	0.093	1.57	1.59	7.07	1.44	8.64	9.18	43.0
AR-20-30-3-F	97	5.39	<l.q.	0.093	0.923	1.33	5.34	1.16	6.81	18.1	33.0
<u>Racines <2 mm</u>											
AR-20-30-1-R	95	8.58	3.14	1.25	0.336	1.26	3.01	1.11	7.67	18.9	90.0
AR-20-30-2-R	99	1.10	0.74	0.199	0.0791	0.197	0.395	0.214	0.792	2.52	24.2
AR-20-30-3-R	98	6.09	1.35	0.645	0.156	0.509	<l.q.	0.457	3.04	11.8	50.0
Hêtre 50-60 ans (MS1)											
<u>Feuilles cimes</u>											
AR-50-60-5-F	96	4.67	<l.q.	0.085	1.23	1.37	4.68	1.92	10.9	13.9	50.8
AR-50-60-2-F	96	6.08	<l.q.	0.074	0.710	1.39	7.63	1.03	7.65	15.4	50.2
AR-50-60-4-F	94	7.99	<l.q.	0.088	1.61	1.98	5.39	2.56	14.3	24.0	63.5
Moyenne (N = 3)	-	6	-	0.08	1.2	1.6	6	1.8	11	18	55
± (2SD)	-	3	-	0.01	0.9	0.7	3	1.5	7	11	15
<u>Racines <2 mm</u>											
AR-50-60-5-R	98	3.47	1.04	0.359	0.142	0.760	1.77	0.56	4.51	15.3	38.4
AR-50-60-2-R	98	3.46	0.79	0.491	0.139	0.695	1.92	0.50	6.37	28.0	50.3
AR-50-60-4-R	97	4.51	1.23	0.840	0.278	0.872	1.67	0.72	5.66	24.5	85.1
Moyenne (N = 3)	-	4	1.0	0.6	0.2	0.8	1.8	0.6	6	23	58
± (2SD)	-	1	0.4	0.5	0.2	0.2	0.3	0.2	2	13	49
Hêtre (N = 9)											
<u>Feuilles cimes</u>											
Moyenne	-	6	<l.q.	0.08	1.4	1.6	6	2	9	13	48
± (2SD)	-	3	<l.q.	0.02	0.9	0.5	2	1	5	11	26
<u>Racines <2 mm</u>											
Moyenne	-	5	2	1	0.4	0.9	2	0.9	6	19	67
± (2SD)	-	6	3	1	0.6	1.2	2	1	6	19	79

<l.q. : inférieur à la limite de quantification

comprises dans les barres d'erreurs reportées par Kirchen (2017). Néanmoins, la variabilité des concentrations est très supérieure dans cette étude, où les écart-types calculés à partir des 3 hêtres échantillonnés (en 2SD) sont jusqu'à cinq fois plus importants que dans l'étude de Kirchen (2017). Les racines fines <2 mm montrent des résultats plus contrastés avec ceux précédemment reportés : la teneur en silicium dans la présente étude est trois fois inférieure à celle mesurée dans les racines fines échantillonnées de 0 à 30 cm par Kirchen (2017). De la même manière, les teneurs en aluminium et en fer sont près de quatre et six fois inférieures à celles présentées dans Kirchen (2017), respectivement. Les teneurs en Mn, P, K, Mg et Ca sont néanmoins en accord avec celles précédemment publiées sur le site de MS1, aux barres d'erreurs près, dès lors que l'on considère les incertitudes de notre étude (2SD à partir des 3 racines fines échantillonnées) et de celles de Kirchen (2017). Pour ces dernières, les teneurs des racines fines de 0-5 cm, 5-15 cm et 15-30cm (représentatif des profondeurs des racines échantillonnées dans cette étude) ont été moyennées et l'incertitude associée déterminée par 2SD.

Enfin, les concentrations en majeurs des racines fines et des feuilles fraîches ne diffèrent pas ou peu en fonction de l'âge des hêtres considérés. En effet, les moyennes des concentrations reportées pour les hêtres de 50-60 ans (N = 3), représentatifs du site de Montiers S1, sont équivalentes aux concentrations moyennées de l'ensemble des hêtres échantillonnés dans cette étude (N = 9, âge de 10-15 ans, 20-30 ans et 50-60 ans). Ces résultats semblent donc montrer que l'âge de la parcelle de hêtre considérée influence peu les concentrations en majeurs dans les racines fines et dans les feuilles fraîches.

2.2. Concentrations et compositions isotopiques du Ra des racines fines <2 mm et des feuilles

Les concentrations en ^{226}Ra et en ^{228}Ra dans les racines fines <2 mm sont très variables en fonction du hêtre considéré, sans influence visible de l'âge ni de la circonférence du tronc à 130 cm (C130) (Figure 5-2). Elles s'échelonnent entre $74 \pm 3 \text{ fg.g}^{-1}$ et $311 \pm 7 \text{ fg.g}^{-1}$ et entre $0.34 \pm 0.02 \text{ fg.g}^{-1}$ et 1.38 fg.g^{-1} , respectivement (Tableau 5.2). Les rapports ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) sont relativement proches pour toutes les racines fines de hêtre échantillonnées, de 1.09 ± 0.08 à 1.6 ± 0.1 , à l'exception des racines fines prélevées au niveau du profil de sol MS1 (AR-50-60-5), qui présentent un rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) égal à 2.8 ± 0.2 .

Tableau 5.2 : C130, concentrations et compositions isotopiques du Ra dans les feuilles fraîches et dans les racines fines <2 mm de hêtres âgés de 10-15 ans, 20-30 ans et 50-60 ans et le temps de résidence de Ra associé.

<i>Echantillons</i>	C130 cm	[²²⁶ Ra]	±	[²²⁸ Ra]	±	(²²⁸ Ra/ ²²⁶ Ra)	±	[²²⁶ Ra]	±	[²²⁸ Ra]	±	(²²⁸ Ra/ ²²⁶ Ra)	±	Temps de résidence an	±
		<i>Racines <2 mm</i> fg.g ⁻¹	<i>Racines <2 mm</i> fg.g ⁻¹	<i>Racines <2 mm</i>	<i>Feuilles cimes</i> fg.g ⁻¹	<i>Feuilles cimes</i> fg.g ⁻¹	<i>Feuilles cimes</i>								
<i>Hêtre 10-15 ans</i>															
AR-10-15-1	21	147	6	0.83	0.04	1.6	0.1	67	3	0.31	0.02	1.3	0.1	1.5	1.3
AR-10-15-2	31	-	-	-	-	-	-	83	2	0.33	0.02	1.09	0.07	-	-
AR-10-15-3	32	108	9	0.46	0.05	1.2	0.2	52	3	0.20	0.02	1.1	0.1	1.0	2.0
<i>Hêtre 20-30 ans</i>															
AR-20-30-1	77	311	7	1.38	0.06	1.22	0.06	35	2	0.10	0.01	0.8	0.1	3.8	1.2
AR-20-30-2	66	74	3	0.34	0.02	1.27	0.08	54	2	0.15	0.01	0.79	0.06	3.9	0.8
AR-20-30-3	49	107	5	0.42	0.03	1.09	0.08	42	2	0.14	0.01	0.9	0.1	1.6	0.9
<i>Hêtre 50-60 ans</i>															
AR-50-60-5	95	93	5	0.95	0.05	2.8	0.2	78	3	0.44	0.02	1.5	0.1	5.0	0.8
AR-50-60-2	109	118	3	0.60	0.03	1.42	0.07	82	3	0.28	0.02	0.9	0.1	3.4	0.8
AR-50-60-4	90	145	4	0.69	0.03	1.31	0.07	77	3	0.33	0.02	1.2	0.1	0.75	0.75

Les concentrations en ^{226}Ra des feuilles fraîches montrent des valeurs moins contrastées et sont comprises entre $35 \pm 2 \text{ fg.g}^{-1}$ et $82 \pm 3 \text{ fg.g}^{-1}$, systématiquement plus faibles que celles enregistrées dans les racines $< 2 \text{ mm}$. Les concentrations en ^{228}Ra dans les feuilles fraîches sont comprises entre $0.10 \pm 0.01 \text{ fg.g}^{-1}$ et $0.44 \pm 0.02 \text{ fg.g}^{-1}$. Les rapports ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) dans ces échantillons sont compris entre 0.79 ± 0.06 et 1.5 ± 0.1 , ici aussi, systématiquement plus faibles (ou au minimum égaux aux barres d'erreurs près) à ceux enregistrés dans les racines fines $< 2 \text{ mm}$.

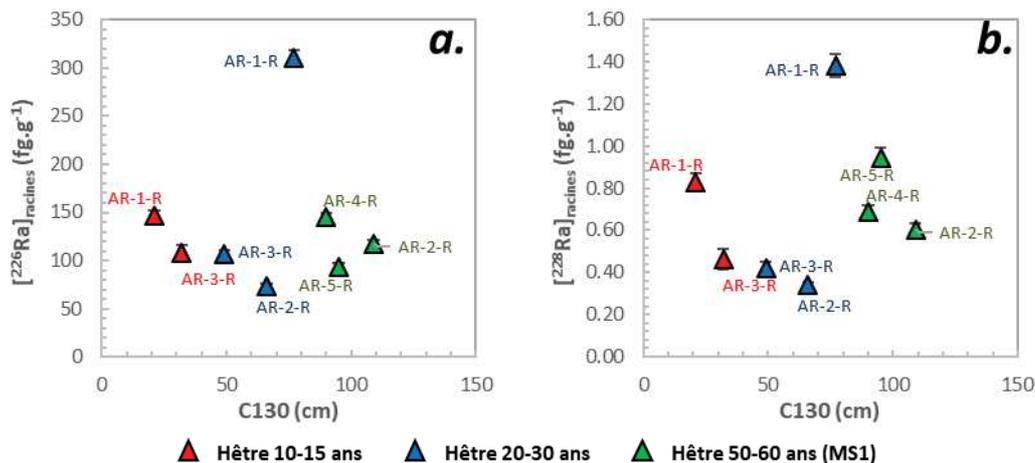


Figure 5-2 : Circonférence du tronc (C130) en fonction de (a) de la concentration en ^{226}Ra (b.) de celle en ^{228}Ra , dans les racines fines $< 2 \text{ mm}$ pour des hêtres âgés de 10-15 ans, 20-30 ans et 50-60 ans (MS1)

3. TRANSFERT DU RA ET AUTRES ALCALINO-TERREUX ENTRE LES RACINES FINES ($< 2 \text{ MM}$) ET LES FEUILLES

L'étude des concentrations des différents éléments majeurs et des alcalino-terreux (Tableau 5.1), dont fait partie le Ra (Tableau 5.2), au sein des racines fines et des feuilles fraîches échantillonnées à proximité du site de Montiers S1, montre d'importantes variations entre ces deux compartiments de la végétation. Certains éléments sont très peu représentés dans les feuilles alors qu'ils ont une concentration relativement élevée dans les racines fines (comme Al), ou inversement, sont particulièrement concentrés dans les feuilles en comparaison des racines fines (comme K et P). Cela résulte principalement de mécanismes au sein de la plante qui vont permettre de discriminer certains éléments toxiques pour sa croissance, en limitant son transfert vers ses parties aériennes, ou, au contraire, transférer les éléments nutritifs essentiels à sa croissance. À titre d'exemple, la toxicité de l'aluminium est un problème majeur pour la croissance végétale : il a été démontré que la végétation développe des mécanismes spécifiques afin de limiter son prélèvement au niveau de la rhizosphère (Collignon *et al.*, 2012) ou son transfert vers les parties aériennes (Barceló & Poschenrieder, 2002).

Dans ce contexte, le radium est un élément généralement bien assimilé, de par sa proximité chimique avec Mg ou Ca. Dans la présente étude, Mg et Ca affichent des concentrations plus

importantes dans les feuilles fraîches que dans les racines fines, échantillonnées au sein de différents hêtres (Tableau 5.1). Le même constat ne peut cependant être fait pour Ra, où l'ensemble des concentrations dans les feuilles fraîches sont plus faibles que dans les racines fines respectives (Tableau 5.2). Afin de comprendre cette différence fondamentale entre les différents alcalino-terreux, dont fait partie le Ra, le rapport feuilles-racines a été déterminé pour l'ensemble des hêtres échantillonnés. Il est calculé par l'équation suivante :

$$R_{F-R, i} = \frac{[i]_{\text{Feuilles fraîches}}}{[i]_{\text{Racines fines}}} \quad \text{Eq. 1.}$$

Où R_{F-R} est le rapport feuilles-racines pour l'élément i considéré (Mg, Ca, Sr, Ba et Ra), $[i]_{\text{Feuilles fraîches}}$ et $[i]_{\text{Racines fines}}$ les concentrations en l'élément i mesurées dans les feuilles fraîches et dans les racines fines <2 mm, respectivement.

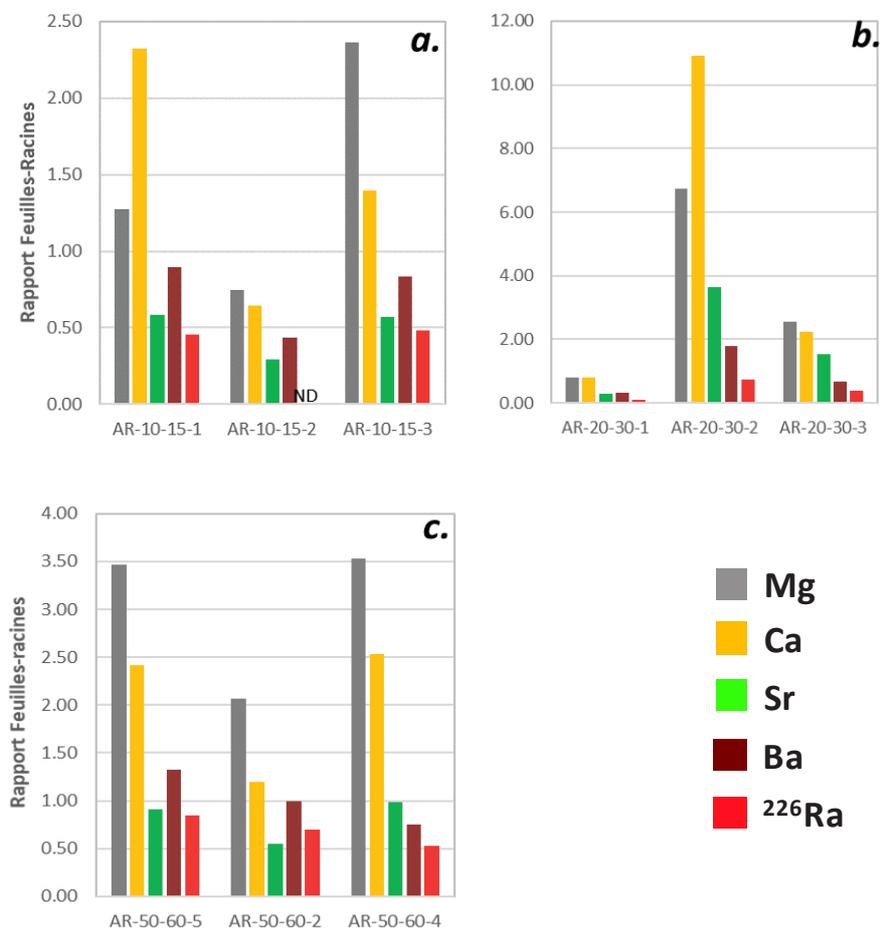


Figure 5-3 : Rapport Feuilles-Racines du Ra et des autres alcalino-terreux dans les hêtres âgés de a. 10-15 ans, b. 20-30 ans et c. 50-60 ans.

Le calcul du rapport feuilles-racines permet de constater des valeurs significativement différentes entre les éléments chimiques de la famille des alcalino-terreux et entre les hêtres eux-mêmes, sans influence de leur âge ou de leur C130. En effet, à titre d'exemple, les hêtres AR-20-30-1

et AR-20-30-2, tous deux prélevés sur la parcelle de hêtres âgés de 20 à 30 ans, montrent les rapports feuilles-racines les plus contrastés, avec, pour le Ca, des valeurs de $R_{F-R, Ca}$ égales à 0.81 et 10.9 (Figure 5-3) respectivement, ces deux arbres ayant par ailleurs des C130 relativement proches (Tableau 5.2). Les paramètres contrôlant ces valeurs très disparates de R_{F-R} entre les hêtres considérés ne sont pas identifiés en l'état, et pourraient être liés à une hétérogénéité locale des paramètres physico-chimiques du sol sur lesquels sont basés ces arbres. Plusieurs auteurs ont précédemment reporté que le transfert du Ra entre le sol et la végétation dépendait fortement des paramètres physico-chimiques du sol (Gerzabek *et al.*, 1998; Vandenhove & Van Hees, 2007). Ces mêmes paramètres physico-chimiques pourraient ainsi potentiellement influencer le transfert de ces alcalino-terreux au sein de la végétation. Pour s'en assurer, une étude complémentaire des sols sur lesquels sont développés ces hêtres est nécessaire.

Toutefois, une dynamique commune caractérise ces rapports avec une diminution de ceux-ci au fur et à mesure de l'augmentation de la masse de l'élément, le Ra ayant ainsi un $R_{F-R, Ra} < R_{F-R, Ba} < R_{F-R, Ca}$. Cela est systématique pour les trois éléments cités ci-dessus, i.e. Ca, Ba et Ra. Cela pourrait impliquer que les alcalino-terreux soient transférés au sein de la végétation selon les mêmes mécanismes, mais avec une discrimination de ces alcalino-terreux au cours des processus de transfert des racines vers les feuilles. En d'autres termes, les rapports élémentaires Ca/Ra, Ca/Sr et Ca/Ba ne sont pas conservés entre les racines et les feuilles de hêtre, avec un fractionnement favorable des éléments légers lors de leur transfert des racines aux feuilles. De telles discriminations entre les organes des végétaux ont déjà été reportées dans de nombreuses publications pour Ca, Sr et Ba (Poszwa *et al.*, 2000; Watmough & Dillon, 2003; Bullen & Bailey, 2005; Drouet & Herbauts, 2008; Watmough, 2014). Afin d'étudier précisément ces processus, plusieurs auteurs proposent la détermination d'un facteur de discrimination (DF) entre les compartiments de la végétation ou entre le sol et les feuilles (Dasch *et al.*, 2006; Blum *et al.*, 2008; Blum *et al.*, 2012; Watmough, 2014). Dans le cadre de cette étude, le facteur de discrimination feuilles-racines est déterminé selon l'équation suivante :

$$DF_{i:j} = \frac{R_{F-R, j}}{R_{F-R, i}} = \frac{([i]/[j])_{racines\ fines}}{([i]/[j])_{feuilles\ fraiches}} \quad \text{Eq. 2.}$$

Où $DF_{i:j}$ est le rapport de discrimination feuilles-racines de l'élément i considéré vis-à-vis de l'élément j , $R_{F-R, i}$ et $R_{F-R, j}$ sont les rapports feuilles-racines des éléments i et j considérés (Ca, Sr, Ba et Ra), $[i]/[j]$ les rapports élémentaires $i : j$ des feuilles fraîches ou des racines fines.

De nombreuses études reportent que la discrimination de Ca, Sr et Ba au sein d'une même espèce est relativement constante (Dasch *et al.*, 2006; Blum *et al.*, 2008; Drouet & Herbauts, 2008), ce qui est constaté dans ce travail, montrant des DF relativement proches pour tous les hêtres

échantillonnés (tous âges confondus), égaux à $Mg:Ca = 1.0 \pm 0.4$, $Sr:Ca = 2.6 \pm 0.7$, $Ba:Ca = 2.7 \pm 1.5$ ($N = 9$), $Ra:Ba = 1.9 \pm 0.5$ ($N = 8$) (Tableau 5.3). Notre étude montre ainsi que Ra est également discriminé, comme les autres alcalino-terreux, durant son transfert des racines vers les feuilles, et serait identique pour tous les hêtres considérés.

En outre, Drouet & Herbauts (2008) déterminent des facteurs de discrimination entre le bois du tronc et les feuilles égaux à $Sr:Ca = 3.0 \pm 0.6$ et $Ba:Ca = 4.6 \pm 1.8$, pour des hêtres échantillonnés en Belgique. Ils montrent également que le fractionnement entre ces éléments chimiques aurait lieu principalement entre le bois du tronc et les feuilles, et non entre les racines et le bois du tronc, nous permettant de comparer nos résultats. La discrimination du Sr par rapport à Ca est équivalente entre les deux études, montrant des $DF_{Sr:Ca}$ proches, impliquant un fractionnement de ces deux éléments (Sr et Ca) identique pour les hêtres des deux sites d'étude. Néanmoins, un fractionnement nul entre Ba et Sr est constaté dans cette étude, i.e. $DF_{Sr:Ca} \approx DF_{Ba:Ca}$, contrairement à ce qui est reporté dans Drouet & Herbauts (2008). A partir de l'étude de Ca, Sr et Ba, Watmough (2014) conclut sa publication en précisant que les DF doivent être utilisés avec précaution, en particulier quand ils sont transposés à d'autres contextes d'études. On peut noter également qu'aucun fractionnement au premier ordre ne semble avoir lieu entre les rapports élémentaires $Mg:Ca$ des racines et des feuilles, comme le montre le $DF_{Mg:Ca} = 1.0 \pm 0.4$ ($N = 9$).

Tableau 5.3 : Facteur de discrimination (DF) entre les feuilles et les racines fines (<2 mm)

Echantillons	Mg:Ca	Sr:Ca	Ba:Ca	Ra:Ca	Ra:Ba
Facteur de discrimination : $DF_{i:j}$					
<i>Hêtre 10-15 ans</i>					
AR-10-15-1	1.8	4.0	2.6	5.1	2.0
AR-10-15-2	0.9	2.2	1.5	-	-
AR-10-15-3	0.6	2.4	1.7	2.9	1.7
<i>Hêtre 20-30 ans</i>					
AR-20-30-1	1.0	2.7	2.6	7.3	2.8
AR-20-30-2	1.6	3.0	6.1	15	2.4
AR-20-30-3	0.9	1.5	3.4	5.7	1.7
<i>Hêtre 50-60 ans</i>					
AR-50-60-5	0.7	2.7	1.8	2.9	1.6
AR-50-60-2	0.6	2.2	1.2	1.7	1.4
AR-50-60-4	0.7	2.6	3.4	4.8	1.4
<i>Hêtre (N = 8-9)</i>					
Médiane	0.9	2.6	2.6	4.9	1.7
Moyenne	1.0	2.6	2.7	5.7	1.9
SD	0.4	0.7	1.5	4.2	0.5

L'étude de détail des DF réalisée ci-dessus nous a permis de constater de faibles fractionnements durant le transfert de certains alcalino-terreux des racines aux feuilles sur les hêtres de Montiers S1, comme Mg et Ca ou Ba et Sr. Au contraire, une discrimination significative a lieu entre Ca et Sr-Ba et entre Sr-Ba et Ra. Plus généralement, une relation exponentielle semble lier l'intensité du transfert des alcalino-terreux des racines vers les feuilles en fonction de leur masse atomique ($R^2 =$

0.93, Figure 5-4). En d'autres termes, cela implique que plus un alcalino-terreux est lourd, moins son transfert des racines aux feuilles sera important, Ra étant alors l'élément le moins transféré vers les parties aériennes de l'arbre, en comparaison des autres alcalino-terreux.

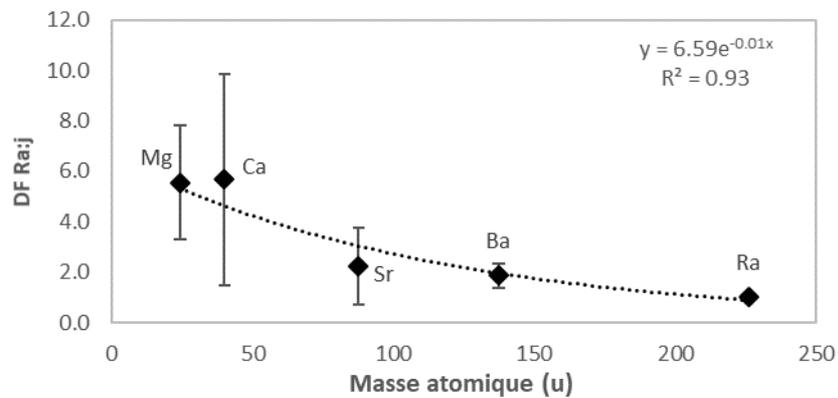


Figure 5-4 : Facteur de discrimination feuilles-racines déterminé pour les alcalino-terreux par rapport à Ra, DF Raj en fonction de la masse atomique de ces éléments chimiques

Les processus régissant cette discrimination entre les alcalino-terreux au cours de leur transfert dans la végétation restent majoritairement non-identifiés en l'état (Watmough, 2014). Drouet & Herbauts (2008) et Gierth *et al.* (1998) proposent que le fractionnement entre Sr et Ca aient lieu au sein de l'endoderme, qui sépare les vaisseaux conducteurs (xylème) du mésophylle (feuilles). Gülpen *et al.* (1995) suggèrent que cette discrimination pourrait être la conséquence d'une complexation préférentielle du Ca au sein de précipités d'oxalates. Enfin, Clarkson (1984) propose que Sr et Ca seraient fractionnés par des processus d'échanges d'ions durant leur ascension au sein du xylème. Les parois cellulaires composant les vaisseaux du xylème (e.g. acide polygalacturonique, pectines) agiraient comme une colonne chromatographique grâce à la capacité d'échange cationique de ces cellules (Biddulph *et al.*, 1961; Bell & Biddulph, 1963; Van de Geijn & Petit, 1979) et pourraient par ce biais assurer le transport des alcalino-terreux. Cela est appuyé par l'étude de van der Heijden *et al.* (2015), qui, à l'aide d'un traceur multi-isotopique appliqué au sol (^{26}Mg , ^{44}Ca), ont étudié le transfert de Mg et Ca au sein des hêtres. Ils montrent que ce transfert est particulièrement lent, de l'ordre de quelques années et suggèrent ainsi que l'échange cationique au sein du xylème serait le processus principal de la translocation de Mg et Ca des racines vers la canopée. Mg est par ailleurs transféré vers la canopée plus rapidement que Ca (van der Heijden *et al.*, 2015). Enfin, Schmitt *et al.* (2018) ont récemment caractérisé la spéciation du Ca à partir de lessivages sélectifs sur différentes parties d'un hêtre. Les auteurs montrent que le Ca présent dans les racines et le tronc est majoritairement lié aux molécules de pectines. Après son absorption par les racines, le Ca est distribué à l'ensemble de la plante par le xylème (Schmitt *et al.*, 2018).

Toutes ces dernières études semblent donc pointer le rôle principal des molécules de pectines, constitutives du xylème, dans le transport de Ca et Mg, grâce à leur capacité d'échanges cationiques importante. Ce transport pourrait être assimilé à une colonne chromatographique (van der Heijden *et al.*, 2015). Comme souligné ci-dessus, la Figure 5-4 transcrit un fractionnement des rapports élémentaires des alcalino-terreux entre les racines et les feuilles, avec un transfert préférentiel des éléments légers en comparaison des éléments lourds vers la canopée, suivant une relation exponentielle. Nous posons l'hypothèse que cette discrimination est la conséquence de cet échange cationique, par les molécules de pectines, comme l'avait suggéré Clarkson (1984). Cette discrimination s'appliquerait non seulement à Mg, Ca ou Sr, mais également aux restes des éléments de la famille des alcalino-terreux, dont le Ra fait partie. Cette discrimination n'est pas impactée par l'âge et la C130 des hêtres et est relativement identique pour tous les hêtres échantillonnés au sein du site d'étude de Montiers S1.

4. TEMPS DE RESIDENCE DU RA DANS LA VEGETATION

4.1. Principe et calcul du temps de résidence du Ra à partir des rapports d'activités ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) mesurés dans les racines fines <2 mm et les feuilles

Quelques auteurs ont constaté une diminution des rapports ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) dans la végétation en comparaison du sol (Haas *et al.*, 1995; Baeza *et al.*, 1999; Rihs *et al.*, 2011a). Cela pourrait signifier une discrimination apparente entre les deux isotopes lourds du Ra, ce qui va à l'encontre de la théorie qui prédit un comportement chimique identique pour deux isotopes lourds du même élément chimique. Ces fractionnements résultent plus probablement des périodes radioactives contrastées entre ^{226}Ra et ^{228}Ra , de 1600 ans et 5.75 ans, respectivement. Baeza *et al.* (1999) furent les premiers à exploiter ces propriétés afin de déterminer le temps de résidence de Ra dans la végétation. A contrario du Ra, le Th est un radionucléide très peu prélevé par la végétation, ce qui fait que le ^{226}Ra et le ^{228}Ra se trouvent en large excès par rapport à leurs pères respectifs, i.e. ^{230}Th et le ^{232}Th . Ainsi, au cours du transfert de Ra depuis son prélèvement vers la canopée, la teneur du ^{226}Ra ne va pas varier par décroissance radioactive alors que le ^{228}Ra , au vu de sa courte période radioactive, va décroître si le processus est suffisamment lent (à l'échelle de quelques années). Par extension, le rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) diminue entre les racines et la canopée, et cette diminution peut ainsi être reliée au temps de résidence du Ra entre ces deux compartiments de l'arbre. Baeza *et al.* (1999) utilisent ce modèle et déterminent un temps de résidence égal à environ 7.5 ans pour un arbuste (*Cistus ladanifer*). Rihs *et al.* (2011a) ont appliqué cette méthode sur un hêtre prélevé sur le bassin versant du Strengbach et déterminent un temps de résidence de Ra de 11.5 ans environ.

Selon les lois de décroissance radioactive, en cas de large excès de Ra par rapport à Th, on a :

$$\left(\frac{{}^{228}\text{Ra}}{{}^{226}\text{Ra}} \right)_{t=\text{feuilles}} = \left(\frac{{}^{228}\text{Ra}}{{}^{226}\text{Ra}} \right)_{t_0=\text{racines}} \cdot e^{(\lambda_{226}\text{Ra} - \lambda_{228}\text{Ra}) \cdot \Delta t} \quad \text{Eq. 2.}$$

Où $\left(\frac{{}^{228}\text{Ra}}{{}^{226}\text{Ra}} \right)_{t=\text{feuilles}}$ et $\left(\frac{{}^{228}\text{Ra}}{{}^{226}\text{Ra}} \right)_{t_0=\text{racines}}$ est le rapport (${}^{228}\text{Ra}/{}^{226}\text{Ra}$) dans les feuilles et dans les racines fines, respectivement, $\lambda_{228}\text{Ra}$ et $\lambda_{226}\text{Ra}$ les constantes radioactives de ${}^{228}\text{Ra}$ et ${}^{226}\text{Ra}$ et Δt le temps de résidence du Ra entre les racines fines et les feuilles

Comme $\lambda_{226}\text{Ra} \ll \lambda_{228}\text{Ra}$, on a finalement :

$$\left(\frac{{}^{228}\text{Ra}}{{}^{226}\text{Ra}} \right)_{t=\text{feuilles}} = \left(\frac{{}^{228}\text{Ra}}{{}^{226}\text{Ra}} \right)_{t_0=\text{racines}} \cdot e^{-\lambda_{228}\text{Ra} \cdot \Delta t} \quad \text{Eq. 3.}$$

Le temps de résidence du Ra est alors déterminé selon l'équation suivante :

$$\Delta t = t_{\text{résidence, Ra}} = \ln \left(\frac{\left(\frac{{}^{228}\text{Ra}}{{}^{226}\text{Ra}} \right)_{\text{feuilles}}}{\left(\frac{{}^{228}\text{Ra}}{{}^{226}\text{Ra}} \right)_{\text{racines}}} \right) / (-\lambda_{228}\text{Ra}) \quad \text{Eq. 4.}$$

La propagation d'erreur liée à la détermination du temps de résidence du Ra par les rapports (${}^{228}\text{Ra}/{}^{226}\text{Ra}$) mesurés dans les feuilles fraîches et les racines fines est déterminée et est calculée par l'équation suivante :

$$\Delta t_{\text{résidence Ra}} = \sqrt{\left(\left| \frac{1}{\left(\frac{{}^{228}\text{Ra}}{{}^{226}\text{Ra}} \right)_{\text{feuilles}} \lambda_{228}\text{Ra}} \right| \Delta \left(\frac{{}^{228}\text{Ra}}{{}^{226}\text{Ra}} \right)_{\text{feuilles}} \right)^2 + \left(\left| \frac{1}{\left(\frac{{}^{228}\text{Ra}}{{}^{226}\text{Ra}} \right)_{\text{racines}} \lambda_{228}\text{Ra}} \right| \Delta \left(\frac{{}^{228}\text{Ra}}{{}^{226}\text{Ra}} \right)_{\text{racines}} \right)^2} \quad \text{Eq. 5.}$$

Où $\Delta \left(\frac{{}^{228}\text{Ra}}{{}^{226}\text{Ra}} \right)_{\text{feuilles}}$ et $\Delta \left(\frac{{}^{228}\text{Ra}}{{}^{226}\text{Ra}} \right)_{\text{racines}}$ sont les incertitudes respectives des rapports (${}^{228}\text{Ra}/{}^{226}\text{Ra}$) mesurés dans les racines et les feuilles.

Cette approche repose sur l'hypothèse que Ra est transféré des racines aux feuilles avec un flux unidirectionnel, sans redistribution du radium (« vieux ») vers les racines fines annuelles. Cette hypothèse semble être relativement robuste, d'après plusieurs points. D'une part, le gradient acropétale de Ra observé pour des hêtres (Prunier, 2008) suggère que le Ra n'est pas redistribué secondairement au sein des organes de l'arbre (Simon & Ibrahim, 1990). De plus, le Ca est connu pour être très peu redistribué dans l'arbre au cours de la remobilisation automnale et pour sa faible mobilité dans le phloème (Marschner, 1995; Zeller, 1998). Nos résultats présentés dans la partie précédente suggèrent que le transfert de Ra dans l'arbre suit un mécanisme proche de celui des autres alcalino-terreux. Si le Ra a effectivement un comportement proche de Mg et Ca, alors l'hypothèse serait cohérente. Enfin, l'hypothèse d'un flux unidirectionnel du Ra pourrait être confirmée intrinsèquement par les résultats obtenus sur les études du temps de résidence du Ra : il est bien constaté une

diminution du rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) durant le transfert de Ra dans la végétation (Baeza *et al.*, 1999; Rihs *et al.*, 2011a). Cela n'implique pas nécessairement que le Ra n'est pas redistribué secondairement, mais à minima, que la majorité du Ra est transférée des racines vers les feuilles. Le temps de résidence serait alors représentatif du temps de résidence minimal du Ra dans la végétation.

4.2. Temps de résidence du Ra dans une hêtraie

Dans le cadre de cette étude, les rapports ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) ont été déterminés par spectrométrie γ au sein des racines fines (<2 mm) et des feuilles fraîches prélevées à la cime de 8 hêtres, âgés de 10-15 ans, 20-30 ans et 50-60 ans, autour du site de Montiers. Les rapports ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) (Tableau 5.2) diminuent systématiquement des racines fines aux feuilles, pour tous les hêtres considérés. Cela est cohérent avec la théorie du temps de résidence de Ra, qui implique de considérer la décroissance du ^{228}Ra durant son transfert dans la végétation et implique un rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) dans les feuilles inférieur aux racines fines correspondantes.

Le temps de résidence de Ra est compris entre 0.7 et 5 ans, avec une moyenne égale à 2.6 ± 1.6 (1SD ; N = 8) (Tableau 5.2). Un transfert dans la végétation de l'ordre de quelques années est cohérent avec les quelques études précédentes, montrant un temps de résidence de Ra d'environ 7.5 ans pour un arbuste (*Cistus ladanifer*) (Baeza *et al.*, 1999) ou d'environ 11.5 ans pour un hêtre prélevé sur le bassin versant du Strengbach (Rihs *et al.*, 2011a). Si l'on considère que le comportement du Ra dans la végétation est proche de celui des autres alcalino-terreux, comme proposé dans la partie ci-dessus, alors le temps de résidence de Ra déterminé dans la présente étude est relativement cohérent avec les données de van der Heijden *et al.* (2015), portant sur des hêtres échantillonnés sur le site de Breuil-Chenu (Morvan, France). Par l'application d'un traceur multi-isotopique (^{26}Mg et ^{44}Ca) sur le sol, les auteurs ont suivi le prélèvement du Ca et Mg par les hêtres. Ils ont montré un processus de transfert particulièrement lent entre les racines et les feuilles du hêtre, puisqu'après deux années suivant l'application du traceur, aucun excès des isotopes ^{26}Mg et ^{44}Ca n'a pu être mesuré dans les feuilles. Un gradient isotopique est néanmoins constaté de la base du tronc en fonction de la hauteur du hêtre. Cela implique ainsi un temps de transfert du Mg et Ca des racines à la canopée supérieur à deux années, ce que l'on montre dans cette étude pour Ra. Augusto *et al.* (2011) ont également injecté un traceur multi-isotopique (^{26}Mg et ^{44}Ca) dans le bois d'aubier de pins et ont suivi l'évolution des compositions isotopiques du feuillage sur une durée de deux ans. Les auteurs ont montré qu'après plus d'un an après l'injection, aucun excès des isotopes ^{26}Mg et ^{44}Ca n'était observé dans les feuilles, suggérant à nouveau un transport lent de Mg et Ca au sein du xylème.

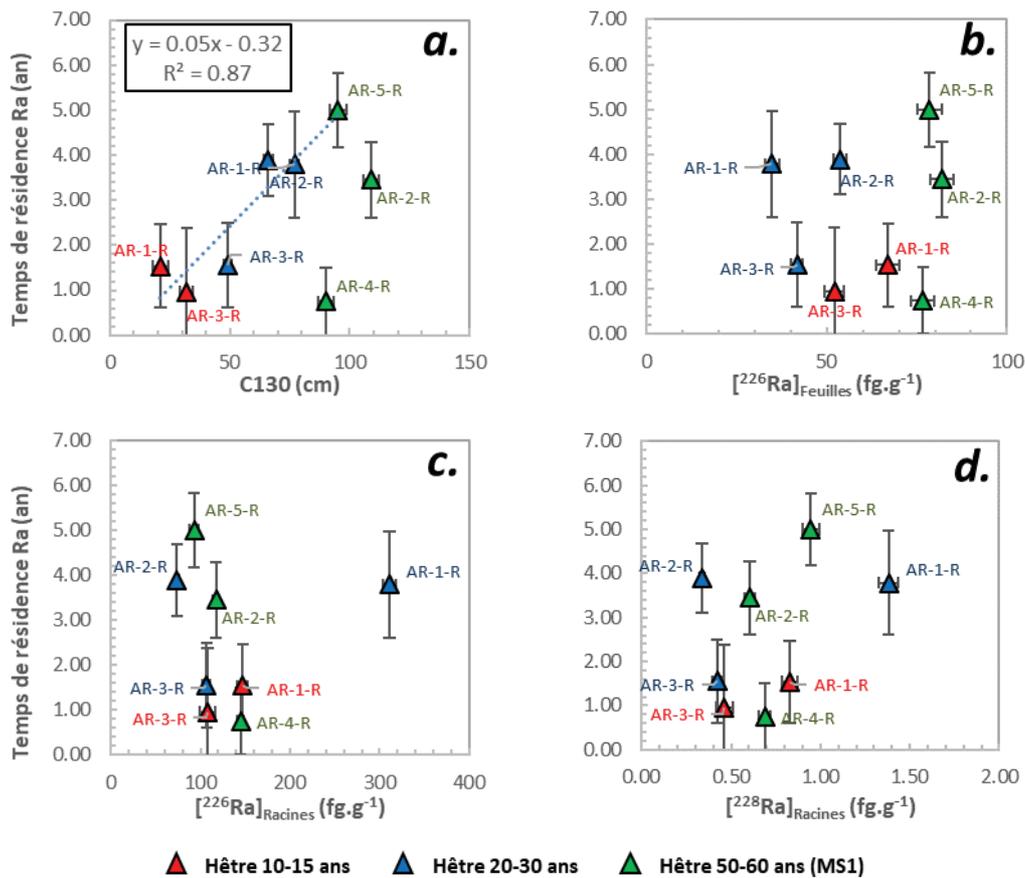


Figure 5-5 : Temps de résidence du Ra en fonction de la C130 (a), de la concentration en ^{226}Ra dans les feuilles fraîches (b.) et les racines fines (c.) et en ^{228}Ra dans les racines fines (d.), pour des hêtres âgés de 10-15 ans, 20-30 ans et 50-60 ans (MS1)

À l'échelle du site de Montiers et malgré les fortes incertitudes liées à la détermination des rapports ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) dans les racines fines et les feuilles fraîches par spectrométrie γ , une certaine variabilité du temps de résidence de Ra peut être observée entre les 8 hêtres échantillonnés. Plusieurs paramètres (concentrations en majeurs, Ra, etc...) ont été testés afin d'évaluer si certains peuvent contrôler le temps de résidence du Ra dans la végétation. Ce dernier n'est pas corrélé aux teneurs en éléments majeurs (non montré), ni aux teneurs en ^{226}Ra et ^{228}Ra dans les racines (Figure 5-5.c-d.), ni celles en ^{226}Ra dans les feuilles (Figure 5-5.b.). Ainsi, le temps de transfert du Ra semble au premier ordre indépendant de la quantité de Ra prélevé par les racines ou de la concentration en ^{226}Ra des feuilles.

Une relation linéaire pourrait lier le temps de résidence du Ra et la C130 (Figure 5-5.a.), dès lors que l'on ne considère plus deux hêtres de 50-60 ans (AR-50-60-2 et AR-50-60-4) : $R^2 = 0.87$. Bien qu'il faille rester prudent sur une telle corrélation, en particulier à cause du nombre limité de données et des fortes incertitudes associées à chacune d'elle, cela signifierait que plus un arbre atteint un diamètre important (plus ou moins lié à l'âge), plus le transfert du Ra dans celui-ci est long. Cela reste à confirmer par un nombre plus important de prélèvements. Cette hypothèse est néanmoins

cohérente avec le temps de résidence du Ra d'environ 11.5 ans déterminé suivant la même méthode, dans un hêtre situé sur le bassin versant du Strengbach, âgée d'environ 120 ans (Rihs *et al.*, 2011a). Ce temps de résidence est environ le double de celui déterminé pour le hêtre de 50-60 ans, égale à 5.0 ± 0.8 ans (Tableau 5.2).

5. CONCLUSIONS

Dans le but d'étudier le comportement du radium dans la végétation, et en particulier son transfert des racines vers la canopée, 9 hêtres ont été échantillonnés autour du site de Montiers, âgés de 10-15 ans, 20-30 ans et 50-60 ans. Les concentrations en éléments majeurs, en Ra ainsi que les rapports isotopiques ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) ont été déterminés dans les feuilles fraîches ainsi que dans les racines fines (<2 mm).

D'importantes variations en concentrations ont pu être mises en évidence entre les racines et les feuilles pour Ra et les autres alcalino-terreux en fonction de l'arbre considéré, sans que le rapport feuilles-racines de ces éléments n'ait de lien apparent avec la C130 ou l'âge de l'arbre. Cependant, le transfert des racines aux feuilles est privilégié pour les alcalino-terreux légers en comparaison des lourds. Le radium est ainsi l'élément le moins transféré vers la canopée, en comparaison de ses cousins chimiques. La discrimination des alcalino-terreux suit une loi exponentielle en fonction de la masse atomique de ces éléments. Ces discriminations sont équivalentes pour l'ensemble des arbres échantillonnés, qu'importe leur âge. Elles pourraient être la conséquence du transfert de ces éléments au sein du xylème, par les processus d'échanges d'ions au sein des molécules de pectines.

Enfin, le temps de résidence du Ra est déterminé suivant l'approche développée dans Baeza *et al.* (1999). Ce transfert des racines aux feuilles est un processus lent, de l'ordre de quelques années. Nous déterminons ainsi un temps de transfert racines-feuilles moyen égal à 2.6 ± 1.6 ans. Ce temps de transfert pourrait être lié à la C130 de l'arbre, mais une étude plus exhaustive doit être réalisée pour confirmer ce dernier point.

Chapitre 6.

CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DU Ra A L'ECHELLE DE L'ECOSYSTEME DE MONTIERS S1

1. INTRODUCTION

La compréhension du cycle biogéochimique du Ra est fondamentale pour pouvoir à terme modéliser son comportement et sa mobilité dans l'environnement. S'intéresser au flux de Ra transitant dans l'écosystème permet ainsi d'identifier les compartiments du système eau-sol-plante jouant un rôle majeur pour son devenir et sa mobilité.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons pu caractériser à une échelle relativement fine, avec l'aide de différents outils isotopiques, le comportement du radium et ses ascendants radioactifs dans les sols et leurs mobilités entre les fractions minérales séparées (Chapitre 3), les sources du Ra et de ses ascendants radioactifs au sein des eaux gravitaires (Chapitre 4) et caractériser le transfert du Ra au sein de la végétation (Chapitre 5). Ce chapitre cherche ainsi à établir un premier bilan du cycle biogéochimique à l'échelle de l'écosystème de Montiers S1. Il cherche à évaluer le rôle de chacun des compartiments du système eau-sol-plante et d'y établir les principaux flux de Ra transitant à l'échelle de l'écosystème forestier.

2. CALCULS DES PRINCIPAUX STOCKS ET FLUX DU CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DE Ra A L'ECHELLE DE L'ECOSYSTEME DE MONTIERS S1

2.1. Calcul des flux de Ra caractérisant le cycle biogéochimique de Montiers S1

Les principaux flux de l'écosystème de Montiers S1 sont déterminés à partir des concentrations en Ra mesurées dans les différents compartiments du système eau-sol-plante au cours de ce travail, discutées dans les parties précédentes. Les données de flux annuels globaux de l'écosystème de Montiers, relatives par exemple à l'accroissement de la biomasse (pérenne, feuilles, etc), sont reportées dans les publications précédentes, dont Lequy *et al.* (2013), Kirchen *et al.* (2017a), Kirchen (2017), Calvaruso *et al.* (2017b) et principalement Turpault *et al.* (2018), qui en fait la synthèse, par une étude du cycle biogéochimique du Si à l'échelle de l'écosystème de Montiers.

Dans cette dernière publication (Turpault *et al.*, 2018), un nombre très important de compartiments ont été échantillonnés et analysés en Si (troncs, branches, grosses racines (>2 mm), fruits, solutions de sol à diverses profondeurs, pluies, etc...), ce qui n'a pas été possible en Ra. Ainsi, cette partie établit des hypothèses plus ou moins approximatives afin de dresser un cycle biogéochimique du Ra à l'échelle de l'écosystème, avec pour objectif qu'il soit « précis » à l'ordre de grandeur près.

Enfin, seuls les 30 premiers cm du sol seront pris en compte dans le cycle biogéochimique de Ra, afin de rester cohérent avec le flux de drainage de Ra calculé à partir des eaux gravitaires échantillonnées les plus en profondeur dans le cadre de cette étude, à savoir -30 cm. D'après Kirchen (2017), le système racinaire dans Montiers S1 est superficiel, les trente premiers cm du sol comprenant 90% des racines.

A. Principaux flux caractérisant le cycle biochimique de ^{226}Ra à l'échelle de l'écosystème de Montiers S1

Pour les données relatives à la végétation : seuls les hêtres jouxtant le site de Montiers S1, âgés de 50-60 ans, sont considérés (AR-50-60-2, AR-50-60-4 et AR-50-60-5, Tableau 5.2.). Les concentrations en Ra mesurés dans les feuilles fraîches prélevées à la cime et dans les racines fines (<2 mm) de ces trois hêtres sont ainsi moyennées. Seules ces moyennes sont utilisées dans le cadre de l'étude. Pour le rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) des racines fines, seul celui mesuré pour les racines échantillonnées au pied du profil de sol de Montiers S1 (i.e. AR-50-60-5) est utilisé dans le cadre de ce chapitre, ces dernières montrant un plus fort enrichissement en ^{228}Ra par rapport au ^{226}Ra , en comparaison des autres racines fines.

a. Immobilisation temporaire dans les racines fines (<2 mm) (T_{fR})

L'immobilisation temporaire du ^{226}Ra au sein des racines fines (T_{fR} , en $\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$) est estimée par l'équation suivante :

$$T_{fR}({}^{226}\text{Ra}) = T_{fR} \cdot [{}^{226}\text{Ra}]_{\text{Racines (<2mm)} MS1} \quad \text{Eq. 1.}$$

Avec T_{fR} la masse sèche de renouvellement annuel des racines fines de 0 à 30 cm (en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$) (Turpault *et al.*, 2018) et $[{}^{226}\text{Ra}]_{\text{Racines fines (<2 mm)}}$ la concentration en ^{226}Ra (en $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$) mesurées dans les racines fines (<2 mm).

b. Immobilisation annuelle dans les grosses racines (IcR)

La concentration en ^{226}Ra n'a pas été mesurée au sein des grosses racines (> 2 mm) dans le cadre de ce travail. Ainsi, pour estimer la quantité de ^{226}Ra immobilisée annuellement par la croissance de ce compartiment végétal, certaines hypothèses doivent être émises. Nous considérons ainsi que la teneur en ^{226}Ra dans les grosses racines est comprise entre les concentrations mesurées dans les racines fines (<2 mm) et entre celles des feuilles fraîches. Cela est consistant avec plusieurs études précédentes, faisant état d'un gradient de concentration en Ra depuis les racines fines vers les parties aériennes (Simon & Ibrahim, 1990). Sur des hêtres prélevés sur le bassin versant du Strengbach, Prunier (2008) a montré des concentrations en ^{226}Ra nettement supérieures dans les radicelles (<2 mm) ($688 \text{ fg}\cdot\text{g}^{-1}$) que dans les racines de tailles supérieures ($262 \text{ fg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les racines de 2-5 mm de diamètre et $121 \text{ fg}\cdot\text{g}^{-1}$

dans les racines de 1-1.5 cm de diamètre). Enfin, les feuilles prélevées à la cime de ces hêtres présentaient les concentrations les plus faibles en ^{226}Ra , i.e. 72 fg.g^{-1} (Prunier, 2008).

Ainsi, la quantité de ^{226}Ra immobilisée annuellement par la croissance des grosses racines (>2 mm) (en $\text{pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) est estimée par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} I_{cR}({}^{226}\text{Ra})_{max} &= I_{cR} \cdot [{}^{226}\text{Ra}]_{\text{Racines fines (<2mm)}} \\ I_{cR}({}^{226}\text{Ra})_{min} &= I_{cR} \cdot [{}^{226}\text{Ra}]_{\text{Feuilles}} \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.}$$

où I_{cR} la croissance minimale et maximale annuelle en masse sèche des grosses racines (en $\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) (Turpault *et al.*, 2018), $[{}^{226}\text{Ra}]_{\text{Racines fines (<2 mm)}}$ la concentration en ^{226}Ra (en pg.g^{-1}) mesurées dans les racines fines (<2 mm) et $[{}^{226}\text{Ra}]_{\text{feuilles}}$ la concentration en ^{226}Ra (en pg.g^{-1}) mesurées dans les feuilles fraîches.

c. Immobilisation liée à l'accroissement de la biomasse aérienne (I_{aB})

Les différents organes aériens pérennes du hêtre (écorce, tronc et branches) n'ont pas été analysés au cours de ce travail de thèse. Afin d'estimer approximativement le flux de ^{226}Ra immobilisé dans l'arbre lié à la croissance de ces compartiments, les mêmes approximations sont réalisées que pour le calcul dans les grosses racines (> 2 mm), à savoir que la concentration en ^{226}Ra dans ces compartiments est comprise entre celle des racines fines (<2 mm) et celle des feuilles fraîches. Cela reste cohérent avec les données de Prunier (2008), qui reporte une concentration pour le bois d'aubier de hêtres égale à 110 fg.g^{-1} et pour des branches prélevées à la cime (2-4 mm) égale à 71 fg.g^{-1} , bien comprise entre les teneurs mesurées dans les radicelles (688 fg.g^{-1}) et les feuilles fraîches (72 fg.g^{-1} , ou égales aux barres d'erreurs près).

Ainsi, la quantité de ^{226}Ra immobilisée par l'arbre durant sa croissance annuelle des parties pérennes aériennes (en $\text{pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) est estimée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} I_{aB}({}^{226}\text{Ra})_{max} &= I_{aB} \cdot [{}^{226}\text{Ra}]_{\text{racines fines (<2 mm)}} \\ I_{aB}({}^{226}\text{Ra})_{min} &= I_{aB} \cdot [{}^{226}\text{Ra}]_{\text{feuilles}} \end{aligned} \quad \text{Eq. 3.}$$

Avec I_{aB} l'accroissement annuel de la biomasse aérienne pérenne sèche (en $\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) (Turpault *et al.*, 2018), $[{}^{226}\text{Ra}]_{\text{racines fines (<2 mm)}}$ la concentration en ^{226}Ra (en pg.g^{-1}) mesurées dans les racines fines (<2 mm) et $[{}^{226}\text{Ra}]_{\text{feuilles}}$ la concentration en ^{226}Ra (en pg.g^{-1}) mesurées dans les feuilles fraîches.

d. Flux de la biomasse foliaire annuelle (I_{FB})

La biomasse foliaire annuelle est définie dans le cadre de cette étude comme la biomasse foliaire produite et stockée annuellement par la végétation. Celle-ci est restituée au sol par la chute de

la litière annuelle. Elle comprend une part majoritaire des feuilles fraîches ($380 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$), mais également des bourgeons ($110 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) et dans une moindre proportion d'une partie des branches qui retournent au sol ($0.3 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) (Turpault *et al.*, 2018). Le flux de Ra lié à cette immobilisation par la biomasse foliaire annuelle peut potentiellement être distingué du flux de litière dans le cas où une certaine proportion de la biomasse foliaire n'est pas restituée au sol, par le phénomène de récréation foliaire, qui a lieu en automne avant la chute de la litière, i.e. les feuilles fraîches ayant été échantillonnées à la fin de l'été. Dans le cadre de cette étude, nous avons mesuré la teneur en ^{226}Ra dans la litière de 2013 égale à $70.9 \pm 0.5 \text{ fg.g}^{-1}$ alors que les feuilles (cimes) montrent une concentration moyenne égale à $79 \pm 5 \text{ fg.g}^{-1}$, soit légèrement plus élevée que la litière. Une faible récréation foliaire peut ainsi être attendue pour Ra, même si ces faibles différences de concentrations peuvent aussi bien s'expliquer par une légère différence de représentativité des données. Nous différencions ainsi l'immobilisation annuelle liée à la biomasse foliaire et la chute de litière. La faible différence entre ces valeurs ne change cependant pas les interprétations tirées de ces données.

Seules les feuilles fraîches ont été analysées dans le cadre de cette étude. La concentration en Ra dans les bourgeons et dans les branches est ainsi approximée à celles des feuilles fraîches. Prunier (2008) a constaté des concentrations en ^{226}Ra relativement similaires entre les bourgeons (80 fg.g^{-1}) et les feuilles (71 fg.g^{-1}) de hêtres.

Le flux de biomasse foliaire annuelle (en $\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) est estimé par l'équation suivante :

$$I_{FB} (^{226}\text{Ra}) = LF \cdot [^{226}\text{Ra}]_{\text{feuilles}} \quad \text{Eq. 4.}$$

Avec LF la masse sèche de biomasse foliaire annuelle (en $\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) (Turpault *et al.*, 2018) et $[^{226}\text{Ra}]_{\text{feuilles}}$ la concentration en ^{226}Ra (en pg.g^{-1}) mesurées dans les feuilles fraîches.

e. Flux de retour lié à la chute de la litière totale (LF)

Les bourgeons ainsi que les branches (composant la litière) n'ont pas été échantillonnés. Les concentrations en ^{226}Ra de ces deux derniers compartiments sont ainsi considérées égales à celle mesurée dans les feuilles de la litière échantillonnée en 2013.

Ainsi, le flux de ^{226}Ra annuel retournant au sol par la chute de la litière (en $\text{pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) est estimé par l'équation suivante :

$$LF (^{226}\text{Ra}) = LF \cdot [^{226}\text{Ra}]_{\text{litière } t_0} \quad \text{Eq. 5.}$$

Avec LF la masse sèche de biomasse foliaire annuelle (en $\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) (Turpault *et al.*, 2018) et $[^{226}\text{Ra}]_{\text{litière } t_0}$ la concentration en ^{226}Ra de la litière prélevée en 2013 (en pg.g^{-1}).

B. Bilan : prélèvement par la végétation (U et U_{perm})

Les quantités de Ra prélevées par les racines à l'échelle annuelle (U (Ra), en pg.m⁻².an⁻¹) ont été estimées selon la relation suivante :

$$U(Ra) = I_{aB}(Ra) + I_{cR}(Ra) + T_{fR}(Ra) + I_{LF}(Ra) \quad \text{Eq. 6.}$$

Avec :

- I_{aB} (Ra) : l'immobilisation de Ra dans la biomasse aérienne liée à son accroissement annuel
- I_{cR} (Ra) : l'immobilisation de Ra dans les grosses racines (>2 mm),
- T_{fR} (Ra) : le flux de Ra prélevé pour le renouvellement des racines fines (<2 mm),
- I_{LF} (Ra) : le flux de Ra prélevé lié à la chute de la litière aérienne totale

Les quantités de Ra prélevées par les racines et non restituées au sol (dégradation de la litière aérienne et immobilisation dans les grosses racines) à l'échelle annuelle (U_{perm} (Ra), en pg.m⁻².an⁻¹) ont été estimées par la relation suivante :

$$U_{perm}(Ra) = I_{aB}(Ra) + I_{cR}(Ra) \quad \text{Eq. 7.}$$

Avec :

- I_{aB} (Ra) : l'immobilisation de Ra dans la biomasse aérienne,
- I_{cR} (Ra) : l'immobilisation de Ra dans les grosses racines (>2 mm)

C. Flux d'apport par les poussières atmosphériques et les pluies

a. *Poussières atmosphériques*

Deux prélèvements hebdomadaires de poussières atmosphériques ont été réalisés en mars 2016 (07/03/2016 et 14/03/2016) à la station de Houdelaincourt (IRSN), située à 15 km à l'est du site de Montiers. Les concentrations en ²²⁶Ra mesurées dans ces échantillons sont moyennées. Les flux de dépôts particuliers annuels ont été estimés sur le site de Montiers, durant la période 2012 – 2015 par Kirchen (2017), à 4.05 g.m⁻².an⁻¹. Ainsi, le flux particulaire annuel en ²²⁶Ra apporté sur le site de Montiers est estimé selon l'équation suivante :

$$DD(^{226}Ra) = DD \cdot [^{226}Ra]_{DD \text{ moy}} \quad \text{Eq. 8.}$$

Avec DD (²²⁶Ra) le flux particulaire annuel de ²²⁶Ra (en pg.m⁻².an⁻¹), DD le flux particulaire annuel total (en g.m⁻².an⁻¹) et [²²⁶Ra]_{DD, moy} la concentration en ²²⁶Ra moyennée sur les deux prélèvements (en pg.m⁻².an⁻¹).

b. *Pluies incidentes*

La teneur en Ra dans les pluies n'a pas été estimée dans le cadre de ce travail de thèse. Néanmoins, la teneur en ^{238}U a été estimée à une valeur de $0.004 \mu\text{g.L}^{-1}$ (communication personnelle Marie-Pierre Turpault, INRA). En considérant le ^{226}Ra à l'équilibre avec ^{238}U , la concentration en ^{226}Ra serait égale à 1.4 fg/L . Les précipitations annuelles moyennes sont estimées à 1100 mm (Météo-France).

Le flux annuel en ^{226}Ra apporté par les pluies (en $\text{pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) est estimé (ordre de grandeur) par l'équation suivante :

$$RF (^{226}\text{Ra}) = RF \cdot [^{226}\text{Ra}]_{\text{pluie}} \quad \text{Eq. 9.}$$

Avec RF la précipitation annuelle moyenne sur le site de Montiers S1 et $[^{226}\text{Ra}]_{\text{pluie}}$ la concentration en ^{226}Ra (en pg.L^{-1}).

D. Flux de drainage hors de la parcelle

Les eaux gravitaires ont été prélevées sur deux sous-placettes du site de Montiers S1 (S11 et S12), à -10 cm et -30 cm , où les concentrations en ^{226}Ra ont pu être déterminées par dilution isotopique pour chacun des échantillons. Le flux de drainage en ^{226}Ra est estimé grâce aux concentrations moyennées des eaux gravitaires prélevées à -30cm et du flux de drainage annuel, estimé à 682 mm.an^{-1} par le modèle BIJOU®, dans le cadre de la thèse de Kirchen (2017).

Le flux de drainage en Ra est estimé selon l'équation suivante :

$$D (\text{Ra}) = D \cdot [\text{Ra}] \quad \text{Eq. 10.}$$

Où $D (\text{Ra})$ est le flux de drainage annuel en ^{226}Ra (en $\text{pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$), D le flux de drainage annuel (en mm.an^{-1}) et $[\text{Ra}]$ la concentration en ^{226}Ra moyennée à -30cm (en pg.L^{-1}).

2.2. Stock du sol total

Les stocks de Ra dans le sol total (S_{BS} , exprimés en pg.m^{-2}) sont calculés avec l'équation suivante :

$$S_{BS} = \sum_{l=0}^{L=30\text{cm}} d \cdot C \cdot Dl \quad \text{Eq. 11.}$$

Avec l la couche de sol, d la densité du sol équivalente à la couche l (en g.m^{-3}), C la concentration en Ra (en pg.g^{-1} de sol sec) et Dl l'épaisseur de la couche l (en m).

La densité du sol de Montiers équivalente à la couche l (en g.m^{-3}) est trouvée dans le travail de thèse de Kirchen (2017). La limite inférieure du système sol considérée pour le calcul du stock de Ra est fixée à 30 cm , considérée comme la limite du système racinaire dans cette étude (90% des racines,

Kirchen (2017)). Les concentrations en ^{226}Ra mesurées dans le sol total sont reportées dans le chapitre 3.

2.3. Flux d'altération du Ra : estimation par la modélisation des chaînes de désintégration de U- et Th- en système ouvert

Le rapport ($^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$) est inférieur à l'équilibre séculaire dans le sol total, d'une valeur moyenne égale à 0.94 entre 0 et 30 cm. Comme décrit dans le chapitre 3, ce déséquilibre ne peut être expliqué que par une mobilité de ^{228}Ra par rapport au ^{232}Th , lors de l'altération de certains minéraux du sol, i.e. minéraux contenus dans la fraction résiduelle ou dans les oxydes de fer, ou par de la désorption du ^{228}Ra de ces minéraux. Ce déséquilibre apporte une contrainte sur le flux de ^{228}Ra qui est exporté du sol, la courte période du ^{228}Ra impliquant ainsi une forte mobilisation de ce nucléide du sol. Le ^{226}Ra est quant à lui à l'équilibre séculaire avec son père, le ^{230}Th , pour tous les horizons de sol considérés. Cela suggère, du moins au premier ordre, une mobilité de ^{226}Ra et ^{230}Th proche entre ces deux nucléides.

La caractérisation du cycle biogéochimique de Ra à l'échelle du site de Montiers S1 implique de quantifier les flux d'altérations de Ra. Pour se faire, un modèle décrivant l'évolution du ^{232}Th et du ^{228}Ra au cours du temps est utilisé, prenant en compte la décroissance radioactive ainsi qu'un gain et une perte continue de ces nucléides dans le système. Ce modèle est modifié à partir des équations de Dequincey *et al.* (2002) et de Dosseto *et al.* (2008a) :

$$\begin{aligned} \frac{d^{232}\text{Th}}{dt} &= -\lambda_{232} \cdot ^{232}\text{Th} + f_{232} \cdot ^{232}\text{Th}_0 \\ \frac{d^{228}\text{Ra}}{dt} &= \lambda_{232} \cdot ^{232}\text{Th} - (\lambda_{228} + k_{228}) \cdot ^{228}\text{Ra} + f_{228} \cdot ^{228}\text{Ra}_0 \end{aligned} \quad \text{Eq. 12.}$$

Où ^{232}Th et ^{228}Ra est le nombre d'atomes de ^{232}Th et ^{228}Ra , $^i\text{N}_0$ est la quantité initiale d'atomes à $t = 0$, k_i et f_i sont respectivement les constantes de perte et gain du nucléide ^{228}Ra et ^{232}Th (en an^{-1}), λ_{228} et λ_{232} la constante de désintégration du nucléide ^{228}Ra et ^{232}Th (en an^{-1}), respectivement.

Ce modèle est également utilisé afin de déterminer les autres constantes de pertes, i.e. k_{232} , k_{226} et k_{230} , qui seront contraintes par les rapports ($^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$) et ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) observés dans le sol total, mais également par les rapports isotopiques, i.e. ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) et ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$), mesuré dans les compartiments du système eau-plante. On pose ainsi l'hypothèse que les rapports mesurés dans ces compartiments représentent l'export de ces nucléides du sol (voir partie ci-dessous pour plus d'informations sur les contraintes appliquées au système). L'évolution du ^{230}Th et du ^{226}Ra au cours du temps est ainsi décrite par l'équation suivante :

$$\frac{d {}^n N}{dt} = \lambda_{n-1} \cdot {}^{n-1} N - (\lambda_n + k_n) \cdot {}^n N + f_n \cdot {}^n N_0 \quad \text{Eq. 13.}$$

Où ${}^n N$ est le nombre d'atomes de ${}^{230}\text{Th}$ et ${}^{226}\text{Ra}$, ${}^n N_0$ est la quantité initiale d'atomes à $t = 0$, k_n et f_n sont respectivement les constantes de perte et de gain du nuclide ${}^n N$, λ_n les constantes de désintégration du nuclide ${}^n N$

Enfin, la quantité de nucléides exportée du sol au cours du temps est décrite par :

$$\frac{d {}^n N}{dt}_{\text{export}} = \frac{d {}^n N}{dt} \cdot k_n \quad \text{Eq. 14.}$$

A. Modélisation par MonteCarlo : conditions initiales du système, conditions de sortie

Afin de déterminer les paramètres adéquats, en particulier les constantes de perte (k_i) de ${}^{230}\text{Th}$, ${}^{232}\text{Th}$, ${}^{228}\text{Ra}$ et ${}^{226}\text{Ra}$ du système, la résolution des équations précédentes a été réalisée par approche MonteCarlo.

Le ${}^{228}\text{Ra}$ est un nucléide de courte période radioactive (5.75 ans), les déséquilibres (${}^{228}\text{Ra}/{}^{232}\text{Th}$) mesurés dans le sol enregistrent ainsi des processus de mobilisation nécessairement rapides et récents. De plus, le chapitre 4 de ce manuscrit, consacré à la mobilisation de U, Th et Ra entre le sol et les autres compartiments du système eau-plante, pointe le rôle de la végétation dans ces mobilisations. La végétation est actuellement en place sur le site de Montiers depuis 50-60 ans (Kirchen, 2017) même si une présence de forêt sur ce site est documentée depuis au moins 1820 (communication personnelle INRA). Le chapitre 3 de ce manuscrit, portant sur la mobilisation de U, Th et Ra entre les minéraux du sol, met en lumière des processus de redistribution anciens (plusieurs centaines de ka), expliquant en particulier les déséquilibres (${}^{238}\text{U}/{}^{234}\text{U}$) et (${}^{230}\text{Th}/{}^{234}\text{U}$) observés dans le sol et ces fractions minérales séparées. Dans ce chapitre, nous posons l'hypothèse que les déséquilibres (${}^{228}\text{Ra}/{}^{232}\text{Th}$) observés dans le sol total – et dans les autres compartiments du système eau-sol-plante – sont liés à des processus récents. Ne seront modélisée que l'évolution des déséquilibres de courtes périodes, à savoir (${}^{226}\text{Ra}/{}^{230}\text{Th}$) et (${}^{228}\text{Ra}/{}^{232}\text{Th}$).

La quantité d'atomes initiale (${}^i N_0$) de ${}^{230}\text{Th}$ et de ${}^{232}\text{Th}$ est déterminée à partir de la concentration en ${}^{230}\text{Th}$ et ${}^{232}\text{Th}$ moyenne mesurée dans le sol entre 0 et -30 cm (présentées dans la Table 3.2, chapitre 3) et rapportée en nombre d'atomes par g de sol, par l'équation suivante :

$${}^i N_0 = \frac{[{}^i N]}{M_i} * N_A \quad \text{Eq. 15.}$$

Avec M_i la masse molaire du nucléide ${}^i N$ et N_A la constante d'Avogadro

Les rapports d'activités initiaux ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) et ($^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$) sont considérés à l'équilibre séculaire. Les quantités d'atomes initiales en ^{226}Ra et ^{228}Ra sont calculées à partir de celles en ^{230}Th et ^{232}Th , en considérant cet équilibre séculaire.

Les constantes de gain (f_i) sont déterminées à partir des flux de litière souterraine et de surface (LF et T_{fR}, Tableau 6.2), en considérant une répartition homogène entre 0 et 30 cm de sol, selon l'équation suivante :

$$f_i = \frac{LF + T_{fR}}{m_{\text{sol},0-30\text{ cm}}} * \frac{1}{iN_0} \quad \text{Eq. 16.}$$

En d'autres termes, cela revient à considérer que la quantité de nucléides apportés annuellement par la dégradation de la litière de surface et la litière souterraine (i.e. turnover des racines fines) est répartie uniformément sur les 30 premiers cm du sol. LF et T_{fR} sont préalablement convertis en nombre d'atomes, en utilisant l'Eq. 15. ci-dessus. f_{232} est déterminé de la même manière que ^{226}Ra , la concentration en ^{232}Th dans la litière de surface est présentée dans le tableau 4.3, chapitre 4. Celles des racines fines sont mesurées pour les trois hêtres de 50-60 ans (AR-50-60-2, AR-50-60-4 et AR-50-60-5) et sont moyennées dans le cadre de cette étude, donnant une concentration en ^{232}Th moyenne égale à 146 ng.g⁻¹. La concentration en ^{230}Th n'a pas été mesurée dans les racines fines, limitant l'estimation directe de f_{230} . Nous supposons cependant un fractionnement isotopique nul entre le ^{230}Th et le ^{232}Th durant leur transfert dans la végétation, étant des isotopes lourds. Cela permet de calculer f_{230} à partir de f_{232} , en considérant le rapport d'activité ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) mesuré dans la litière de surface (Tableau 4.3, Chapitre 4). En d'autres termes, nous calculons la concentration en ^{230}Th dans les racines fines à partir de celle de ^{232}Th mesurée dans ce compartiment, avec le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), mesuré dans la litière de surface, en considérant que ce dernier reste constant des racines fines jusqu'à sa restitution au sol. Les constantes de gain f_i ainsi que le nombre d'atomes iN initial dans le sol sont présentées dans le ci-dessous (Tableau 6.1).

Tableau 6.1 : Constantes de perte (k_i) tirées aléatoirement (Monte Carlo) à partir du nombre d'atome iN_i initial et des constantes de gain (f_i)

	^{226}Ra	^{230}Th	^{228}Ra	^{232}Th
iN_i (nb atomes.g _{sol} ⁻¹)	$2.73 \cdot 10^9$	$1.28 \cdot 10^{11}$	$1.39 \cdot 10^7$	$3.40 \cdot 10^{16}$
f_i (an ⁻¹)	$3.43 \cdot 10^{-4}$	$2.61 \cdot 10^{-5}$	$2.20 \cdot 10^{-4}$	$2.53 \cdot 10^{-5}$
k_i (an ⁻¹)	----- $5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$ -----			

Les constantes de perte (k_i) sont tirées aléatoirement entre $5 \cdot 10^{-4}$ an⁻¹ et $2 \cdot 10^{-2}$ an⁻¹, bornes de valeurs basées à partir de premiers résultats obtenus sur une simulation prenant en compte une ouverture du système il y a 60 ans, environ l'âge de la hêtraie.

Enfin, le temps d'ouverture du système (T) est également tiré aléatoirement entre 1 an et 200 ans, temps minimal depuis lequel la forêt est implantée sur le site d'étude. Ce temps est discuté dans la partie suivante.

Les conditions de sortie du modèle sont fixées de sorte à conserver les paramètres du modèle (k_i et T) lorsqu'ils génèrent des déséquilibres et des rapports isotopiques proches de ceux mesurés dans le sol total et dans les autres compartiments du système eau-plante. Ainsi, les conditions sont fixées de la sorte :

- $0.99 < (^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})_{\text{sol total}} < 1.01$: le rapport d'activité ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) est mesuré à l'équilibre séculaire dans le sol total

- $0.93 < (^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th})_{\text{sol total}} < 0.95$: le rapport d'activité ($^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$) est mesuré à 0.94 dans le sol total

- $1.1 < (^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra})_{\text{sol total}} < 1.5$: le rapport d'activité ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) est mesuré à 1.3 dans le sol total

- $2.6 < (^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra})_{\text{export}} < 3$: le rapport isotopique ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) mesuré dans les racines fines situées au pied du profil de sol est égal à 2.8. Ainsi, le rapport isotopique ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) lié au flux d'altération du sol est considéré égal au rapport mesuré dans les racines fines, en posant l'hypothèse que ce compartiment de la végétation prélève les isotopes du Ra exportés du sol.

- $0.7 < (^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_{\text{export}} < 1$: il a été montré dans le chapitre 4 que l'apport en Th du sol vers les eaux gravitaires avait principalement lieu à -10 cm. Le rapport isotopique ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) mesuré dans les eaux gravitaires à -10 cm est compris entre 0.7 ± 0.1 et 0.8 ± 0.2 (Tableau 4.3). Le rapport ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) mesuré dans la litière de surface est par ailleurs égal à 1.0. Le rapport isotopique ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) lié au flux d'export du sol est modélisé au cours du temps et est ainsi comparé aux rapports mesurés dans les eaux gravitaires à -10 cm et de la litière de surface. On considère ainsi que les rapports mesurés dans ces eaux et dans la végétation sont équivalents au rapport d'export de ces nucléides, suite à l'altération des minéraux du sol.

B. Résultats : flux d'altération du ^{226}Ra et du ^{228}Ra (W)

Les résultats des simulations sont présentés dans la Figure 6-1. Ainsi, il est constaté qu'une multitude de jeu de paramètres, i.e. constantes de perte k_i et temps d'ouverture du système, remplissent les conditions de sortie du système, établies à partir des rapports isotopiques observés dans les différents compartiments du système eau-sol-plante. Le modèle permet cependant de déterminer une valeur minimum de k_{228} et de k_{226} . Pour plus de lisibilité, nous représentons les k_{228} inférieurs à $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ an}^{-1}$ en rond vert sur la figure.

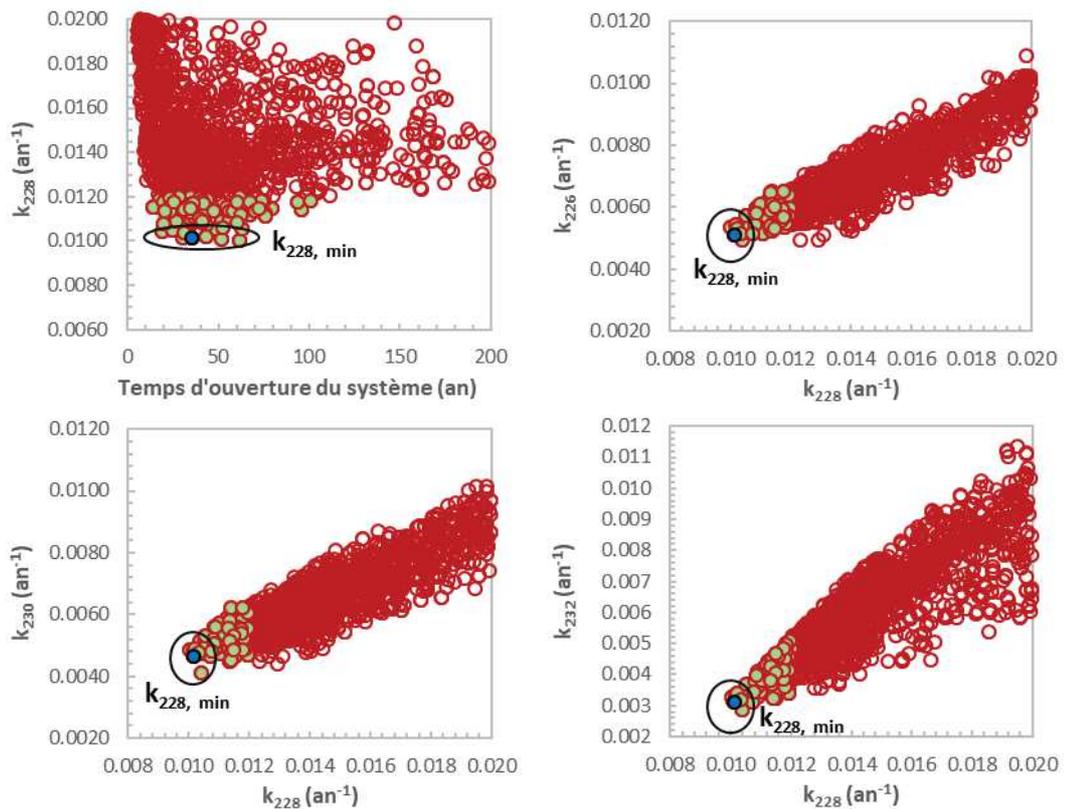


Figure 6-1 : Résultats des simulations MonteCarlo au cours du temps, entre 1 et 200 ans. Les ronds bleus correspondent à la modélisation présentée en exemple dans la figure suivante.

Ainsi, il est possible de modéliser le système jusqu'à un k_{228} minimum d'environ $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ an}^{-1}$, pour des temps d'ouverture du système compris entre 20 ans et 60 ans. Pour de telles valeurs de k_{228} minimum, les autres constantes de lessivage (k_i) tendent vers des valeurs relativement fixes, égales à $k_{226} \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ an}^{-1}$, $k_{230} \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ an}^{-1}$ et $k_{232} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ an}^{-1}$ (Figure 6-1). Nous présentons dans la figure ci-dessous un exemple de l'évolution des rapports isotopiques au cours du temps pour un temps d'ouverture du système et des constantes k_i remplissant les conditions du modèle (Figure 6-2).

Le flux d'altération (W) du ^{226}Ra et du ^{228}Ra est déterminé à partir de l'équation suivante :

$$W = k_n \cdot S_{BS} \quad \text{Eq. 17.}$$

Où k_{Ra} est la constante de perte de ^{226}Ra ou ^{228}Ra déterminée *via* le modèle (en an^{-1}) et S_{BS} est le stock de ^{226}Ra ou ^{228}Ra estimé dans le sol total par l'Eq 11.

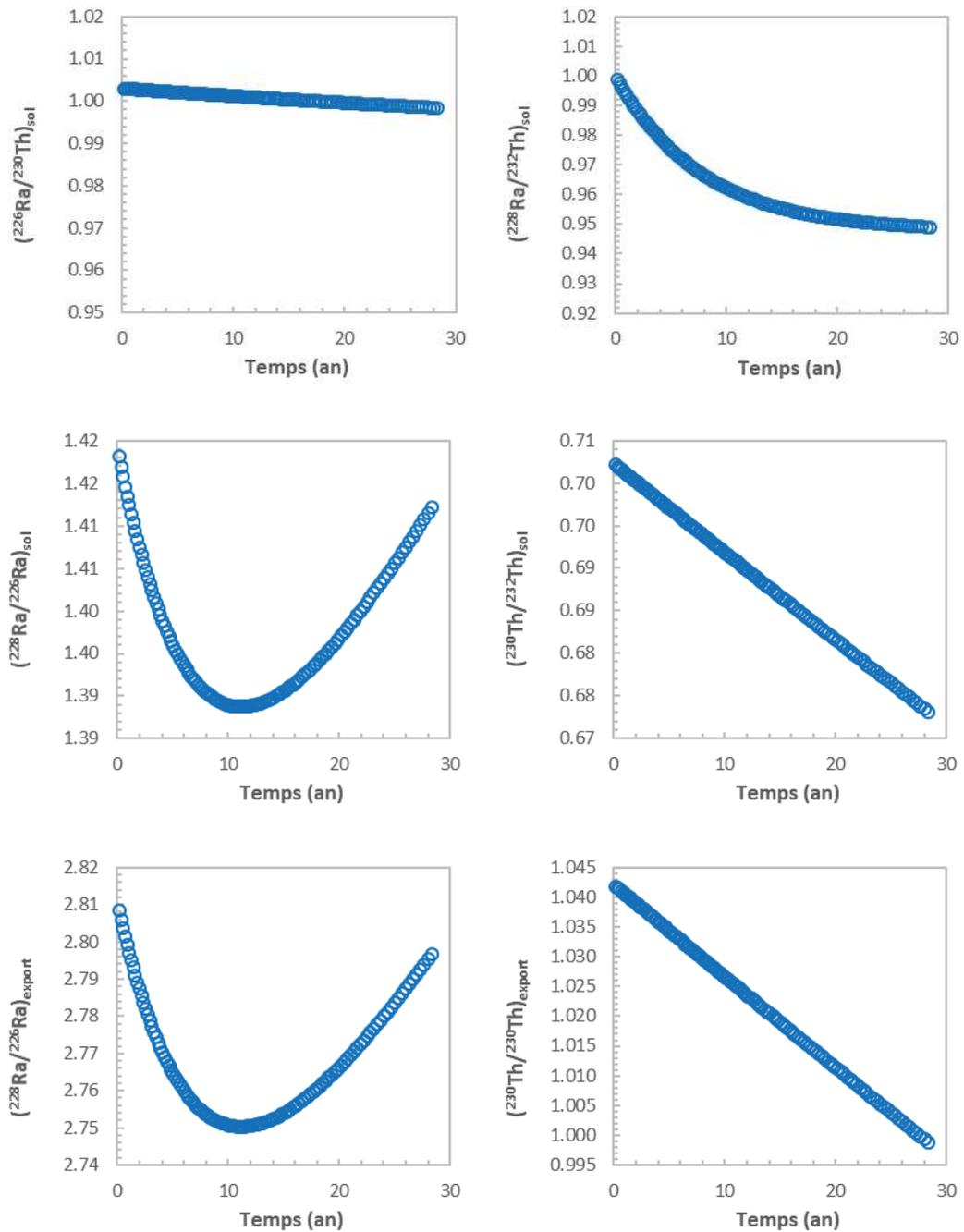


Figure 6-2 : Exemple de l'évolution des rapports isotopiques au cours du temps, pour un temps d'ouverture du système et pour des k_i remplissant les conditions du modèle, i.e. $T = 31$ ans, $k_{228} = 0.0101 \text{ an}^{-1}$, $k_{226} = 0.0051 \text{ an}^{-1}$, $k_{230} = 0.0046 \text{ an}^{-1}$ et $k_{232} = 0.0031 \text{ an}^{-1}$

Ainsi, le modèle permet de déterminer un k_{Ra} minimum, équivalent à un flux d'altération minimum de $W_{228} = 16 \text{ pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ et $W_{226} = 1750 \text{ pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Dans la suite de ce chapitre, seul ce flux sera pris en compte pour la discussion, mais équivaut à un flux minimum. Il est bien supérieur au flux estimé de prélèvement par la végétation, et en cela, considérer un flux de ^{226}Ra (et par extension un W_{226} supérieur) ne changera pas l'issue de la discussion sur le cycle biogéochimique de Ra.

Tableau 6.2 : Principaux flux du cycle biogéochimique de ^{226}Ra et ^{228}Ra sur l'écosystème de Montiers SI

Compartiment	Accroissement/flux annuel ($\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)	[^{226}Ra]		Flux de ^{226}Ra ($\text{pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)
		A partir de ...	(fg.g^{-1})	
<u>Végétation</u>				
Accroissement biomasse végétale aérienne hors feuilles (I_{aB}) (tronc, écorce et branches)	1000	[^{226}Ra] _{feuilles} - [^{226}Ra] _{Racines fines} (N=3)	79 - 118	79 - 118
Grosses racines (>2 mm) (I_{cR})	283	[^{226}Ra] _{feuilles} - [^{226}Ra] _{Racines fines} (N=3)	79 - 118	22 - 34
Racines fines (<2 mm)				
<i>Croissance annuelle (TfR)</i>	670	[^{226}Ra] _{Racines fines} (N=3)	118	79
<i>Dégradation et retour au sol (TfR*)</i>	670	[^{226}Ra] _{Racines fines} (N=3)	118	79
Biomasse foliaire annuelle (Feuilles, bourgeons et branches)				
<i>Prélèvement annuel (I_{FB})</i>	520	[^{226}Ra] _{Feuilles} (N=3)	79	41
<i>Chutte de la litière (LF)</i>	520	[^{226}Ra] _{litière t0} (N=1)	71	37
Prélèvement total (U)				221 - 272
Prélèvement permanent (U_{perm})				101 - 152
<u>Apports atmosphériques</u>				
Poussières atmosphériques (DD)	4.1	[^{226}Ra] _{Poussières atmo.} (N=2)	72 1.4	0.30
Pluies incidentes (RF)	1100 ^e ($\text{L.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)	[^{238}U] à l'eq. Sec.	(fg.L^{-1})	1.5
<u>Solutions de sol</u>				
Drainage hors de la parcelle (D)	682 ^e ($\text{L.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)	[^{226}Ra] _{eaux gravitaires -30cm.} (N=4)	10.4 (fg.L^{-1})	7.1
<u>Sol</u>				
Flux d'altération (W)	détails dans partie 2.3., par modélisation	$k_{226, \text{min}}$	$5 \cdot 10^{-3}$ (an^{-1})	1750

3. CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DE RA : DISCUSSION

3.1. Flux de prélèvement par la végétation

Le prélèvement annuel total par la végétation en ^{226}Ra est estimé entre $U_{226} = 221$ et $272 \text{ pg.m}^{-2}\text{an}^{-1}$ (Tableau 6.2). D'après nos estimations, environ 50% de ce prélèvement serait alloué dans l'accroissement des parties pérennes de la végétation, i.e. accroissement des grosses racines et de la biomasse aérienne (tronc, écorce et branches) ($U_{\text{perm}, 226} = 101 - 152 \text{ pg.m}^{-2}\text{an}^{-1}$). L'accroissement de la biomasse aérienne (hors feuille) représenterait la majorité de ce prélèvement ($I_{\text{ab}, 226} = 79 - 118 \text{ pg.m}^{-2}\text{an}^{-1}$), en comparaison des grosses racines ($I_{\text{CR}, 226} = 22 - 34 \text{ pg.m}^{-2}\text{an}^{-1}$). Ces données relatives à la biomasse pérenne sont toutefois à relativiser, au vu des fortes hypothèses associées à son estimation. Concernant le prélèvement de Ra dans la biomasse annuelle, les racines fines (<2 mm) prélèvent temporairement des quantités environ deux fois plus importantes annuellement que la biomasse foliaire (feuilles, bourgeons et petite partie des branches), i.e. $T_{\text{FR}, 226} = 79 \text{ pg.m}^{-2}\text{an}^{-1}$ pour les racines fines contre $I_{\text{FB}, 226} = 41 \text{ pg.m}^{-2}\text{an}^{-1}$. Pour le calcium, Kirchen (2017) estime qu'environ 50% du flux racinaire annuel serait alloué à l'immobilisation dans la biomasse foliaire, 30% aux racines fines (<2 mm) et seulement 20% seraient alloués à l'immobilisation dans la biomasse pérenne (I_{CR} grosses racines et I_{ab} biomasse aérienne). En tant qu'alcalino-terreux, il peut être intéressant de comparer Ca et Ra, même si nous avons mis en évidence un transfert différent entre ces deux éléments, dans la végétation (Chapitre 5.). Ainsi, l'allocation de seulement 20% du flux de prélèvement de la végétation à ses parties pérennes est à comparer avec les 50% estimés ici pour Ra. Ces compartiments de la végétation n'ayant pas été analysés, il est possible que nous ayons surestimé ce flux, à partir des hypothèses posées initialement, notamment à partir des résultats de Prunier (2008). Cela est conforté par les résultats de Kirchen (2017) montrant que seulement $15\% \pm 9\%$ du flux de prélèvement serait alloué à la biomasse aérienne pérenne en moyenne pour l'ensemble des éléments majeurs, contre 29% - 35% pour Ra dans notre étude. Il est évident que si nous voulons confirmer ces hypothèses, une caractérisation précise de ces compartiments est nécessaire dans une prochaine étude. Nous avons toutefois montré dans le chapitre 5 que le Ra est moins transféré des racines fines (<2 mm) aux parties aériennes de l'arbre que Ca, ce qui pourrait en partie expliquer ces résultats.

Toutefois, ce fractionnement de Ca et Ra entre les racines fines (<2 mm) et les feuilles fraîches permet plus certainement d'expliquer cette différence de pourcentage d'allocation des flux entre les deux compartiments, où le flux de Ra est majoritairement alloué aux racines fines en comparaison de la biomasse foliaire, alors que le flux de Ca est majoritairement alloué à cette dernière (50%) (Kirchen, 2017). Dans une récente étude, Turpault *et al.* (2018) a montré que le flux annuel de Si prélevé par la végétation serait très majoritairement alloué à la biomasse des racines fines (71%).

3.2. Apports extérieurs et flux de drainage

La quantité en ^{226}Ra apportée annuellement par les poussières atmosphériques et par les pluies incidentes sont très faibles au regard des autres flux du cycle biogéochimique de Ra : $\text{DD}_{226} = 0.3 \text{ pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ et $\text{RF}_{226} = 1.4 \text{ pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Turpault *et al.* (2018) dressent le même constat pour le cycle biogéochimique de Si sur le site de Montiers S1, tout comme Kirchen (2017) pour le reste des éléments majeurs. En outre, il est montré que les apports atmosphériques se font majoritairement en solution, *via* les précipitations (pour Ca, K, Mg, Mn), comme estimé dans la présente étude pour Ra : $\text{RF} \approx 4.5 \times \text{DD}$.

Le flux de drainage annuel de Ra est estimé à $\text{D}_{226} = 7.1 \text{ pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ et de $\text{D}_{228} = 0.4 \text{ pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Ce flux est extrêmement faible en comparaison, à titre d'exemple, du flux de prélèvement pérenne de la végétation, i.e. $[\text{U}_{\text{perm}}/\text{D}]_{226} = 14 - 21$, ou du flux de restitution lié à la dégradation de la litière (souterraine et de surface), i.e. $[(\text{LF} + \text{T}_{\text{fr}})/\text{D}]_{226} = 16$. Un faible flux de drainage hors de la parcelle des éléments majeurs en comparaison des flux de ces éléments transitant dans la végétation est un phénomène déjà connu sur le site de Montiers, résultant du recyclage particulièrement important des éléments au sein de la végétation. En d'autres termes, les éléments provenant de la dégradation de la litière (souterraine et de surface) sont à nouveau prélevés par la végétation, soulignant la prépondérance du cycle biologique sur le cycle géochimique de ces éléments. Cela a été particulièrement montré pour Si sur le site de Montiers (Turpault *et al.*, 2018) comme pour la plupart des éléments majeurs sur le site de Montiers S1 dans la thèse de Kirchen (2017). Néanmoins, même pour le silicium, élément particulièrement recyclé au sein de la végétation, le rapport du flux de dégradation de la litière (souterraine et de surface) sur le flux de Si drainé du sol, est estimé à environ 7.5 (Turpault *et al.*, 2018). Pour le Ca, ce rapport, i.e. $[(\text{LF} + \text{T}_{\text{fr}})/\text{D}]_{\text{Ca}}$, est estimé à 8.7. Ces rapports sont ainsi beaucoup plus faibles que celui estimé pour Ra, dans la présente étude. Cela pourrait souligner une importante sous-estimation du flux de drainage de Ra à l'échelle de l'écosystème de Montiers S1. Deux arguments viennent étayer cette hypothèse : Turpault *et al.* (2018) montrent que la concentration en Si dissous (DSi) dans les solutions de sol augmente particulièrement sur la deuxième moitié de l'année, en période de végétation, cela étant particulièrement marqué sur les lysimètres sous-tensions. Or, les eaux gravitaires analysées dans la cadre de notre étude ont été prélevées de mi-novembre à mi-décembre 2015 (1m) et de mi-décembre à mi-mai 2016 (6m). La concentration en Ra annuelle dans ces solutions peut être fortement sous-estimée, le deuxième prélèvement ayant été réalisé en période de dormance. On peut par ailleurs constater des concentrations plus faibles en Ra sur ce prélèvement (6m) en comparaison du premier (1m), d'un facteur deux environ, ce qui appuie cette hypothèse. Enfin, Turpault *et al.* (2018) montrent une concentration en DSi 1.5 fois inférieure dans les lysimètres sans tension que sur les lysimètres en tension, permettant de supposer une sous-

estimation supplémentaire du flux de drainage de Ra, la concentration en Ra n'ayant été quantifiée que sur des solutions prélevées à partir de lysimètres sans tension.

Il paraît clair que si l'on veut préciser le flux réel de Ra drainé à l'échelle de l'écosystème de Montiers, de nouveaux prélèvements devront être réalisés, en s'intéressant particulièrement aux solutions liées et en y réalisant cette fois un suivi annuel.

3.3. Flux du Ra lié à l'altération

Comme estimé dans la partie précédente de ce chapitre (2.3.B), le flux du ^{226}Ra lié à l'altération est très supérieur à tous les autres flux de Ra transitant à l'échelle de l'écosystème de Montiers S1, égal à $W_{226, \text{min}} = >1750 \text{ pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Cela souligne au premier ordre l'importance pour Ra du flux géochimique en comparaison du cycle biologique, constat contrastant fortement avec les cycles biogéochimiques de la plupart des éléments majeurs caractérisés sur le site de Montiers (Kirchen, 2017; Turpault *et al.*, 2018).

Les flux de retour du Ra lié à la dégradation de la litière (souterraine et de surface) ayant été pris en compte dans le modèle d'estimation du flux d'altération, il est nécessaire de comparer ce flux au prélèvement total annuel en Ra de la végétation (U) et au flux de drainage du Ra exporté hors de la parcelle (D). Pour se faire, nous exprimons le facteur Δ comme $\Delta = W - U - D$. Dans un système « bouclant » parfaitement, en cas d'apports atmosphériques négligeables, la quantité de Ra lessivée annuellement du sol est compensée par le prélèvement annuel de la végétation et le drainage de Ra hors de l'écosystème, soit $\Delta = 0$. C'est notamment l'hypothèse posée par Kirchen (2017) pour estimer les flux d'altération W des éléments majeurs à l'échelle de l'écosystème de Montiers.

Il est évident, d'après nos estimations, que ce n'est pas le cas pour le cycle biogéochimique de Ra à l'échelle de Montiers S1, avec des Δ estimés à $\Delta_{226} = 1470 - 1520 \text{ pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Figure 6-3). En d'autres termes, le flux de prélèvement annuel de Ra de la végétation et le drainage de Ra de l'écosystème ne représentent que 12% à 15% du flux de Ra lessivé annuellement du sol. Ainsi, d'après ces estimations, il apparaît assez clairement qu'une majorité du flux d'export de Ra à l'échelle de l'écosystème ne semble pas caractérisé en l'état. La question qui se pose alors est de savoir quel est le devenir de ce Ra lessivé annuellement du sol, s'il ne se retrouve pas au premier ordre dans la végétation ni exporté hors du système par son drainage au sein des eaux gravitaires ?

Le flux de prélèvement de Ra par la végétation alloué à ses parties pérennes est estimé à partir des concentrations en ^{226}Ra et ^{228}Ra mesurées dans les racines fines (<2 mm) et dans les feuilles fraîches. Les concentrations en Ra n'ayant pas été déterminées dans la biomasse aérienne (tronc, écorce et branches), dans les grosses racines, nous avons considéré la concentration en Ra de ces

compartiments comprise entre celle des racines fines et celle des feuilles fraîches, hypothèse basée sur les travaux de Prunier (2008) (partie 2.1.A.). En considérant que cette hypothèse soit fausse, et que le Ra en excès dans le système (Δ) aille dans ces compartiments, quelle serait sa concentration ? D'après Turpault *et al.* (2018), le flux annuel cumulé en masse sèche alloué à ces compartiments est évalué à $1283 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$. En considérant un flux annuel en excès de $\Delta_{226} = 1470 \text{ pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Figure 6-3), cela donnerait une concentration en Ra théorique égale à $[^{226}\text{Ra}] = 1150 \text{ fg.g}^{-1}$, soit environ la concentration en ^{226}Ra observée dans le sol, ce qui est très peu probable. Il apparaît néanmoins nécessaire de prélever ces compartiments afin de confirmer la justesse de l'estimation du flux de prélèvement par la végétation réalisée dans cette étude.

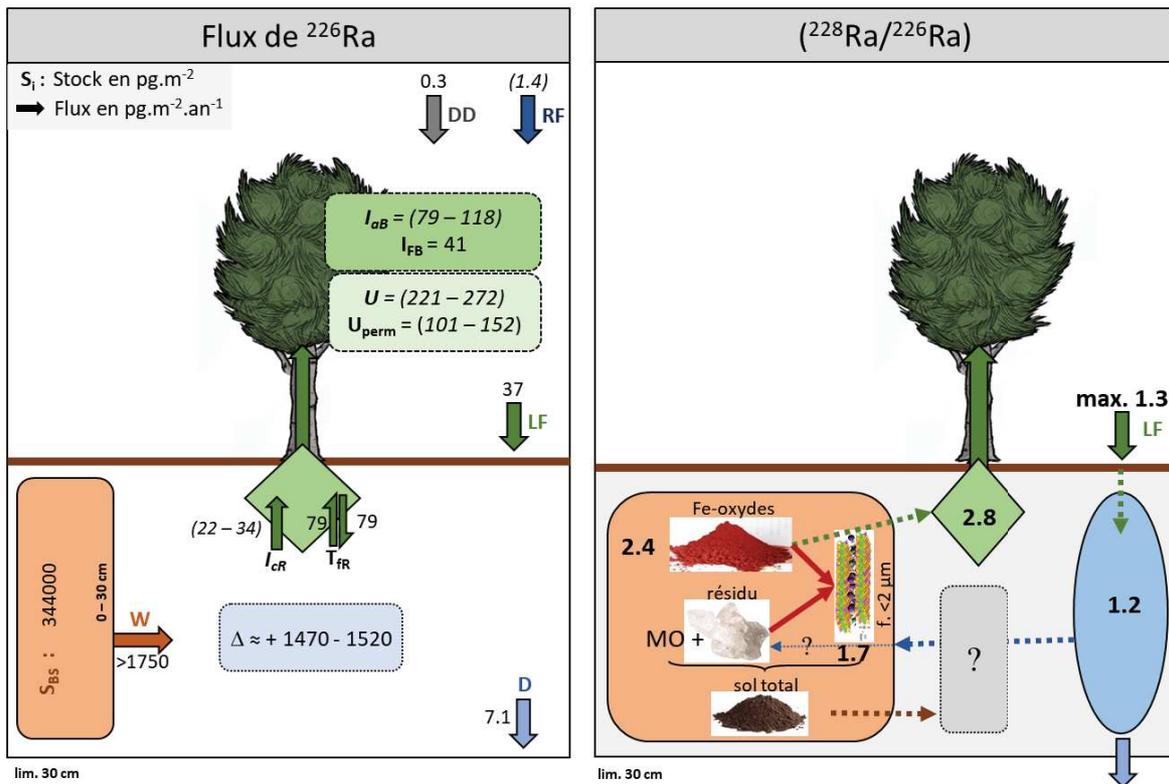


Figure 6-3 : A.. bilan des principaux flux du cycle biogéochimique de ^{226}Ra du site de Montiers S1, I_{fR} : immobilisation temporaire dans les racines fines, I_{cR} immobilisation annuelle dans les grosses racines, I_{aB} immobilisation liée à l'accroissement de la biomasse aérienne, I_{FB} flux de la biomasse foliaire annuelle, U et U_{perm} est le bilan des prélèvements de la végétation totale et pérenne, respectivement, DD et FR flux liés aux apports atmosphériques secs et des pluies incidentes, respectivement, D le flux de drainage, W le flux lié à l'altération du sol, S_{BS} le stock dans le sol total. Les flux présentés avec des valeurs « entre parenthèses » sont estimés avec d'importantes incertitudes. B. principaux rapports isotopiques ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) mesurés dans les compartiments du système eau-sol- plante et le bilan des mécanismes de mobilisation du Ra entre ces compartiments

Nous avons vu dans la partie précédente (cf. partie 3.2) que le flux de drainage de Ra pouvait être sous-estimé, cela étant lié au fait que nous n'avons échantillonné que les eaux gravitaires, et non l'eau liée, à une période de l'année où la concentration en Ra dans ces eaux pourrait être plus faible que celle moyennée si un suivi annuel avait été réalisé. En outre, nous avons suggéré dans le chapitre 4., à partir des rapports ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) mesurés dans les eaux gravitaires et dans les racines fines (<2

mm), que la végétation ne semble pas prélever le Ra au sein des eaux gravitaires. Les eaux liées pourraient-elles jouer un rôle plus important que ces dernières dans le cycle biogéochimique de Ra ? Cela est probable, mais reste à vérifier. Néanmoins, considérer que le flux de Ra lessivé par le sol pourrait être drainé par l'eau liée est extrêmement peu probable, au vu des concentrations en Ra que cela impliquerait, à savoir $[^{226}\text{Ra}]_{\text{solution de sol, -30 cm}} = 2150 \text{ fg.L}^{-1}$... De futures prospections doivent être réalisées sur ce compartiment afin de préciser le rôle de l'eau liée sur ce cycle biogéochimique de Ra.

Le modèle sur lequel est basée l'estimation du flux de Ra lessivé du sol, avec les conditions initiales et de sortie choisies dans le cadre de cette étude, peut être discuté sur de nombreux aspects, entraînant par conséquent des estimations de flux de Ra plus ou moins variable. Nous avons choisi ici de discuter ce flux en considérant un k_{226} minimum (2.3.B), mais nous rappelons qu'un nombre très important de solutions peuvent expliquer les données isotopiques acquises sur les compartiments du système eau-sol-plante. Finalement, il est important de considérer que pour obtenir un déséquilibre observé dans le sol total de $(^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}) \approx 0.94$, la quantité de ^{228}Ra lessivée du sol à l'échelle annuelle est nécessairement très importante, et que ce flux lié à l'altération du sol ne peut être expliqué seulement par le prélèvement de la végétation ou son drainage par les eaux gravitaires.

À l'issue de cette discussion, le devenir du Ra lessivé du sol à l'échelle de l'écosystème de Montiers S1 demeure ainsi une question ouverte. De nouvelles prospections sont à réaliser afin de préciser le rôle de certains compartiments, non caractérisés à l'échelle de ce travail, comme la biomasse pérenne de la végétation ou bien des eaux liées. Il est cependant peu probable que ces compartiments permettent à eux seuls de préciser l'ensemble du devenir du Ra lessivé du sol. La recherche d'un compartiment non caractérisé à ce jour est une étape essentielle pour appréhender plus précisément le cycle biogéochimique de Ra à l'échelle de l'écosystème de Montiers.

3.4. Synthèse du cycle biogéochimique du Ra

À la lumière de ce bilan chiffré, il est intéressant de comparer les principaux flux déterminés à l'échelle de l'écosystème de Montiers avec les résultats présentés dans les précédents chapitres de ce manuscrit, en particulier en ce qui concerne les analyses du rapport $(^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra})$ dans les différents compartiments du système eau-sol-plante (Figure 6-3.B). Ces analyses isotopiques apportent de fortes contraintes au système, permettant ainsi de mettre en évidence des relations entre les différents compartiments de l'écosystème.

D'après les rapports $(^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra})$ mesurés dans les racines fines et dans les différentes fractions séparées du profil de sol, on peut suggérer que la végétation prélève le Ra dans la fraction d'oxydes de fer du sol et non dans la fraction $<2 \mu\text{m}$ ni dans les eaux gravitaires. En effet, concernant ce dernier point, les eaux gravitaires ont été mesurées avec un rapport $(^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra})$ bien plus bas que

le rapport constaté dans les racines fines de la végétation, suggérant fortement que la végétation ne prélève pas le Ra dans ces eaux. En outre, nous avons montré que la signature des eaux gravitaires en Ra est très proche de celle de la litière de surface et avons ainsi proposé que le Ra présent dans ces eaux proviendrait majoritairement de la dégradation de cette litière. Or, nous constatons que le flux de dégradation de la litière de surface apporte $37 \text{ pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ alors que le flux de drainage du Ra ne serait que de $7.1 \text{ pg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Figure 6-3.A). Ainsi, par la seule analyse de ces flux, nous pourrions supposer que le Ra provenant de la dégradation de la litière serait recyclé au sein de la végétation par son prélèvement, ce qui est invalidé par l'analyse des rapports ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$). Quel est alors le devenir de ce Ra, provenant principalement de la dégradation de la litière, mais immobilisé avant d'être drainé hors de la parcelle ? On peut suggérer qu'à défaut d'être prélevé par la végétation, ce Ra est probablement immobilisé dans le sol, mais alors, dans quelle fraction de celui-ci ? Ce Ra pourrait potentiellement se trouver dans la matière organique (MO) du sol, même si le fait que la fraction de la MO du sol n'a pas été isolée dans le cadre de cette étude, rend difficile la validation de cette hypothèse. Néanmoins, nous avons estimé que la fraction résiduelle du sol totale, comprenant probablement la MO du sol, devait avoir un rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) très faible, proche de 0, dû à la faible présence de ^{228}Ra dans cette fraction. Or, la litière non dégradée présente effectivement un rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) plus faible que de nombreux compartiments de l'écosystème, mais toutefois égal à 1.3, soit bien plus élevé que la fraction résiduelle. Comme il est très probable que Ra soit mobilisé à partir d'une litière dégradée depuis plusieurs années, alors le rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) lié au flux de litière serait potentiellement bien plus bas, par décroissance du ^{228}Ra dans cette litière, ce qui coïnciderait avec le faible rapport mesuré dans la fraction résiduelle, mais impliquerait alors un léger apport de Ra au sein des eaux gravitaires *via* le sol, pour expliquer le rapport des eaux gravitaires mesuré à environ 1.2. C'est ce qui avait été suggéré dans le chapitre 4 pour les solutions à -10 cm, ce flux de Ra restant toutefois très minoritaire vis-à-vis de celui provenant de la litière. Pour résumer, le Ra provenant de la dégradation de la litière va principalement dans les eaux gravitaires. Il n'est pas prélevé par la végétation, mais pourrait être immobilisé au sein de la MO du sol, ce dernier point restant à confirmer.

Enfin, ce chapitre met en exergue un flux d'altération particulièrement important à l'échelle de cet écosystème, bien supérieur à tous les autres flux de l'écosystème. Le devenir du Ra provenant de cette altération du sol n'est pas identifié en l'état, comme nous l'avons vu précédemment. De quel compartiment du sol provient ce Ra mobilisé du sol ? Ici encore, proposer une hypothèse fiable est difficile à réaliser, cela étant lié au fait que le devenir de ce Ra n'est justement pas caractérisé en l'état, et qu'on ne connaît ainsi pas le rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) réellement exporté du sol. Dans la modélisation réalisée dans ce chapitre (partie 2.3.A), nous avons considéré que le flux d'export du sol était égal à celui prélevé par les racines fines, à savoir 2.8, et cette hypothèse suggère donc que le Ra exporté du

sol est mobilisé des oxydes de fer. Dans le chapitre 3, nous montrons effectivement une mobilisation de Ra importante de la fraction Fe-oxydes, mais aussi de la fraction résiduelle, le Ra lessivé de ces deux fractions étant en grande partie immobilisé par la fraction $<2 \mu\text{m}$, par la présence d'argiles qui montrent une forte affinité pour Ra. Ces processus de redistribution entre les minéraux du sol ne permettent pas d'extrapoler ces résultats à la perte du Ra à l'échelle du sol total. Une mobilisation du Ra de la fraction résiduelle du sol n'est alors pas à exclure, mais ce Ra ne serait alors pas prélevé par la végétation.

4. CONCLUSION

Dans le cadre de ce chapitre, nous avons dressé une première esquisse du cycle biogéochimique de Ra à l'échelle de l'écosystème de Montiers S1. Les contraintes techniques et temporelles liées à la caractérisation du radium et de ses ascendants radioactifs ne permettent pas d'établir un bilan exhaustif et précis de leur comportement et leur mobilisation au sein de cet écosystème forestier, mais permet toutefois de dresser un premier état des flux majoritaires de ces radionucléides transitant entre les compartiments du système eau-sol-plante.

Ainsi, d'après nos estimations, nous avons montré que la moitié du flux de Ra prélevé par la végétation serait alloué aux compartiments de la biomasse végétale annuelle (racines fines et litière de surface). Le turnover des racines fines joue un rôle bien plus important que la chute de la litière de surface dans ce cycle. Les apports atmosphériques, solides ou précipitations, sont négligeables en comparaison des autres flux de Ra transitant dans le système. Le drainage du Ra hors du système, bien que probablement sous-estimé, représente également un flux très faible en comparaison des flux de prélèvement de la végétation ou du flux de Ra d'altération du sol.

Pour ce dernier, il fut estimé à partir des déséquilibres-rapports isotopiques ($(^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th})$, $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$, $(^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra})$, $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$) mesurés dans le sol total, mais également à partir des compositions isotopiques mesurées dans les racines fines, *proxy* considéré pour illustrer les rapports isotopiques d'export suite à la perte du Ra du sol. D'après cette modélisation, il est possible d'expliquer ce système par une multitude de solutions, dès que l'on considère des constantes de perte k_i suffisamment importantes. Le flux de Ra lié à l'altération du sol contraste néanmoins fortement avec les autres flux de Ra transitant dans le système, et pour cela, nous avons essayé de déterminer la constante de lessivage du ^{228}Ra minimum permettant d'expliquer notre système. Il est montré que ce flux d'altération minimum est bien supérieur à tous les autres flux de Ra transitant dans le système, et ne peut être expliqué en l'état de nos connaissances actuelles. Seuls 12 à 15% du flux de Ra exporté annuellement du sol est expliqué par le prélèvement ou l'export de l'ensemble des compartiments échantillonnés sur l'écosystème de Montiers au cours de cette thèse. Cela souligne la nécessité

d'approfondir nos recherches sur d'autres compartiments non caractérisés de l'écosystème, de préciser le rôle de certains, par de nouvelles prospections, comme sur la biomasse pérenne annuelle ou bien encore sur l'eau liée, ce dernier compartiment nécessitant un suivi annuel.

Enfin, l'analyse isotopique des différents compartiments du système eau-sol-plante, et en particulier la détermination du rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$), permet de mettre en exergue des relations entre les différents compartiments de l'écosystème. Ainsi, le Ra présent au sein des eaux gravitaires provient principalement de la dégradation de la litière. La végétation prélève le Ra dans les oxydes de fer du sol et non dans ces eaux gravitaires. Une partie du Ra présent dans les eaux gravitaires pourrait être immobilisé dans le sol, potentiellement dans la fraction résiduelle qui comprend la fraction liée à la MO du sol. Le devenir du Ra lié à l'altération du sol est difficile à préciser en l'état.

Chapitre 7.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le radium est, parmi les NORM (*Naturally Occurring Radioactive Material*), un élément de première importance à considérer en radioprotection. Pour se faire, appréhender son cycle biogéochimique et caractériser les mécanismes entraînant sa mobilisation à l'échelle d'un écosystème est un prérequis essentiel si l'on veut à terme pouvoir modéliser son comportement dans la biosphère. Malgré les efforts réalisés ces dernières décennies pour caractériser la mobilité de Ra dans les sols et son transfert vers la végétation, certains verrous scientifiques demeurent, au vu du nombre important de paramètres pouvant influencer la mobilité de Ra et par l'absence de données précises sur les caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques des sols dans la plupart des études. En ce sens, une caractérisation fine des différents compartiments de la biosphère, à l'aide d'outils isotopiques adaptés, est une approche permettant généralement l'identification de nombreux mécanismes contrôlant le comportement du Ra. Les déséquilibres radioactifs des chaînes de décroissance de l'U et du Th (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra et ^{232}Th - ^{228}Ra) font partie de ces outils isotopiques, car ils permettent la caractérisation fine de la mobilité du Ra vis-à-vis de ses ascendants, mais offrent également des informations capitales sur la dynamique temporelle d'un système, permettant la datation des processus sur une large gamme de temps, allant de l'année à la centaine de milliers d'années.

L'objectif de cette thèse était ainsi d'apporter des informations sur le comportement du radium et de ses ascendants radioactifs au sein d'un écosystème forestier, pour à terme dresser un premier bilan du cycle biogéochimique du Ra. Ce travail s'est ainsi basé sur l'analyse fine, notamment par la mesure des déséquilibres des chaînes de décroissance radioactive de l'U et du Th, d'un grand nombre de compartiments du système eau-sol-plante sur le site expérimental de Montiers S1. Ce dernier, implanté en 2011, est particulièrement adapté à l'étude des cycles biogéochimiques en milieu forestier, par le fait d'être fortement instrumenté, mais aussi car cette forêt est caractérisée par un même peuplement, une hêtraie âgée de 50-60 ans.

Dans un premier temps, cette étude s'est focalisée sur la mobilité du Ra et ses ascendants radioactifs dans un profil de sol échantillonné sur le site de Montiers S1. Cette partie s'intéresse à la distribution de ces radionucléides au sein des différentes fractions minérales majoritaires et à leur mobilité entre ces fractions. La seconde partie est complémentaire de la première, et étudie la dynamique de mobilisation actuelle de ces éléments du sol vers les eaux gravitaires. La signature isotopique de ces solutions est comparée à celle des fractions minérales séparées du sol et des autres compartiments de l'écosystème, afin d'identifier les sources de ces éléments transitant vers ces eaux. Dans un troisième temps, cette thèse se focalise sur le transfert du Ra et autres alcalino-terreux au sein de la végétation. Elle se termine par un chapitre bilan, consacré aux principaux flux de Ra transitant à l'échelle de l'écosystème forestier de Montiers S1.

Cette étude révèle une forte redistribution de U, Th et Ra entre les minéraux du sol, suivant l'affinité de chacun des radioéléments avec les différentes fractions de ce sol, bien plus importantes que leur mobilité à l'échelle du sol total. En effet, les oxydes de fer contrôlent fortement la rétention de l'uranium à l'échelle du profil de sol, en adsorbant l'uranium mobilisé de la fraction <2 µm. À l'inverse, nous montrons que le Ra est fortement mobilisé hors des oxydes de Fe, mais retenu par la fraction <2 µm. Les argiles présents dans cette fraction agissent comme une barrière, limitant la mobilisation du Ra à l'échelle du sol total. L'affinité de ces nucléides avec les oxydes de fer décroît ainsi dans cet ordre Th > U > Ra alors que l'affinité de ces nucléides avec la fraction <2 µm décroît dans l'ordre suivant Ra > Th > U. L'étude fine des déséquilibres dans le sol total et dans les minéraux séparés fait cependant état de mécanismes de mobilisation extrêmement complexes, mécanismes opérants sur des échelles de temps très contrastées et qui dépendent à la fois de l'élément, de l'isotope et du minéral considéré.

L'étude des solutions de sol donne quelques informations supplémentaires sur les processus de mobilisation actuels du Ra et de ses ascendants radioactifs, en pointant notamment le rôle de la végétation sur la signature de ces eaux. Ainsi, une part importante du Ra des solutions de sol proviendrait de la dégradation de la litière, mécanisme particulièrement marqué pour les eaux échantillonnées les plus en profondeur, i.e. -30 cm. La végétation influe aussi sur la dynamique de l'U et du Th, *via* les colloïdes organiques présents en solution, qui vont permettre la mobilisation de ces éléments à partir des minéraux du sol. Cependant, les eaux gravitaires pourraient ne pas représenter le compartiment situé à l'interface sol-plante. Le rapport isotopique ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) de ces eaux diffère de ceux mesurés au sein des racines fines. Cela souligne que la végétation ne prélève pas le Ra dans ces eaux gravitaires mais d'un autre compartiment de l'écosystème. Le rapport ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) des racines fines est proche de ceux mesurés dans les oxydes de fer. Cela souligne ainsi que les oxydes de fer pourrait être le compartiment du sol contenant une part importante du Ra biodisponible.

L'analyse de racines fines et de feuilles fraîches échantillonnées sur neuf hêtres d'âges et de circonférences du tronc à 130 cm (C130) variables a montré que l'arbre transfère préférentiellement les alcalino-terreux légers vers la canopée en cohérence avec un processus de chromatographie cationique. Nous montrons ainsi que le Ra est l'élément de cette famille chimique le moins transféré des racines aux feuilles, sans influence au premier ordre de l'âge de la hêtraie ni de la C130 de l'arbre. Le temps de résidence du Ra dans cette végétation a été déterminé en utilisant les rapports ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) mesurés dans les racines fines et les feuilles, en utilisant l'approche de Baeza *et al.* (1999). Cette étude démontre que le transfert des racines aux feuilles du Ra est un processus lent, de l'ordre de quelques années, avec un temps de transfert racines-feuilles moyen égal à 2.6 ± 1.6 ans. Ce temps

de transfert pourrait être lié à la C130 de l'arbre, mais une étude plus exhaustive doit être menée pour confirmer ce dernier point.

Enfin, l'analyse des principaux compartiments du système eau-sol-plante nous a permis de dresser un premier bilan sur les flux majoritaires caractérisant le cycle biogéochimique de Ra dans cet écosystème forestier. Un modèle est proposé afin de déterminer un flux de Ra annuel minimum du ^{226}Ra et du ^{228}Ra du sol via son altération. Nous suggérons que le flux lié à la dégradation de la litière souterraine (i.e. turnover des racines fines) serait plus important que celui lié à la dégradation de la litière de surface. Les apports atmosphériques, humides ou secs, sont négligeables à l'échelle de l'écosystème. Le flux de drainage du Ra hors de l'écosystème représente un flux très faible, en comparaison de ceux liés au prélèvement par la végétation ou de la perte du Ra du sol. Concernant ce dernier, nous montrons que le flux estimé de Ra lessivé du sol est supérieur à tous les autres flux de l'écosystème, le devenir de ce Ra n'étant alors pas caractérisé en l'état.

Dans le cadre de cette étude, nous avons caractérisé la mobilité du Ra sur différentes échelles (fractions minérales séparées, sol total et compartiments du système eau-sol-plante). Chacun de ses compartiments apportent des informations sur le comportement du Ra, mais potentiellement sur des échelles temporelles très différentes. En effet, les déséquilibres des chaînes de décroissance de l'U- et du Th- appliqués au sol et ses minéraux enregistrent des processus de mobilisation ayant lieu sur des gammes de temps très disparates, allant de quelques années à plusieurs centaines de milliers d'années. Cela nous permet de considérer des processus pédogéniques récents aussi bien que des processus d'altérations et de mobilisations plus anciens. Les eaux gravitaires et la végétation apportent quant à elle des informations sur la situation actuelle du système. Ainsi, certaines interprétations sur la mobilité du Ra et de ses ascendants radioactifs impliquent de considérer des mécanismes opérants sur du long terme quand d'autres impliquent de considérer des cinétiques de mobilisation plus rapides, mais sur une échelle de temps plus courte. Dépendant de l'échelle spatiale et temporelle considérée, la mobilité de certains nuclides, comme le ^{230}Th , ne sera pas abordée selon les mêmes mécanismes.

Nous suggérons en particulier dans le chapitre consacré aux fractions minérales séparées une mobilisation de l' ^{234}U de la fraction résiduelle par recul α , mécanisme opérant depuis plusieurs centaines de milliers d'années. Comme détaillé dans le chapitre 3, ce scénario fut proposé en considérant une mobilisation relativement faible du ^{230}Th sur cette échelle de temps. Nous montrons également que le lessivage des deux isotopes de l'U (^{238}U et ^{234}U) de la fraction $<2\ \mu\text{m}$ pourrait avoir eu lieu plus récemment, avec une mobilité plus importante de ces deux isotopes de l'U vis-à-vis du ^{230}Th . Cependant, l'analyse des eaux gravitaires souligne la mobilisation actuelle de l'U et du Th (comprenant une mobilisation du ^{230}Th parfois plus importante que celle en ^{226}Ra et en U) *via* les

molécules organiques présentes en solution. Ces interprétations peuvent alors sembler antagonistes avec celles proposées sur la base des fractions minérales séparées. En outre, le rapport ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) du sol total est mesuré à l'équilibre séculaire, impliquant soit une mobilisation équivalente du ^{230}Th et du ^{226}Ra , soit une rétention importante du ^{230}Th et du ^{226}Ra à l'échelle du sol total, sur les 10 000 dernières années. En fonction de la mobilité du ^{230}Th considérée, les interprétations sur la mobilité du ^{226}Ra sont donc bien différentes.

Cependant, nous mesurons des déséquilibres ($^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$) < 1 dans le sol total, suggérant une mobilisation importante du ^{228}Ra du sol, nécessairement récente, ce rapport revenant à l'équilibre séculaire, en cas de système fermé, en l'espace de 40 ans. En outre, l'étude de la végétation montre un prélèvement actuel de ^{226}Ra et donc une potentielle mobilisation de celui-ci du sol. Enfin, dans l'étude portant sur le cycle biogéochimique du Ra, nous avons proposé un modèle afin d'expliquer ces différences de déséquilibres entre le ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) et le ($^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$), en prenant également en compte les rapports isotopiques mesurés dans les autres compartiments de l'écosystème. Ce modèle suggère que pour obtenir un flux minimum de ^{228}Ra lessivé du sol, nécessaire pour rester dans la mesure du possible cohérent avec les autres flux de l'écosystème, une mobilité importante du ^{230}Th et du ^{226}Ra , cependant inférieure à celle du ^{228}Ra , doit être considérée, et ce sur une faible période de temps, estimée entre 20 et 60 ans.

Ainsi, il paraît clair que pour expliquer les différences de résultats entre les études, plusieurs étapes d'altérations-mobilisations doivent être considérées. Il est ainsi fort probable qu'une rétention importante des isotopes du Th et du Ra ait eu lieu sur une longue période de temps, i.e. plusieurs milliers à plusieurs centaines de milliers d'années. Ce système pourrait s'être déstabilisé récemment, depuis quelques dizaines d'années, aboutissant à la mobilisation de ces nuclides du sol. La végétation pourrait être ainsi invoquée pour expliquer ce changement de comportement du système, la hêtraie actuelle ayant été implantée il y a une cinquantaine-soixantaine d'années, même si la présence de forêt sur ce site est documentée depuis au moins 1820. L'acidification des pluies constatée depuis les années 1970 pourrait aussi potentiellement expliquer cette modification de comportement, ce phénomène étant connu pour être responsable de l'appauvrissement des sols forestiers, par la mobilisation de certains nutriments majeurs pour la végétation, comme le calcium. Ces suggestions restent cependant au stade d'hypothèses, qui restent à vérifier. Le rôle de la végétation sur la mobilisation actuelle de Ra et de ses ascendants radioactifs du sol reste également à préciser, notamment par le fait que les eaux gravitaires pourraient ne pas représenter le compartiment situé à l'interface du système sol-plante.

Enfin, ce travail souligne la difficulté d'une étude basée sur l'ensemble des compartiments du système, puisqu'à la complexité des processus et des échelles temporelles impliquées s'ajoute une grande diversité des types de compartiments à caractériser à l'échelle de cet écosystème : dépôts humides et secs, la végétation (racines, tronc, écorce, bourgeons, feuilles...), sols (comprenant de nombreuses phases minérales), eaux de surfaces (eaux libres, eaux liées...). Ainsi, à l'issue de ce travail et en particulier à partir du premier bilan dressé sur le cycle biogéochimique de Ra, il paraît clair que de nouvelles prospections doivent être réalisées afin d'affiner nos connaissances sur le comportement du Ra à l'échelle de l'écosystème de Montiers, en particulier par l'analyse de nouveaux compartiments pouvant contrôler Ra, comme les eaux liées. L'analyse des compartiments de la végétation manquant dans cette étude permettrait également de préciser les flux de Ra liés aux prélèvements par la végétation. Cependant, la combinaison d'approches et d'outils utilisés dans le cadre de cette thèse a permis de préciser plusieurs mécanismes fondamentaux contrôlant la dynamique de Ra à l'échelle de cet écosystème forestier.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ackerer, J. (2017). *Mécanismes et taux de dénudation d'un bassin versant élémentaire (Strengbach, France) : apport de l'étude couplée des méthodes de datation isotopique (déséquilibres U-Th-Ra, ^{10}Be in situ) et des méthodes de modélisation hydrogéochimique (KIRMAT)*.
- Ackerer, J., Chabaux, F., Van der Woerd, J., Viville, D., Pelt, E., Kali, E., Lerouge, C., Ackerer, P., di Chiara Roupert, R., & Négrel, P. (2016). Regolith evolution on the millennial timescale from combined U–Th–Ra isotopes and in situ cosmogenic ^{10}Be analysis in a weathering profile (Strengbach catchment, France). *Earth and Planetary Science Letters*, 453, 33-43.
- Allard, T., Ildefonse, P., Beaucaire, C., & Calas, G. (1999). Structural chemistry of uranium associated with Si, Al, Fe gels in a granitic uranium mine. *Chemical Geology*, 158(1), 81-103.
- Ames, L. L., McGarrah, J. E., & Walker, B. A. (1983a). Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals. I. Uranium. *Clays and Clay Minerals*, 31(5), 321-334.
- Ames, L. L., McGarrah, J. E., & Walker, B. A. (1983b). Sorption of uranium and radium by biotite, muscovite, and phlogopite. *Clays and Clay Minerals*, 31(5), 343-351.
- Ammerich, M., Frot, P., Gambini, D. J., Gauron, C., Herbelet, G., Lahaye, T., Moureaux, P., Pihet, P., & Rannou, A. (2014). ED 4318 : Radium-226. Retrieved from <http://www.inrs.fr/dms/inrs/CataloguePapier/ED/TI-ED-4318/ed4318.pdf>
- Andersson, P., Porcelli, D., Wasserburg, G., & Ingri, J. (1998). Particle transport of ^{234}U - ^{238}U in the Kalix River and in the Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(3), 385-392.
- Andrews, J., & Wood, D. (1972). *Mechanism of radon release in rock matrices and entry into groundwaters*. Retrieved from
- Appleby, P. G., Richardson, N., & Nolan, P. J. (1992). Self-absorption corrections for well-type germanium detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 71, 228-233.
- Asaduzzaman, K., Khandaker, M. U., Amin, Y. M., Bradley, D. A., Mahat, R. H., & Nor, R. M. (2014). Soil-to-root vegetable transfer factors for ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K , and ^{88}Y in Malaysia. *J Environ Radioact*, 135, 120-127.
- Augusto, L., Zeller, B., Midwood, A. J., Swanston, C., Dambrine, E., Schneider, A., & Bosc, A. (2011). Two-year dynamics of foliage labelling in 8-year-old *Pinus pinaster* trees with ^{15}N , ^{26}Mg and ^{42}Ca —simulation of Ca transport in xylem using an upscaling approach. *Annals of Forest Science*, 68, 169-178.
- Bachmaf, S., & Merkel, B. J. (2011). Sorption of uranium(VI) at the clay mineral–water interface. *Environmental Earth Sciences*, 63(5), 925-934.
- Baeza, A., Barandica, J., Paniagua, J. M., Rufo, M., & Sterling, A. (1999). Using $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ disequilibrium to determine the residence half-lives of radium in vegetation compartments. *J Environ Radioact*, 43, 291–304.
- Bagard, M.-L. (2010). *Etude géochimique et isotopique (Sr, Ca, séries de l'U et du Th) de bassins versants sibériens : Origine des flux géochimiques dissous et caractérisation des transferts eau-sol-plante en climat froid* : Thèse Strasbourg.
- Ball, T., Cameron, D., Colman, T., & Roberts, P. (1991). Behaviour of radon in the geological environment: a review. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 24(2), 169-182.
- Barceló, J., & Poschenrieder, C. (2002). Fast root growth responses, root exudates, and internal detoxification as clues to the mechanisms of aluminium toxicity and resistance: a review. *Environmental and Experimental Botany*, 48(1), 75-92.
- Bargar, J. R., Reitmeyer, R., Lenhart, J. J., & Davis, J. A. (2000). Characterization of U(VI)-carbonato ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(16), 2737-2749.
- Bednar, A. J., Medina, V. F., Ulmer-Scholle, D. S., Frey, B. A., Johnson, B. L., Brostoff, W. N., & Larson, S. L. (2007). Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices. *Chemosphere*, 70(2), 237-247.
- Bell, C., & Biddulph, O. (1963). Translocation of calcium. Exchange versus mass flow. *Plant Physiology*, 38(5), 610.

- Benes, P., Obdrzalek, M., & Cejchanova, M. (1982). The physicochemical forms of traces of radium in aqueous solutions containing chlorides, sulfates and carbonates. *Radiochemical and Radioanalytical Letters*, 50(4), 227-241.
- Bérard, P., Perrin, E., Gaillard-Lecanu, E., Chambrette, V., Brenot, J., & Robeau, D. (2001). Fiche radionucléide : Radium 226 et ses descendants à l'équilibre. Retrieved from <http://www.irsn.fr/EN/Research/publications-documentation/radionuclides-sheets/Documents/RA226SAN.pdf>
- Berg, B. (1997). Chemical changes in decomposing litter can be systemized with respect to the initial chemical composition of the litter. *Swedish University of Agricultural Science Report* 74.
- Berg, B., Erhagen, B., Johansson, M.-B., Vesterdal, L., Faituri, M., Sanborn, P., & Nilsson, M. (2013). Manganese dynamics in decomposing needle and leaf litter—a synthesis. *Canadian Journal of Forest Research*, 43(12), 1127-1136.
- Berg, B., Johansson, M.-B., Liu, C., Faituri, M., Sanborn, P., Vesterdal, L., Ni, X., Hansen, K., & Ukonmaanaho, L. (2017). Calcium in decomposing foliar litter – A synthesis for boreal and temperate coniferous forests. *Forest Ecology and Management*, 403, 137-144.
- Berg, B., & McLaugherty, C. (2008). *Plant Litter*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Berg, B., & Staaf, H. (1980). Decomposition rate and chemical changes of Scots pine needle litter. II. Influence of chemical composition. *Ecological Bulletins*, 373–390.
- Berg, B., & Staaf, H. (1981). Leaching, accumulation and release of nitrogen in decomposing forest litter. *Ecol. Bull*, 33, 163–178.
- Berger, T. W., Duboc, O., Djukic, I., Tatzber, M., Gerzabek, M. H., & Zehetner, F. (2015). Decomposition of beech (*Fagus sylvatica*) and pine (*Pinus nigra*) litter along an Alpine elevation gradient: Decay and nutrient release. *Geoderma*, 251-252, 92-104.
- Berner, R. A. (2003). The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition. *Nature*, 426, 323.
- Biddulph, O., Nakayama, F., & Cory, R. (1961). Transpiration stream & ascension of calcium. *Plant Physiology*, 36(4), 429.
- Birck, J. L. (1986). Precision K • Rb • Sr isotopic analysis: Application to Rb • Sr chronology. *Chemical Geology*, 56, 73-83.
- Blaes, E. (2013). *Détermination des constantes de temps des processus d'altération et de transfert sédimentaire par les nucléides des séries de l'U : étude d'un bassin versant de Porto Rico et du système himalayen*.
- Blair, J. M. (1988a). Nitrogen, sulfur and phosphorus dynamics in decomposing deciduous leaf litter in the southern appalachians. *Soil Biology and Biochemistry*, 20(5), 693-701.
- Blair, J. M. (1988b). Nutrient release from decomposing foliar litter of three tree species with special reference to calcium, magnesium and potassium dynamics. *Plant and Soil*, 110, 49-55.
- Blanco, P., Tomé, F. V., & Lozano, J. (2004). Sequential extraction for radionuclide fractionation in soil samples: a comparative study. *Applied Radiation and Isotopes*, 61(2-3), 345-350.
- Blanco, P., Tomé, F. V., & Lozano, J. C. (2005). Fractionation of natural radionuclides in soils from a uranium mineralized area in the south-west of Spain. *J Environ Radioact*, 79(3), 315-330.
- Blum, J. D., Dasch, A. A., Hamburg, S. P., Yanai, R. D., & Arthur, M. A. (2008). Use of foliar Ca/Sr discrimination and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios to determine soil Ca sources to sugar maple foliage in a northern hardwood forest. *Biogeochemistry*, 87(3), 287-296.
- Blum, J. D., Hamburg, S. P., Yanai, R. D., & Arthur, M. A. (2012). Determination of foliar Ca/Sr discrimination factors for six tree species and implications for Ca sources in northern hardwood forests. *Plant and Soil*, 356(1-2), 303-314.
- Boscov, M. E. G., Cunha, I. I., & Saito, R. T. (2001). Radium migration through clay liners at waste disposal sites. *Science of The Total Environment*, 266, 259–264.
- Bosia, C. (2016). *Les séries radioactives de l'uranium dans les sédiments de la Gandak (Himalaya): de la roche total aux analyses in situ sur les minéraux séparés*. Université de Strasbourg.
- Bosia, C., Chabaux, F., Pelt, E., Cogez, A., Stille, P., Delouie, E., & France-Lanord, C. (2017). U-series disequilibria in minerals from Gandak River sediments (Himalaya). *Chemical Geology*.

- Bosia, C., Chabaux, F., Pelt, E., France-Lanord, C., Morin, G., Lavé, J., & Stille, P. (2016). U–Th–Ra variations in Himalayan river sediments (Gandak river, India): Weathering fractionation and/or grain-size sorting? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *193*, 176-196.
- Bourdon, B., Turner, S., Henderson, G. M., & Lundstrom, C. C. (2003). Introduction to U-series geochemistry. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, *52*(1), 1-21.
- Brimhall, G. H., & Dietrich, W. E. (1987). Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *51*(3), 567-587.
- Brugge, D., & Buchner, V. (2012). Radium in the environment: exposure pathways and health effects. *Reviews on Environmental Health*, *27*, 1-17.
- Bullen, T. D., & Bailey, S. W. (2005). Identifying calcium sources at an acid deposition-impacted spruce forest: a strontium isotope, alkaline earth element multi-tracer approach. *Biogeochemistry*, *74*(1), 63-99.
- Bulski, W., Gwiazdowska, B., & Tolwinski, J. (2011). Radium Institute in Warsaw--the ancestor of the Institute of Oncology: the radium era. *Anal Bioanal Chem*, *400*(6), 1587-1592.
- Buurman, P., & Jongmans, A. G. (2005). Podzolisation and soil organic matter dynamics. *Geoderma*, *125*, 71-83.
- Calvaruso, C., Kirchen, G., Saint-André, L., Redon, P.-O., & Turpault, M.-P. (2017a). Relationship between soil nutritive resources and the growth and mineral nutrition of a beech (*Fagus sylvatica*) stand along a soil sequence. *CATENA*, *155*, 156-169.
- Calvaruso, C., Kirchen, G., Saint-André, L., Redon, P.-O., & Turpault, M.-P. (2017b). Relationship between soil nutritive resources and the growth and mineral nutrition of a beech (*Fagus sylvatica*) stand along a soil sequence. *CATENA*, *155*(Supplement C), 156-169.
- Canfield, D. E., Glazer, A. N., & Falkowski, P. G. (2010). The evolution and future of Earth's nitrogen cycle. *Science*, *330*(6001), 192-196.
- Chabaux, F., Blaes, E., Stille, P., di Chiara Roupert, R., Pelt, E., Dosseto, A., Ma, L., Buss, H. L., & Brantley, S. L. (2013). Regolith formation rate from U-series nuclides: Implications from the study of a spheroidal weathering profile in the Rio Icacos watershed (Puerto Rico). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *100*, 73-95.
- Chabaux, F., Bourdon, B., & Riotte, J. (2008). U-series geochemistry in weathering profiles, river waters and lakes. *Radioactivity in the Environment*, *13*, 49-104.
- 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.
- Chen, SB, Zhu, Y., & Hu, Q. (2005). Soil to plant transfer of ²³⁸U, ²²⁶Ra and ²³²Th on a uranium mining-impacted soil from southeastern China. *J Environ Radioact*, *82*(2), 223-236.
- 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.
- Cheng, H., Edwards, R. L., Hoff, J., Gallup, C. D., Richards, D. A., & Asmerom, Y. (2000). The half-lives of uranium-234 and thorium-230. *Chemical Geology*, *169*(1), 17-33.
- Cherdyntsev, V., Chalov, P., & Khitrik, M. (1955). On isotopic composition of radioelements in natural objects, and problems of geochronology. *Izv Akad Nauk SSR*, 175.
- Clarkson, D. T. (1984). Calcium transport between tissues and its distribution in the plant. *Plant, Cell & Environment*, *7*(6), 449-456.
- Collignon, C., Boudot, J.-P., & Turpault, M.-P. (2012). Time change of aluminium toxicity in the acid bulk soil and the rhizosphere in Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) and beech (*Fagus sylvatica* L.) stands. *Plant and Soil*, *357*(1), 259-274.
- Condomines, M., Tanguy, J.-C., & Michaud, V. r. (1995). Magma dynamics at Mt Etna: Constraints from U-Th-Ra-Pb radioactive disequilibria and Sr isotopes in historical lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, *132*, 25-41.
- Cortez, J. (1998). Field decomposition of leaf litters: relationships between decomposition rates and soil moisture, soil temperature and earthworm activity. *Soil Biology and Biochemistry*, *30*, 783-793.

- Cross, A. F., & Schlesinger, W. H. (1995). A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. *Geoderma*, 64(3), 197-214.
- Dasch, A. A., Blum, J. D., Eagar, C., Fahey, T. J., Driscoll, C. T., & Siccama, T. G. (2006). The relative uptake of Ca and Sr into tree foliage using a whole-watershed calcium addition. *Biogeochemistry*, 80(1), 21-41.
- De Corte, F., Umans, H., Vandenberghe, D., De Wispelaere, A., & Van den haute, P. (2005). Direct gamma-spectrometric measurement of the ^{226}Ra 186.2keV line for detecting $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ disequilibrium in determining the environmental dose rate for the luminescence dating of sediments. *Applied Radiation and Isotopes*, 63, 589-598.
- De Marco, A., Spaccini, R., Vittozzi, P., Esposito, F., Berg, B., & Virzo De Santo, A. (2012). Decomposition of black locust and black pine leaf litter in two coeval forest stands on Mount Vesuvius and dynamics of organic components assessed through proximate analysis and NMR spectroscopy. *Soil Biology and Biochemistry*, 51, 1-15.
- Delanghe, D., Bard, E., & Hamelin, B. (2002). New TIMS constraints on the uranium-238 and uranium-234 in seawaters from the main ocean basins and the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 80(1), 79-93.
- DePaolo, D. J., Lee, V. E., Christensen, J. N., & Maher, K. (2012). Uranium comminution ages: Sediment transport and deposition time scales. *Comptes Rendus Geoscience*, 344(11), 678-687.
- DePaolo, D. J., Maher, K., Christensen, J. N., & McManus, J. (2006). Sediment transport time measured with U-series isotopes: Results from ODP North Atlantic drift site 984. *Earth and Planetary Science Letters*, 248(1), 394-410.
- Dequincey, O., Chabaux, F., Clauer, N., Sigmarsson, O., Liewig, N., & Leprun, J. C. (2002). Chemical mobilizations in laterites: evidence from trace elements and ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th disequilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(7), 1197-1210.
- Derenne, S., & Tu, T. T. N. (2014). Characterizing the molecular structure of organic matter from natural environments: An analytical challenge. *Comptes Rendus Geoscience*, 346(3), 53-63.
- Dosseto, Turner, S. P., & Chappell, J. (2008a). The evolution of weathering profiles through time: New insights from uranium-series isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(3), 359-371.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Gaillardet, J., Allègre, C., & Filizola, N. (2006). Time scale and conditions of weathering under tropical climate: Study of the Amazon basin with U-series. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(1), 71-89.
- Dosseto, A., Bourdon, B., & Turner, S. (2008b). Uranium-series isotopes in river materials: Insights into the timescales of erosion and sediment transport. *Earth and Planetary Science Letters*, 265(1), 1-17.
- Drouet, T., & Herbauts, J. (2008). Evaluation of the mobility and discrimination of Ca, Sr and Ba in forest ecosystems: consequence on the use of alkaline-earth element ratios as tracers of Ca. *Plant and Soil*, 302(1-2), 105-124.
- Duff, M., & Amrhein, C. (1996). Uranium (VI) adsorption on goethite and soil in carbonate solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 60(5), 1393-1400.
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., & Allègre, C. J. (1996). Major and trace elements of river-borne material: the Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(8), 1301-1321.
- Dupré, B., Viers, J., Dandurand, J.-L., Polve, M., Bénézech, P., Vervier, P., & Braun, J.-J. (1999). Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chemical Geology*, 160(1), 63-80.
- Egli, M., Mirabella, A., Sartori, G., Zanelli, R., & Bischof, S. (2006). Effect of north and south exposure on weathering rates and clay mineral formation in Alpine soils. *CATENA*, 67(3), 155-174.
- Engel, J. M., Ma, L., Sak, P. B., Gaillardet, J., Ren, M., Engle, M. A., & Brantley, S. L. (2016). Quantifying chemical weathering rates along a precipitation gradient on Basse-Terre Island, French Guadeloupe: New insight from U-series isotopes in weathering rinds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 195, 29-67.

- FAO. (2014). World reference base for soil resources 2014 international soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. *FAO, Rome*.
- Fernandes, H. M., Franklin, M. R., Veiga, L. H. S., Freitas, P., & Gomiero, L. A. (1996). Management of uranium mill tailing: Geochemical processes and radiological risk assessment. *J Environ Radioact*, 30(1), 69-95.
- Fesenko, S., Zeiller, L., & Voigt, G. (2009). Chapter 2 Site Characterisation and Measurement Strategies for Remediation Purposes. In G. Voigt & S. Fesenko (Eds.), *Radioactivity in the Environment* (Vol. 14, pp. 41-119): Elsevier.
- Fleischer, R. L. (1980). Isotopic disequilibrium of uranium: alpha-recoil damage and preferential solution effects. *Science*, 207(4434), 979-981.
- Förstner, U., & Wittmann, G. T. (2012). *Metal pollution in the aquatic environment* : Springer Science & Business Media.
- Gangloff, S., Stille, P., Pierret, M.-C., Weber, T., & Chabaux, F. (2014). Characterization and evolution of dissolved organic matter in acidic forest soil and its impact on the mobility of major and trace elements (case of the Strengbach watershed). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 130, 21-41.
- Geagea, M. L., Stille, P., Millet, M., & Perrone, T. (2007). REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. *Science of The Total Environment*, 373, 404-419.
- Gerzabek, M. H., Strebl, F., & Temmel, B. (1998). Plant uptake of radionuclides in lysimeter experiments. *Environmental Pollution*, 99, 93-103.
- Gierth, M., Stelzer, R., & Lehmann, H. (1998). Endodermal Ca and Sr partitioning in needles of the European larch (*Larix decidua* (L.) Mill.). *Journal of Plant Physiology*, 152(1), 25-30.
- Goldberg, E., Koide, M., Griffin, J., & Peterson, M. (1964). A geochronological and sedimentary profile across the North Atlantic Ocean. *Isotopic and cosmic chemistry*, 17, 211-232.
- Gonneea, M. E., Morris, P. J., Dulaiova, H., & Charette, M. A. (2008). New perspectives on radium behavior within a subterranean estuary. *Marine Chemistry*, 109, 250-267.
- Gontier, A., Rihs, S., Chabaux, F., Lemarchand, D., Pelt, E., & Turpault, M.-P. (2015). Lack of bedrock grain size influence on the soil production rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 166, 146-164.
- Gosz, J. R., Likens, G. E., & Bormann, F. H. (1973). Nutrient Release from Decomposing Leaf and Branch Litter in the Hubbard Brook Forrest, New Hampshire. *Ecol. Monogr.; (United States)*, 43.
- Greeman, D. J., Rose, A. W., Washington, J. W., Dobos, R. R., & Ciolkosz, E. J. (1999). Geochemistry of radium in soils of the Eastern United States. *Applied Geochemistry*, 14, 365-385.
- Gülpen, M., Türk, S., & Fink, S. (1995). Ca nutrition of conifers. *Zeitschrift fuer Pflanzenernaehrung und Bodenkunde (Germany)*.
- Gunn, K., & Mistry, K. (1970). The effect of chelating agents on the absorption of radium by plants. *Plant and Soil*, 33(1-3), 7-16.
- Gustafsson, J. P., Dässman, E., & Bäckström, M. (2009). Towards a consistent geochemical model for prediction of uranium(VI) removal from groundwater by ferrihydrite. *Applied Geochemistry*, 24(3), 454-462.
- Gy, P. M. (1992). *Sampling of Heterogeneous and Dynamic Material Systems: Theories of Heterogeneity, Sampling and Homogenizing* : Elsevier.
- Haas, G., Schupfner, R., & Müller, A. (1995). Uptake and long term behavior of naturally occurring radionuclides in tree rings of spruce. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 194, 283-289.
- Hakam, O. K., Choukri, A., Reyss, J. L., & Lferde, M. (2001). Determination and comparison of uranium and radium isotopes activities and activity ratios in samples from some natural water sources in Morocco. *J Environ Radioact*, 57(3), 175-189.
- Hansen, R., & Stout, P. R. (1968). Isotopic distributions of uranium and thorium in soils : LWW.
- Harvey, B. G. (1962). *Introduction to Nuclear Physics and Chemistry*. New Jersey.
- Henderson, G. M., Slowey, N. C., & Fleisher, M. Q. (2001). U-Th dating of carbonate platform and slope sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(16), 2757-2770.

- Hiemstra, T., & Van Riemsdijk, W. H. (1996). A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 179(2), 488-508.
- Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W. H., & Bolt, G. H. (1989). Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 133(1), 91-104.
- Horwitz, E. P., Dietz, M. L., & Chiarizia, R. (1992). The application of novel extraction chromatographic materials to the characterization of radioactive waste solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 161, 575-583.
- Hsi, C.-k. D., & Langmuir, D. (1985). Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: application of the surface complexation site-binding model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49(9), 1931-1941.
- Hubbell, J. H. (1982). Photon mass attenuation and energy-absorption coefficients. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 33, 1269-1290.
- IAEA. (2014). *The environmental behaviour of radium: revised edition*. Vienna.
- Innocent, C., Girard, J.-P., & Wyns, R. (2019). Un âge crétacé inférieur probable pour les paléoaletérations latéritiques du graben de Saint-Maixent-l'École (seuil du Poitou) d'après l'étude isotopique (Rb-Sr, $\delta^{18}\text{O}$ - δD , U-Th) de pisolites ferrugineux. *BSGF-Earth Sciences Bulletin*, 190, 2.
- Isam Salih, M., B. L. Pettersson, H., & Lund, E. (2002). Uranium and Thorium Series Radionuclides in Drinking Water from Drilled Bedrock Wells: Correlation to Geology and Bedrock Radioactivity and Dose Estimation. *Radiation Protection Dosimetry*, 102(3), 249-258.
- Jackson, M. (1956). Instruments in Soils and Waters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 4, 602-605.
- Joergensen, R. G., & Meyer, B. (1990). Nutrient changes in decomposing beech leaf litter assessed using a solution flux approach. *European Journal of Soil Science*, 41, 279-293.
- Johnson, C. E., Driscoll, C. T., Siccama, T. G., & Likens, G. E. (2000). Element Fluxes and Landscape Position in a Northern Hardwood Forest Watershed Ecosystem. *Ecosystems*, 3(2), 159-184.
- Kao, J. T., Titus, J. E., & Zhu, W.-X. (2003). Differential nitrogen and phosphorus retention by five wetland plant species. *Wetlands*, 23(4), 979-987.
- Keech, A. R., West, A. J., Pett-Ridge, J. C., & Henderson, G. M. (2013). Evaluating U-series tools for weathering rate and duration on a soil sequence of known ages. *Earth and Planetary Science Letters*, 374, 24-35.
- Kigoshi, K. (1971). Alpha-Recoil Thorium-234: Dissolution into Water and the Uranium-234/Uranium-238 Disequilibrium in Nature. *Science*, 173(3991), 47-48.
- Kirchen, G. (2017). *Effet du type de sol sur le fonctionnement biogéochimique des écosystèmes forestiers*. University of Lorraine
- Kirchen, G., Calvaruso, C., Granier, A., Redon, P.-O., Van der Heijden, G., Bréda, N., & Turpault, M.-P. (2017a). Local soil type variability controls the water budget and stand productivity in a beech forest. *Forest Ecology and Management*, 390(Supplement C), 89-103.
- Kirchen, G., Calvaruso, C., Granier, A., Redon, P.-O., Van der Heijden, G., Bréda, N., & Turpault, M.-P. (2017b). Local soil type variability controls the water budget and stand productivity in a beech forest. *Forest Ecology and Management*, 390, 89-103.
- Koornneef, J. M., Stracke, A., Aciego, S., Reubi, O., & Bourdon, B. (2010). A new method for U-Th-Pa-Ra separation and accurate measurement of ^{234}U - ^{230}Th - ^{231}Pa - ^{226}Ra disequilibria in volcanic rocks by MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 277(1), 30-41.
- Križman, M., Byrne, A. R., & Benedik, L. (1995). Distribution of ^{230}Th in milling wastes from the Žirovski vrh uranium mine (Slovenia), and its radioecological implications. *J Environ Radioact*, 26(3), 223-235.
- Landa, E. R. (1993). A brief history of the American radium industry and its ties to the scientific community of its early twentieth century. *Environment international*, 19(5), 503-508.
- Landa, E. R., & Gray, J. R. (1995). US Geological Survey research on the environmental fate of uranium mining and milling wastes. *Environmental Geology*, 26, 19-31.

- Langmuir, D. (1978). Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(6), 547-569.
- Langmuir, D., & Herman, J. S. (1980). The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11), 1753-1766.
- Laskowski, R., Berg, B., Johansson, M.-B., & McClaugherty, C. (1995a). Release pattern for potassium from decomposing forest needle and leaf litter. Long-term decomposition in a Scots pine forest. IX. *Canadian Journal of Botany*, 73(12), 2019-2027.
- Laskowski, R., Niklińska, M., & Maryański, M. (1995b). The Dynamics of Chemical Elements in Forest Litter. *Ecology*, 76, 1393-1406.
- Latham, A. G., & Schwarcz, H. P. (1987). On the possibility of determining rates of removal of uranium from crystalline igneous rocks using U-series disequilibria—2: applicability of a U-leach model to mineral separates. *Applied Geochemistry*, 2(1), 67-71.
- Latrille, C., Elsass, F., van Oort, F., & Denaix, L. (2001). Physical speciation of trace metals in Fe–Mn concretions from a rendzic lithosol developed on Sinemurian limestones (France). *Geoderma*, 100, 127–146.
- Lequy, É., Legout, A., Conil, S., & Turpault, M.-P. (2013). Aeolian dust deposition rates in Northern French forests and inputs to their biogeochemical cycles. *Atmospheric Environment*, 80, 281-289.
- Linsalata, P. (1994). Uranium and thorium decay series radionuclides in human and animal foodchains—a review. *Journal of Environmental Quality*, 23(4), 633-642.
- Ma, L., Chabaux, F., Pelt, E., Blaes, E., Jin, L., & Brantley, S. (2010). Regolith production rates calculated with uranium-series isotopes at Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory. *Earth and Planetary Science Letters*, 297(1), 211-225.
- Mackenzie, F. T., & Garrels, R. M. (1966). Chemical mass balance between rivers and oceans. *American Journal of Science*, 264(7), 507-525.
- Madrugá, M. J., Brogueira, A., Alberto, G., & Cardoso, F. (2001). ²²⁶Ra bioavailability to plants at the Urgeirica uranium mill tailings site. *J Environ Radioact*, 54, 175–188.
- Maher, K., DePaolo, D. J., & Christensen, J. N. (2006). U–Sr isotopic speedometer: Fluid flow and chemical weathering rates in aquifers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(17), 4417-4435.
- Marley, N. A., Gaffney, J. S., Orlandini, K. A., & Cunningham, M. M. (1993). Evidence for radionuclide transport and mobilization in a shallow, sandy aquifer. *Environmental Science & Technology*, 27(12), 2456-2461.
- Marques, R., Ranger, J., Gelhaye, D., Pollier, B., Ponette, Q., & Goedert, O. (1996). Comparison of chemical composition of soil solutions collected by zero-tension plate lysimeters with those from ceramic-cup lysimeters in a forest soil. *European Journal of Soil Science*, 47(3), 407-417.
- Marschner, H. (1995). Mineral nutrition of higher plants. 2nd. Edn. Academic Press.
- Marteau, P., Jezequel, P., Simon, F., & Alcoser, F. (2004). *Contexte géologique et gîtologique des minières de fer de la région de Poissons (Haute-Marne). Relation avec l'histoire de leur exploitation* (National Report of French Bureau of Geological and Mining Research, BRGM-RP-53425-FR). Retrieved from
- Martin, A. N., Dosseto, A., & Kinsley, L. P. J. (2015). Evaluating the removal of non-detrital matter from soils and sediment using uranium isotopes. *Chemical Geology*, 396, 124-133.
- Matisoff, G. (2014). ²¹⁰Pb as a tracer of soil erosion, sediment source area identification and particle transport in the terrestrial environment. *J Environ Radioact*, 138, 343-354.
- McGee, L. E., Beier, C., Smith, I. E. M., & Turner, S. P. (2011). Dynamics of melting beneath a small-scale basaltic system: a U–Th–Ra study from Rangitoto volcano, Auckland volcanic field, New Zealand. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162(3), 547-563.
- Menozi, D. (2016). *Assessment of sequential extraction and mineral separation for studying uranium-series isotopes in Regolith*. University of Wollongong.
- Menozi, D., Dosseto, A., & Kinsley, L. P. J. (2016). Assessing the effect of sequential extraction on the uranium-series isotopic composition of a basaltic weathering profile. *Chemical Geology*, 446, 126-137.

- Miekeley, N., Linsalata, P., & Osmond, J. K. (1992). Uranium and thorium isotopes in groundwaters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro natural analogue sites, Poços de Caldas, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 45(1), 345-363.
- Mould, R. (1999). Marie and Pierre Curie and radium: history, mystery, and discovery. *Medical physics*, 26(9), 1766-1772.
- Nathwani, J. S., & Phillips, C. R. (1979). Adsorption of ²²⁶Ra by soils (I). *Chemosphere*, 8, 285-291.
- Neymark, L. (2011). Potential effects of alpha-recoil on uranium-series dating of calcrete. *Chemical Geology*, 282(3-4), 98-112.
- Nguyen-Tu, T. T., Egasse, C., Anquetil, C., Zanetti, F., Zeller, B., Huon, S., & Derenne, S. (2017). Leaf lipid degradation in soils and surface sediments: A litterbag experiment. *Organic Geochemistry*, 104, 35-41.
- Nguyen-Tu, T. T., Egasse, C., Zeller, B., & Derenne, S. (2007). Chemotaxonomical investigations of fossil and extant beeches. I. Leaf lipids from the extant *Fagus sylvatica* L. *Comptes Rendus Palevol*, 6(6), 451-461.
- NRC. (1988). Committee on the Biological Effects of Ionizing Radiation (BEIR IV). Health Risks of Radon and Other Internally Deposited Alpha-Emitters: BEIR IV : Washington, DC: National Academy Press.
- Oliva, P., Viers, J., Dupré, B., Fortuné, J. P., Martin, F., Braun, J. J., Nahon, D., & Robain, H. (1999). The effect of organic matter on chemical weathering: study of a small tropical watershed: nsimi-zoétélé site, cameroon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(23), 4013-4035.
- Olson, J. S. (1963). Energy storage and the balance of producers and decomposers in ecological systems. *Ecology*, 44, 322-331.
- Ono, K., Hiradate, S., Morita, S., Ohse, K., & Hirai, K. (2011). Humification processes of needle litters on forest floors in Japanese cedar (*Cryptomeria japonica*) and Hinoki cypress (*Chamaecyparis obtusa*) plantations in Japan. *Plant and Soil*, 338(1), 171-181.
- Ono, K., Hirai, K., Morita, S., Ohse, K., & Hiradate, S. (2009). Organic carbon accumulation processes on a forest floor during an early humification stage in a temperate deciduous forest in Japan: Evaluations of chemical compositional changes by ¹³C NMR and their decomposition rates from litterbag experiment. *Geoderma*, 151, 351-356.
- Osono, T., & Takeda, H. (2004). Potassium, calcium, and magnesium dynamics during litter decomposition in a cool temperate forest. *Journal of Forest Research*, 9, 23-31.
- Osono, T., Takeda, H., & Azuma, J.-i. (2008). Carbon isotope dynamics during leaf litter decomposition with reference to lignin fractions. *Ecological research*, 23(1), 51-55.
- Palumbo, B., Bellanca, A., Neri, R., & Roe, M. J. (2001). Trace metal partitioning in Fe-Mn nodules from Sicilian soils, Italy. *Chemical Geology*, 173, 257-269.
- Palviainen, M., Finér, L., Kurka, A.-M., Mannerkoski, H., Piirainen, S., & Starr, M. (2004). Release of potassium, calcium, iron and aluminium from Norway spruce, Scots pine and silver birch logging residues. *Plant and Soil*, 259(1-2), 123-136.
- Payne, T. E., Davis, J. A., Lumpkin, G. R., Chisari, R., & Waite, T. D. (2004). Surface complexation model of uranyl sorption on Georgia kaolinite. *Applied Clay Science*, 26(1), 151-162.
- Peate, D. W., Hawkesworth, C. J., van Calsteren, P. W., Taylor, R. N., & Murton, B. J. (2001). ²³⁸U-²³⁰Th constraints on mantle upwelling and plume-ridge interaction along the Reykjanes Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 187(3), 259-272.
- Pelt, Chabaux, F., Innocent, C., Navarre-Sitchler, A. K., Sak, P. B., & Brantley, S. L. (2008). Uranium-thorium chronometry of weathering rinds: Rock alteration rate and paleo-isotopic record of weathering fluids. *Earth and Planetary Science Letters*, 276(1), 98-105.
- Pelt, Chabaux, F., Stille, P., Innocent, C., Ghaleb, B., Gérard, M., & Guntzer, F. (2013). Atmospheric dust contribution to the budget of U-series nuclides in soils from the Mount Cameroon volcano. *Chemical Geology*, 341, 147-157.
- Pelt, E. (2007). *Datation des processus d'altération par l'étude des déséquilibres radioactifs ²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th-²²⁶Ra dans les profils d'altération.*

- Pham, M. K., Chamizo, E., Mas Balbuena, J. L., Miquel, J.-C., Martín, J., Osvath, I., & Povinec, P. P. (2017). Impact of Saharan dust events on radionuclide levels in Monaco air and in the water column of the northwest Mediterranean Sea. *J Environ Radioact*, *166*, 2-9.
- Porcelli, Andersson, P., Baskaran, M., & Wasserburg, G. (2001a). Transport of U-and Th-series nuclides in a Baltic Shield watershed and the Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *65*(15), 2439-2459.
- Porcelli, Andersson, P. S., Wasserburg, G. J., Ingri, J., & Baskaran, M. (1997). The importance of colloids and mires for the transport of uranium isotopes through the Kalix River watershed and Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*(19), 4095-4113.
- Porcelli, D., Andersson, P. S., Baskaran, M., & Wasserburg, G. J. (2001b). Transport of U- and Th-series nuclides in a Baltic shield watershed and the Baltic sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *65*(15), 2439-2459.
- Poszwa, A., Dambrine, E., Pollier, B., & Atteia, O. (2000). A comparison between Ca and Sr cycling in forest ecosystems. *Plant and Soil*, *225*(1-2), 299-310.
- Pourcelot, L., Calmon, P., Chabaux, F., Conil, S., Galy, C., Granet, M., Lascar, E., Leclerc, E., Perrone, T., Redon, P. O., & Rihs, S. (2017). Comparative repartition of ²²⁶Ra, ²³⁸U, ²³⁴U, ²³⁰Th and ²³²Th in a variety of soils sampled from geological formations in the NE of the Basin of Paris. *Applied Geochemistry*, *84*, 314-324.
- Preston, C. M., Nault, J. R., & Trofymow, J. A. (2009). Chemical Changes During 6 Years of Decomposition of 11 Litters in Some Canadian Forest Sites. Part 2. ¹³C Abundance, Solid-State ¹³C NMR Spectroscopy and the Meaning of "Lignin". *Ecosystems*, *12*(7), 1078-1102.
- Probst, A., El Gh'mari, A., Aubert, D., Fritz, B., & McNutt, R. (2000). Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology*, *170*(1), 203-219.
- Prunier, J. (2008). *Etude du fonctionnement d'un écosystème forestier en climat tempéré, par l'apport de la géochimie élémentaire et isotopique (Sr,U-Th-Ra) : Cas du bassin versant du Strengbach (Vosges, France)*. Thèse
- Ranger, J., Marques, R., & Jussy, J.-H. (2001). Forest soil dynamics during stand development assessed by lysimeter and centrifuge solutions. *Forest Ecology and Management*, *144*(1), 129-145.
- Reinoso-Maset, E., & Ly, J. (2016). Study of uranium(VI) and radium(II) sorption at trace level on kaolinite using a multisite ion exchange model. *J Environ Radioact*, *157*, 136-148.
- Reynolds, B. C., Wasserburg, G. J., & Baskaran, M. (2003). The transport of U- and Th-series nuclides in sandy confined aquifers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *67*(11), 1955-1972.
- Rezzoug, S., Fernex, F., Michel, H., Barci-Funel, G., & Barci, V. (2009). Behavior of uranium and thorium isotopes in soils of the Boréon area, Mercantour Massif (SE France): leaching and weathering rate modeling. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *279*(3), 801-809.
- Rihs, S. (2017). *Déséquilibres radioactifs et Altération (HDR)*. (HDR HDR), Université de Strasbourg.
- Rihs, S., & Condomines, M. (2002). An improved method for Ra isotope (²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²²⁴Ra) measurements by gamma spectrometry in natural waters: application to CO₂-rich thermal waters from the French Massif Central. *Chemical Geology*, *182*(2), 409-421.
- Rihs, S., Condomines, M., & Fouillac, C. (1997). U-and Th-series radionuclides in CO₂-rich geothermal systems in the French Massif Central. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *226*(1-2), 149-157.
- Rihs, S., Gontier, A., Lascar, E., Biehler, A., & Turpault, M.-P. (2017). Effect of organic matter removal on U-series signal in clay minerals. *Applied Clay Science*, *147*, 128-136.
- Rihs, S., Gontier, A., Pelt, E., Fries, D., Turpault, M.-P., & Chabaux, F. (2016). Behavior of U, Th and Ra isotopes in soils during a land cover change. *Chemical Geology*, *441*, 106-123.
- Rihs, S., Gontier, A., & Pierret, M. C. (2011a). *Transfer time and source tracing in the soil - water- -plant system deciphered by the U-and Th-series shortlived nuclides*. Paper presented at the AGU, San Francisco.

- Rihs, S., Prunier, J., Thien, B., Lemarchand, D., Pierret, M.-C., & Chabaux, F. (2011b). Using short-lived nuclides of the U- and Th-series to probe the kinetics of colloid migration in forested soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *75*, 7707-7724.
- Riise, G., Van Hees, P., Lundström, U., & Tau Strand, L. (2000). Mobility of different size fractions of organic carbon, Al, Fe, Mn and Si in podzols. *Geoderma*, *94*(2), 237-247.
- Riotte, J., & Chabaux, F. (1999). (234U/238U) activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: the Strengbach watershed (Vosges, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *63*(9), 1263-1275.
- Riotte, J., Chabaux, F., Benedetti, M., Dia, A., Gérard, M., Boulègue, J., & Etamé, J. (2003). Uranium colloidal transport and origin of the 234U–238U fractionation in surface waters: new insights from Mount Cameroon. *Chemical Geology*, *202*(3), 365-381.
- Robin, V., Tertre, E., Beaucaire, C., Regnault, O., & Descostes, M. (2017). Experimental data and assessment of predictive modeling for radium ion-exchange on beidellite, a swelling clay mineral with a tetrahedral charge. *Applied Geochemistry*, *85*, 1-9.
- Rodríguez, P. B., Tomé, F. V., Fernández, M. P., & Lozano, J. C. (2006). Linearity assumption in soil-to-plant transfer factors of natural uranium and radium in *Helianthus annuus* L. *Science of The Total Environment*, *361*(1), 1-7.
- Rodríguez, P. B., Tome, F. V., & Lozano, J. (2002). About the assumption of linearity in soil-to-plant transfer factors for uranium and thorium isotopes and 226Ra. *Science of The Total Environment*, *284*(1-3), 167-175.
- Rodríguez, P. B., Tomé, F. V., & Lozano, J. C. (2002). About the assumption of linearity in soil-to-plant transfer factors for uranium and thorium isotopes and 226 Ra. *Science of The Total Environment*, *284*, 167–175.
- Rodríguez, P. B., Tomé, F. V., Lozano, J. C., & Fernández, M. P. (2010). Transfer of 238 U, 230 Th, 226 Ra, and 210 Pb from soils to tree and shrub species in a Mediterranean area. *Applied Radiation and Isotopes*, *68*, 1154–1159.
- Rosholt, J., Doe, B., & Tatsumoto, M. (1966). Evolution of the isotopic composition of uranium and thorium in soil profiles. *Geological Society of America Bulletin*, *77*(9), 987-1004.
- Roux, P. (2016). *Etude du cycle du bore et de ses isotopes dans les écosystèmes forestiers : stocks, flux et facteurs de mobilité dans les minéraux*.
- Rowland, R. (1994). *Radium in humans: a review of US studies*. Retrieved from
- Rydell, H. S., & Prospero, J. M. (1972). Uranium and thorium concentrations in wind-borne Saharan dust over the Western Equatorial North Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, *14*(3), 397-402.
- 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.
- Sam, A. K., & Eriksson, Å. (1995). Radium-226 uptake by vegetation grown in Western Sudan. *J Environ Radioact*, *29*, 27-38.
- Schilli, C., Lischeid, G., & Rinklebe, J. (2010). Which processes prevail?: Analyzing long-term soil solution monitoring data using nonlinear statistics. *Geoderma*, *158*(3), 412-420.
- Schmitt, A.-D., Borrelli, N., Ertlen, D., Gangloff, S., Chabaux, F., & Osterrieth, M. (2018). Stable calcium isotope speciation and calcium oxalate production within beech tree (*Fagus sylvatica* L.) organs. *Biogeochemistry*, *137*(1-2), 197-217.
- Shane, P., Maas, R., & Lindsay, J. (2017). History of Red Crater volcano, Tongariro Volcanic Centre (New Zealand): Abrupt shift in magmatism following recharge and contrasting evolution between neighboring volcanoes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *340*, 1-15.
- Sheng, Z., & Kuroda, P. (1986a). Further Studies on the Separation of Acid Residues with Extremely High 234U/238U Ratios from a Colorado Carnotite. *Radiochimica Acta*, *40*(2), 95-102.
- Sheng, Z., & Kuroda, P. (1986b). Isotopic fractionation of uranium: Extremely high enrichments of 234U in the acid-residues of a Colorado carnotite. *Radiochimica Acta*, *39*(3), 131-138.

- Short, S. A., Lowson, R. T., & Ems, J. (1989). Thorium-uranium disequilibrium dating of late Quaternary ferruginous concretions and rinds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(6), 1379-1389.
- Simon, S. L., & Ibrahim, S. A. (1987). The plant/soil concentration ratio for calcium, radium, lead, and polonium: Evidence for non-linearity with reference to substrate concentration. *J Environ Radioact*, 5(2), 123-142.
- Simon, S. L., & Ibrahim, S. A. (1990). Biological uptake of radium by terrestrial plants. In *The environmental behaviour of radium* (IAEA. Technical Report Series, No. 310. ed., Vol. 1, pp. pp. 545-599).
- Sims, K. W., Gill, J. B., Dosseto, A., Hoffmann, D. L., Lundstrom, C. C., Williams, R. W., Ball, L., Tollstrup, D., Turner, S., & Prytulak, J. (2008). An inter-laboratory assessment of the thorium isotopic composition of synthetic and rock reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32(1), 65-91.
- Skene, T., Skjemstad, J., Oades, J., & Clarke, P. (1996). The influence of inorganic matrices on the decomposition of straw. *Soil Research*, 34(3), 413-426.
- Soudek, P., Petřík, P., Vágner, M., Tykva, R., Plojhar, V., Petrová, Š., & Vaněk, T. (2007a). Botanical survey and screening of plant species which accumulate ²²⁶Ra from contaminated soil of uranium waste depot. *European Journal of Soil Biology*, 43(4), 251-261.
- Soudek, P., Petrová, Š., Benešová, D., Tykva, R., Vaňková, R., & Vaněk, T. (2007b). Comparison of ²²⁶Ra nuclide from soil by three woody species *Betula pendula*, *Sambucus nigra* and *Alnus glutinosa* during the vegetation period. *J Environ Radioact*, 97, 76-82.
- Stevenson, F. J., & Cole, M. A. (1999). *Cycles of soils: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients* : John Wiley & Sons.
- Stutter, M. I., & Billett, M. F. (2003). Biogeochemical controls on streamwater and soil solution chemistry in a High Arctic environment. *Geoderma*, 113(1), 127-146.
- Suresh, P. O., Dosseto, A., Handley, H. K., & Hesse, P. P. (2014). Assessment of a sequential phase extraction procedure for uranium-series isotope analysis of soils and sediments. *Applied Radiation and Isotopes*, 83, 47-55.
- Syed, H. (1999). Comparison studies adsorption of thorium and uranium on pure clay minerals and local Malaysian soil sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 241(1), 11-14.
- 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, 171-186.
- Targulian, V. O., & Krasilnikov, P. V. (2007). Soil system and pedogenic processes: Self-organization, time scales, and environmental significance. *CATENA*, 71(3), 373-381.
- Thibault, A. (2018). *Dynamique de la matière organique dans la Seine: Approche globale et moléculaire*. UPMC.
- Thiry, Y., & Van Hees, M. (2008). Evolution of pH, organic matter and ²²⁶radium/calcium partitioning in U-mining debris following revegetation with pine trees. *Science of The Total Environment*, 393, 111-117.
- Thompson, W. G., Spiegelman, M. W., Goldstein, S. L., & Speed, R. C. (2003). An open-system model for U-series age determinations of fossil corals. *Earth and Planetary Science Letters*, 210(1-2), 365-381.
- Tietema, A., & Wessel, W. (1994). Microbial activity and leaching during initial oak leaf litter decomposition. *Biology and fertility of soils*, 18(1), 49-54.
- Tollstrup, D., Gill, J., Kent, A., Prinkey, D., Williams, R., Tamura, Y., & Ishizuka, O. (2010). Across-arc geochemical trends in the Izu-Bonin arc: Contributions from the subducting slab, revisited. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11(1).
- Tuovinen, T. S., Roivainen, P., Makkonen, S., Kolehmainen, M., Holopainen, T., & Juutilainen, J. (2011). Soil-to-plant transfer of elements is not linear: Results for five elements relevant to radioactive waste in five boreal forest species. *Science of The Total Environment*, 410-411, 191-197.

- Turpault, M. P., Calvaruso, C., Kirchen, G., Redon, P. O., & Cochet, C. (2018). Contribution of fine tree roots to the silicon cycle in a temperate forest ecosystem developed on three soil types. *Biogeosciences*, *15*(7), 2231-2249.
- Tyler, G. (2005). Changes in the concentrations of major, minor and rare-earth elements during leaf senescence and decomposition in a *Fagus sylvatica* forest. *Forest Ecology and Management*, *206*(1), 167-177.
- Van de Geijn, S. C., & Petit, C. M. (1979). Transport of divalent cations: cation exchange capacity of intact xylem vessels. *Plant Physiology*, *64*(6), 954-958.
- van der Heijden, G., Dambrine, E., Pollier, B., Zeller, B., Ranger, J., & Legout, A. (2015). Mg and Ca uptake by roots in relation to depth and allocation to aboveground tissues: results from an isotopic labeling study in a beech forest on base-poor soil. *Biogeochemistry*, *122*(2-3), 375-393.
- van Hees, P. A. W., & Lundström, U. S. (2000). Equilibrium models of aluminium and iron complexation with different organic acids in soil solution. *Geoderma*, *94*(2), 201-221.
- van Hees, P. A. W., Lundström, U. S., & Giesler, R. (2000). Low molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution—composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils. *Geoderma*, *94*(2), 173-200.
- Vandenhove, H., Olyslaegers, G., Sanzharova, N., Shubina, O., Reed, E., Shang, Z., & Velasco, H. (2009). Proposal for new best estimates of the soil-to-plant transfer factor of U, Th, Ra, Pb and Po. *J Environ Radioact*, *100*, 721-732.
- Vandenhove, H., & Van Hees, M. (2007). Predicting radium availability and uptake from soil properties. *Chemosphere*, *69*, 664-674.
- Vavilov, P., Popova, O., & Kodaneva, R. (1964). THE BEHAVIOR OF RADIUM IN PLANTS. *Doklady Akademii Nauk SSSR (USSR) English translation currently published in a number of subject-oriented journals*, *157*.
- Vera Tome, F., Blanco Rodríguez, M. P., & Lozano, J. C. (2003). Soil-to-plant transfer factors for natural radionuclides and stable elements in a Mediterranean area. *J Environ Radioact*, *65*(2), 161-175.
- Vera Tomé, F., Blanco Rodríguez, P., & Lozano, J. C. (2002). Distribution and mobilization of U, Th and ²²⁶Ra in the plant–soil compartments of a mineralized uranium area in south-west Spain. *J Environ Radioact*, *59*(1), 41-60.
- Vestin, J. L. K., Nambu, K., van Hees, P. A. W., Bylund, D., & Lundström, U. S. (2006). The influence of alkaline and non-alkaline parent material on soil chemistry. *Geoderma*, *135*, 97-106.
- Vestin, J. L. K., Norström, S. H., Bylund, D., & Lundström, U. S. (2008). Soil solution and stream water chemistry in a forested catchment II: influence of organic matter. *Geoderma*, *144*(1-2), 271-278.
- Vidal, A. (2016). *The fate of ¹³C labelled root and shoot litter in soil and earthworm casts : a multidisciplinary approach based on a mesocosm experiment*.
- Viers, J., Dupré, B., Polvé, M., Schott, J., Dandurand, J.-L., & Braun, J.-J. (1997). Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon) : comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology*, *140*(3), 181-206.
- Vigier, N., Bourdon, B., Lewin, E., Dupré, B., Turner, S., Chakrapani, G. J., van Calsteren, P., & Allègre, C. J. (2005). Mobility of U-series nuclides during basalt weathering: An example from the Deccan Traps (India). *Chemical Geology*, *219*(1), 69-91.
- Vigier, N., Bourdon, B., Turner, S., & Allègre, C. J. (2001). Erosion timescales derived from U-decay series measurements in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, *193*(3), 549-563.
- Villemant, B., & Feuillet, N. (2003). Dating open systems by the ²³⁸U–²³⁴U–²³⁰Th method: application to Quaternary reef terraces. *Earth and Planetary Science Letters*, *210*(1), 105-118.
- Waight, T., Baker, J., & Peate, D. (2002). Sr isotope ratio measurements by double-focusing MC-ICPMS: techniques, observations and pitfalls. *International Journal of Mass Spectrometry*, *221*(3), 229-244.
- Waite, T. D., Davis, J. A., Payne, T. E., Waychunas, G. A., & Xu, N. (1994). Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *58*(24), 5465-5478.

- Wang, R. S., Chau, A. S. Y., Liu, F., Cheng, H., Nar, P., Chen, X. M., & Wu, Q. Y. (1993). Studies on the adsorption and migration of radium in natural minerals. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 171(2), 347-364.
- Watmough, S. A. (2014). Calcium, strontium and barium biogeochemistry in a forested catchment and insight into elemental discrimination. *Biogeochemistry*, 118(1-3), 357-369.
- Watmough, S. A., & Dillon, P. J. (2003). Ecology (communication arising): Mycorrhizal weathering in base-poor forests. *Nature*, 423(6942), 823.
- Weng, L., Van Riemsdijk, W. H., & Hiemstra, T. (2008). Cu²⁺ and Ca²⁺ adsorption to goethite in the presence of fulvic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(24), 5857-5870.
- Will, G., Hodgkiss, P., & Madgwick, H. (1983). NUTRIENT LOSSES FROM LITTERBAGS CONTAINING. *New Zealand Journal of Forestry Science*, 13(3), 291-304.
- Williams, R. W., Collerson, K. D., Gill, J. B., & Deniel, C. (1992). High Th/U ratios in subcontinental lithospheric mantle: mass spectrometric measurement of Th isotopes in Gaussberg lamproites. *Earth and Planetary Science Letters*, 111(2), 257-268.
- Yokoyama, T., Makishima, A., & Nakamura, E. (1999). Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion. *Chemical Geology*, 157, 175-187.
- Zeller, B. (1998). *Contribution à l'étude de la décomposition d'une litière de hêtre, la libération de l'azote, sa minéralisation et son prélèvement par le hêtre (Fagus sylvatica L.) dans une hêtraie de montagne du bassin versant du Strengbach (Haut-Rhin) : Nancy 1.*

ANNEXES



Annexe 1.

COMPORTEMENT DU RADIUM ET DE LA MATIERE ORGANIQUE
PENDANT LA DEGRADATION DE LA LITIERE DE HETRE : APPROCHE
IN-SITU PAR UNE EXPERIENCE DE SACS A LITIERE

1. INTRODUCTION

De nombreuses études ont caractérisé la dynamique de certains éléments majeurs au cours de la dégradation de la litière (e.g. Blair, 1988a; Kao *et al.*, 2003; Osono & Takeda, 2004; Berg *et al.*, 2013; Berg *et al.*, 2017), se sont intéressées aux facteurs pouvant influencer cette dégradation (review dans Berg & McLaugherty, 2008) ou bien encore se sont portées sur la dynamique de la matière organique au cours de cette dégradation. L'avènement de nouvelles techniques analytiques (RMN, (py-)GC-MS) (Derenne & Tu, 2014) a permis de préciser la dynamique de la MO au niveau moléculaire, de décrire l'évolution des fonctions carbonées au cours du temps par RMN ^{13}C (Osono *et al.*, 2008; Preston *et al.*, 2009; Ono *et al.*, 2011; De Marco *et al.*, 2012) ou d'utiliser la spectroscopie de masse couplée à des techniques de séparation chromatique, afin de caractériser des fragments moléculaires de cette MO en cours de dégradation (e.g. Nguyen-Tu *et al.*, 2007). À ce jour, aucune publication n'existe à notre connaissance sur la dynamique du Ra au cours de la dégradation de la litière et de nombreuses questions persistent sur la dynamique de la MO au cours de cette dégradation.

Ainsi, cette ultime étape de ce travail de thèse s'est intéressée à la dégradation de la litière de hêtre, en se focalisant particulièrement sur la dynamique du Ra et quelques éléments majeurs au sein de cette litière en cours de dégradation, par une expérience de sacs à litière. En outre, une collaboration entre le LHyGeS et le METIS (UMR 7919, Université Pierre et Marie-Curie) a été mis en place au cours de ce doctorat, afin de caractériser la dynamique de la MO au cours de la dégradation de la litière, avec pour objectifs d'associer la dynamique du Ra et de quelques éléments majeurs avec la dynamique de la MO. Cette dernière est séparée en différentes fractions et caractérisée au niveau moléculaire. Cette partie de la thèse est présentée en annexe de ce manuscrit, car cette recherche n'a pu aboutir à l'issue de cette thèse, à cause des contraintes temporelles impliquant sa finalisation. Ce travail est divisé en deux sous-parties. D'une part, les résultats sur la dynamique du Ra et quelques majeurs sont présentés, avec de premières interprétations, liées à la première année de dégradation. Dans un second temps, les résultats acquis au METIS sur la caractérisation moléculaire des différentes fractions de la matière organique, par RMN ^{13}C et (py-)GC-MS, sont présentés sans être discutés.

2. COMPORTEMENTS DU RA ET QUELQUES MAJEURS AU COURS DE LA DEGRADATION DE LA LITIERE

2.1. Perte en masse et taux de décomposition de la litière de hêtre

La perte en masse de la litière ensachée sur le site de Montiers S1 s'élève à 36% après 1 an de décomposition. Durant les premiers mois de dégradation, seule une faible perte en masse est

constatée, d'environ 3% pour le premier mois puis la masse reste constante pour les deux mois suivants. A 6 mois de dégradation, la perte en masse s'élève à 8% (Figure A-1).

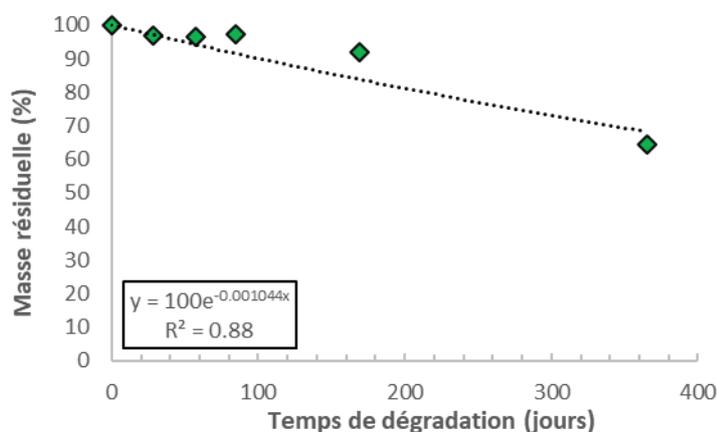


Figure A-1 : Perte massique de la litière en fonction du temps de dégradation

Olson (1963) montre que la masse résiduelle d'une litière au cours du temps suit une loi exponentielle et propose ainsi de calculer un coefficient de décomposition de la litière k suivant la fonction exponentielle négative : $M_{\text{résiduelle}, t} = M_0 e^{-kt}$. En appliquant cela dans la présente étude, on trouve un coefficient de décomposition de la litière en accord avec plusieurs études, pour des conditions climatiques identiques (Figure A-1). Cortez (1998) montre que la température est le paramètre climatique principal influençant la vitesse de dégradation de la litière. En effet, cela semble vérifié, puisque le coefficient de dégradation calculé dans cette étude ($k = 1.04 \cdot 10^{-3} \text{ an}^{-1}$) est très proche de celui déterminé pour le site du Vernet ($k_{\text{vernet}} = 1.01 \cdot 10^{-3} \text{ an}^{-1}$), de température moyenne annuelle presque identique au site de Montiers, de 12.8°C en comparaison de 12.6°C (Calvaruso *et al.*, 2017a), respectivement. Ainsi, d'après le modèle d'Olson (1963), la litière de Montiers S1 devrait perdre la moitié de sa masse après 1.82 an.

Tableau A-1 : Valeurs comparées du coefficient de décomposition k de la litière ensachée, calculé selon le modèle de Olson (1963) dans quelques hêtraies françaises

Site	Altitude (m)	Précipitation moy. annuelle (mm)	Température moy. Annuelle (°C)	$k \cdot 10^{-3} (\text{an}^{-1})$	r^2	$t_{1/2} (\text{an})$	Référence
Montiers S1	386	1100	12.6	1.04	0.883	1.82	-
Le Vernet	520	1850	12.8	1.01	0.834	1.88	(Cortez 1998)
Anduze	380	1212	11.9	0.24	0.497	7.91	(Cortez 1998)
Salidès	860	2355	8.1	0.67	0.733	2.83	(Cortez 1998)
Aubure	790	1500	6	0.27	0.95	7.03	(Zeller 1998)

2.2. Evolution des concentrations en U, Th et ^{226}Ra : pollution par les particules de sol

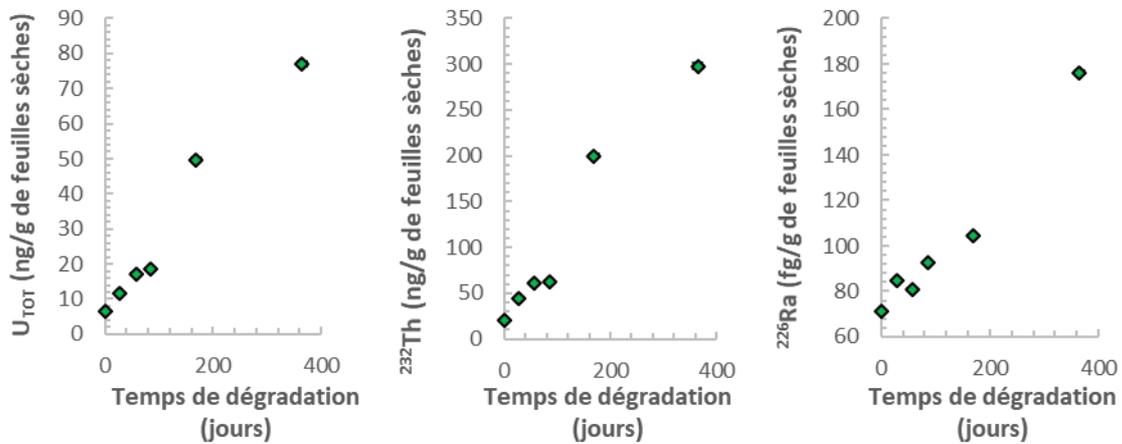


Figure A-2 : Evolution des concentrations en U, Th, ^{226}Ra au cours de la dégradation de la litière

Les analyses en U, Th et ^{226}Ra ont été réalisées sur la litière ensachée de Montiers jusqu'à un temps de dégradation d'une année. Les teneurs en U, Th et ^{226}Ra affichent une forte augmentation au fur et à mesure de ce temps de dégradation (Figure A-2). En effet, entre la teneur initiale et la teneur à 12 mois, les concentrations en U, Th et ^{226}Ra sont multipliées par 11.9, 14.5 et 2.48, respectivement. Ces augmentations sont trop importantes pour être liées à la non-mobilisation des éléments durant la dégradation de la litière et seul un apport extérieur peut expliquer ces résultats. En effet, la litière n'ayant perdu *que* 30% de sa masse sur la durée d'incubation, sans lessivage de ces éléments durant l'année d'incubation et sans apport, l'augmentation des teneurs n'aurait pu n'être qu'égalée à la perte de masse. Ainsi, de la terre fine a traversé la maille des sacs grillagés, s'est mélangée à la litière, et a pollué nos échantillons, le sol étant près de 300 fois plus concentré en U que la litière. C'est ce que l'on constate notamment dans la Figure A-3, où l'on voit clairement un mélange entre la litière initiale et le sol. Les rapports Si/U et Si/Th de la litière tendent effectivement vers celui du sol au fur et à mesure du temps d'incubation.

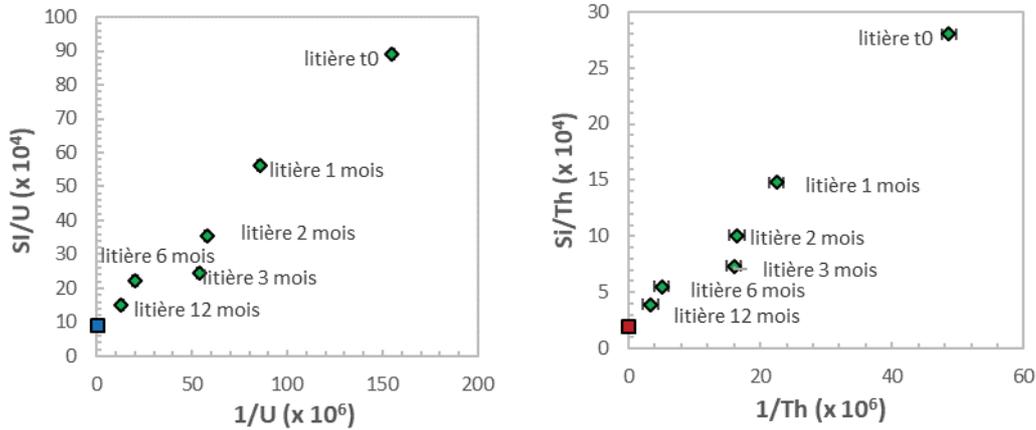


Figure A-3 : Mélange de la litière avec le sol de Montiers S1 (carré bleu : sol total de Montiers S1, horizon de surface 0-5cm ; losange vert : échantillons de litière à différentes périodes de temps)

D'après la figure A-3, nous assumons un mélange entre d'une part les éléments provenant de la litière initiale et du sol venu pollué nos échantillons. Il est ainsi possible d'utiliser une équation de mélange afin d'évaluer la masse de sol mélangée à la litière, et ainsi corriger les résultats pour chaque élément.

Soit, le rapport Si/U du mélange, exprimé sous la forme :

$$\text{Si}/\text{U}_{\text{mélange}} = \text{Si}/\text{U}_{\text{sol}} * f_{\text{sol}} + \text{Si}/\text{U}_{\text{végétation}} * (1 - f_{\text{sol}}) \quad \text{Eq. 1.}$$

Où f_{sol} représente la fraction d'uranium provenant du sol par rapport à U total du mélange

Ainsi, la quantité d'uranium apportée par la litière est exprimée selon :

$$m_{\text{U}_{\text{sol}}} = f_{\text{sol}} * m_{\text{U}_{\text{mélange}}} \quad \text{Eq. 2.}$$

D'où la masse de sol est exprimée par :

$$m_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{U}_{\text{sol}}}}{[\text{U}]_{\text{sol}}} \quad \text{Eq. 3.}$$

Où $[\text{U}]_{\text{sol}}$ est la concentration en U mesuré dans l'horizon de surface 0-5cm du sol total de Montiers S1, profil réalisé près de l'expérimentation de dégradation

Une masse de sol relativement identique est déterminée suivant le mélange donné par Si/U et Si/Th (Tableau A-2), ce qui permet de s'assurer au premier ordre de la justesse de la correction.

Tableau A-2: Masse de sol estimée dans les échantillons de litière, selon le mélange donné par Si/U et Si/Th

Echantillon	m _{sol} estimée (mg)	
-	Si/U	Si/Th
litière t0	0.00	0.00
litière 1 mois	1.61	1.68
litière 2 mois	4.34	3.28
litière 3 mois	5.53	3.81
litière 6 mois	16.2	14.03
litière 12 mois	27.6	22.30

Chaque concentration est alors corrigée selon :

$$\begin{cases} [i]_{\text{litière}} = [i]_{\text{mélange}} - m_{\text{sol}} * [i]_{\text{sol}} \\ \dots \\ [j]_{\text{litière}} = [j]_{\text{mélange}} - m_{\text{sol}} * [j]_{\text{sol}} \end{cases} \quad \text{Eq. 4.}$$

Où $[i]_{\text{litière}}$ est la concentration de l'élément i corrigée et $[i]_{\text{mélange}}$ la concentration de l'élément i mesurée dans la litière

La justesse de la méthode de correction appliquée ici, ainsi que les incertitudes propagées par cette correction restent à approfondir à l'issue de ce travail.

2.3. Evolution des concentrations au cours de la dégradation *in-situ* de la litière

L'évolution des concentrations pendant la dégradation de la litière, corrigée de la perte de masse et de la pollution du sol, est présentée dans la figure A-4. La teneur en N augmente sur les six premiers mois de dégradation de la litière et diminue légèrement au 12^{ème} mois. La teneur en carbone diminue quant à elle dès le début de la dégradation de la litière jusqu'au 12 premiers mois d'incubation. Des pertes importantes en potassium sont observées, avec une perte dès le premier mois de 51%, suivie par une stabilisation de la teneur en K sur les mois suivant. 49% du potassium initial reste ainsi dans la litière après 12 mois de dégradation. La teneur en Mg diminue de manière relativement uniforme sur les 12 mois d'incubation, avec une perte constatée d'environ 44% après 1 an. La teneur en calcium diminue au cours des 3 premiers mois, puis réaugmente à 6 mois à une valeur légèrement supérieure à la teneur initiale de la litière, puis une légère diminution de la teneur en Ca est constatée à 12 mois d'incubation. Au final, 16% de perte par rapport à la teneur initiale sont observés après 12 mois d'incubation. Les teneurs en Sr et Ba évoluent de la même manière, avec une perte constatée (beaucoup plus marqué pour Ba) sur les trois premiers mois de dégradation de la litière, suivi d'une

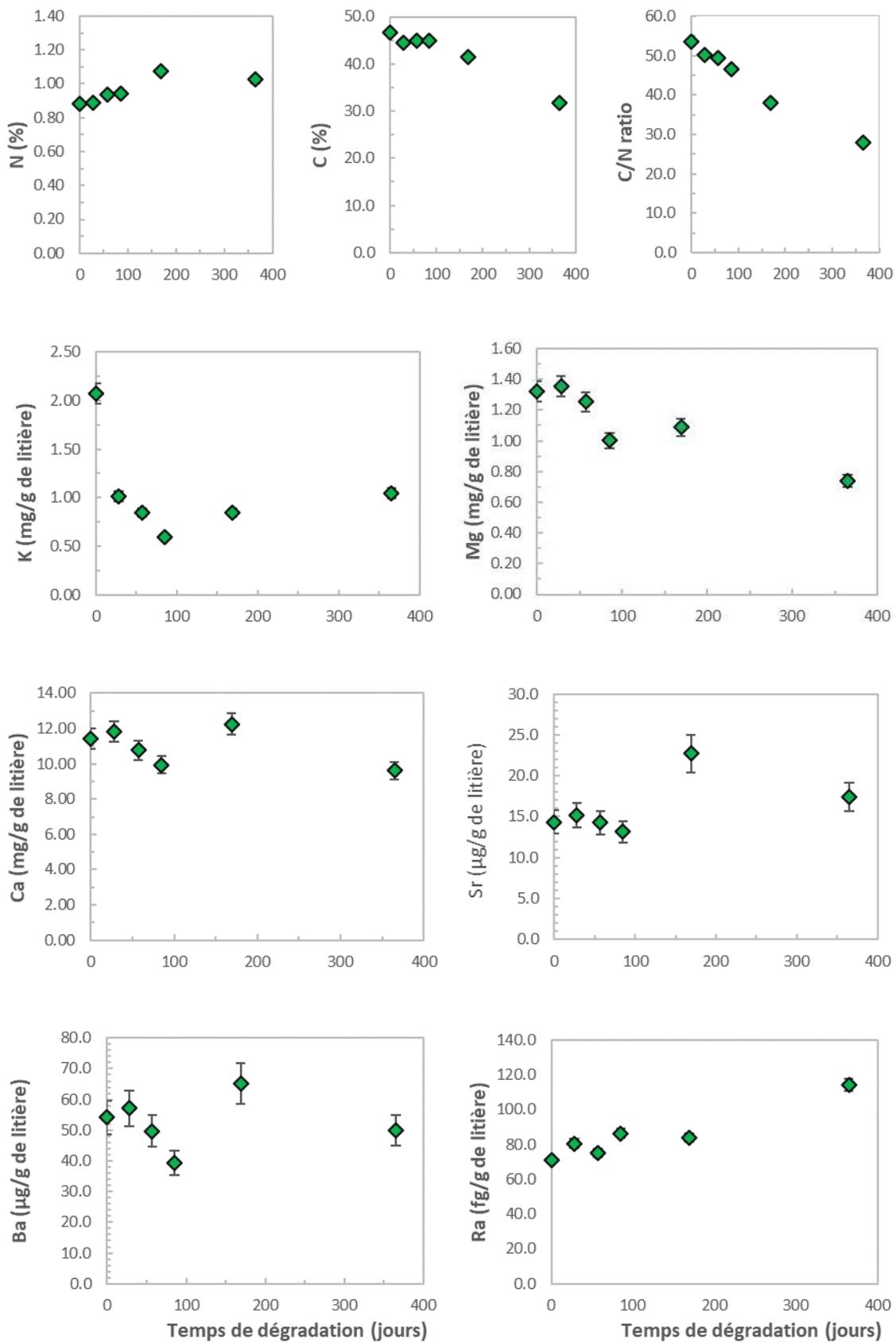


Figure A-4 : Evolution des concentrations corrigées de la perte de masse en Ra et quelques majeurs pendant la décomposition de la litière

augmentation importante, supérieure à la valeur initiale de 58% et de 20%, pour Sr et Ba, respectivement. Un retour à la teneur initiale de la litière est constaté pour ces deux alcalino-terreux à 12 mois d'incubation. Enfin, aucune évolution des teneurs en ^{226}Ra ne semble avoir lieu sur les 6 premiers mois de dégradation. La concentration en Ra augmente ensuite à 12 mois d'incubation à 161% de la concentration initiale dans la litière.

D'après ces données, la litière de hêtre semble perdre en priorité et dans cet ordre, $\text{K} > \text{Mg} > \text{Masse}$, suivi par une faible perte en Ca. Plusieurs études reportent des variations identiques de ces éléments sur la première année de dégradation, à savoir Blair (1988b), Joergensen & Meyer (1990), Zeller (1998) et Berger *et al.* (2015). La forte mobilité du potassium et du magnésium serait la conséquence de la forte proportion de ces éléments associés à la fraction hydrosoluble de la litière. La mobilité relativement faible du calcium est liée à sa localisation dans la litière. On le trouve complexé dans la paroi cellulaire sous forme d'oxalate et de pectate de calcium (Berg & Staaf, 1980). Le comportement du Sr et du Ba dans la litière semble suivre le modèle de N, proposé par Berg & Staaf (1981), caractérisé par trois différentes étapes :

- une première phase, de perte, liée au lessivage, principalement abiotique, de la fraction hydrosoluble.
- une seconde phase où a lieu une accumulation en N, pouvant provenir de la dégradation de la litière plus jeune et/ou des dépôts atmosphériques et/ou de la pluie.
- Enfin, la dernière étape est liée à la perte en N liée principalement à la biominéralisation de la litière

Néanmoins, l'azote ne semble pas suivre ce comportement, ou du moins de manière beaucoup moins marquée que Sr et Ba, avec une faible augmentation de la teneur en N à 6 mois. On suggère que Sr et Ba pourraient être liés aux composés azotés de la litière, mais cela reste à préciser. Enfin, l'immobilité apparente du Ra sur la première année de dégradation laisse présumer que le Ra est fortement associé à la matière organique macromoléculaire, peu altérable sur les premiers mois de dégradation. Les analyses des litières suivantes restent à réaliser pour suivre l'évolution de ces éléments, en particulier pour Ra. Également, une attention particulière devra être portée sur la correction de la pollution du sol sur cette litière, les résultats présentés dans cette présente annexe devant alors être considérés avec précautions.

3. EVOLUTION DE LA MATIERE ORGANIQUE AU COURS DE SA DEGRADATION

3.1. Matériel et méthodes

A. Extractions séquentielles de la MO

Trois extractions séquentielles sont réalisées sur les échantillons de litière broyés à <0.5 mm, afin de séparer séquentiellement la MO en trois fractions distinctes, la fraction hydrosoluble, la fraction lipidique et la fraction macromoléculaire.

a. Fraction hydrosoluble

La première étape vise à séparer les molécules hydrosolubles. Pour se faire, environ 1g de litière broyée à <0.5 mm est mis en solution avec 10mL d'une solution de CaCl₂ à 0.25M et l'ensemble est agité pour une durée de 2h. La solution est séparée de la partie solide par centrifugation à 4000 tours/minute pour une durée de 30 minutes, puis filtrée avec un filtre seringue <0.45 µm. Le TOC est mesuré dans cette fraction à l'aide d'un TOC-L (Chimadzu) alors que l'absorbance à 254 nm est mesurée par une lampe UV équipée au sein d'un UVICON XS (Secoman). Un aliquote de cette solution est réservée pour la caractérisation moléculaire : la solution est lyophilisée puis une partie du résidu solide obtenu est traité pour l'analyse par TMAH-py-GC-MS tandis qu'une autre partie est réservée pour l'analyse en RMN ¹³C.

Le résidu de litières (dépourvu des molécules hydrosolubles) est quant à lui séché à l'étuve à 40°C pour une durée minimale de 12 heures, afin d'y extraire les lipides.

b. Fraction lipidique

Les lipides sont extraits à partir du résidu de l'extraction précédente par un mélange de dichlorométhane (DCM) / méthanol (2 :1, v/v), à l'aide du système automatisé d'extraction accélérée par solvant (ASE 100® – *Accelerated Solvent Extraction, Dionex Corporation, USA*), avec une pression de 10 MPa. Environ 1g d'échantillon est ajouté dans une cellule adaptée en acier inoxydable (10 mL) et l'espace vide est complété avec de la laine de verre pré-extraite. Le programme d'extraction est composé de deux cycles de 10 minutes à 60°C, avec une purge de 100% d'une durée d'une minute. Les lipides extraits sont alors évaporés à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis pesés. Les lipides sont ensuite silylés pour être analysés par GC-MS (voir ci-dessous).

c. Fraction macromoléculaire

Les échantillons de litière où ont été extraits les molécules hydrosolubles et les lipides correspondent à la fraction macromoléculaire. Ces molécules sont caractérisées par TMAH-py-GC-MS et par RMN ¹³C.

B. Analyses structurales et moléculaires de la MO

Ces méthodes sont celles communément utilisées au sein du METIS, où la description des protocoles complets peut être trouvée dans les thèses de Vidal (2016) et de Thibault (2018).

a. Lipides par GC-MS

200 μL de DCM contenant un agent de silylation, le O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA) (environ 10% du volume de DCM) est ajouté aux lipides. Les lipides contenant le BSTFA sont laissés 10 minutes à 60°C et injectés à 280°C au sein d'un chromatographe en phase gazeuse (Agilent GC 6890 N) contenant une colonne de 30 m, 0.25 mm, d'une épaisseur de 0.5 μm (RXi5SilMS capillary column, Restek). La température du four au sein du GC commence à 80°C pour 30 secondes, puis augmente jusqu'à 100°C à 10°C/min, puis jusqu'à 320°C à 4°C/min et reste à cette dernière température pendant 30 min. Le GC est couplé à un spectromètre de masse Agilent MS 5973, opérant à 70 eV.

b. Litière totale, f. hydrosoluble et f. macromoléculaire par TMAH-py-GC-MS

Les échantillons de litière totale, de la fraction hydrosoluble et de la fraction macromoléculaire sont analysés par TMAH-py-GC-MS.

Les échantillons (environ 5-9 mg) sont mis en contact avec quelques gouttes d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) dans du MeOH à 25% (1/1, v/v). Les échantillons sont ensuite déposés dans des tubes ferromagnétiques et pyrolysés au point de Curie à 650°C pour une durée de 10 secondes, à l'aide d'une unité de pyrolyse (Pilodist), qui est couplée à une chromatographie en phase gazeuse (GC Trace Thermo) et un spectromètre de masse (MS DSQ Thermo). La température de four du GC est programmée à 50°C pour une durée de 10 minutes, puis est augmentée de 50°C à 310°C à la vitesse de 2°C/min.

c. RMN du ^{13}C à l'état solide

Les échantillons de litière totale, de la fraction hydrosoluble et de la fraction macromoléculaire sont également analysés par résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{13}C .

Les échantillons sous forme solide (quelques dizaines de mg) sont tassés dans un rotor de 4 mm de diamètre en zircon puis sont placés dans l'appareil, un Bruker Avance 500 (fréquence du champ pour ^1H de 500 MHz et de 125 MHz pour ^{13}C). Cet appareil appartient à la plateforme RMN de Sorbonne Université. Un temps de contact de 1 ms est choisi avec un délai de répétition de 1 s, ainsi qu'une vitesse de rotation de 14 kHz.

d. Analyses du carbone organique et isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$)

Les échantillons de litière totale et de la fraction insoluble ont été analysés pour leurs teneurs en carbone et azote et pour leurs compositions isotopiques en ^{13}C et ^{15}N , à l'aide d'un *Vario pyro Tube* – *Micromass Isoprime Element Analysis – Isotope Ratio Mass Spectrometry* (EA-IRMS).

3.2. Résultats

A. RMN ^{13}C

Les spectres acquis en RMN ^{13}C sont présentés dans cette section. Ils ont été acquis pour les échantillons de litière total, de la fraction hydrosoluble et de la fraction macromoléculaire de la matière organique. Les spectres RMN ^{13}C relatifs aux fractions séparées de la matière organique sont les premiers reportés dans la littérature à notre connaissance. Un premier traitement a été réalisé sur ces spectres, visant à intégrer l'intensité de chacune des zones représentatives d'une fonction organique caractéristique, à savoir (Skene *et al.*, 1996) : 0 – 45 ppm -> alkyle ; 45 – 110 ppm -> O-Alkyle ; 110 – 160 ppm -> C-aromatique et enfin, 160 – 220 ppm -> Carboxyle. Les variations des différentes fonctions organiques au cours du temps de dégradation de la litière restent à interpréter.

a. Litière totale

Tableau A-3 : Evolution des rapports des fonctions organiques au cours de la dégradation de la litière totale, déterminés à partir de l'intégration des différentes régions des spectres RMN ^{13}C (résultats préliminaires)

	O-alkyle / alkyle	C-aromatique / alkyle	Carboxyle / alkyle
t0	5.07	0.65	0.05
t ₁ mois	4.31	0.17	0.18
t ₂ mois	4.82	0.81	1.10
t ₃ mois	4.87	0.67	0.19
t ₆ mois	4.47	0.57	0.24
t ₁₂ mois	3.39	0.68	0.31
t ₁₈ mois	3.08	0.64	0.31

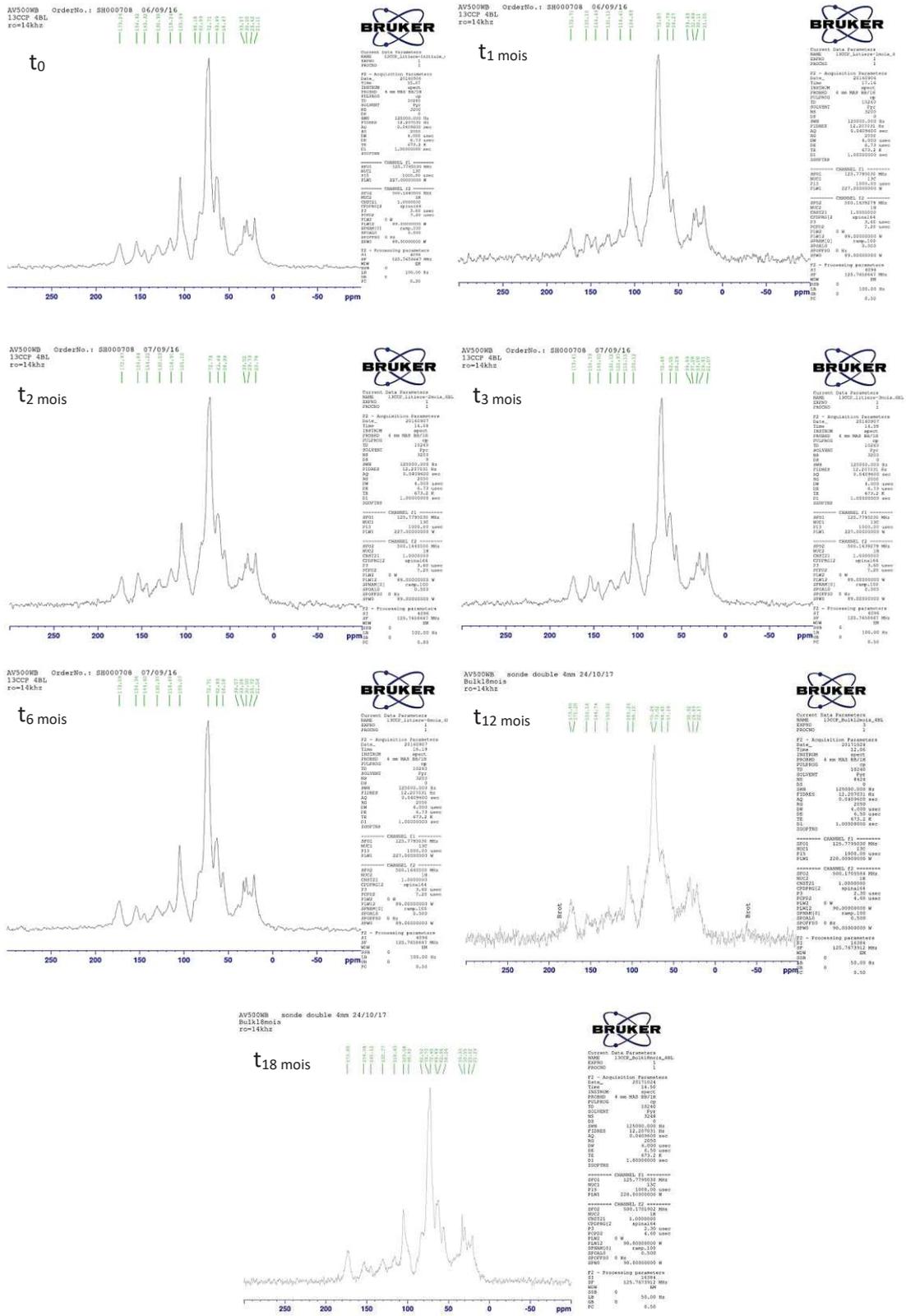


Figure A-5 : Spectres en RMN ^{13}C de la litière totale - Evolution des fonctions organiques de la litière au cours de sa dégradation

b. Fraction hydrosoluble

Tableau A-4 : Evolution des ratios des fonctions organiques de la fraction hydrosoluble de la MO au cours de la dégradation de la litière, déterminés à partir de l'intégration des différentes régions des spectres RMN 13C (résultats préliminaires)

Hydrosoluble	O-alkyle / alkyle	aromatique-C / alkyle	Carboxyle / alkyle
t ₀ mois	1.83	0.57	0.29
t ₃ mois	2.10	0.48	0.39
t ₆ mois	2.90	0.66	0.50
t ₁₂ mois	1.50	0.43	0.23
t ₁₈ mois	1.71	0.50	0.38

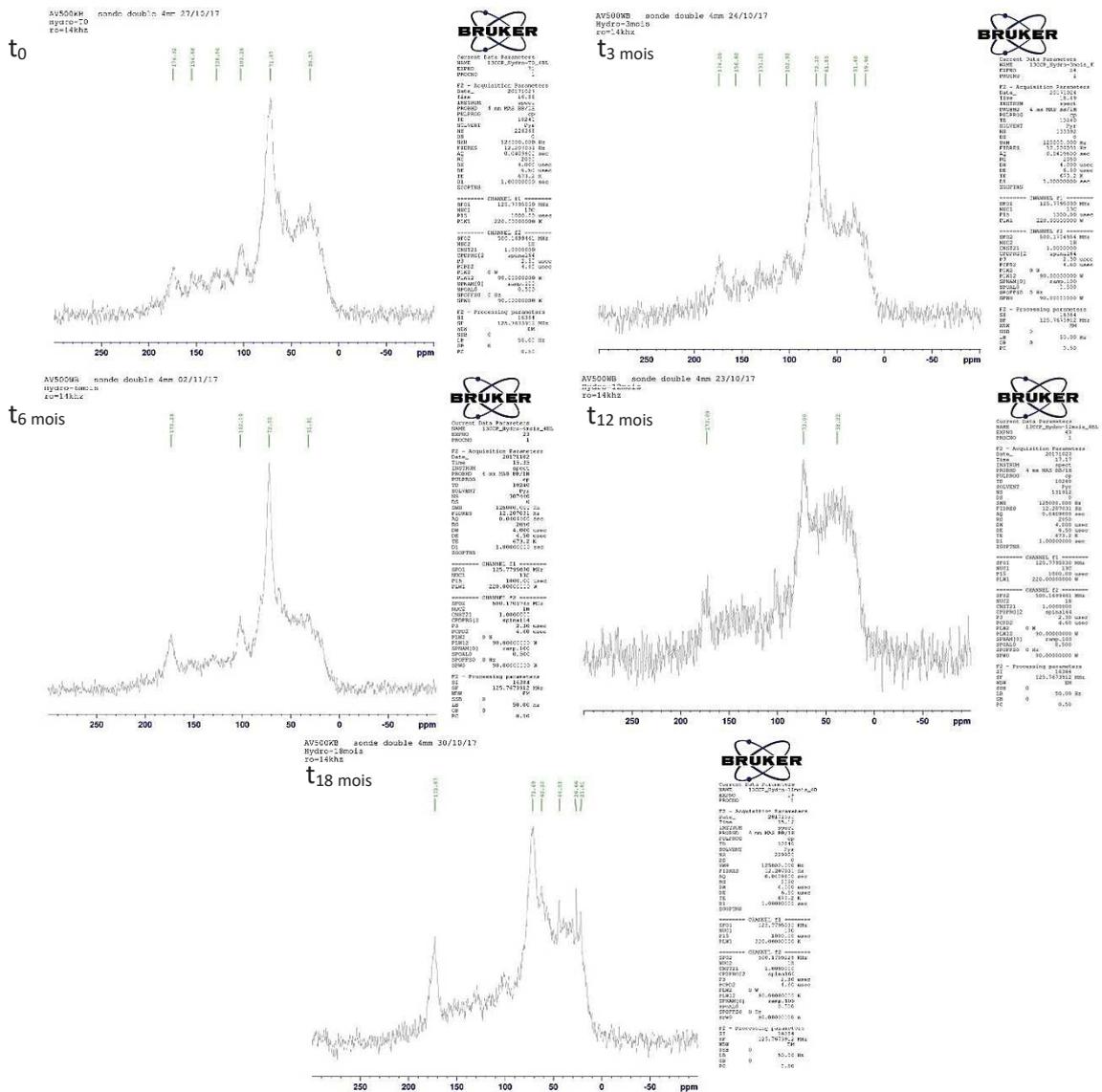


Figure A-6 : Spectres en RMN 13C de la fraction hydrosoluble de la litière à différentes périodes de dégradation

c. Fraction insoluble

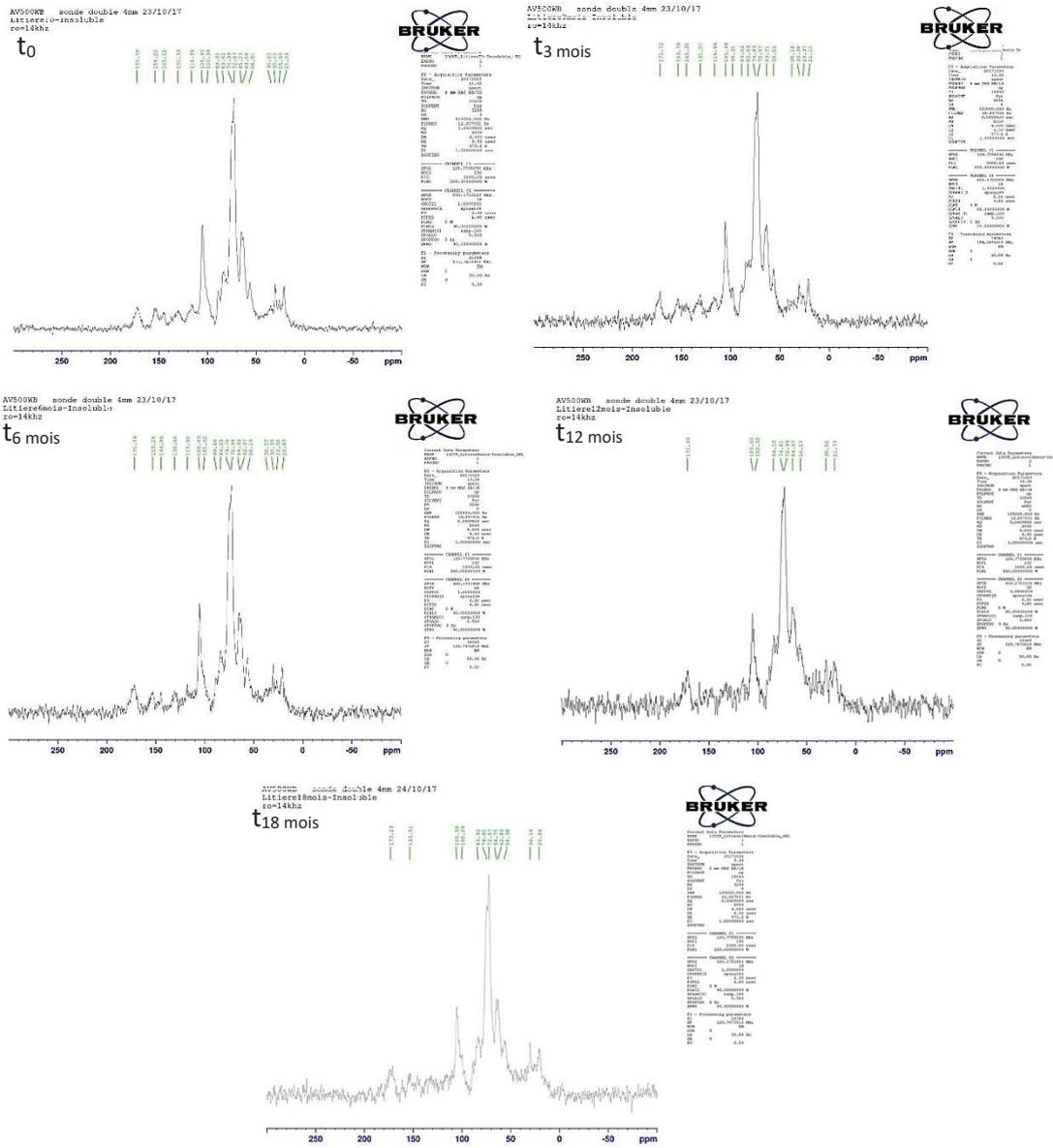


Figure A-7 : Spectres en RMN ^{13}C de la fraction insoluble de la litière à différentes périodes de dégradation

B. Caractérisation moléculaire des différentes fractions de la matière organique au cours de la dégradation de la litière, par (py)-GC-MS

Seuls les chromatogrammes de la fraction insoluble et des lipides ont été traités pour le moment. Les autres chromatogrammes restent donc à identifier. Chaque pic présent sur le chromatogramme équivaut à un fragment moléculaire spécifique de la matière organique, caractérisé à l'aide du spectromètre de masse. L'identification des spectres de masse est un processus particulièrement long et minutieux. Une fois les molécules identifiées, elles sont classées en fonction de leurs natures chimiques. L'idée est de comparer les intensités relatives des familles de composés entres-elles, pour voir si leurs évolutions peut être reliées au comportement des éléments chimiques au cours de la dégradation de la litière.

a. Fraction insoluble-macromoléculaire

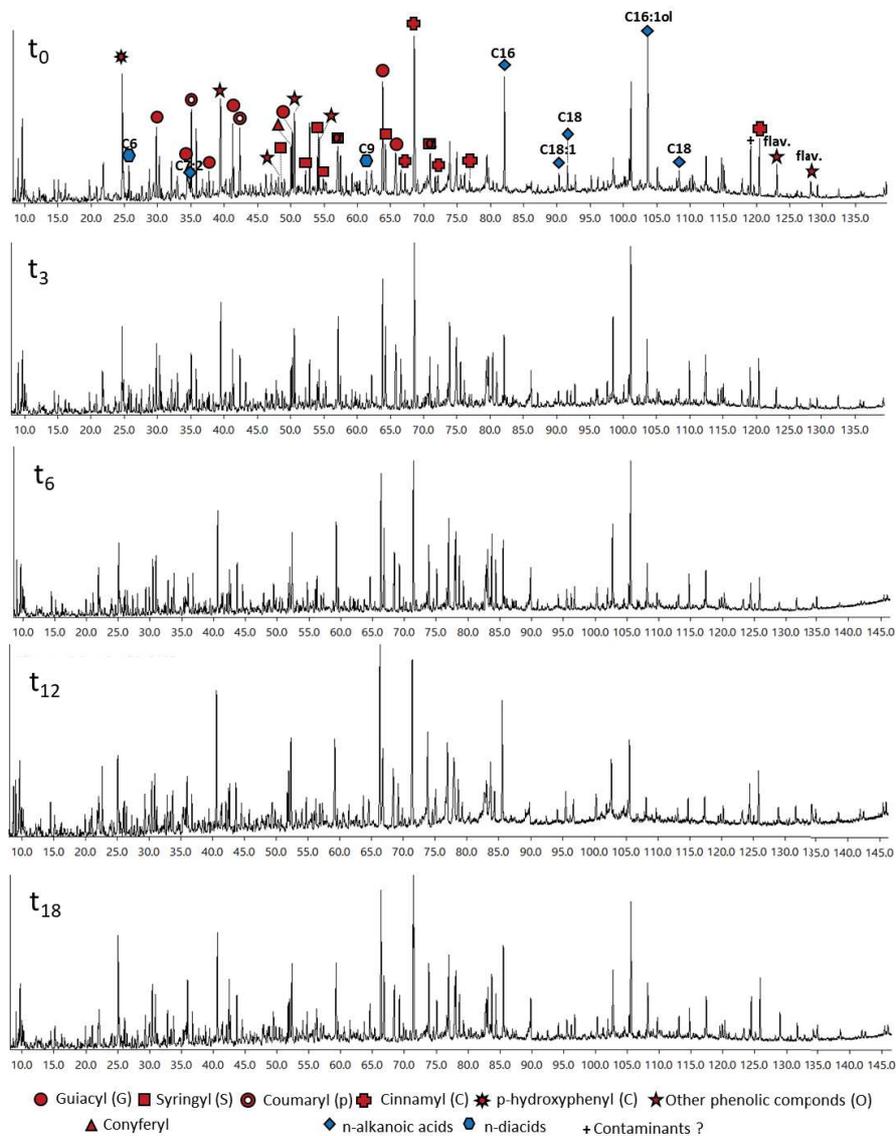


Figure A 8 : Chromatogrammes de la fraction insoluble de la litière au cours de sa dégradation

b. Lipides

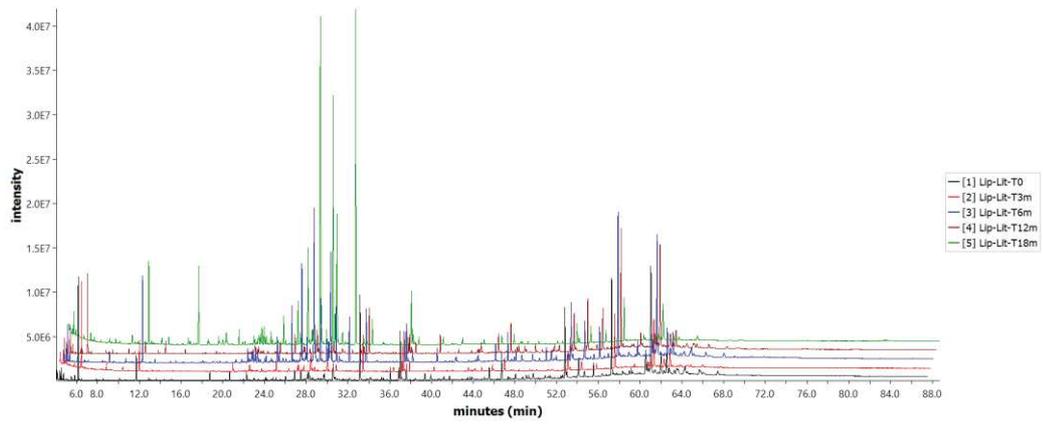
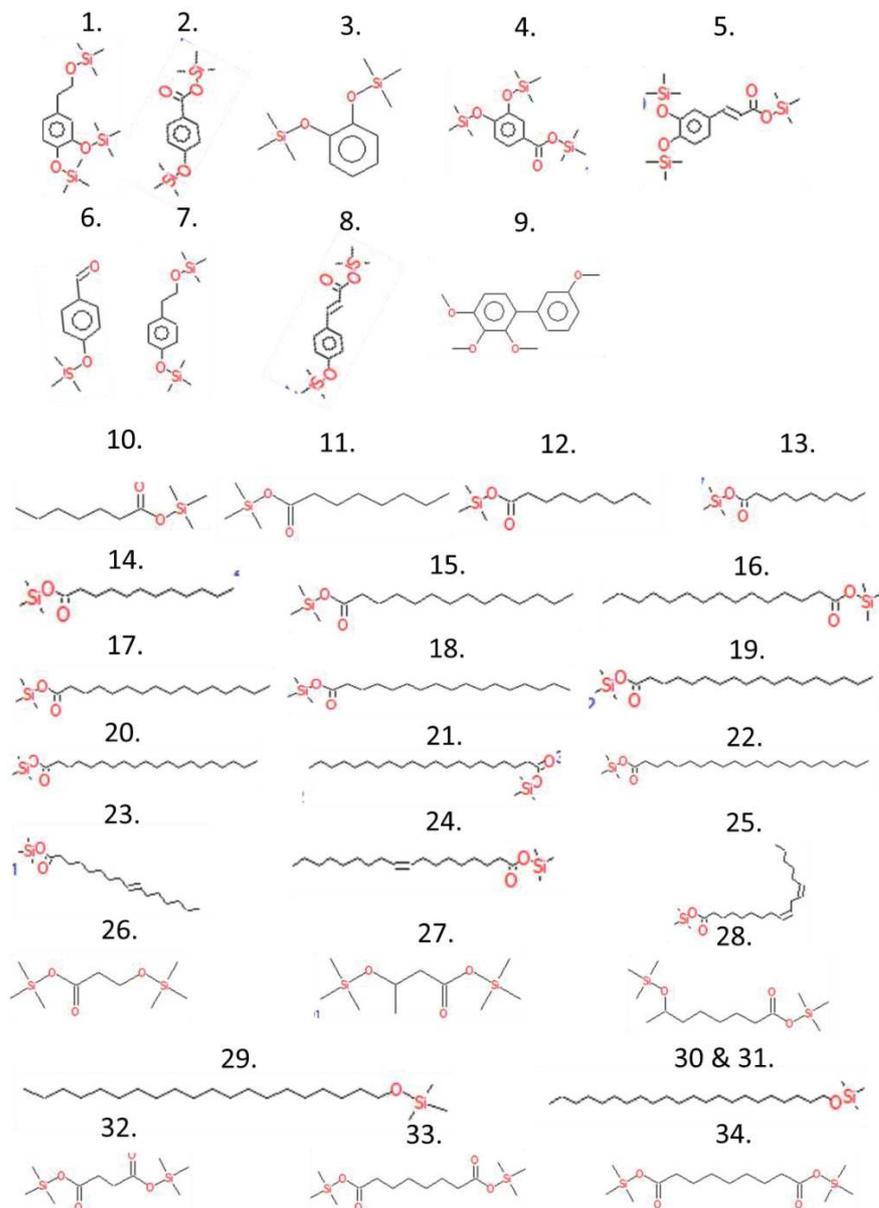


Figure A-9 : Chromatogrammes des lipides de la litière au cours de sa dégradation



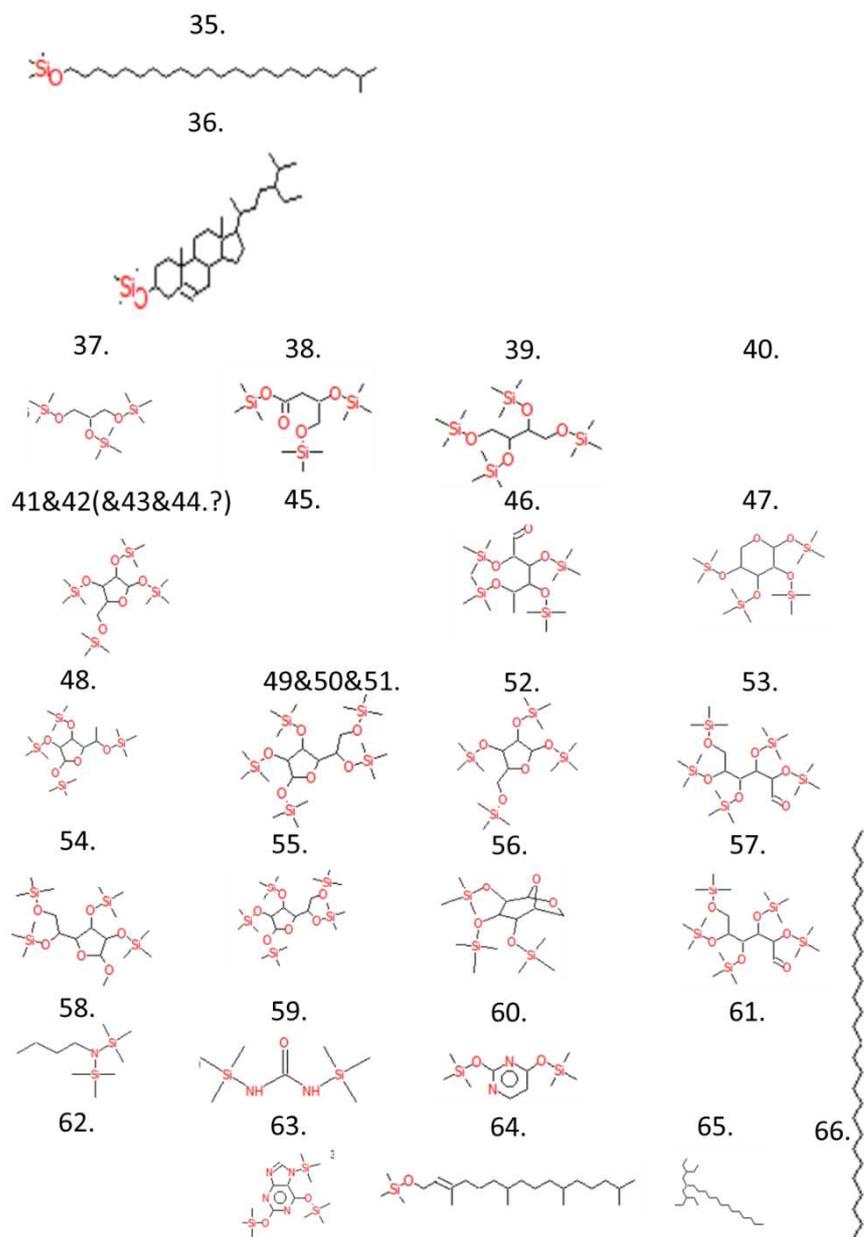


Figure A-10 : Fragments moléculaires identifiés sur le spectrogramme des lipides à t_0

c. Fraction hydrosoluble

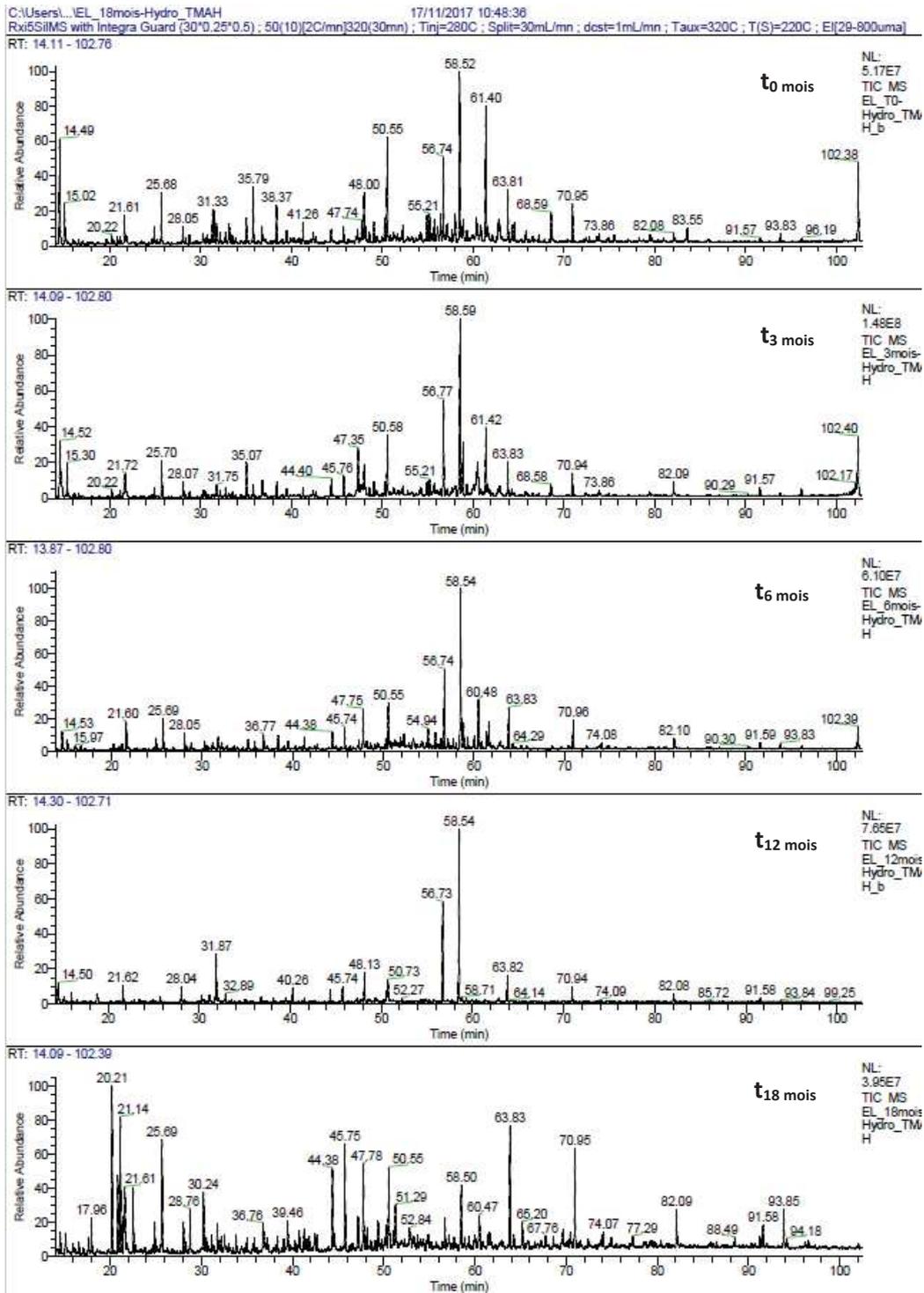


Figure A-11 : Chromatogrammes de la fraction hydrosoluble de la litière au cours de sa dégradation

4. CONCLUSION

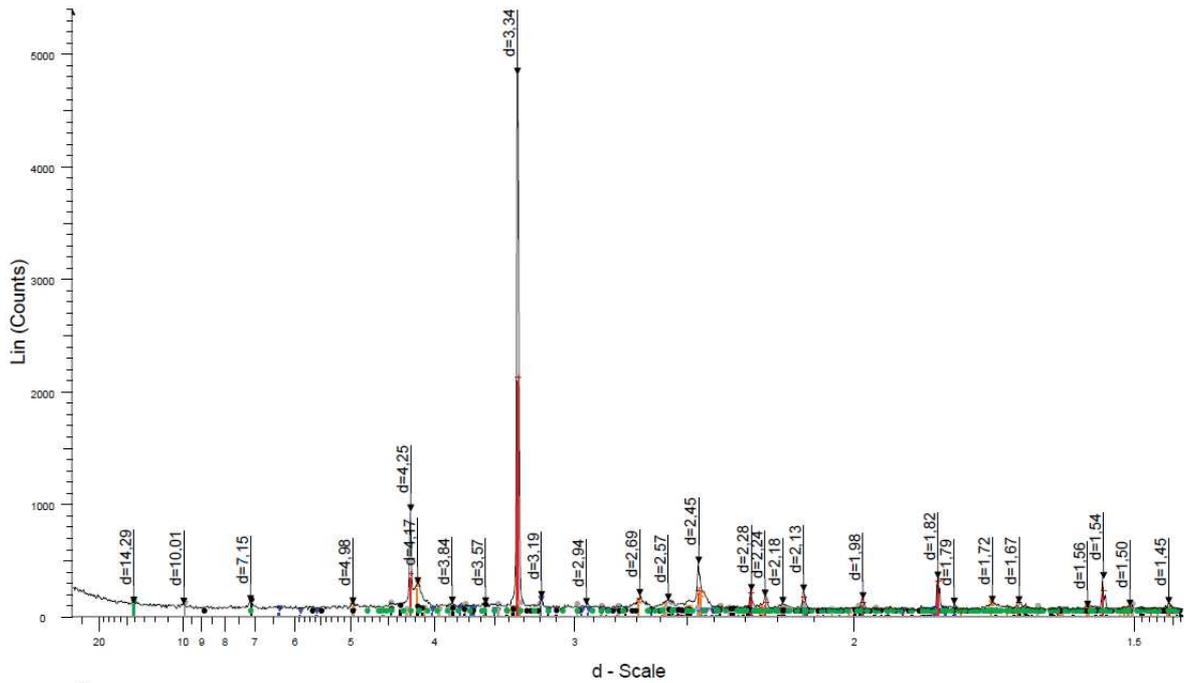
Cette ultime partie de la thèse s'est intéressée au comportement du Ra et de quelques éléments majeurs au cours de la dégradation de la litière de hêtre, *via* une expérience de sacs à litière. Cette expérimentation, par une collaboration mise en place avec le METIS (UMR 7919, Université Pierre et Marie-Curie), a également visé le suivi de la matière organique au cours de sa dégradation, afin d'associer à terme le comportement de ces éléments chimiques à celui de la matière organique, extraite en différentes fractions.

L'analyse des éléments chimiques au cours de la dégradation de la litière a montré qu'une forte contamination avec des particules de sols a eu lieu au sein des sacs à litière. Un modèle visant sa correction est proposé. La dégradation de la litière suit une loi exponentielle négative, comme proposée dans le modèle d'Olson (1963). La perte de masse est cohérente avec une étude précédente et la vitesse de dégradation de cette litière serait principalement liée à la température moyenne du site d'étude. La variation des éléments chimiques au cours de la dégradation de la litière reste à interpréter en détail. Cependant, nous montrons que sur la première année de dégradation, la litière de hêtre semble perdre en priorité et dans cet ordre, $K > Mg > Masse$, suivi par une faible perte en Ca, ce qui est cohérent avec quelques études précédentes. Le Ra ne semble pas mobilisé de la litière après un an de dégradation.

Les analyses par RMN ^{13}C et par py-(GC-MS) ont été réalisées dans le cadre de cette étude et présentent potentiellement des aspects novateurs sur la dynamique de la MO au cours de la dégradation de la litière. L'interprétation des données, comme à titre d'exemple l'identification des fragments moléculaires au sein des fractions séparées de la MO, n'a pu être menée à terme à l'issue de ce doctorat à cause de contraintes temporelles. Un travail de plusieurs mois est encore nécessaire afin d'exploiter au mieux les données acquises sur la MO, et présentées dans ce chapitre. Également, une attention particulière doit être accordée au modèle de correction de la pollution du sol, afin de confirmer les variations d'éléments chimiques reportées dans cette partie, au cours de la dégradation de la litière.

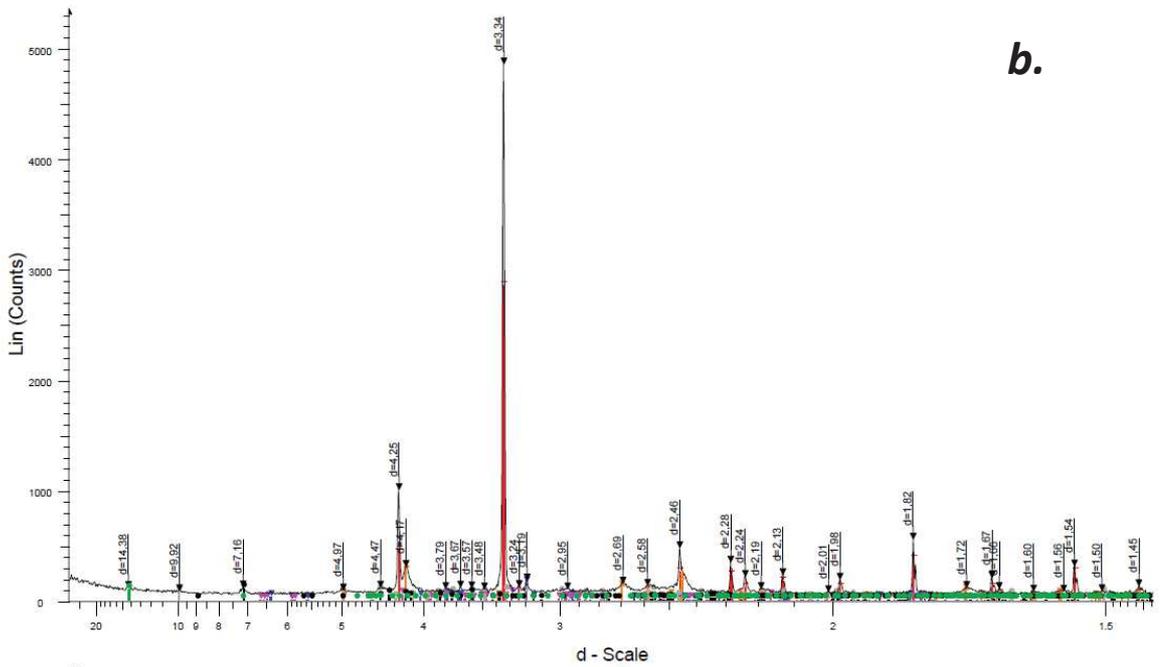
Annexe 2.

DIFFRACTOGRAMMES RX DU SOL TOTAL



h 0 - 5 cm - File: SR0056.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 10. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 27 s - 2-Theta: 3.00 ° - Theta: 1.50 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X
 Operations: Import

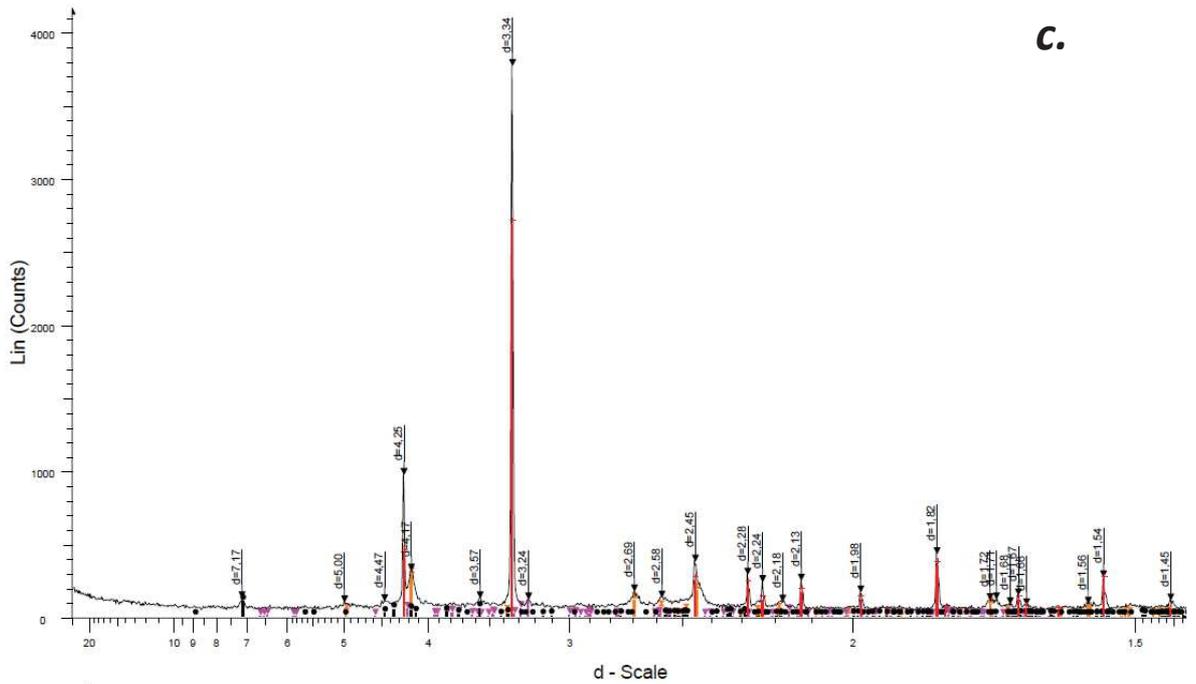
- 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 43.20 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P321 (154) - 3 - 113.010 - I/c PDF
- 01-081-0484 (C) - Goethite, syn - FeO(OH) - Y: 4.99 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.60480 - b 9.95950 - c 3.02300 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.639 - I/c
- 00-009-0466 (*) - Albite, ordered - NaAlSi₃O₈ - Y: 2.25 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.14400 - b 12.78700 - c 7.18000 - alpha 94.260 - beta 116.600 - gamma 87.670 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 664.837 - I/c
- 00-002-0056 (D) - Illite - KAl₂(Si₃AlO₁₀(OH)₂ - Y: 1.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.18000 - b 9.02000 - c 20.04000 - alpha 90.000 - beta 95.500 - gamma 90.000 - Base-centered - C2/c (15) - 4 - 932.030
- 01-080-0886 (C) - Kaolinite - Al₂(Si₂O₅(OH)₄ - Y: 2.11 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 5.15770 - b 8.94170 - c 7.39670 - alpha 91.672 - beta 104.860 - gamma 89.898 - Primitive - P1 (1) - 2 - 329.571 - I/c PDF
- 01-076-0847 (C) - Vermiculite 2 ITM RG - Mg₃.41Si₂.86Al₁.14O₁₀(OH)₂(H₂O)₃.72 - Y: 1.92 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.34900 - b 9.25500 - c 28.89000 - alpha 90.000 - beta 97.120 - gamma 90.000 -



Montiers S1 - h - 2D-3Dcm - File: SR0033.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.967 ° - End: 64.972 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 10. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 27 s - 2-Theta: 3.00 ° - Theta: 1.50 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X
 Operations: Displacement 0.062 | Import

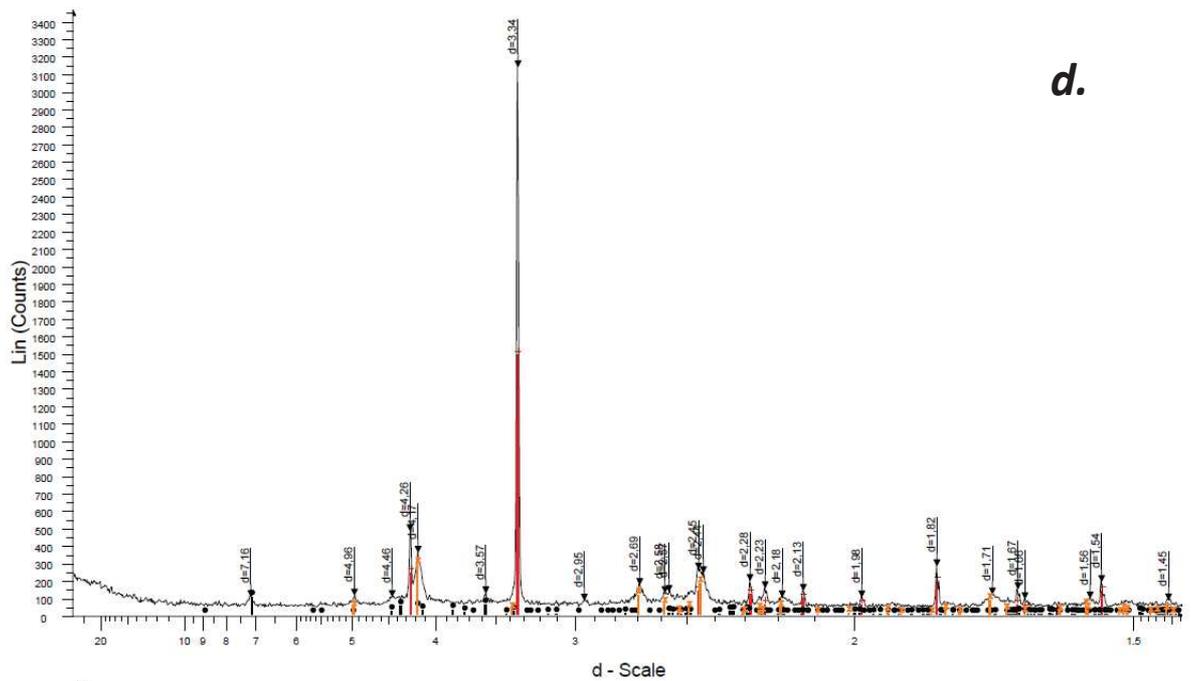
- 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 58.72 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P321 (154) - 3 - 113.010 - I/c PDF
- 01-081-0484 (C) - Goethite, syn - FeO(OH) - Y: 5.93 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.60480 - b 9.95950 - c 3.02300 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.639 - I/c
- 00-009-0466 (*) - Albite, ordered - NaAlSi₃O₈ - Y: 3.14 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.14400 - b 12.78700 - c 7.18000 - alpha 94.260 - beta 116.600 - gamma 87.670 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 664.837 - I/c
- 00-019-0932 (I) - Microcline, intermediate - KAlSi₃O₈ - Y: 2.27 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.14400 - b 12.78700 - c 7.18000 - alpha 94.260 - beta 116.600 - gamma 87.670 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 664.837 - I/c
- 00-002-0056 (D) - Illite - KAl₂(Si₃AlO₁₀(OH)₂ - Y: 1.58 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.18000 - b 9.02000 - c 20.04000 - alpha 90.000 - beta 95.500 - gamma 90.000 - Base-centered - C2/c (15) - 4 - 932.030
- 01-080-0886 (C) - Kaolinite - Al₂(Si₂O₅(OH)₄ - Y: 2.09 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 5.15770 - b 8.94170 - c 7.39670 - alpha 91.672 - beta 104.860 - gamma 89.898 - Primitive - P1 (1) - 2 - 329.571 - I/c PDF
- 01-076-0847 (C) - Vermiculite 2 ITM RG - Mg₃.41Si₂.86Al₁.14O₁₀(OH)₂(H₂O)₃.72 - Y: 1.90 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.34900 - b 9.25500 - c 28.89000 - alpha 90.000 - beta 97.120 - gamma 90.000 -

b.



c.

Montiers S1 - h : 50-70cm - File: SR0034.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.011 ° - End: 65.009 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 10. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 13 s - 2-Theta: 3.01 ° - Theta: 1.50 ° - Chi: 0.00 °
 Operations: Displacement -0.021 | Import
 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 71.22 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.010 - I/c PDF
 01-081-0484 (C) - Goethite, syn - FeO(OH) - Y: 7.84 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.80480 - b 9.95950 - c 3.02300 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.639 - I/c
 00-019-0932 (I) - Microcline, intermediate - KAlSi₃O₈ - Y: 2.62 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.56000 - b 12.67000 - c 7.21000 - alpha 90.300 - beta 116.100 - gamma 89.000 - Base-centered - C-1 (I) - 4 - 718
 01-080-0886 (C) - Kaolinite - Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ - Y: 2.89 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 5.15770 - b 8.94170 - c 7.39670 - alpha 91.672 - beta 104.860 - gamma 89.898 - Primitive - P1 (1) - 2 - 329.571 - I/c PDF



d.

Montiers S1 - h : 110-130cm - File: SR0035.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.967 ° - End: 64.972 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 10. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 17 s - 2-Theta: 2.97 ° - Theta: 1.50 ° - Chi: 0.0
 Operations: Displacement 0.062 | Import
 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 47.39 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.010 - I/c PDF
 01-081-0484 (C) - Goethite, syn - FeO(OH) - Y: 9.18 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.80480 - b 9.95950 - c 3.02300 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 4 - 138.639 - I/c
 01-080-0886 (C) - Kaolinite - Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ - Y: 3.23 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 5.15770 - b 8.94170 - c 7.39670 - alpha 91.672 - beta 104.860 - gamma 89.898 - Primitive - P1 (1) - 2 - 329.571 - I/c PDF

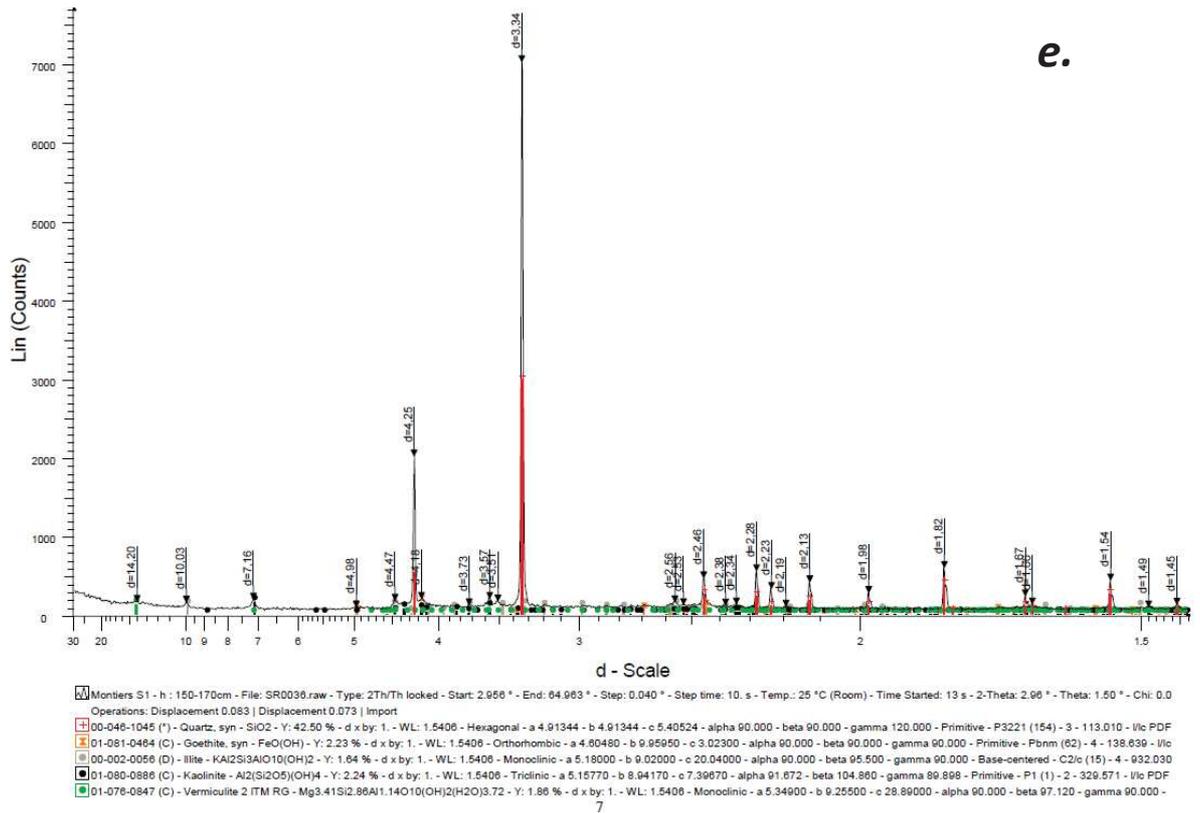


Figure A-12 : Diffractogrammes des rayons X sur le sol total, a. 0-5 cm, b. 20-30 cm, c. 50-70cm, d. 110-130 cm, e. 150-170 cm

Annexe 3.

LISTES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

TABLE DES FIGURES

Figure 1-1 : Photographie de Marie Skłodowska-Curie.....	6
Figure 1-2 : Ouvrières peignant à la peinture au radium dans leur usine à Ottawa (USA), 1925 (Rowland, 1994)	7
Figure 1-3: Chaînes de décroissances radioactives de ^{238}U et du ^{232}Th (https://en.wikipedia.org/wiki/Decay_chain).....	8
Figure 1-4 : Carte de France des sites pollués par la radioactivité (ANDRA, 2015).....	9
Figure 1-5 : Objets radioactifs résultants des années folles du radium, qui doivent être identifiés et traités par les services de l'ANDRA, une fois détectés chez les particuliers (https://www.andra.fr/sites/default/files/2017-12/objets_radioactifs.pdf).....	9
Figure 1-6 : Inventaire national des matières et déchets radioactifs en 2015 en France (https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/dechets-radioactifs/gestion-stockage-dechets-radioactifs/Pages/1-dechets-radioactifs-differents-types.aspx).....	10
Figure 1-7: Schéma représentant le principe de recul alpha (illustration d'après DePaolo et al. (2006)). L'éjection de l'élément fils ^{234}Th par le recul alpha, suite à la désintégration de ^{238}U , se désintégrant rapidement à son tour en ^{234}U , favorise un déséquilibre ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) < 1 dans les solides résiduels et ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) > 1 dans les eaux.....	13
Figure 1-8 : Distribution des formes complexées d'uranyle en fonction du pH à 25°C en présence de ligands présents en surfaces ou dans les eaux souterraines (Langmuir, 1978).....	14
Figure 1-9 : Solubilité de Th en fonction du pH à 25°C en présence de ligands organiques et inorganiques dans de l'eau pure (Langmuir & Herman, 1980).....	15
Figure 1-10 : Adsorption du radium majoritaire sur la beidellite (smectite) en comparaison de la matière organique et des hydroxydes de Fe pour des pH < 6 (Robin et al., 2017).....	17
Figure 1-11 : Coefficient de partage (K_d) de Ra avec la Na-montmorillonite, la goethite, la ferrihydrite et la pyrite en fonction du pH (Chen & Kocar, 2018).....	17
Figure 1-12 :a. Evolution théorique des rapports d'activités au sein d'un profil de sol ou d'un minéral soumis à l'altération (Rihs, 2017) ; b. Mesure des rapports ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) et ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) au sein de deux profils de régolithe (Ma et al., 2010).....	19
Figure 1-13 : Corrélation du facteur de transfert de Ra avec le coefficient de partage solide-solution (K_d) et avec le pouvoir de sorption du sol (CEC) sur la teneur en ions compétiteurs (Ca et Mg), i.e. $\text{CEC}_x([\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}])$, pour deux types de végétaux, l'ivraie et le trèfle (Vandenhove & Van Hees, 2007).....	22
Figure 1-14 : Relation entre la concentration en ^{226}Ra mesurée dans les résidus miniers et le coefficient de transfert ($\text{CR} = \text{FT}$) déterminé dans des pins pignons (<i>Pinus pinea</i>) (Madruga et al., 2001).....	22
Figure 1-15 : Modèle conceptuel utilisé par Baeza et al. (1999) pour la détermination des temps de résidence de Ra dans les différentes parties de la végétation.....	24
Figure 1-16 : Gains et pertes des éléments minéraux majeurs pendant la décomposition de la litière de hêtre à Aubure (litière non ensachée) (Zeller, 1998).....	25
Figure 1-17 : Dynamique de différents éléments chimiques et paramètres clefs (concentration en N, la perte en masse, la teneur en lignine gravimétrique [AUR]) au cours des stades de décomposition de la litière, avec	

<i>l'influence de certains paramètres (teneurs en N et Mn, climat) sur leurs vitesses de dégradation respectives (Berg & McClaugherty, 2008).</i>	26
<i>Figure 1-18 : Illustration des différents niveaux d'informations pouvant être obtenus par des techniques spectroscopiques comme la RMN ¹³C (à savoir la nature des fonctions chimiques, en bleu) ou par l'analyse des produits de dégradation par py-GC-MS (donnant la composition moléculaire de fragments de la MO, en vert) (Derenne & Tu, 2014)</i>	28
<i>Figure 1-19 : Schéma conceptuel de la structure de l'étude.....</i>	31
<i>Figure 2-1: Carte représentant le secteur de référence de l'Observatoire Pérenne de l'Environnement (OPE) (http://www.andra.fr/ope/index.php?option=com_content&view=article&id=21&Itemid=159&lang=fr)</i>	36
<i>Figure 2-2 : Coupe géologique de la toposéquence de Montiers (Calvaruso et al., 2017a)</i>	37
<i>Figure 2-3 : Carte topographique du site expérimentale de Montiers avec répartition des types de sols (Kirchen, 2017), DC = alocrisol, EC = calci-brunisol, RL = rendisol</i>	38
<i>Figure 2-4 : (a) biomasse racinaire (g de racines par kg de sol) et (b) comptage racinaire (nombre de racines par dm² de sol) sur le site expérimental de Montiers S1 (Kirchen, 2017) pour les petites racines (<2 mm) et les grosses racines (> 2 mm).....</i>	39
<i>Figure 2-5 : Schéma fonctionnel de l'instrumentation mise en place dans chaque sous-station de Montiers S1 (source : Marie-Pierre Turpault).....</i>	39
<i>Figure 2-6 : Photos du profil de sol de Montiers S1.....</i>	40
<i>Figure 2-7 : Installation des fluteaux (à gauche) et des plaques lysimétriques (à droite) sur le site de Montiers (source : Marie-Pierre Turpault).....</i>	41
<i>Figure 2-8 : Bac permettant la récolte de litière</i>	42
<i>Figure 2-9 : Localisation du site de prélèvement des aérosols atmosphériques (OPERA-air) vis-à-vis du site de Montiers.....</i>	43
<i>Figure 2-10 : Sacs à litière mis en place sur le terrain depuis décembre 2015</i>	44
<i>Figure 2-11 : Dispositif expérimental pour la filtration des solutions de sol</i>	47
<i>Figure 2-12 : Filtre contenant les aérosols atmosphériques particuliers (à gauche) et l'étape de calcination (à droite).....</i>	49
<i>Figure 2-13 : Lavage des feuilles dans un bain d'eau osmosée placées dans une cuve à US</i>	49
<i>Figure 2-14 : Sac à litière à 6 mois de dégradation (à gauche) et champignons développés sur la litière à 6 mois de dégradation (à droite).....</i>	50
<i>Figure 2-15 : Schéma des protocoles de séparations et purifications des différents éléments d'intérêts (U, Th, ²²⁶Ra, Sr), modifié d'après Blaes (2013), adapté de Bagard (2010)</i>	54
<i>Figure 2-16 : Evolution du rapport isotopique ²²⁸Ra/²²⁶Ra au cours du temps du traceur Ra (n°3), ce dernier a été fabriqué en avril 2014 (ISE = Internal Standard Error ou Erreur analytique externe)</i>	57
<i>Figure 2-17 : Rapport isotopique du traceur Ra (n°3) (fabriqué en avril 2014), corrigé de la décroissance radioactive. (ISE = Internal Standard Error ou Erreur analytique externe).....</i>	58
<i>Figure 2-18 : Rapport isotopique (²³⁴U/²³⁸U) mesuré sur le standard de contrôle HU1 dans le cadre de ce travail</i>	60

Figure 2-19 : Rapport isotopique $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ mesuré sur le standard de contrôle IRMM36	62
Figure 2-20 : Rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesuré sur le standard de contrôle SRM 987 entre 2014 et 2018. Les diamants rouges représentent les rapports mesurés pour les deux séries mesurées en Sr radiogéniques au cours de ce travail de thèse	64
Figure 2-21 : Compositions et concentrations en U et en Th du standard basaltique BCR-2	69
Figure 2-22 : Concentrations et compositions en U et en Th du standard d'épinard NIST 1570a	69
Figure 2-23 : Compositions en U et en Th des échantillons avant et après correction des blancs	71
Figure 2-24 : Concentrations en U et en Th des échantillons avant et après correction des blancs.....	71
Figure 3-1 : Location of the experimental research site of Montiers for soil sampling and the Houdelaincourt station for atmospheric aerosols sampling	83
Figure 3-2 : U- and Th- series activity ratios in bulk soil samples, separated fractions and atmospheric dusts....	92
Figure 3-3 : ^{234}U and Ra excess or deficit budget (in mBq per gram of bulk soil) in bulk soil and separated fractions	95
Figure 3-4 : Ti/Zr (a.), U/Ti (b.) and Th/Ti (c.) ratios in the bulk soil profile. The uncertainty is estimated from elemental concentration uncertainty propagation and is <10 % for Ti/Zr ratios and <5 % for U/Ti and Th/Ti ratios	96
Figure 3-5 : Mass transfer coefficient of the major elements. The uncertainty is estimated from elemental concentration uncertainty propagation and is <20%.....	97
Figure 3-6 : Relationship between ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) disequilibria and Fe_2O_3 concentrations in bulk soil samples. No trend with depth is visible.	97
Figure 3-7 : Proportions of the separated soil fractions and distribution of U, Th and Ra isotopes within these fractions. The fraction distribution was estimated by solving the system of Eq. 1.	98
Figure 3-8 : Results of the model simulations for the Fe-Oxides fraction in the shallowest soil layers (< 70cm)	102
Figure 3-9 : Results of the model simulations for the Fe-Oxides fraction in the deepest soil layers (i.e. 110-130 cm)	104
Figure 3-10 : Illustration of the ^{238}U - ^{234}U (a, b) and ^{226}Ra (c)- ^{228}Ra (d) ^{230}Th redistribution within the soil fractions. For U, shallow, i.e.: < 70 cm (a) and deep (b) soil layers are distinguished *The residue disequilibria were estimated from nuclides mass balan.....	109
Figure 4-1: Evolution du pH, du COD et des concentrations en majeurs et traces en fonction de la profondeur dans les eaux gravitaires, sur les deux campagnes de prélèvements (1m : prélèvement du 15/11/15 à 15/12/15 et 6m : prélèvement de 16/12/15 à 31/05/2016) pour les deux sous-placettes de Montiers S1	120
Figure 4-2 : Concentrations en Sr mesurées dans le sol total et dans les fractions minérales séparées (Fe-oxides et <2 μm) de Montiers S1	126
Figure 4-3: Compositions isotopiques des rapports d'activités ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) et des isotopes du Sr en fonction de la profondeur, pour les différents compartiments du système eau-sol-plante. Les données U, Th et Ra relatives au sol et ses fractions séparées ainsi que les poussières atmosphériques sont présentées dans le chapitre précédent	127

Figure 4-4: Evolution des déséquilibres ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) et ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) en fonction de la profondeur, pour les différents compartiments du système eau-sol-plante. Les données relatives au sol et ses fractions séparées ainsi que les poussières atmosphériques sont présentées dans le chapitre précédent.....	128
Figure 4-5 : Corrélations entre Al, Fe, COD, U et Th dans les eaux gravitaires à -10cm et -30cm du site de Montiers S1.....	129
Figure 4-6 : Diagramme ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) en fonction de Th/U dans les différents compartiments du système eau-sol-plante	132
Figure 4-7 : Diagramme ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) en fonction de Ba/U dans les différents compartiments du système eau-sol-plante, i.e. la figure de droite est un zoom de la figure de gauche	136
Figure 5-1 : Proportion moyenne des cations majeurs dans les échantillons a. de racines fines <2 mm et b. de feuilles fraîches de hêtre tous âges confondus. Cette représentation exclue la matière organique et ne fait référence qu'à la matière minérale (cendres).	142
Figure 5-2 : Circonférence du tronc (C130) en fonction de (a) de la concentration en ^{226}Ra (b.) de celle en ^{228}Ra , dans les racines fines <2 mm pour des hêtres âgés de 10-15 ans, 20-30 ans et 50-60 ans (MS1).....	146
Figure 5-3 : Rapport Feuilles-Racines du Ra et des autres alcalino-terreux dans les hêtres âgés de a. 10-15 ans, b. 20-30 ans et c. 50-60 ans.	147
Figure 5-4 : Facteur de discrimination feuilles-racines déterminé pour les alcalino-terreux par rapport à Ra, DF_{Raj} en fonction de la masse atomique de ces éléments chimiques.....	150
Figure 5-5 : Temps de résidence du Ra en fonction de la C130 (a), de la concentration en ^{226}Ra dans les feuilles fraîches (b.) et les racines fines (c.) et en ^{228}Ra dans les racines fines (d.), pour des hêtres âgés de 10-15 ans, 20-30 ans et 50-60 ans (MS1).....	154
Figure 6-1 : Résultats des simulations MonteCarlo au cours du temps, entre 1 et 200 ans. Les ronds bleus correspondent à la modélisation présentée en exemple dans la figure suivante.	169
Figure 6-2 : Exemple de l'évolution des rapports isotopiques au cours du temps, pour un temps d'ouverture du système et pour des k_i remplissant les conditions du modèle, i.e. $T = 31$ ans, $k_{228} = 0.0101 \text{ an}^{-1}$, $k_{226} = 0.0051 \text{ an}^{-1}$, $k_{230} = 0.0046 \text{ an}^{-1}$ et $k_{232} = 0.0031 \text{ an}^{-1}$	170
Figure 6-3 : A.. bilan des principaux flux du cycle biogéochimique de ^{226}Ra du site de Montiers S1, T_{FR} : immobilisation temporaire dans les racines fines, I_{cR} immobilisation annuelle dans les grosses racines, I_{aB} immobilisation liée à l'accroissement de la biomasse aérienne, I_{FB} flux de la biomasse foliaire annuelle, U et U_{perm} est le bilan des prélèvements de la végétation totale et pérenne, respectivement, DD et FR flux liés aux apports atmosphériques secs et des pluies incidentes, respectivement, D le flux de drainage, W le flux lié à l'altération-lessive du sol, S_{BS} le stock dans le sol total. Les flux présentés avec des valeurs « entre parenthèses » sont estimés avec d'importantes incertitudes. B. principaux rapports isotopiques ($^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$) mesurés dans les compartiments du système eau-sol-plante et le bilan des mécanismes de mobilisation du Ra entre ces compartiments.....	175

TABLE DES TABLEAUX

<i>Tableau 2.1 : Blancs de procédure suivant la série d'analyse</i>	65
<i>Tableau 2.2: Contribution (en %) des différents blancs d'U, de Th et Ra sur les échantillons mesurés</i>	66
<i>Table 3.1: pH and major element concentrations of the bulk soil samples and the separated mineral fractions</i>	89
<i>Table 3.2 : U-and Th- series data of bulk soil samples, separated fractions and atmospheric dusts</i>	91
<i>Tableau 4.1 : pH, concentrations en éléments majeurs, Sr et Ba dans les eaux gravitaires de Montiers S1 (1m : prélèvement du 15/11/15 à 15/12/15 ; 6m : prélèvement de 10/02/16 à 28/09/16)</i>	121
<i>Tableau 4.2 : Teneurs en éléments majeurs mesurées dans les poussières atmosphériques (BUR1 07-13/03/16: et BUR 2 : 14-20/03/16), dans la litière de 2013 et dans les racines fines <2 mm, prélevées au niveau du profil de sol MS1 (AR-50-60-5-R) (<l.q. : limite de quantification)</i>	121
<i>Tableau 4.3 : Composition en U, Th et Ra dans les eaux gravitaires de Montiers S1 (1m : prélèvement du 15/11/15 à 15/12/15 ; 6m : prélèvement de 10/02/16 à 28/09/16), dans les poussières atmosphériques, (BUR1 07-13/03/16 : et BUR 2 : 14-20/03/16), dans la litière de 2013 et dans les racines fines <2 mm, prélevées au niveau du profil de sol MS1 (AR-50-60-5-R)</i>	123
<i>Tableau 5.1 : Concentrations en majeurs et quelques traces (Sr et Ba) dans les feuilles fraîches et dans les racines fines <2 mm de hêtres âgés de 10-15 ans, 20-30 ans et 50-60 ans. Les échantillons représentatifs du site de Montiers S1 (MS1) sont les hêtres âgés de 50-60 ans. Le profil de sol de MS1 (Chapitre 3) a été échantillonné au niveau du hêtre AR-50-60-5</i>	143
<i>Tableau 5.2 : C130, concentrations et compositions isotopiques du Ra dans les feuilles fraîches et dans les racines fines <2 mm de hêtres âgés de 10-15 ans, 20-30 ans et 50-60 ans et le temps de résidence de Ra associé.</i>	145
<i>Tableau 5.3 : Facteur de discrimination (DF) entre les feuilles et les racines fines (<2 mm)</i>	149
<i>Tableau 6.1 : Constantes de perte (k_i) tirées aléatoirement (Monte Carlo) à partir du nombre d'atome nN_i initial et des constantes de gain (f_i)</i>	167
<i>Tableau 6.2 : Principaux flux du cycle biogéochimique de ^{226}Ra et ^{228}Ra sur l'écosystème de Montiers S1</i>	171

Comportement du radium et ses ascendants radioactifs dans les sols et transfert dans les végétaux terrestres

Résumé

Ce travail porte sur le comportement du Ra au sein d'un écosystème forestier (Montiers, Meuse). Il s'appuie sur la mesure de plusieurs traceurs isotopiques (déséquilibres radioactifs, rapports $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) dans les différents compartiments du système eau-sol-plante. Les objectifs étaient : 1) d'étudier la mobilité du Ra et ses ascendants radioactifs entre les fractions minérales séparées d'un profil de sol, 2) d'évaluer le transfert du Ra vers les compartiments eau-plante de l'écosystème, 3) de caractériser le transfert du Ra et son temps de résidence dans la végétation, 4) de réaliser le bilan du cycle biogéochimique du Ra. Ce travail montre une forte redistribution de U, Th et Ra en fonction de leurs affinités respectives avec les différentes fractions minérales du sol. Bien que le Ra soit très fortement associé à la fraction fine ($< 2\mu\text{m}$) du sol, la végétation (hêtres) semble prélever le Ra des oxydes de fer du sol. Le transfert ultérieur de ce nucléide depuis les racines vers les parties aériennes de l'arbre est moins important que celui des autres alcalino-terreux, aboutissant à un temps de résidence dans la végétation de l'ordre de quelques années (2.6 ± 1.6 ans). Enfin, le cycle biogéochimique du Ra est caractérisé par un flux de dégradation de la litière souterraine plus important que celui lié à la litière de surface, par un apport atmosphérique en Ra négligeable et par un flux d'altération très important, ce dernier ne transitant pas par les solutions de sols gravitaires. Le Ra présent dans ces dernières provient presque exclusivement de la dégradation de la litière.

Mots clés : cycle biogéochimique du radium, système eau-sol-plante, fractions minérales séparées, chaînes radioactives de U et Th, rapport $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$

Behaviour of radium and radioactive ascendants in soil and its transfer to terrestrial plants

Abstract

This work investigates the behaviour of Ra within a forest ecosystem (Montiers, Meuse). It is based on the quantification of several isotopic tracers (U- and Th- series disequilibria, isotopic ratios of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in the different compartments of the water-soil-plant system. The research goals were : 1) to study the mobility of Ra and its radioactive ascendants in the separated mineral fractions of a soil profile, 2) to evaluate the transfer of Ra to the water-plant system, 3) to characterise the transfer of Ra and its residence time onto the vegetation, 4) to realise an account of the biogeochemical cycle of Ra. This work shows a strong redistribution of U, Th and Ra depending on their respective affinities with the different mineral fractions of the soil. Despite being predominantly concentrated in the clay fraction ($< 2\mu\text{m}$) of the soil, our findings indicate that trees (beeches) mostly extract Ra from the soil's iron oxides. The subsequent transfer of this nuclide from the roots to the foliage is lesser than that of other alkaline-earth metals, leading to a vegetal residence time on the order of a few years (2.6 ± 1.6 years). Finally, the biogeochemical cycle of Ra is characterised by the degradation flux of fine-roots rather than that of leaves, by a negligible atmospheric input and by a strong weathering rate. Ra presents in the latter originates almost uniquely from litter degradation and does not pass through gravitational soil solutions.

Keywords: biogeochemical cycle of Ra, water-soil-plant system, separated mineral fractions, U- and Th- series, isotopic ratios of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$