



HAL
open science

Caractérisation des processus aux interfaces air-eau et sédiment-eau pour la quantification des apports d'eaux souterraines par le radium et le radon

Sabine Cockenpot

► **To cite this version:**

Sabine Cockenpot. Caractérisation des processus aux interfaces air-eau et sédiment-eau pour la quantification des apports d'eaux souterraines par le radium et le radon. Sciences de la Terre. Université d'Aix-Marseille (AMU), 2015. Français. NNT : . tel-01824736

HAL Id: tel-01824736

<https://hal.science/tel-01824736>

Submitted on 27 Jun 2018

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.



Aix-Marseille Université
Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de
l'Environnement

Discipline : Sciences de la Terre
Ecole Doctorale : Sciences de l'Environnement

Thèse

Pour obtenir le grade de
Docteur d'Aix-Marseille Université

Caractérisation des processus aux interfaces air-eau et sédiment-eau pour la quantification des apports d'eaux souterraines par le radium et le radon

Présentée par

Sabine Cockenpot

Le 9 Juillet 2015

Composition du jury :

Olivier Radakovitch , Maître de conférence, HDR, CEREGE, AMU,	Directeur
Christelle Claude , Maître de conférence, CEREGE, AMU,	Co-directeur
Pieter van Beek , Maître de conférence, HDR, LEGOS, Toulouse,	Rapporteur
Sabine Schmidt , DR CNRS, EPOC, Bordeaux,	Rapporteur
Thomas Stieglitz , CR, HDR, James Cook University,	Examineur
Michel Condomines , Professeur, Géosciences Montpellier,	Examineur
Christian Leduc , DR, IRD, Montpellier,	Examineur

Remerciements

Je souhaite remercier ici les nombreuses personnes qui m'ont aidée scientifiquement ou soutenue moralement tout au long de mes 3 ans et demi de thèse.

Tout d'abord, je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse, Olivier Radakovitch et Christelle Claude, pour leur confiance, leur disponibilité, leurs encouragements, leur soutien, leurs conseils, leur aide sur le terrain et en particulier pendant une certaine campagne en bateau le long du littoral méditerranéen qui fut pour moi très difficile. Merci également pour leurs nombreuses relectures de mon article et de mon manuscrit.

Je remercie également Nicolas Thouveny, directeur du CEREGE, ainsi que tous les membres du laboratoire et du service administratif, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et d'avoir permis que ma thèse se déroule dans les meilleurs conditions.

Je tiens également à remercier sincèrement tous les membres du jury qui ont accepté de juger mon travail. Un énorme merci à Pieter van Beek qui avant d'être rapporteur de ma thèse fut mon encadrant des stages de M1 et M2. Grâce à lui j'ai découvert le radium et la joie et les aléas des sorties sur le terrain (à la lagune de La Palme) ainsi que les excursions dans les Pyrénées (à Ferrières et à Moulis). Merci aussi à Sabine Schmidt d'avoir accepté d'être rapportrice de mon manuscrit de thèse et d'avoir traversé le sud de la France d'Ouest en Est pour venir à ma soutenance. Merci également à Thomas Stieglitz d'avoir été examinateur de mon travail, de m'avoir fait découvrir le radon sur la lagune de La Palme en M1. Nos discussions, son aide et ses conseils avisés sur la méthode et l'interprétation de certaines données m'ont été d'une aide précieuse. Merci à Michel Condomines d'avoir participé à l'examen de ma thèse et à Christian Leduc d'avoir accepté d'être le président de mon jury.

Je voudrais également remercier Bruno Arfib de m'avoir permis de découvrir la calanque de Port-Miou, ainsi que le barrage souterrain dans lequel j'ai pu faire mes prélèvements. Je le remercie également pour ses explications et nos discussions concernant la source souterraine. Mes remerciements vont également au SETEL et à Samuel Meulé pour les analyses avec l'ADCP dans la calanque de Port-Miou. Je remercie aussi le Laboratoire d'Hydrogéochimie d'Avignon et Adriano Mayer de m'avoir accueillie pendant quelques jours pour faire des analyses au RaDeCC et Roland Simler pour le développement du logiciel GraphText qui m'a bien aidé lors de mes analyses au RaDeCC.

Un énorme merci à Paul Baudron pour la super campagne de terrain à Mar Menor que je garderai très longtemps en mémoire et merci pour toutes les discussions skype toujours très enrichissantes, à la fois scientifiquement et personnellement.

Au CEREGE, merci également à Eléonore pour les moments partagés sur le terrain à l'étang de Berre et particulièrement pour son aide pour la mise en place du tuyau de prélèvement d'eau un jour de tempête (et pour la bière réconfortante dans la voiture après cette épreuve). Un grand merci à Stéphanie pour de très nombreuses choses : son aide sur le terrain (à l'étang de Berre et sur le bateau), les pauses (midi + café + origami) et nos nombreuses discussions : montagne, ski, voyages et les échanges de romans policiers et thrillers. Merci également pour son soutien moral ! Un énorme merci à Laurie, une super co-bureau et grande fan de Disney ! Merci pour son soutien sans faille, ses conseils, nos délires et tous les moments que l'on a partagé ensemble : soirées, anniversaire, basket, rock... Et merci aussi à Nico de nous avoir supportées dans le bureau et d'être resté impassible lors de nos petits bavardages intempestifs. Nos pauses, à tous les trois, étaient évidemment toujours sympas.

Ces années de thèse m'ont également permis de découvrir Aix en Provence et ses environs, tout en faisant de super rencontres. Merci beaucoup à Gaëlle, ma colocataire pendant ces 3 années, ce

fut une expérience riche et agréable de partager mon quotidien avec elle, nos soirées du lundi soir, nos repas, nos sorties cinéma ou apéro et resto, etc... Un grand merci pour son soutien, et de m'avoir fait à manger pendant les dernières semaines de rédaction quand je rentrais fatiguée du labo, alors que ce n'est pas vraiment son truc.

Un énorme merci à tous mes amis rencontrés pendant ces 3 années pour tous les super moments passés ensemble et pour leur soutien. Merci Didier, Damien, Clément, Hugo, Katia, Alex, Nicolas, François, Capucine, Timothée, Farah, Charlotte, Jérôme, Davide, David, Cristian, Charles, Niels, Sébastien, Jorge, Audrey, TC, Didier n°2, Florian, Franck, JB, Céline, Priscille et les autres (la liste n'est pas exhaustive). Merci pour les baskets, à ceux qui sont venus jouer une seule fois ou chaque semaine (et qui ont supporté mes nombreux mails hebdomadaires ;-)). Et merci pour les soirées, au Sextius ou dans une certaine colocation, pour les soirées jeux de sociétés, pour les repas, pour les brunch et les ramassages de feuilles, pour les week-end au ski, à Mens, à Saint-Zacharie, au Contamines ou à Bordes, de m'avoir accompagnée aux cours de rock et les soirées qui suivaient, pour les footings, le mud day, les randos, pour les parties de bataille corse (avec ou sans chartreuse...) et pour tous les moments de franches rigolades. Un grand merci à Nicolas pour son soutien, son aide, ses relectures, ses conseils sportifs, les balades/randos et les super discussions.

Merci également aux amies du master : un grand merci à Marie pour son soutien sans faille, pour ses conseils et tuyaux, pour les moments passés au téléphone ou en week-end à Toulouse, à Bordes ou à Aix. Et merci aussi à Audrey et Swen.

Merci aussi à mes "paxées" : Ally, Diane, Laure, Marie et Marion, d'être toujours là depuis le primaire ! Même si on est toutes aux 4 coins de la France c'est toujours un bonheur de les retrouver et de partager des moments géniaux avec elles !

Et bien sûr un très grand merci à ma famille, mes parents et mes soeurs pour leur soutien et pour ne pas avoir posé trop de questions quand je n'avais pas envie de parler de l'avancement de ma thèse dans les moments difficiles et que je me ressourçais à la maison. Merci aussi à Philippe et Myriam pour leur accueil, leur gentillesse et leur soutien.

Et pour finir : un énorme merci du fond du coeur à Didier pour son aide précieuse, son soutien, sa patience et son amour même dans les moments difficiles (parce qu'avec le stress et la distance ça n'a pas dû être toujours facile de me supporter...) Merci !

Résumé

La notion d'apports d'eaux souterraines en zone côtière, appelés SGD pour "Submarine Groundwater Discharge", désigne l'ensemble des flux d'eau qui circulent à travers le plancher océanique et rejoignent la colonne d'eau marine. De nombreuses études ont montré que ces SGD pouvaient constituer des apports considérables d'eau ainsi que de nutriments ou de contaminants. Au contact de la roche et des sédiments, les eaux souterraines s'enrichissent en radioéléments, tels que le radon-222 (^{222}Rn) et les isotopes 223 et 224 du radium (^{223}Ra et ^{224}Ra). Le suivi de ces radioéléments en zone côtière permet de tracer les apports de SGD et leurs bilans de masse permettent de quantifier leurs flux. Cette méthode est utilisée depuis plusieurs années, mais les termes des bilans qui correspondent aux interfaces "sédiment-eau" et "air-eau" restent difficiles à appréhender. L'objectif de cette thèse est d'apporter, à partir de l'étude de trois zones côtières Méditerranéennes, des précisions sur ces termes afin de permettre une meilleure quantification des flux de SGD.

Pour l'interface air-eau, les flux de dégazage vers l'atmosphère et les coefficients de transfert du gaz radon ont été estimés pour différentes conditions de vent sur l'étang de Berre (Bouches-du-Rhône). Deux équations empiriques reliant ce coefficient et la vitesse du vent ont été établies et ont mis en évidence un dégazage permanent, même en l'absence de vent. Ce résultat est important car l'équation du flux atmosphérique du radon utilisée dans les calculs de bilan de la littérature ne prend généralement pas en compte ce terme de dégazage lorsqu'il n'y a pas de vent. Les bilans peuvent donc être faussés.

Pour l'interface sédiment-eau, l'étude de la lagune de Mar Menor (Espagne) a permis d'évaluer comment la remise en suspension des sédiments et les flux diffusifs de radioéléments depuis le sédiment peuvent affecter leur bilan de masse. Nous décrivons dans ces travaux une méthode de calcul et d'évaluation en laboratoire pour chacun de ces flux et proposons une nouvelle approche pour estimer le flux diffusif du radium.

Le bilan des apports en eaux souterraines a été estimé pour ces deux sites (étang de Berre et Mar Menor) et pour le système karstique côtier de la Calanque de Port-Miou (Bouches-du-Rhône). Si aucun apport souterrain n'a été détecté dans l'étang de Berre, les flux de SGD estimés dans Mar Menor représentent des flux d'eau 5 à 200 fois plus élevés que les apports par les rivières. Nous avons montré que les apports directs depuis l'aquifère ne représentent que 2 à 23 % de ces SGD, qui sont majoritairement causés par de la recirculation d'eau à travers les sédiments sous l'effet du pompage

par la marée. Les suivis de radioéléments dans la lagune ont été pour la première fois combinés à un modèle hydrodynamique qui a permis de localiser précisément les apports de l'aquifère par SGD.

A Port-Miou, l'apport d'eau saumâtre par la source karstique se fait en surface et l'absence de mélange vertical induit un système bi-couche de la colonne d'eau. Le modèle en boîte permettant d'estimer les bilans doit alors absolument en tenir compte et la profondeur de la boîte doit être définie à partir de profils verticaux de salinité.

Nous avons également démontré qu'une bonne estimation de la valeur moyenne des radioéléments et de la salinité constituait un paramètre important pour l'estimation du bilan, et permet d'en minimiser les erreurs. La combinaison des bilans en radioéléments avec ceux d'eau et de sel nous a permis d'estimer un débit de la source d'environ $5 \text{ m}^3/\text{s}$. Cette valeur est très proche de celle mesurée dans la source par différence de pression et atteste ainsi de la fiabilité de cette méthode pour les systèmes karstiques.

Abstract

Submarine Groundwater Discharges usually named SGD refer to all water flux moving through the sea floor and reaching the marine water column. Many studies have showed that SGD may represent important inputs of water, nutrients as well as contaminants to the coastal zone. In contact with rocks and sediments, groundwater is enriched in radionuclides, such as radon-222 (^{222}Rn) and radium isotopes 223 and 224 (^{223}Ra and ^{224}Ra). Monitoring these radionuclides in coastal areas allows to trace SGD inputs while their fluxes may be quantified through their mass balances. This method has been used for many years, even though the terms from the mass balance related to sediment-water and air-water interfaces remain difficult to manage. The objective of this thesis is to develop methods to better describe and evaluate these terms, in order to get a better quantification of SGD fluxes. Studies were conducted on three contrasted Mediterranean coastal areas.

For the air-water interface, the atmospheric flux and the gas transfer coefficient of radon have been estimated for different wind conditions on the Berre lagoon (Bouches-du-Rhône). Two empirical equations linking this coefficient to wind speed have been established. They highlight a permanent flux, even without wind. This result is important because the equation of radon atmospheric flux used in mass balance calculations in the literature do not take into account this degassing term for no wind conditions, and this may induce error in the estimation of mass balances.

For the sediment-water interface, the study of the Mar Menor lagoon (Spain) allows us to evaluate the influence on the mass balances of sediment resuspension and diffusive flux of radionuclides across the sea floor. New methods are proposed here in order to calculate and evaluate each of these fluxes, as well as a new approach for estimating the diffusive flux of radium .

Submarine groundwater discharges have been estimated for these two sites as well as for the coastal karstic system of Port-Miou (Bouches-du-Rhône, France). If no SGD inputs were detected in Berre lagoon, they are 5 to 200 times higher than river inputs in the Mar Menor. In this case, the direct inputs from the aquifer represent only 2 to 23 % of total SGD fluxes, which are predominantly caused by lagoon water recirculation through sediments forced by tidal pumping. For the first time, the monitoring of radionuclides in this lagoon was combined to a hydrodynamic model, allowing to locate precisely the SGD inputs from the aquifer.

In Port-Miou, the brackish water input from a karstic spring remains at the sea surface, creating a two-layer system in the water column because of the absence of vertical mixing. The box model used to estimate mass balances must take this into account, and its depth has to be defined from salinity vertical profiles.

We also demonstrated that a good estimation of radionuclides and salinity mean values is important for the estimation of the mass balance with minimal error. The combination of radionuclides, water and salt mass balances leads to calculate a flux of $5 \text{ m}^3/\text{s}$ from the spring. This value is similar to the one measured by pressure gradient, which confirms the reliability of this method for karstic systems.

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale :	1
I.1. Contexte général de l'étude:	3
I.2. Méthodes de quantification des SGD:	5
I.2.1. Mesures directes de la vitesse de l'eau	6
I.2.2. Piézomètres / Loi de Darcy	6
I.2.3. Bilan d'eau	7
I.2.4. Seepage meters	8
I.2.5. Modélisation	9
I.2.6. Les isotopes du radium et le radon-222 pour tracer et quantifier les SGD	10
I.2.6.1. Propriétés géochimiques du radium et du radon	10
I.2.6.2. Les bilans de masse du Ra et du Rn	13
I.3. Objectifs de la thèse et cadre de recherche	14
I.3.1. Problématique	14
I.3.2. Contexte de recherche	16
Chapitre 1 : Matériel et méthodes	19
1.1. RaDeCC	21
1.1.1. Fonctionnement du RaDeCC	21
1.1.1.1. Système du RaDeCC	21
1.1.1.2. Discrimination et enregistrement des signaux	22
1.1.2. Traitement des données	24
1.1.3. Fabrication des standards et calibration du RaDeCC	27
1.1.4. Analyse des échantillons	30
1.1.4.1. Prélèvements et pré-concentration	30
1.1.4.2. Protocole de comptage avec le RaDeCC	32
1.1.4.3. Fréquence des mesures des échantillons	32
1.1.4.4. Incertitudes relatives des mesures	33
1.1.4.5. Reproductibilité	33
1.1.4.6. Analyse du bruit de fond du RaDeCC	34
1.1.5. Suivi du comptage	35
1.1.6. Détermination des activités ^{228}Ra à partir des analyses RaDeCC	37
1.2. RAD7	39
1.2.1. Fonctionnement du RAD7	39
1.2.1.1. Système du RAD7	39
1.2.1.2. Protocoles d'analyses au RAD7	41
1.2.2. Traitement des données	42
1.2.3. RAD-AQUA : analyse du ^{222}Rn en continu	43
1.2.3.1. Système du RAD-AQUA	43
1.2.3.2. Protocole de mesure	44
1.2.3.3. Traitement des données	45
1.2.3.4. Reproductibilité des mesures	47
1.2.4. RAD-H ₂ O : analyse ponctuelle du ^{222}Rn dans des échantillons chargés (eaux souterraines ou eaux de surface)	47
1.2.4.1. Système du RAD-H ₂ O 250mL	47
1.2.4.2. Protocole de mesure	48
1.2.4.3. Analyse des échantillons	49
1.2.4.4. Traitement des données	49
1.2.4.5. Reproductibilité	50
1.2.5. RAD-H ₂ O bouteille soda: analyse ponctuelle du ^{222}Rn	51
1.2.5.1. Système	51
1.2.5.2. Protocole de mesure au RAD7	52

1.2.5.3.	Traitement des données avec CAPTURE.....	52
1.2.6.	Comparaisons entre les différentes méthodes d'analyse du radon.....	54
1.2.6.1.	Comparaisons entre le RAD-AQUA et le RAD H ₂ O.....	54
1.2.6.2.	Comparaison RAD-H ₂ O 250mL et RAD-H ₂ O bouteilles soda.....	55
1.2.7.	Analyse des fibres-Mn au RAD7 pour la détermination des activités ²²⁴ Ra et ²²⁶ Ra.....	56
1.2.7.1.	Durée des comptages.....	57
1.2.7.2.	Traitement des données.....	57
1.2.7.3.	Calibration du RAD7 pour les analyses ²²⁴ Ra et ²²⁶ Ra.....	58
1.2.8.	Comparaison des analyses ²²⁴ Ra au RAD7 et au RaDeCC.....	61
1.3.	Analyse du ²²² Rn dans l'air avec l'Alphaguard.....	61
1.4.	Analyse du ²²⁶ Ra et ²²⁸ Th dans les sédiments avec un spectromètre Gamma.....	62
1.5.	Préleveur d'eau porale.....	64

Chapitre 2 : Estimation du coefficient d'échange gazeux air-eau dans un lagon de faible profondeur à partir du bilan de masse du ²²²Rn..... 67

2.1.	Préambule.....	69
2.2.	Abstract.....	70
2.3.	Introduction.....	71
2.4.	Empirical equations between gas transfer velocity and wind speed commonly used in the literature.....	72
2.4.1.	Relations based on gases other than radon.....	72
2.4.2.	Gas loss terms based on radon studies.....	74
2.4.3.	Equations commonly used for radon mass balance.....	79
2.5.	Material and methods.....	79
2.5.1.	Methodological approach.....	79
2.5.2.	Study site.....	81
2.5.3.	Analytical techniques.....	82
2.5.3.1.	²²² Rn measurements at the Berre Point beach.....	82
2.5.3.2.	²²² Rn surveys in the lagoon.....	83
2.5.3.3.	²²² Rn measurements in sediment porewater.....	83
2.5.3.4.	²²² Rn equilibration experiment.....	83
2.5.3.5.	²²² Rn measurements in air and groundwater.....	84
2.5.3.6.	²²⁶ Ra measurements in the sediment.....	84
2.5.3.7.	²²⁶ Ra measurements in lagoon water.....	84
2.5.3.8.	Wind speed, river fluxes, salinity and temperature measurements.....	84
2.6.	Results and discussion.....	85
2.6.1.	Wind speed data.....	85
2.6.2.	Radon activities in Berre lagoon.....	86
2.6.3.	²²² Rn mass balance.....	87
2.6.4.	Estimation of gas transfer velocities using ²²² Rn mass balances.....	89
2.6.4.1.	Data measured at Berre Point beach.....	89
2.6.4.2.	Estimation of Fatm at Berre Point beach.....	94
2.6.4.3.	Relationships between gas transfer velocity and wind speed.....	94
2.7.	Conclusion.....	98
2.8.	Acknowledgements.....	98

Chapitre 3 : Combinaison du radon, des isotopes du radium de courte période et de la modélisation hydrodynamique pour évaluer les décharges d'eaux souterraines d'un bassin versant semi-aride anthropisé dans une lagune Méditerranéenne (Mar Menor, SE Espagne)..... 101

3.1.	Préambule.....	103
3.2.	Abstract.....	105
3.3.	Introduction.....	106
3.4.	Site description.....	108
3.4.1.	The Mar Menor coastal lagoon.....	108
3.4.2.	The Campo de Cartagena coastal aquifer system.....	109
3.5.	The Rambla del Albujón watershed.....	110

3.6. Methods	111
3.6.1. Sampling	111
3.6.1.1. Continental groundwater, brines and surface water	111
3.6.1.2. Lagoon and seawater	111
3.6.1.3. Sediments	112
3.6.2. Analytical techniques	112
3.6.2.1. Radium isotopes	112
3.6.2.2. Radon isotopes	113
3.6.2.3. Radon and Radium in sediments and porewater	114
3.6.2.4. Other tracers	115
3.6.3. Hydrodynamic modeling of the lagoon	115
3.7. Results	116
3.7.1. Geochemistry	116
3.7.1.1. Continental groundwater	116
3.7.1.2. Surface waters	116
3.7.1.1. Lagoon and Sea waters	125
3.7.1.1. Sediments and porewater	126
3.7.2. Modeling of the currents	127
3.7.2.1. Hydrodynamic calibration	127
3.7.2.2. Radionuclide dispersion	127
3.8. Discussion	129
3.8.1. Quantification of SGD	129
3.8.2. Assessment of ^{222}Rn and radium fluxes	130
3.8.2.1. Radon atmospheric flux (F_{atm})	130
3.8.2.2. Diffusive flux from sediments (F_{diff})	131
3.8.2.3. Radioactive decay (F_{decay})	132
3.8.2.4. Inputs from resuspended sediment ($F_{\text{resuspension}}$)	132
3.8.2.5. Production by parents decay (F_{prod})	133
3.8.2.6. Inputs from the Rambla (F_r)	133
3.8.2.7. SGD end-member	137
3.8.2.8. Radionuclide mass balance	139
3.8.2.9. Fraction of continental water in total SGD	140
3.8.3. Location of Radionuclide inputs	142
3.9. Conclusion	143
3.10. Acknowledgements	144
3.11. Appendix A. Supplementary material	144
3.12. Complément du chapitre 3 : Estimation du flux diffusif	145
3.12.1. Equation du flux diffusif du radon	145
3.12.2. Estimation de l'activité de radon en équilibre dans l'eau porale : expériences d'équilibration	149
3.12.3. Estimation de l'activité de radon en équilibre dans l'eau porale : prélèvements directs	151
3.12.4. Equation empirique reliant le flux diffusif du ^{222}Rn et l'activité ^{226}Ra dans les sédiments	151
3.12.5. Comparaison entre différentes méthodes	153
3.12.6. Estimation du flux diffusif et des activités dans l'eau porale pour le radium	153
Chapitre 4 : Estimation d'un apport d'eau souterraine dans un système karstique côtier	157
4.1. Préambule	159
4.2. Introduction	160
4.3. Description du site	161
4.3.1. Le réseau karstique de Port-Miou	162
4.3.2. Instrumentations et mesures réalisées au barrage	164
4.3.3. Position des sources dans la calanque	166
4.4. Matériel et méthode spécifique à cette étude	167
4.4.1. Prélèvements Ra dans la calanque	167

4.4.2.	Prélèvements au barrage ou dans les griffons	169
4.4.3.	Sonde T, EC pour profil	169
4.4.4.	ADCP	169
4.5.	Résultats et mesures au barrage et aux griffons.....	170
4.5.1.	Débits	170
4.5.2.	Radium au barrage et au griffon.....	172
4.6.	Résultats CTD et ADCP dans la calanque	172
4.6.1.	Profils CTD	172
4.6.2.	Profils ADCP	174
4.7.	Résultats – salinité et radium dans la calanque	178
4.7.1.	Salinité dans la calanque	178
4.7.2.	Radium dans la calanque.....	179
4.7.3.	Profil verticaux de ²²⁴ Ra et Salinité.....	183
4.7.4.	Radium en fonction de la salinité dans la calanque	184
4.8.	Discussion	185
4.8.1.	Définition de la boîte pour les bilans	185
4.8.2.	Les termes des différents bilans	186
4.8.3.	Choix des données	188
4.8.4.	Estimation des flux d'échanges d'eau entre la couche de surface de la calanque et la mer et des termes d'entrée et de sortie des bilans en radioéléments	189
4.8.5.	Estimation du débit de la source à partir des 3 équations de bilan	191
4.8.6.	Estimation du débit des griffons pour la campagne de 2014	195
4.9.	Conclusion	195
Conclusions et perspectives	199	
C.1.	Résultats des bilans géochimiques	201
C.2.	Flux aux interfaces	202
C.2.1.	Flux diffusifs	202
C.2.2.	Flux atmosphérique.....	206
C.2.3.	Apports par la remise en suspension.....	207
C.3.	Approche méthodologique : caractérisation de la boîte	208
C.4.	Recommandation pour appréhender un nouveau site d'étude	210
Bibliographie	213	

Liste des figures

Introduction :

Figure I.1	4
Schéma des FSGD et RSGD en zone côtière.	
Figure I.2	11
Chaines de désintégration de l'Uranium-238, de l'Uranium-225 et du Thorium-232. Les flèches verticales correspondent à des désintégrations alpha alors que les flèches en diagonale représentent les désintégrations beta.	
Figure I.3	13
Schéma d'une boîte d'étude avec les différents termes sources et puits pour le radium et le radon.	

Chapitre 1 :

Figure 1.1	21
Photo du RaDeCC installé à bord du Thétys II lors d'une campagne en mer en 2013.	
Figure 1.2	22
Schéma du RaDeCC, simplifié à un seul détecteur.	
Figure 1.3	23
Schéma représentant le fonctionnement (temps de retard et durée d'ouverture des portails) des différents canaux (220, 219 et total) du RaDeCC.	
Figure 1.4	29
Efficacité 219, 220 et totale des différents standards au cours du temps sur les compteurs C1 et C3. Les intervalles grisés correspondent à la période pendant laquelle les détecteurs étaient en réparation. Les standards air ont été analysés sans hélium dans le circuit "air".	
Figure 1.5	31
Fibre-Mn en train d'être effilochée (gauche) et échantillon d'eau passant par gravité sur une fibre-Mn contenue dans une cartouche PVC (droite).	
Figure 1.6	34
Activités ^{224}Ra (A) et ^{223}Ra (B) en fonction du temps de comptage pour deux duplicats (1 et 2) analysés avec les compteurs C1 et C3. Les barres d'erreurs représentent les erreurs analytiques à 1 sigma intégrées sur la somme des coups comptés.	
Figure 1.7	35
Exemple d'un suivi des cpm tot, cpm220 et cpm 219 au cours du temps lors de l'analyse d'un échantillon au RaDeCC, avec le logiciel GraphText.	
Figure 1.8	36
Interface graphique du logiciel GraphTxt avec en exemple un échantillon qui a été contaminé par l'échantillon précédent.	
Figure 1.9	36
Interface graphique du logiciel GraphTxt avec en exemple un échantillon contenant beaucoup de radium, entraînant une accumulation du radon dans la chambre de scintillation et une augmentation des cpm tot, cpm 220 et cpm 219.	
Figure 1.10	37
Interfaces graphiques du logiciel GraphTxt avec en exemple un échantillon qui a subi un spike à la 535 min. A gauche ce sont les cpm tot, 220 et 219 qui sont représentés ; à droite les coups totaux, 220 et 219.	
Figure 1.11	39
Activités théoriques du ^{228}Ra , ^{228}Th et ^{224}Ra avec des activités initiales non nulles $^{228}\text{Ra}^{\circ} = 10.7 \text{ Bq/m}^3$, $^{228}\text{Th}^{\circ} = 0.4 \text{ Bq/m}^3$ et $^{224}\text{Ra}^{\circ} = 6.3 \text{ Bq/m}^3$. Les activités ^{224}Ra déterminées dans un échantillon (PM9) de fibre-Mn analysée au RaDeCC à différents moments sont également représentées.	
Figure 1.12	40
Exemple d'un spectre lors d'une analyse au RAD7 avec du radon (^{222}Rn) et du thoron (^{220}Rn).	
Figure 1.13	42
Interface du logiciel CAPTURE avec en exemple une série de mesure du ^{222}Rn avec le RAD-AQUA corrigée de l'humidité par le logiciel	
Figure 1.14	43
Photo du système RAD-AQUA relié à deux RAD7 en parallèle avec un zoom sur la chambre de nébulisation.	
Figure 1.15	44
Deux séries d'analyses avec le système RAD-AQUA et avec chaque RAD7 avec un débit d'eau de 5 LPM ainsi que 2 mesures avec un débit d'eau à 3 LPM.	

Figure 1.16	47
Analyses d'une eau avec le système RAD-AQUA, en traitant les données individuellement pour chaque RAD7, puis en combinant les données. Les points correspondent aux activités déterminées à chaque run. Les barres d'erreurs de chaque run sont à 2sigma. Les droites rouges correspondent aux activités moyennes de l'analyse et les pointillés rouges représentent les erreurs sur ces moyennes (à 2 sigma).	
Figure 1.17	48
Système pour déterminer les activités ²²² Rn dans des échantillons d'eau souterraine ou de surface prélevés dans des bouteilles de 250 mL avec un RAD7.	
Figure 1.18	50
Activités en ²²² Rn déterminées avec le système RAD-H ₂ O dans des bouteilles de 250mL dans lesquelles différents volumes ont été enlevés avant l'analyse.	
Figure 1.19	50
Analyses de réplicats de 3 échantillons différents avec un RAD7 (rond) et analyses de réplicats sur un échantillon avec un RAD7 différent (triangle). Les traits horizontaux représentent les valeurs moyennes des différents comptages pour un échantillon et les pointillés représentent l'erreur sur ces moyennes (à 2 sigma). Les points en noir (rond et triangle) correspondent aux analyses de 2 duplicats d'un échantillon avec 2 RAD7 différents. Les barres d'erreurs sont à 2sigma.	
Figure 1.20	51
Système pour déterminer les activités en ²²² Rn dans des échantillons d'eau souterraine ou de surface prélevés dans une bouteille soda de 1,5L et analysé avec un RAD7.	
Figure 1.21	53
Paramètres à rentrer manuellement dans le logiciel CAPTURE lorsque l'on choisi le mode d'analyse RAD-H ₂ O BIG BOTTLE.	
Figure 1.22	54
Traitement par le logiciel CAPTURE d'un échantillon d'eau souterraine prélevé dans une bouteille soda de 1,5L et analysé avec le système RAD-H ₂ O BIG BOTTLE. Le radon mesuré dans l'air est en noir et celui mesuré dans l'eau en bleu.	
Figure 1.23	55
Comparaison des activités ²²² Rn estimées dans des échantillons de rivières et d'eaux souterraines analysés avec un RAD7 et les systèmes RAD-H ₂ O 250mL et bouteille soda. Les données sont classées dans deux catégories selon la conductivité, inférieure ou supérieur à 2 mS/cm.	
Figure 1.24	56
photo du système pour déterminer les activités ²²⁴ Ra et/ou ²²⁶ Ra dans une fibre-Mn avec un RAD7.	
Figure 1.25	57
Les cpm du standard Th20a (fibre-Mn) enregistrés par le RAD7 à chaque run (fenêtre B pour le 220Rn) en fonction de l'humidité. Une limite de 35% d'humidité a été fixée, au delà de laquelle l'efficacité du RAD7 n'est plus satisfaisante.	
Figure 1.26	61
Comparaison des activités de 2 échantillons de fibres-Mn mesurés au RAD7 et au RaDeCC.	
Figure 1.27	62
Schéma de la chambre d'ionisation de l'Alphaguard.	
Figure 1.28	63
Schéma d'une coupe transversale d'un spectromètre gamma avec un détecteur plan en cristal de germanium ultra pur.	
Figure 1.29	64
Schéma d'un "Retract -A-Tip Gas Vapor Probe Tip (AMS)" fermé à gauche, lorsqu'on l'enfonce dans le sédiment, et ouvert à droite, une fois qu'il est enfoncé dans le sédiment et légèrement relevé pour sortir la zone du filtre.	

Chapitre 2 :

Figure 2.1	81
Berre lagoon map, with location of Berre point beach, SA3 buoy, Marignane airport, rivers, the hydroelectric channel (EDF) entering the lagoon and the Caronte channel output to the Mediterranean Sea. Bathymetric lines are represented each 1m between 0 and 8m and each 0.5m between 8 and 9m.	
Figure 2.2	86
Locations and ²²² Rn activities estimated using RAD-AQUA for the two surveys with a small boat following the shore of Berre lagoon: april 2013 (square) and december 2013 (circle).	

Figure 2.3	93
Wind speed before (2 days before) and during (bold line) radon measurement at Berre Point beach (U_{10} data from Marignane airport). Mean daily $^{222}\text{Rn}_{\text{water}}$ activity (black circle) and hourly $^{222}\text{Rn}_{\text{water}}$ activities (grey diamond) during measurements in Bq/m^3 with error bars are also represented.	
Figure 2.4	95
Gas transfer velocity (cm/h) versus wind speed at 10m height estimated with radon mass balance at Berre point beach with mean hourly data (white circle) and mean daily data (black circle). Empirical relations described in the literature are also plotted on the wind range where they were defined (see section 2.4).	
Figure 2.5	97
Gas transfer velocity (cm/h) estimated from radon mass balance at Berre point beach versus wind speed at 10m height showing mean hourly (open circles) and daily (closed circles) data. Best fits of the mean hourly (green curve) and mean daily values (orange curve) are shown along with corresponding uncertainties (green and orange shaded areas) determined from equations (17) and (18). See the text for more details. Kremer et al. (2003) curve is also represented for the wind range where it was defined (blue curve) and for higher wind speed (dotted blue curve).	
 Chapitre 3 :	
Figure 3.1	109
Location of the study area, showing sampled boreholes, sediments, Quaternary aquifer water table elevation (based on IEA, 2011), location of the Acoustic Doppler Current Profilers (ADCP) and location of inlets.	
Figure 3.2	110
Schematic of the Rambla del Albuji3n watershed and location of the surface water sampling (not to scale). Discontinuous line indicates discontinuous presence of water. WTP is an urban water treatment plant. R1 is the outlet of Rambla del Albuji3n to the Mar Menor lagoon; R2, R3 and R4 are tributaries of unknown origin and R0 represents the upper part of the surface watershed.	
Figure 3.3	117
Temperature, ^{222}Rn and ^{224}Ra vs EC in Quaternary groundwater, main streams (R1, R4) and tributaries (R0, R2, R3).	
Figure 3.4	123
Turbidity, nitrate content, ^{222}Rn , ^{224}Ra and ^{223}Ra activities along the western coastline of Mar Menor following a 2 m bathymetry. Negative distance refers to locations southwards from the Rambla del Albuji3n mouth. In 2010 (left), black and white circles stem for 24 and 25 November, respectively. In 2011 (centre), black and white circles stem for 10 and 8 July, respectively, except for ^{224}Ra where white circles stem for 6 July. In 2012 (right), black and white circles and squares (^{223}Ra) stem for 23 and 24 January, respectively.	
Figure 3.5	124
Kriged maps of ^{222}Rn , ^{224}Ra and ^{223}Ra data from the lagoon (Bq/m^3). Black dots are the location of each sample. Values for Mediterranean Sea samples are not indicated (refer to Table 3). Numbers 1 to 5 indicate areas distant from the Rambla that feature high radionuclide content.	
Figure 3.6	126
Times series at the Los Urrutias harbour: sea level elevation (solid line), tidal component (dashed line), non-tidal component (dot line) and ^{222}Rn (black dots).	
Figure 3.7	128
Simulation of the extreme southwards and northwards displacement of the simulated Rambla del Albuji3n ^{222}Rn plume during the 6 days before the 2010, 2011 and 2012 sampling campaigns. Areas of high measured radionuclide activity out of the reach of this plume are indicated by numbers.	
Figure 3.8	139
Evolution of the ^{222}Rn activity of continental groundwater (sample G from July 2012) and recirculated saline water for a given residence time inside the sediment cover. The activity of porewater at secular equilibrium is also indicated.	
Figure 3.9	152
Figure de Burnett et al. (2003) repr3sentant le flux diffusif du ^{222}Rn en fonction des activit3s ^{226}Ra dans les s3diments.	
Figure 3.10	155
Coefficients diffusifs du radium estim3s par Li and Gregory (1974) 3 0°C, 18°C et 25°C puis extrapol3s pour obtenir une 3quation reliant D_0 et la temp3rature.	

Chapitre 4 :

Figure 4.1	161
Schéma de la calanque de Port-Miou avec la position de la source et des griffons secondaires qui se déversent dans la calanque. Le trajet du conduit souterrain de la source ainsi que la position du barrage souterrain sont représentés. La carrière de Solvay est également reportée.	
Figure 4.2	162
Coupe développée de la galerie de Port-Miou (adapté d'après SCRPS / FFESSM). Les profondeurs du conduit sont indiquées en bleu (en dessous du niveau marin) et la distance par rapport à la sortie de la source dans la calanque sont indiquées en noir.	
Figure 4.3	163
Schéma en coupe du barrage de Port-Miou obstruant partiellement la galerie naturelle (Cavalera, 2007).	
Figure 4.4	164
Modèles conceptuels de contamination saline de l'aquifère de Port-Miou d'après Cavalera (2007). A : Contamination diffuse à travers la matrice saturée en eau de mer. B : contamination locale par un drain karstique profond (d'après Gilli, 2001). Dans les deux cas, la zone grise représente la zone où s'effectue la contamination.	
Figure 4.5	166
Carte de salinité, 40 cm sous la surface de la mer, mesurée en juin 2009 (extrait de Gilli 2009) avec la localisation de la source principale et des petites sources annexes (griffons annexes) ainsi que la localisation du barrage souterrain.	
Figure 4.6	168
Localisation des points de prélèvements des échantillons Ra et des profils verticaux de température et salinité pour les campagnes de 2012 (marron) et de 2014 (vert).	
Figure 4.7	171
Débits journaliers moyens du 05/06/12 au 31/08/12 (A) et du 01/07/14 au 30/09/14 (B). Les débits en rouge correspondent au débit les jours des campagnes de prélèvements Ra de 2012 et de 2014.	
Figure 4.8	171
Débits moyennés sur 15 min dans la source du 28/09/14 au 04/09/14 (en noir). En rouge le débit moyenné sur 15 min pendant la durée des prélèvements de Ra dans la calanque et la valeur moyenne du débit pendant cette période.	
Figure 4.9	173
Salinité en fonction de la profondeur pour tous les profils de 2012 (A), de 2014 (B) et pour 4 profils de 2014 (C). Lors de la campagne de 2012 la sonde de salinité a mal été calibrée et les données ne sont pas "bonnes" et présente un biais systématique, mais elles permettent de montrer la tendance des profils verticaux.	
Figure 4.10	175
Diagramme de température en fonction de la salinité pour les campagnes de 2012 (A) et de 2014 (B).	
Figure 4.11.....	176
Position des transects ADCP dans la calanque. La flèche représente le sens des transects. Le transect 3 correspond à un aller-retour.	
Figure 4.12	176
Magnitudes des courants en fonction de la profondeur pour les transects 1 (A et B) et 2 (C et D) pour les directions Sud-Nord (A et C) et Est-Ouest (B et D). Les deux transects ont été faits en direction de l'Est : les vitesses représentées sur la droite représentent les vitesses à l'Est du transect. Pour les figures A et C, les valeurs positives correspondent à la direction vers le Nord, pour les figures B et D, les valeurs positives correspondent à la direction vers l'Est.	
Figure 4.13	177
Magnitudes des courants Nord-Sud et Est-Ouest en fonction de la profondeur pour le transect 3. Le transect représente un aller-retour au dessus de la source. La gauche de la figure représente l'Ouest du profil, et donc à l'ouest de la source. Le trait gris correspond au point de retour, à l'Est de la source. Pour la figure A, les valeurs positives correspondent à la direction vers le Nord, et pour la figure B, les valeurs positives correspondent à la direction vers l'Est.	
Figure 4.14	178
Salinité mesurée dans les cubitainers des prélèvements Ra, lors des campagnes de 2012 (carrés) et de 2014 (ronds). Les ronds bleus représentent les positions de la source et des griffons.	
Figure 4.15	179
Activités ^{224}Ra (A) et ^{223}Ra (B) déterminées dans les échantillons des campagnes de 2012 (Carrés) et de 2014 (ronds). Les carrés marrons foncés représentent les activités du point PM_Source correspondant au prélèvement dans le griffon. Les points bleus représentent les positions de la source et des griffons.	

Figure 4.16	183
Salinité (A) et ^{224}Ra (B) en fonction de la profondeur en PM7 en 2012 et Salinité (C) et ^{224}Ra (D) en fonction de la profondeur en PM_Cap en janvier 2013 et Aout 2014. Les barres d'erreurs ^{224}Ra sont très petites et masquées par les figurés.	
Figure 4.17	184
^{224}Ra (A), ^{223}Ra (B), ^{228}Ra (C) et ^{227}Ac (D) en fonction de la salinité dans la calanque de Port-Miou.	
Figure 4.18	188
Découpage des surfaces avec la méthode des polygones de Voronoï dans la calanque de Port-Miou pour calculer les moyennes pondérées de 2012 (A) et 2014 (B). Les carrés (A; 2012) et les ronds (B; 2014) correspondent aux activités ^{223}Ra dans la calanque (figure 4.15B).	
Figure 4.19	194
Débit de la source D_s (m^3/s) calculé à partir du système de 3 équations à partir des données de 2012 (A) et de 2014 (B) en faisant varier les valeurs moyennes dans la boîte de la salinité entre 27 et 31 et celle de ^{224}Ra entre 6.0 et 9.5 Bq/m^3 . Les ronds noirs représentent les points de mesures (^{224}Ra , S) dans la calanque, avec leurs barres d'erreurs. Les ronds blancs correspondent aux moyennes pondérées par la surface (^{224}Ra , S) et indiquent donc les positions des débits de la source estimés par le système de 3 équations et les ronds roses correspondent aux moyennes arithmétiques. Les zones blanches correspondent aux domaines dans lesquels la résolution du système de 3 équations donnent un résultat négatif pour la valeur de D_s .	

Liste des tableaux

Chapitre 1 :

Tableau 1.1	27
Activités des solutions mères ^{227}Ac , ^{232}Th et ^{226}Ra des fibres-Mn standards.	
Tableau 1.2	40
Energies émises par les particules alpha lors de la désintégration d'un isotope du polonium et fenêtre d'enregistrement du RAD7 pour chaque isotope.	
Tableau 1.3	44
Protocole et paramètres fixés lors des mesures de ^{222}Rn dans l'eau en continu avec RAD7 et le RAD-AQUA.	
Tableau 1.4	46
Coefficients estimés par Schubert et al. (2012) utilisés pour estimer le coefficient de Bunsen.	
Tableau 1.5	48
Protocole et paramètres fixés lors des mesures de ^{222}Rn dans l'eau avec le système RAD-H ₂ O et le RAD7.	
Tableau 1.6	52
Protocole et paramètres pour les mesures de ^{222}Rn via une bouteille de soda avec le RAD7.	
Tableau 1.7	56
Protocole et paramètres fixés lors des mesures de ^{224}Ra ou du ^{226}Ra en équilibre séculaire dans des échantillons de fibre-Mn.	
Tableau 1.8	59
cpm enregistrés dans la fenêtre B (thoron) pour les différents standards analysés plusieurs fois au cours du temps. Seuls les cpm estimés à partir des runs dont l'humidité est inférieure à 35% sont présentés ainsi que les cpm estimés pour les comptages complet, dont l'humidité finale varie de 32 à 75%. Les efficacités 224 (pour le ^{224}Ra) sont estimées pour chaque comptage en prenant uniquement les runs dont l'humidité est inférieure à 35% (en gras) ou avec tous les runs. La dernière ligne présente l'efficacité moyenne de toutes les analyses.	
Tableau 1.9	60
cpm enregistrés dans la fenêtre A (^{222}Rn) pour les différents standards analysés plusieurs fois au cours du temps. Seuls les cpm estimés à partir des runs dont l'humidité est inférieure à 35% sont présentés ainsi que les cpm estimés pour les comptages complet, dont l'humidité finale varie de 32 à 75%. Les efficacités 226 (pour le ^{226}Ra) sont estimées pour chaque comptage en prenant uniquement les runs dont l'humidité est inférieure à 35% (en gras) ou avec tous les runs. La dernière ligne présente l'efficacité moyenne de toutes les analyses.	
Tableau 1.10	63
Rendements estimés pour chaque pic à partir des échantillons d'intercalibration de l'IAEA.	

Chapitre 2 :

Tableau 2.1	75
Empirical relations reported in the literature between gas transfer velocity (k) and wind speed at 10 m height (u), classified according to four groups of functions (see text for details). The last columns report the parameters that were analysed to determine the equation, the location of the experiment and some of its characteristics. Sc CO ₂ at 20°C in seawater=660 and in freshwater=600. R ₀ is the ratio of kinematic viscosity of pure water at 20°C to the kinematic viscosity of water at the measured temperature and salinity, D _{m20} is the molecular diffusivity of the gas of interest at 20°C (cm ² /s); w = water current velocity (m/s); h = water depth (m); S _a = surface area (km ²); TSS = concentration of suspended material in g/L; LA = Lake Area (km ²); fetch= fetch length (km).	
Tableau 2.2	87
Radon fluxes (input and output) in the entire Berre lagoon for the two surveys. The diffusive flux from sediment is calculated using the max porewater activity (= 4600 Bq/m ³). The radon loss to the atmosphere term (F _{atm}) is calculated according to different empirical equations of k (gas transfer velocity) available in the literature and presented in Section 2.4.	
Tableau 2.3	89
^{222}Rn porewater activity for the Berre point beach and the overlying water (in Bq/m ³).	
Tableau 2.4	91
Mean hourly and daily (in bold) data for salinity, temperature, wind speed at 10m height, ^{222}Rn in water and in air measured at Berre point beach ($\pm 1\sigma$ standard deviation). See text for details of the calculation of diffusive flux (F _{diff}), production (F _{prod}), decay (F _{decay}), radon atmospheric loss, (F _{atm}) and gas transfer velocity normalised to Sc=660 (k ₆₆₀).	
Tableau 2.5	96
χ^2 calculated with mean hourly values and mean daily values for each equation from literature and the equation estimated in this study. Smaller values indicate a good fit between the equation and the data.	

Chapitre 3 :

Tableau 3.1	119
Physico-chemical parameters and radionuclide data measured in groundwater. Coordinates are given in the Universal Transverse Mercator (UTM) geographic coordinate system. Errors on ^{224}Ra , ^{223}Ra and ^{222}Rn values are 2σ . * refers to ^{224}Ra values measured with RAD7 system. ^a is desalinated water from D_{in} and ^b are brines from D_{in} .	
Tableau 3.2	120
Physical-chemical parameters and radionuclide data measured in rivers. Coordinates are given in the Universal Transverse Mercator (UTM). Errors on ^{224}Ra , ^{223}Ra and ^{222}Rn values are 2σ . * refers to ^{224}Ra values measured with RAD7 system.	
Tableau 3.3	121
Physical-chemical parameters and radionuclide data measured in Mar Menor (MM-) and Mediterranean Sea waters (Med-). Coordinates are given in the Universal Transverse Mercator (UTM) geographic coordinate system. Errors on ^{224}Ra , ^{223}Ra and ^{222}Rn values are 2σ . * refers to ^{224}Ra values measured with RAD7 system.	
Tableau 3.4	135
Definition and values for each term of the Ra-Rn mass balance. Uncertainties on all radionuclides fluxes are 1σ .	

Chapitre 4 :

Tableau 4.1	172
Analyses EC, S, T ^{224}Ra , ^{223}Ra des échantillons prélevés dans le conduit au niveau du barrage et dans la source secondaire près de la plage. Les données en gras correspondent aux valeurs de la source la veille des jours de prélèvements Ra dans la calanque en 2012 et 2014.	
Tableau 4.2	181
Salinité, température et activités ^{224}Ra , ^{223}Ra , ^{228}Ra et ^{227}Ac déterminées dans les échantillons lors des campagnes 2012 et 2014 dans la calanque de Port-Miou. Les erreurs sur les activités Ra et Ac sont en 1 sigma.	
Tableau 4.3	189
Salinité et activités ^{224}Ra , ^{223}Ra , ^{228}Ra , ^{227}Ac mesurées dans la source et la mer et les valeurs moyennes dans la calanque calculée de façon arithmétique et pondérée par les surfaces pour les campagnes de 2012 et de 2014.	
Tableau 4.4	190
Débit d'eau entrant dans la boîte par la mer (D_{in}) et débit d'eau sortant de la boîte (D_{out}) calculé à partir des débits d'eau de la source mesurés au barrage et des bilans d'eau et de sel pour les campagnes de 2012 et de 2014, en utilisant les moyennes arithmétiques ou pondérées dans la boîte. La somme des termes d'entrée – la somme des termes de sortie divisé par la somme de termes d'entrée ((E-S)/E) des bilans ^{223}Ra et ^{224}Ra pour les deux campagnes sont estimés en pourcentage.	
Tableau 4.5	192
Débits d'eau sortant et entrant dans la boîte (D_{out} et D_{in}) et débit de la source (D_{s}) estimés à partir des bilans d'eau, de sel et de radioléléments (^{223}Ra ou ^{224}Ra , en utilisant soit les moyennes arithmétiques, soit les moyennes pondérées, pour les campagnes de 2012 et 2014.	

Introduction générale

I.1 Contexte général de l'étude

Les zones côtières sont soumises à de nombreuses pressions qui les rendent fragiles et vulnérables. Ces pressions peuvent être anthropiques (une large partie de la population vit le long des côtes et en modifie son environnement), ou naturelles. La hausse du niveau marin par exemple peut décaler la limite du biseau salé dans les aquifères côtiers. Ces zones sont parmi les plus importantes au monde en terme de services rendus aux hommes par l'écosystème, et la conservation de leur qualité est donc une priorité.

Cette qualité du milieu est tributaire des apports en éléments dissous et particuliers par les eaux continentales, qui peuvent se faire en surface ou de manière souterraine. Ces apports souterrains, appelés en anglais "SGD" pour "Submarine Groundwater Discharge", ont longtemps été négligés dans les études de zones côtières car mal connus et plus difficiles à estimer que les flux de surface (Lee *et al.* 2013). De plus, l'interface entre le continent et l'océan concerne deux communautés de recherche différentes : l'hydrogéologie et l'océanographie, qui n'ont que peu d'interactions, ce qui a dû limiter les avancées de recherche sur les SGD.

L'intérêt scientifique des SGD a fortement augmenté (Burnett *et al.* 2006) à partir de la fin des années 90 avec la publication de Moore (1996) dans *Nature*, qui a mis en évidence que les SGD pouvaient être des apports locaux côtiers importants en terme d'eau douce pouvant représenter jusqu'à 40 % des flux d'eau de surface. Cette étude a mis en évidence que les SGD devaient être pris en compte aussi bien par les études hydrologiques qu'océanographiques.

D'un point de vue hydrologique en effet, les SGD peuvent constituer des sorties d'eau importantes en terme de volume pour les aquifères côtiers. Leurs études (quantification, variation temporelle du débit, ...) peuvent alors permettre de mieux connaître l'aquifère et ainsi proposer une meilleure gestion de la ressource d'eau. Ces "sorties" d'aquifères sont connues en hydrogéologie, et utilisées parfois comme ressource en eau potable depuis des siècles. Plusieurs récits mentionnent par exemple la présence d'une source sous-marine au large de l'île d'Aradus, en Syrie qui fut captée par les Phéniciens il y a 3000 ans, et au large de Bahrain, dans le golfe Persique, des marchands collectaient l'eau douce à partir de source sous marine présente au large (Kohout, 1966).

D'un point de vue océanographique, les SGD peuvent produire un apport important d'eau de salinité et température différentes de celles de l'océan ainsi qu'un apport de matériel terrestre dissous et particulaire (contaminants, nutriments... ; Moore 1996; Burnett *et al.* 2006; Knee and Paytan, 2011; Null *et al.* 2014). Les SGD peuvent alors jouer un rôle non négligeable sur les cycles biogéochimiques, l'environnement et les écosystèmes côtiers (Moore, 1999; Slomp and Van Cappellen, 2004; Burnett *et al.* 2006; Lee and Kim, 2007; Tse and Jiao, 2008; Lee *et al.*, 2010; Knee and Paytan, 2011; Santos *et al.*, 2012; Su *et al.*, 2013).

Dans son utilisation actuelle par les scientifiques, le terme SGD désigne maintenant tous les flux d'eau à travers le plancher océanique (Burnett *et al.* 2006). Cette définition générique ne fait pas de distinction selon la composition (salinité), l'origine ou le mécanisme engendrant le flux (Burnett *et al.* 2003a). En zone côtière, ce terme prend en compte deux processus bien distincts : la décharge d'eau souterraine continentale, provenant d'un aquifère côtier : FSGD pour "Fresh Submarine Groundwater Discharge", et la recirculation d'eau salée à travers les sédiments : RSGD pour "Recirculated Saline Groundwater Discharge" (Taniguchi *et al.* 2002, Figure I.1).

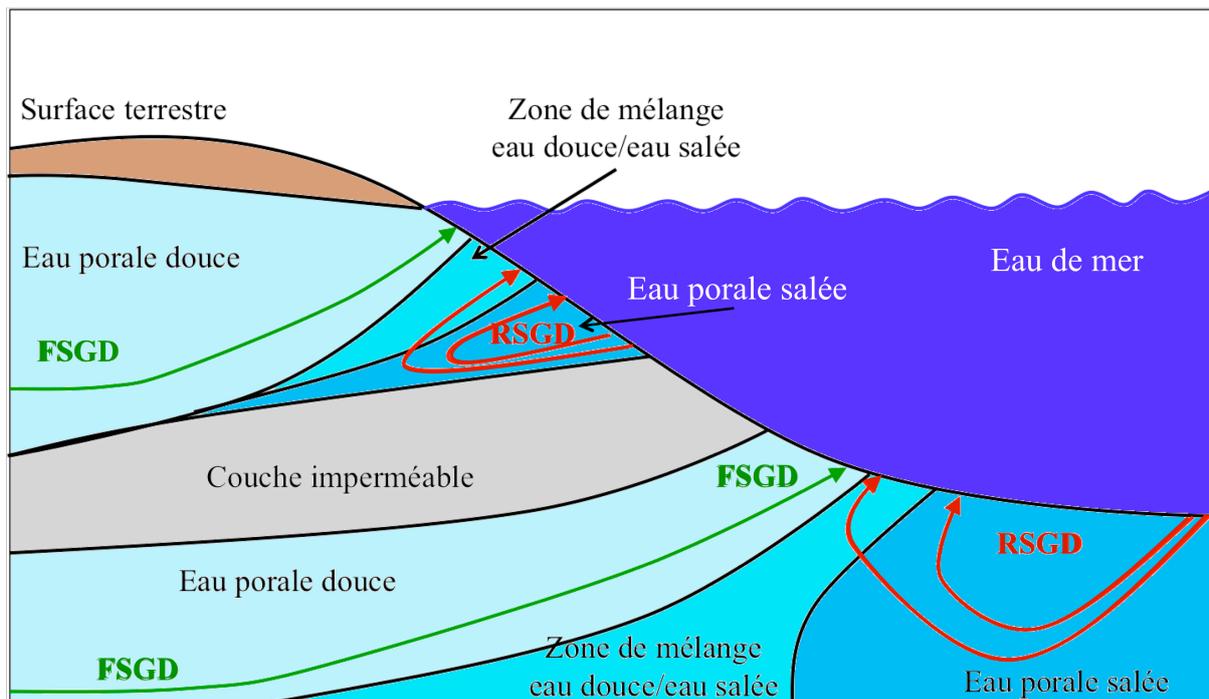


Figure I.1 : Schéma des FSGD et RSGD en zone côtière.

Les FSGD sont le résultat d'un gradient hydraulique terrestre qui "pousse" l'eau continentale souterraine à s'écouler en mer, affectant ainsi le bilan d'eau de l'aquifère. Cette eau souterraine est plus douce que l'eau de mer dans laquelle elle se répand (Cyronak *et al.* 2013) de manière directe ou diffuse. Les FSGD directes correspondent à des apports d'eau souterraine en zones karstiques, où la roche carbonatée dissoute par l'eau présente des conduits de tailles très variables allant de quelques centimètres à plusieurs mètres (comme le conduit de la source de Port-Miou dont la section varie entre 200 et 400m², Cavalera 2007). Les FSGD diffuses sont des décharges d'eau souterraine à travers un aquifère poreux, généralement constitué par du sable et correspondant souvent à des dépôts quaternaires. Les décharges ne sont donc pas localisées ponctuellement mais diffuses sur toute la surface de l'aquifère.

Les apports par recirculation d'eau à travers le sédiment (RSGD) résultent de plusieurs mécanismes qui font circuler l'eau de la colonne d'eau à travers les sédiments (figure I.1). Cette eau est alors mélangée à l'eau initialement contenue dans les sédiments (l'eau porale ou interstitielle) et/ou

de l'eau souterraine continentale, avant d'être ramenée dans la colonne d'eau sus-jacente. Ce processus n'affecte pas le bilan d'eau de l'aquifère ni celui des eaux de surface puisqu'il s'agit d'échange (c'est à dire que la somme des flux est nulle), mais il peut affecter les bilans de tous les éléments contenus dans ces 3 sources, notamment celui des radio-éléments et des nutriments. Les différents mécanismes jouant un rôle dans les RSGD sont le pompage par la marée ou les vagues, la convection entre l'eau de mer (dense) et l'eau porale (moins dense), la bioturbation, la remontée de bulle de gaz dans les sédiments qui peut entraîner la remontée d'eau porale (Santos *et al.*, 2012).

Plusieurs études montrent que la proportion de RSGD peut être beaucoup plus importante que celle de FSGD (Kim *et al.*, 2003; Michael *et al.*, 2005; Cable and Martin, 2008; Taniguchi *et al.*, 2008; Stieglitz *et al.* 2013a).

La recirculation de l'eau de mer dans les sédiments par ces RSGD crée de nombreux échanges entre l'eau porale et l'eau de mer surnageante (Santos *et al.* 2012). L'advection d'eau de mer dans les sédiments y apporte de l'oxygène, des substances dissoutes, des particules fines, du phytoplancton, des bactéries et des virus. L'advection de l'eau porale apporte dans la colonne sus-jacente des produits issus directement ou indirectement de la dégradation de la matière organique dont des nutriments, des bactéries et des virus, des métaux etc... De plus les RSGD peuvent avoir lieu sur l'ensemble du plancher océanique, les apports d'éléments se faisant alors à grande échelle. Ainsi, Moore *et al.* (2008) estiment que les flux de SGD dans l'Atlantique, principalement des RSGD, représentent 80 à 160% des flux d'eau apportés par les rivières. Ils pourraient apporter selon eux plus de nutriments que certaines rivières sur certaines zones côtières et du coup favoriser les processus d'eutrophisation ou des blooms alguaire. En Méditerranée, Rodellas *et al.* (2015a) ont récemment estimé que l'apport de SGD est équivalent à 16 fois celui des rivières et que les flux de nutriments (azote, phosphore et silice) correspondants seraient comparables aux apports par les rivières plus l'atmosphère.

Les SGD peuvent donc avoir un fort impact localement ou à très grande échelle sur les cycles géochimiques dans l'océan (Burnett *et al.* 2006; Moore *et al.* 2008; Knee and Paytan, 2011 ; Santos *et al.* 2012; Rodellas *et al.* 2015a), et leur quantification précise est devenue une question de recherche de première importance.

I.2 Méthode de quantification des SGD

Il existe différentes méthodes pour quantifier les SGD que l'on peut regrouper en trois catégories : les mesures directes, la modélisation hydrologique et l'utilisation de traceurs radioactifs

naturels. Cette dernière catégorie, qui a été utilisée dans le cadre de cette thèse, sera décrite de façon complète dans la section I.2.6.

I.2.1 Mesures directes de la vitesse de l'eau

Les sources karstiques sont caractérisées par des conduits dans lesquels l'eau s'écoule généralement vers la mer (parfois l'eau de mer remonte dans le conduit). Le débit de SGD peut être estimé en mesurant la vitesse de l'eau dans le conduit ou à l'exutoire puis en la multipliant par la section. La mesure de la vitesse peut se faire de différentes façons. Des courantomètres, tels que les moulinets ou des courantomètres électromagnétiques, ont été utilisés pour mesurer la vitesse de l'eau à l'intérieur de conduits (Stefanon and Cotecchia, 1969 ; Irie and Al-Assad, 2002 ; Cortes *et al.* 2000). Le moulinet est constitué d'une hélice qui doit être placée face au courant pour être entraînée par la vitesse de l'eau. Une courbe d'étalonnage propre au moulinet est utilisée pour convertir la vitesse de rotation de l'hélice en vitesse d'écoulement. Les courantomètres électromagnétiques génèrent un champ magnétique dans le fluide en mouvement, créant ainsi une force électromotrice proportionnelle à la vitesse de l'écoulement.

La vitesse de l'eau dans les conduits peut également être estimée par différence de charge entre une mesure amont et une mesure aval. Le débit dans le conduit (Q) est relié à la différence de charge (ΔH) par la relation générale suivante :

$$Q = a\sqrt{\Delta H}$$

où a est un coefficient correcteur intégrant la surface du conduit et le coefficient de frottement. Il est généralement estimé par des mesures ponctuelles du débit faites avec un courantomètre. Cette dernière méthode est utilisée pour estimer le débit dans le conduit de la source principale de la calanque de Port-Miou (Cavalera, 2007).

Ces mesures directes permettent l'enregistrement des données et ont l'avantage de fournir des mesures à courtes échelles de temps pour approcher les variations diurnes à saisonnières. Les mesures à l'intérieur des conduits sont plus précises que celles faites à l'exutoire car moins soumises aux variations de la mer (marée, tempêtes...), mais l'accès à l'intérieur du conduit n'est pas toujours possible.

I.2.2 Piézomètres/ Loi de Darcy

Le flux de SGD peut être évalué en calculant l'écoulement de l'eau dans l'aquifère côtier (Oberdorfer *et al.* 1990 ; Mulligan and Charrette, 2006 ; Ouyang 2012). La loi de Darcy, établie par Henry Darcy en 1856, exprime le débit d'eau s'écoulant dans un aquifère en fonction de sa conductivité hydraulique et du gradient hydraulique du fluide.

$$Q = SK \frac{\Delta H}{L}$$

avec Q le flux de SGD de Darcy (m³/s), S la surface de la section étudiée (m²), K la conductivité hydraulique (m/s), ΔH/L le gradient hydraulique, ΔH la différence des hauteurs piézométriques entre piézomètres et L la distance entre ces piézomètres.

Connaissant la conductivité hydraulique du système, l'estimation du flux de SGD peut se faire en mesurant les hauteurs piézométriques dans différents piézomètres et à plusieurs profondeurs. Mais le problème majeur est de déterminer la conductivité hydraulique qui dépend des propriétés du milieu poreux de l'aquifère et du fluide qui s'écoule, selon des équations telles que :

$$K = \frac{k\rho g}{\mu} \quad \text{ou} \quad K = \frac{kg}{v}$$

où k est la perméabilité intrinsèque du milieu poreux (m²), ρ est la masse volumique du fluide (kg/m³), g est l'accélération de la pesanteur (m/s²), μ est la viscosité dynamique du fluide (kg/m/s) et v est la viscosité cinématique (m²/s).

En plus d'être difficile à estimer, K n'est pas forcément homogène dans tout l'aquifère où il peut varier de plusieurs ordres de grandeur (Burnett *et al.* 2006). Pour pallier ce problème, certains auteurs combinent leurs mesures avec des mesures de débit par "seepage-meter", des systèmes positionnés sur le sédiment qui mesurent directement l'eau s'écoulant vers la colonne d'eau par advection (e.g., Barwell and Lee, 1981 ; Taniguchi, 1995). Ils estiment alors la conductivité hydraulique du milieu en utilisant les débits de ces appareils et le gradient hydraulique mesuré dans les piézomètres.

L'avantage d'utiliser la loi de Darcy est qu'elle permet d'estimer uniquement les apports d'eau souterraine continentale et donc les FSGD, mais ce calcul reste totalement indirect.

I.2.3 Bilan d'eau

A l'échelle d'un bassin versant, le bilan en eau peut être utilisé pour estimer les flux de SGD (Burnett *et al.* 2006 ; Gwak *et al.* 2014) selon une équation générale qui est :

$$P = ET + Q + Q_{GW} + \Delta S$$

où P est l'apport d'eau par les précipitations (mm/an), ET l'évapotranspiration (mm/an), Q le flux d'eau de surface (mm/an), Q_{GW} le flux d'eau souterraine (mm/an) et ΔS la variation du stock d'eau (mm/an). Cette variation peut être considérée comme négligeable sur de longues périodes, et le débit d'eau souterraine (m³/an) peut être évalué si on connaît précisément les trois premiers termes et la section transversale d'écoulement (m²). La limite de cette méthode est l'imprécision obtenue sur le flux de décharge qui est souvent du même ordre de grandeur que les incertitudes des autres termes du

bilan (Burnett *et al.* 2006). Par ailleurs quand l'étendue de la zone de décharge est inconnue, le flux de SGD est estimé en volume par unité de longueur de la côte (Robinson, 1996 ; Sellinger, 1995), ce qui rend le résultat difficilement comparable aux résultats des autres méthodes. Enfin, comme les deux précédentes, cette méthode permet d'estimer uniquement les flux de FSGD.

I.2.4 Seepage meters

Les "seepage meters" (pas de traduction française, le terme "chambre benthique" s'en rapproche le plus) sont des appareils manuels ou automatisés qui ont été développés pour mesurer les SGD (Lee, 1977 ; Taniguchi and Fukuo, 1993 ; Taniguchi and Iwakawa, 2001 ; Paulsen *et al.* 2001 ; Weinstein *et al.* 2011 ; Povinec *et al.* 2012 ; Godoy *et al.* 2013 ; Uddameri *et al.* 2014).

Le "seepage meter" manuel le plus utilisé est celui développé par Lee (1977). Il est constitué d'un bidon en acier, ouvert à sa base, qui est enfoncé dans le sédiment et dont la section fermée en haut est percée d'un trou sur lequel est fixé un sac en plastique. L'augmentation du volume d'eau dans le sac est mesurée sur des intervalles de temps fixé et permet d'obtenir le flux de SGD. Un des avantages de cet appareil est que l'eau advectée dans le sac peut être analysée pour la température, salinité, conductivité, radio-éléments, isotopes stables de l'eau etc... L'inconvénient majeur est qu'il ne fournit qu'une valeur très ponctuelle en terme d'espace et de temps du flux de SGD et qu'il demande une grosse charge de travail pour le mettre en place, surtout si pour améliorer la précision de la valeur de SGD on doit multiplier le nombre de "seepage meter". Ce "seepage meter" est dit manuel car la mesure est indirecte, à la différence des appareils automatisés décrits ci-dessous.

Le "Heat type automated seepage meter" développé par Taniguchi and Fukuo (1993) est constitué d'une chambre à moitié enfoncée dans les sédiments dont la partie haute est reliée à un tube en PVC assez fin dans lequel circule l'eau advectée. Un fil en alliage métallique génère des impulsions de chaleur dans le tube. La température de l'eau est mesurée en début du tube, avant d'être chauffée, puis elle est également mesurée dans le tube à intervalle régulier. Le principe de mesure est basé sur le fait que le temps de trajet d'une impulsion de chaleur dépend de la vitesse d'advection du flux d'eau à travers le tube. Les mesures de flux de SGD peuvent être faites pendant deux mois avec des intervalles de 10 minutes ou pendant plusieurs jours avec un pas de 5 minutes. Cette technique permet notamment de mettre en évidence les variations diurnes du flux de SGD. Taniguchi and Iwakawa (2001) ont développé un seepage meter de type "continuous heat" dans lequel la chaleur est générée continuellement d'un côté du tube et où le gradient de température entre les deux extrémités du tube permet de déterminer le flux d'eau qui le traverse. Quand il n'y a pas de flux d'eau, le gradient de température dans le tube est maximal et il diminue quand la vitesse du flux d'eau augmente.

Le "Dye-dilution seepage meter" développé par Sholkovitz *et al.* (2003) (et utilisé par Povinec *et al.* 2012) est constitué d'un "seepage meter" et d'une chambre de mélange montée en série dans laquelle un colorant est injecté toutes les heures. Ce colorant est mesuré toutes les 5 minutes par un spectrofluorimètre du type utilisé pour l'analyse des nutriments (WS EnviroTech Ltd. model NAS-2E), et son taux de dilution est directement proportionnel au flux d'eau à travers la surface de sédiment.

L' "Ultrasonic seepage meter" développé par Paulsen *et al.* (2001) et utilisé par Uddameri *et al.* (2014) est constitué d'une chambre en acier à moitié enfoncée dans le sédiment sur laquelle est fixé un appareil de mesure de flux par ultrasons (Controlotron Inc., Hauppauge, NY model 1010). Comme le temps de trajet d'une onde d'ultrason dépend de la salinité et de la température, cet appareil peut aussi fournir la salinité et la température des SGD.

Si ces appareils ont l'intérêt d'offrir une mesure directe du flux, ils ont plusieurs inconvénients. Ils ne permettent de travailler que sur des zones limitées à la taille des chambres benthiques, de quelques décimètres de diamètre. Pour avoir une valeur plus représentative, il faut donc multiplier leur nombre et réaliser des transects. Leur pose est très compliquée par 2 à 3 m de fond à peine, et ils ne peuvent pas être utilisés dans des environnements soumis à de forts courants car ils peuvent induire un flux d'eau à travers les sédiments en contournant les "seepage meters", ni dans des zones de déferlement de vagues où ils peuvent être délogés (Huettel *et al.* 1996). Enfin, les appareils automatisés peuvent être relativement coûteux pour une utilisation limitée à ce type d'étude.

I.2.5 Modélisation

L'utilisation de modèles pour estimer des flux de SGD est apparue dans les années 1980 et a progressivement augmenté avec l'amélioration des codes de calculs. Plusieurs modèles numériques et des extensions de code ont été développés pour décrire l'hydrologie des eaux souterraines dans un bassin versant, mais je n'en présenterai que quelques-uns ici.

MODFLOW est un modèle 3D qui est considéré comme un standard international pour simuler et prédire les flux d'eau souterraines et les interactions entre les eaux souterraines et les eaux de surface (Smith and Zawadzki, 2003). Il peut simuler des flux stationnaires ou non-stationnaires dans un système irrégulier dans lequel les couches de l'aquifère peuvent être confinées, non confinées ou bien constituer une combinaison des deux. La conductivité hydraulique de chaque couche peut varier spatialement et être anisotrope (variable selon la direction) mais le modèle n'autorise pas des anisotropies non-orthogonales, ce qui est pourtant le cas dans les systèmes fracturés. Une autre contrainte du modèle est que la densité de l'eau et la viscosité dynamique (et donc la température) doivent être constantes dans tout le domaine.

Le modèle FEFLOW pour Finite Element subsurface FLOW system a été développé par Diersh (1996) puis amélioré par la suite (Smith and Zawadzki, 2003). Il permet de simuler les flux d'eau souterraine et les transports de masse et de chaleur dans des milieux poreux ou fracturés. Contrairement à MODFLOW, ce modèle prend en compte les effets de la densité de l'eau ce qui permet de simuler à la fois les décharges d'eau douce vers l'océan et la recirculation d'eau salée (Smith and Zawadzki, 2003).

Le modèle MIKE SHE peut simuler toute la partie terrestre du cycle hydrologique ainsi que les flux d'eaux souterraines. Ce modèle peut être utilisé pour l'analyse et la gestion de la ressource en eau, à usage domestique ou industriel, liée aux eaux de surface et souterraines. HGS (HydroGeoSphere) est un autre modèle 3D qui prend lui aussi en compte tous les composants clés du cycle hydrologique. Il permet de résoudre à la fois les flux de surface et d'eau souterraine ainsi que le transport d'énergie et fournit un bilan d'eau complet.

Si ces modèles ont l'intérêt de simuler les flux quelles que soient les conditions et la configuration du site, leur inconvénient est qu'ils nécessitent une grande quantité des données de terrain pour être correctement calés et qu'il faut définir le plus précisément possible les conditions aux limites telles que : la topographie, la géologie, la conductivité hydraulique, la salinité de l'eau etc... (e.g. Smith and Zawadzki, 2003). Ces données sont généralement inexistantes si l'aquifère n'est pas considéré comme de grande valeur pour la ressource en eau.

I.2.6 Les isotopes du radium et le radon-222 pour tracer et quantifier les SGD

L'utilisation de radionucléides à courte période pour quantifier les SGD a connu un succès grandissant ces deux dernières décennies. Un avantage de ces traceurs naturels est qu'en règle générale la colonne d'eau a tendance à intégrer leur signal et qu'ils permettent ainsi d'étudier des environnements pour lesquels de grandes variations spatiales peuvent être attendues comme par exemple les aquifères de roches fracturées (Burnett *et al.* 2006).

I.2.6.1. Propriétés géochimiques du radium et du radon

Le radium a 4 isotopes: ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11.4$ jours), ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3.66$ jours), ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1600$ ans) et ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5.75$ ans), naturellement présents dans l'environnement. Ils font partie des chaînes de désintégrations de l'uranium-235, du thorium-232 et de l'uranium-238 (figure I.2) et se retrouvent dans tous les types de milieu : roches, sols, sédiments, eaux de surface (rivières, lacs, étangs, mers et océans) et eaux souterraines.

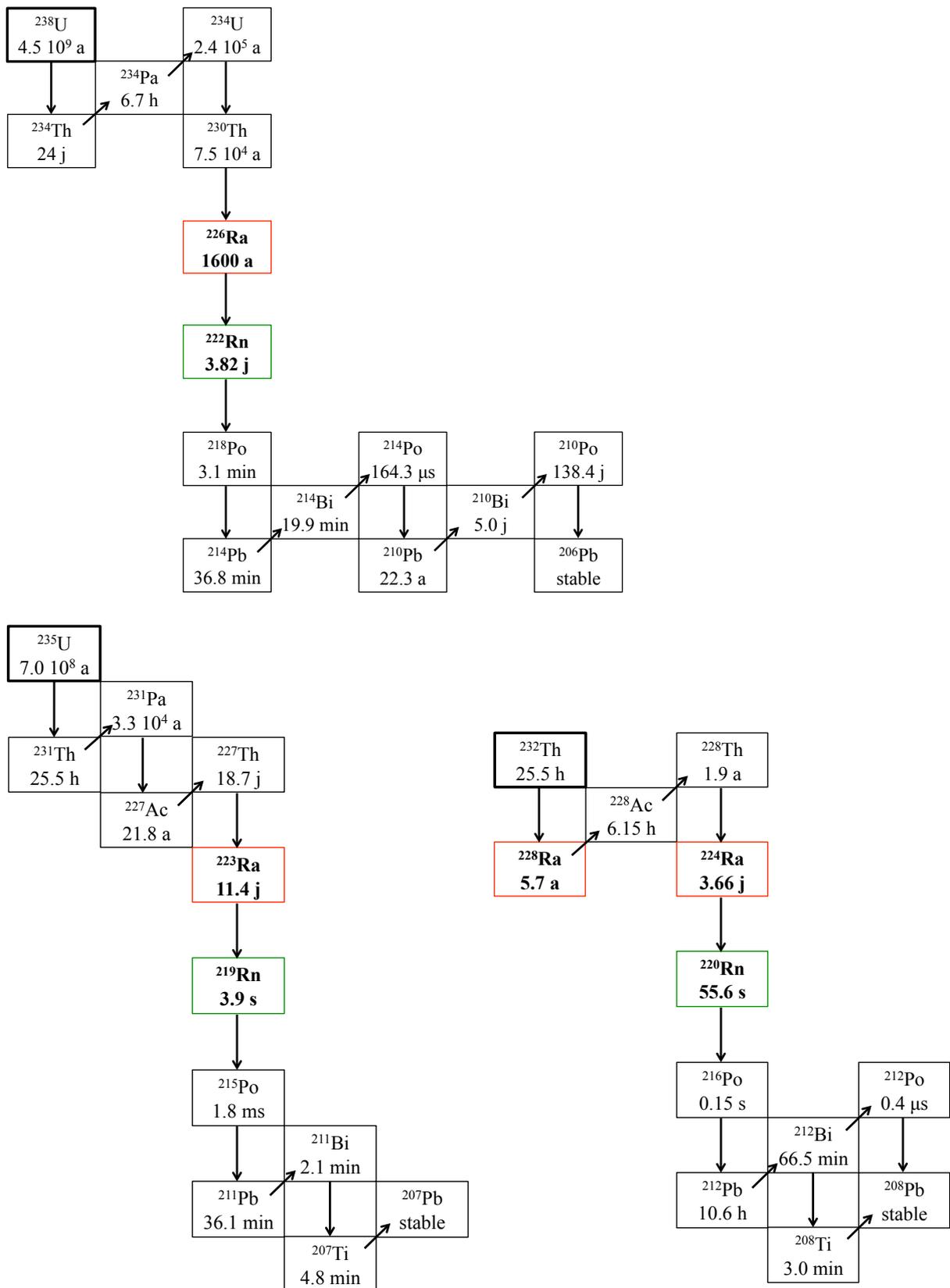


Figure I.2 : Chaines de désintégration de l'Uranium-238, de l'Uranium-235 et du Thorium-232. Les flèches verticales correspondent à des désintégrations alpha alors que les flèches en diagonale représentent les désintégrations beta.

Dans l'encaissant et dans les particules sédimentaires, une partie du radium peut se trouver à l'intérieur du grain, ce qui le rend peu disponible. Cette partie ne peut être transférée dans l'eau porale que lors de processus d'érosion/lessivage. Une autre partie peut se trouver à la surface de ces phases solides ("surface bound Ra") après avoir été adsorbée ou co-précipitée, comme par exemple sur des oxyde de Fer ou de Manganèse (Gonneea *et al.* 2008). Cette fraction est alors soumise aux processus de désorption selon les conditions géochimiques de l'eau en contact avec ces composés.

Dans l'eau douce le radium est peu soluble et est transporté majoritairement adsorbé sur les particules ou colloïdes (Krest *et al.* 1999). Lorsque la salinité augmente, ce radium se désorbe par échange ionique pour passer essentiellement sous forme dissoute à partir d'une salinité de 5 g/L (Krest *et al.* 1999).

Le radium est produit dans les eaux souterraines à partir de l'uranium dissous et de la désorption ou relargage de l'encaissant solide, et ses activités y sont d'un à deux ordres de grandeur supérieures à celles de l'eau de mer (Moore, 1996). Une fois sortie en mer, le radium des SGD reste sous forme dissoute et ses activités évoluent seulement en fonction du mélange hydrodynamique et de la décroissance radioactive (Charrette *et al.* 2008). Cette particularité fait que les isotopes du radium sont très utiles pour étudier les SGD soit pour un simple traçage, soit pour quantifier les flux (Moore, 1996).

L'étude des différents isotopes du radium permet en plus de contraindre les mélanges d'eau à différentes échelles de temps, d'estimer l'âge "apparent" de l'eau (i.e. le temps écoulé à partir du moment où l'eau est arrivée en mer ; Dulaiova and Burnett, 2008; Burnett *et al.*, 2008) ou bien de quantifier des sources multiples de SGD (Garcia-Solsona, 2009). Les isotopes "à vie courte" du radium, c'est à dire les isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra qui ont des demi-vies de l'ordre de quelques jours et qui vont donc décroître sur de courtes distances, sont plus spécifiquement utilisés pour quantifier les SGD et étudier les processus de mélange le long de la côte (Moore, 2000, 2007 ; Moore and Krest 2004; Dulaiova *et al.*, 2006; Hancock *et al.* 2006 ; Moore *et al.* 2008)

Le radon est un gaz noble radioactif qui a 3 isotopes naturellement présents dans l'environnement : ^{219}Rn ($T_{1/2} = 3.96$ sec), ^{220}Rn ($T_{1/2} = 55.6$ sec) et ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3.84$ jours). Ils sont produits par désintégrations radioactives alpha des isotopes du radium (figure I.2). Comme pour le radium, le ^{222}Rn produit par le radium-226 est enrichi dans les eaux souterraines de plusieurs ordres de grandeurs par rapport à l'eau de mer. Le radon a également une très forte affinité pour les liquides denses non-aqueux dans lesquels sa solubilité est environ 40 fois plus élevée que dans l'eau (Schubert *et al.* 2001). Cette propriété le rend très utile pour étudier les contaminations des nappes souterraines par des hydrocarbures par exemple (Schubert *et al.* 2007a, b et c; Chen *et al.* 2014).

Grâce à sa demi vie adaptée, il est le seul isotope utilisable pour étudier les SGD en zone côtière (Burnett *et al.*, 2006). Le radon n'est pas soumis aux processus d'adsorption ou de désorption et il a un comportement conservatif dans l'eau de mer. Cependant, contrairement au radium, le radon est

un gaz et les échanges avec l'atmosphère doivent être quantifiés afin de pouvoir estimer les SGD. Or ce dégazage peut être difficile à étudier (voir chapitre 2).

L'utilisation du radon pour tracer et quantifier les SGD a fortement augmenté au milieu des années 2000 (Burnett *et al.* 2003b, 2006, Burnett and Dulaiova 2006, Dulaiova *et al.* 2006; Santos *et al.* 2011; Kluge *et al.* 2012) avec l'amélioration des appareils et des techniques de mesures en continu du ^{222}Rn dans l'eau (Dulaiova *et al.* 2005).

Dans cette thèse, seuls les isotopes à vie courte du radium : ^{223}Ra et ^{224}Ra ainsi que le ^{222}Rn ont été utilisés pour étudier les SGD.

I.2.6.2 Les bilans de masse du Ra et du Rn

Les bilans de masse de radium ou de radon permettent de quantifier les flux de SGD en supposant un état stationnaire, c'est-à-dire que la somme des leurs termes sources doit être égale à celle des termes puits. Les flux de radio-isotopes apportés par les SGD peuvent être déterminés à partir du moment où l'on connaît tous les autres termes sources et puits sur la zone d'étude (figure I.3; Moore, 1996, Burnett and Dulaiova 2006; Burnett *et al.* 2006; Garcia-Solsona *et al.* 2008a; Moore *et al.* 2008). Ces flux peuvent être ensuite convertis en flux d'eau en connaissant les activités dans les eaux souterraines. Les bilans sont réalisés dans une "boite" qui doit être la zone sous l'influence de SGD. Elle doit être pour ceci définie le mieux possible, aussi bien dans ses limites horizontales qu'en profondeur et volume.

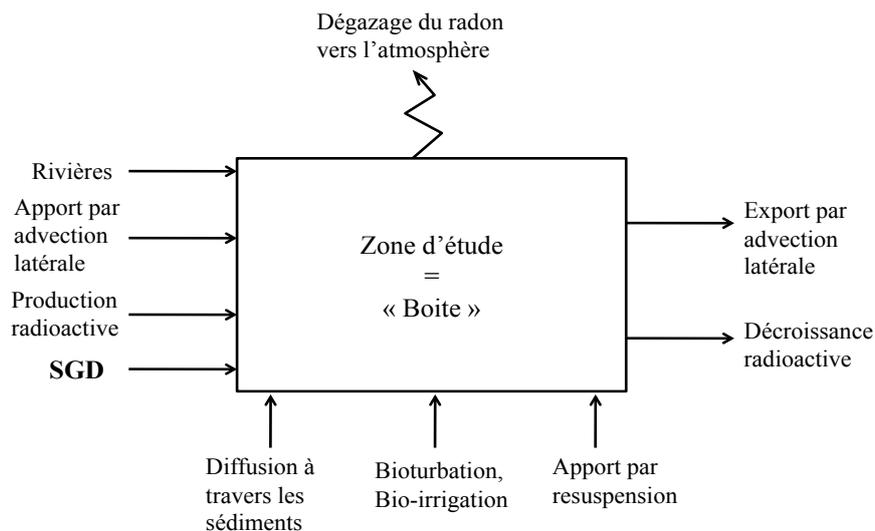


Figure I.3 : Schéma d'une boîte d'étude avec les différents termes sources et puits pour le radium et le radon.

Les bilans à l'état stationnaire s'écrivent de la façon suivante :

$$F_{SGD} + F_R + F_{Prod} + F_{in} + F_{res} + F_{Bio} = F_{dec} + F_{out} (+F_{atm})$$

Les différents termes sont :

F_{SGD} : l'apport par les SGD, estimé en multipliant l'activité en radio-élément dans l'eau souterraine (end-member, pas toujours évident à déterminer) par le débit d'eau souterraine (qui est le terme inconnu de cette équation).

F_R : l'apport par les rivières, estimé en multipliant l'activité en radio-élément dans les rivières par les débits d'eau des rivières.

F_{prod} : l'apport par production radioactive du parent, estimé en multipliant l'activité du radio-élément parent dans l'eau de la boîte par la constante de désintégration du radio-élément fils et le volume de la boîte.

F_{in} : l'apport par advection latérale depuis l'extérieur, estimé en multipliant l'activité en radio-élément à l'extérieur de la boîte (end-member) par le débit d'eau advectée entrant.

F_{dec} : la perte par décroissance radioactive, estimée en multipliant l'activité moyenne en radio-élément dans la boîte par la constante de désintégration du radio-élément fils et le volume de la boîte.

F_{out} : l'export par advection latérale vers l'extérieur, estimé en multipliant l'activité moyenne en radio-élément dans la boîte par le débit d'eau sortant de cette boîte vers l'extérieur.

F_{atm} : le dégazage du radon vers l'atmosphère, estimé à partir du gradient des activités en ^{222}Rn entre l'eau et l'air, multiplié par un coefficient de transfert qui peut prendre plusieurs expressions.

F_{diff} : l'apport par diffusion à travers les sédiments, estimé de différentes manières dans la littérature.

F_{res} : l'apport par resuspension, qui correspond au flux de radio-élément par mélange entre l'eau porale et la colonne d'eau et pour le radium le phénomène de désorption du radium des particules remises en suspension doit également être pris en compte. Cet apport par la resuspension est généralement négligé.

F_{bio} : l'apport par bioturbation et bio-irrigation. Cet apport est lui aussi négligé dans la majorité des cas, ou bien il peut être incorporé dans le terme de diffusion suivant la manière dont ce dernier a été calculé (Moore *et al.* 2011).

I.3 Objectifs de la thèse et cadre de recherche

I.3.1 Problématique

Si les bilans en radio-éléments ont été utilisés dans de nombreuses études depuis plusieurs années pour quantifier les SGD, il reste des questionnements scientifiques sur certains termes et processus, notamment sur la précision des estimations de flux à l'interface sédiment - eau et air - eau.

La démarche de cette thèse était d'apporter des précisions sur ces termes afin de permettre une meilleure quantification des flux de SGD. Plus précisément, je me suis intéressée à 3 aspects qui sont :

- 1) L'évaluation du dégazage du radon vers l'atmosphère
- 2) L'évaluation du flux diffusif du radon et du radium à travers les sédiments
- 3) L'imprécision des calculs de flux qui peut être associée à l'estimation des activités moyennes pour une boîte donnée.

Tout en travaillant sur ces processus, un deuxième objectif était d'évaluer les SGD pour des environnements méditerranéens typiques et contrastés. Il s'agissait en premier lieu de voir l'importance qu'ils peuvent prendre dans ce contexte environnemental où les apports de surface sont souvent limités, notamment l'été. Parallèlement, cette approche devait permettre au laboratoire d'acquérir les compétences pour être capable de reproduire la méthodologie sur d'autres sites méditerranéens.

Ce mémoire est structuré en 4 chapitres, dont deux sont basés sur des articles scientifiques publiés au cours de ce doctorat.

Le chapitre 1 présente le matériel et la méthodologie d'analyse du radon et des isotopes à courte période du radium utilisés au cours de la thèse. La démarche a été de mettre en place l'utilisation et la calibration du RaDeCC (radium) et RAD7 (radon) pour des analyses d'eau dans tous les types d'échantillons dissous. Le fonctionnement des appareils, des analyses d'échantillons et le traitement des données sont expliqués dans ce chapitre.

Le chapitre 2 correspond à un article publié dans *Journal of Environmental Radioactivity*. Il concerne l'estimation d'une équation empirique reliant le coefficient de transfert du radon à la vitesse du vent, une étude qui a été réalisée sur l'étang de Berre (Bouches-du-Rhône). La première partie du chapitre est dédiée à un aperçu des différentes équations existantes dans la littérature. L'étude elle-même a consisté à réaliser un bilan de masse du radon sur tout l'étang pour ensuite déterminer le flux atmosphérique du radon considéré comme une inconnue. Le travail s'est fait pour plusieurs conditions de vent et a permis d'estimer des coefficients de transfert du gaz pour plusieurs vitesses de vent et de déterminer une équation empirique.

Le chapitre 3 est constitué d'un article publié dans *Journal of Hydrology* concernant l'estimation des bilans de ^{223}Ra , ^{224}Ra et ^{222}Rn dans la lagune de Mar Menor (Espagne). Après une détermination des flux de ces radio-éléments, la discussion porte plus particulièrement sur le processus de flux diffusif et de resuspension. Cet article discute le choix de l'activité en radio-éléments du end-

member et utilise la modélisation hydrodynamique dans la lagune pour différencier les apports de surface et les SGD. A notre connaissance cette combinaison géochimie-modèle hydrodynamique est une des premières à être publiée. L'article est complété à la fin du chapitre par une partie plus détaillée sur le flux diffusif du radon et du radium avec une synthèse bibliographique sur les méthodes utilisées pour estimer ce flux.

Le chapitre 4 est consacré à la vérification de la précision de la méthode d'estimation du flux de SGD par bilan de radium dans la calanque de Port-Miou (Bouches-du-Rhône), où une source karstique est connue et son débit mesuré par capteur de pression. Après avoir défini les limites de la boîte dans laquelle les bilans doivent être estimés, j'ai combiné les bilans d'eau, de sel et de radium pour estimer le débit de la source et les débits d'eau entrant et sortant de la calanque. La discussion porte notamment sur le choix des valeurs moyennes utilisées dans la boîte pour calculer ces différents bilans.

I.3.2 Contexte de recherche

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du programme MISTRALS : "Mediterranean Integrated Studies at Regional And Local Scales" (<http://www.mistrals-home.org/spip/?lang=fr>), un méta-programme français à visée internationale et dont le but est : a) de comprendre le fonctionnement environnemental du bassin méditerranéen dans le cadre du changement global et b) de rendre les données de recherche accessibles aux acteurs territoriaux et aux gestionnaires. Un de ses objectifs est de répondre aux enjeux sociétaux, environnementaux et économiques, nationaux et internationaux, pour le développement durable des pays et des populations du pourtour Méditerranéen.

Mistrals regroupe 8 programmes internationaux de thématiques variées centrées sur la Méditerranée et les enjeux du changement global: le cycle de l'eau (**HyMeX** : Hydrological cycle in the Mediterranean eXperiment) ; la réponse de l'écosystème marin au changement global (**MERMeX** : Marine Mediterranean eXperiment) ; les évolutions sociales, politiques et économiques des sociétés (**SocMed** : Sociétés en Méditerranée), l'environnement atmosphérique (**ChArMeX** : Chemistry-Aerosol Mediterranean eXperiment), les interactions entre les processus dynamique de la lithosphère (**TERMeX** : Terra Mediterranean eXperiment) ; les anthropo-écosystèmes ruraux et périurbains sous contraintes (**SICMED** : Surfaces et Interfaces Continentales Méditerranéennes) ; les interactions entre climat, sociétés et civilisations du monde méditerranéen au cours de l'holocène (**PaleoMeX** : Paleo Mediterranean eXperiment), et le suivi de la biodiversité spécifique de la région méditerranéenne (**BioDivMex** : BioDiversity of the Mediterranean eXperiment).

Mon travail sur les eaux souterraines en zone côtière s'est réalisé dans le cadre de deux de ces programmes : SICMED, avec l'étude effectuée sur la lagune de Mar Menor (chapitre 3) et MERMeX, avec les études sur la calanque de Port-Miou et l'étang de Berre (chapitres 4 et 2).

SICMED (<http://www.sicmed.net/>) vise à contribuer à une gestion plus raisonnée des anthropo-écosystèmes méditerranéens en analysant les principales questions scientifiques sur des écosystèmes typiques et en transmettant les connaissances aux décideurs et gestionnaires. Pour cela, il s'intéresse :

- aux processus biophysiques qui impactent les cycles biogéochimiques et hydrologiques,
- aux évolutions biotechniques (pratiques agricoles, ouvrages hydrauliques...),
- aux dynamiques sociales et territoriales (gouvernance, économie...).

Le programme est particulièrement tourné sur les problématiques de gestion de l'eau, aussi bien en terme d'approvisionnement, d'utilisation et de dégradation de sa qualité.

Le programme MERMEX (http://mermex.pytheas.univ-amu.fr/?page_id=62) étudie la manière dont le changement global (évolutions du et associées au climat, apports de contaminants) s'opère en Méditerranée et cherche à prédire comment l'écosystème marin va répondre à ces changements. L'objectif principal du programme est d'identifier les impacts du changement climatique et des activités socio-économiques sur les flux biogéochimiques, les écosystèmes marins et la biodiversité. Cinq groupes de travail ("Work Package" : WP) ont été définis avec des recherches ciblées sur :

- l'impact des changements hydrodynamiques sur les bilans biogéochimiques méditerranéens (WP1),
- les processus écologiques, les interactions entre la biogéochimie et la chaîne trophique (WP2),
- les interactions océan-continent et les événements extrêmes (WP3),
- les interactions air-mer (WP4),
- la synthèse des données existantes et futures pour la gestion des écosystèmes (WP5).

Mes travaux étaient développés dans le cadre du WP 3, qui s'intéresse à tous les apports continentaux et donc inclut les études sur la quantification et l'estimation de l'effet des SGD en Méditerranée sur les écosystèmes.

Chapitre 1 :

1. Matériel et méthodes

Un des objectifs méthodologiques de ma thèse a été de mettre en place au CEREGE l'analyse du ^{224}Ra et ^{223}Ra dans l'eau par RaDeCC et d'approfondir la méthode d'analyse du ^{224}Ra et ^{226}Ra dans l'eau par RAD7 au CEREGE. Ce qui implique : de connaître le fonctionnement des appareils, de fabriquer des standards afin de calibrer les différents systèmes et d'analyser les bruits de fond.

1.1. RaDeCC

L'analyse des isotopes 223 et 224 du radium se fait avec un appareil dénommé RaDeCC pour "Radium Delayed Coincidence Counter". L'appareil ayant été acheté peu de temps avant le début de ma thèse, la mise en fonctionnement du RaDeCC a été faite durant les premiers mois de ma thèse.

1.1.1. Fonctionnement du RaDeCC

1.1.1.1. Système du RaDeCC

Le RaDeCC (figure 1.1) développé par Moore and Arnold (1996) sur la base des travaux de Giffin *et al.* (1963) permet de déterminer simultanément les activités du ^{223}Ra et ^{224}Ra dans l'eau. Son principe repose sur la mesure de signaux à coïncidence retardés générés par la décroissance radioactive du radon en polonium (qui a une très courte durée de vie) puis celle du polonium en plomb dans la cellule de scintillation. Les activités ^{223}Ra sont déterminées à travers l'analyse des désintégrations alpha générées par ses fils : le couple ^{219}Rn - ^{215}Po , et les activités ^{224}Ra sont elles déterminées par l'analyse du couple ^{220}Rn - ^{216}Po .



Figure 1.1 : Photo du RaDeCC installé à bord du Thétys II lors d'une campagne en mer en 2013

Le RaDeCC est un système qui fonctionne en circuit fermé et est constitué de (figure 1.2) :

- Une pompe, qui permet d'envoyer de l'hélium à travers tout le circuit à un débit constant de 5-6 L/ min,
- Une cartouche en PVC contenant l'échantillon (fibre-Mn),
- Une cellule de scintillation de 1.1 L en plexiglas dont l'intérieur est totalement recouvert d'une couche de sulfure de zinc phosphorescent activé avec de l'argent (ZnS:Ag) sur laquelle les désintégrations alpha vont réagir en créant des impulsions électriques.
- Un tube photomultiplicateur, placé en dessous de la cellule de scintillation, qui permet d'enregistrer et de multiplier les signaux créés par les désintégrations (PMT).
- Un préamplificateur

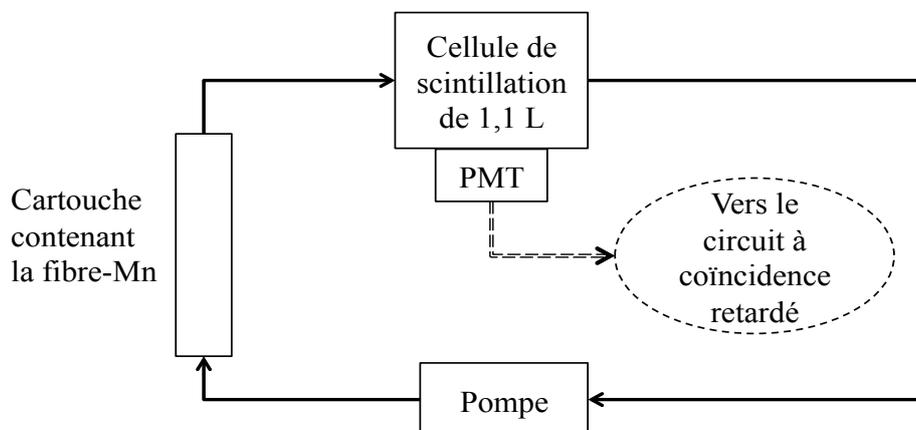


Figure 1.2 : Schéma du RaDeCC, simplifié à un seul détecteur.

Dans la cartouche en PVC, le radium adsorbé sur la fibre-Mn se désintègre en radon, qui est emporté par le flux d'hélium dans la cellule de scintillation où il se désintègre en polonium. L'hélium est le gaz utilisé dans le circuit fermé car dans l'air les particules alpha peuvent rencontrer d'autres particules qui leur feront perdre de leur énergie et dévier de leur trajectoire. L'hélium a la particularité de n'atténuer que très faiblement le trajet de ces particules dans la cellule de scintillation (Giffin *et al.* 1963) et donc il facilite le trajet jusqu'au détecteur des isotopes du radon qui ont une demi-vie très courte.

1.1.1.2. Discrimination et enregistrement des signaux

Dans la cellule de scintillation, chaque fois qu'une particule alpha est émise et qu'elle touche la surface de la cellule recouverte de ZnS:Ag, un photon est produit. Ce photon est envoyé sur un photomultiplicateur puis le signal est transformé en impulsion électrique. Cette impulsion est dirigée vers 3 circuits électriques différents : le canal total, le canal 219 et le canal 220 (figure 1.3). Le canal

"total" enregistre un "coup" à chaque impulsion. La valeur de $\text{cpm}_{\text{total}}$ est obtenue en divisant les "coups" totaux par le temps de comptage. Le canal 219 permet de déterminer les "coups" associés au ^{219}Rn (coups 219) et le canal 220 ceux du au ^{220}Rn (coups 220). Après traitement, ces "coups" permettent d'obtenir les activités en ^{223}Ra et ^{224}Ra respectivement.

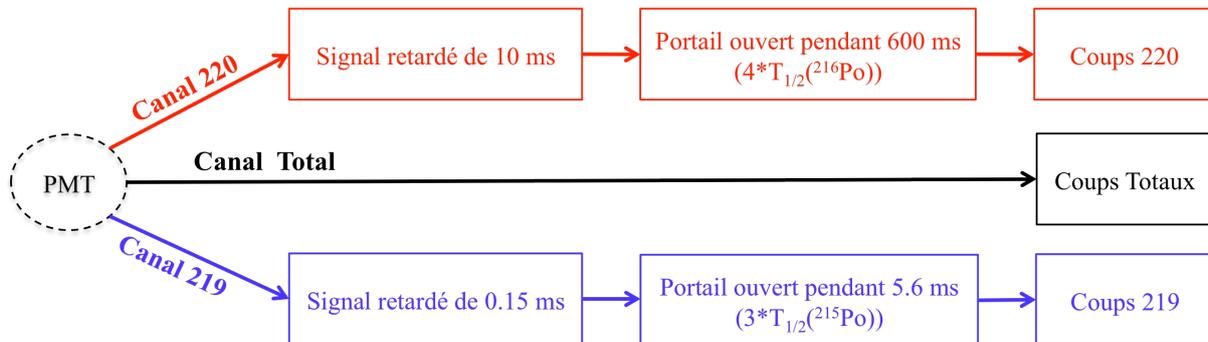


Figure 1.3 : Schéma représentant le fonctionnement (temps de retard et durée d'ouverture des portails) des différents canaux (220, 219 et total) du RaDeCC.

Dans le circuit 219, l'impulsion électrique est retardée de 0.15 ms pour permettre au circuit de se stabiliser. Cette impulsion enclenche l'ouverture d'un portail ("gate") qui reste ouvert pendant 5.6 ms (temps équivalent à trois périodes radioactives du ^{215}Po). Chaque seconde impulsion détectée pendant ce laps de temps est enregistrée dans le canal 219 comme étant un coup 219. Cette deuxième impulsion est généralement due à la particule alpha émise lors de la désintégration du ^{215}Po (demi-vie = 1.78 ms) mais elle ne sera enregistrée que si une particule alpha (émise par son père, le ^{219}Rn ; demi-vie = 3.96 s) a ouvert le portail au cours des 5.6 ms précédentes. En divisant les "coups" 219 par le temps de comptage on obtient une valeur en coups par minutes notée cpm 219.

Dans le circuit 220, cette même impulsion électrique est retardée de 10 ms pour que le ^{215}Po produit par le ^{219}Rn ait le temps de se désintégrer et donc pour que l'on n'enregistre pas un coup dû à la décroissance du ^{219}Rn dans le canal 220. Cette impulsion enclenche l'ouverture d'un portail qui reste ouvert pendant 600 ms (temps équivalent à quatre périodes radioactives du ^{216}Po). Chaque seconde impulsion détectée pendant ce laps de temps est enregistrée dans le canal 220 comme étant un coup 220. Cette deuxième impulsion est généralement due à la particule alpha émise lors de la désintégration du ^{216}Po (demi-vie = 0.145 s). En divisant les "coups" de 220 par le temps de comptage on obtient une valeur en coups par minute notée cpm 220.

1.1.2. Traitement des données

Malgré le système de coïncidence retardé (retard de l'ouverture des portails et durées d'ouverture différentes pour les canaux 220 et 219), certaines impulsions sont enregistrées dans un canal alors qu'elles ne le devraient pas. On peut les ranger en deux catégories : les impulsions appelées "chance coincidence events" qui sont causées par des impuretés dans le ZnS:Ag et les impulsions enregistrées dans le mauvais canal.

Les "chance coincidence events" doivent être soustraits aux valeurs obtenues dans les canaux 219 et 220 (Moore and Arnold 1996; Garcia-Solsona *et al.* 2008b; Moore 2008). Le nombre de "chance coincidence events" que l'on a dans le canal 220 (220CC) est décrit par la formule suivante (Giffin *et al.* 1963; Moore and Arnold 1996) :

$$220CC = \frac{\left[(cpmtotal - cpm220 - cpm219)^2 * t_{op} \right]}{\left\{ 1 - (cpmtotal - cpm220 - cpm219) * t_{op} \right\}}$$

avec cpm total, cpm 220 et cpm 219 les coups par minutes dans les canaux totaux, 220 et 219. t_{op} (en minutes) est la durée pendant laquelle le portail est ouvert, c'est à dire 0.01 min pour le canal 220.

Les données sont alors corrigées (corr220, en cpm) de la façon suivante :

$$corr220 = cpm220 - 220CC$$

Pour le calcul des "chance coincidence events" dans le canal 219 (219CC), il est plus approprié d'utiliser la valeur de corr220 plutôt que celle de cpm220 (Garcia-Solsona *et al.* 2008b). La formule qui permet de calculer les "chance coincidence events" dans le canal 219 est donc :

$$219CC = \frac{\left[(cpmtotal - corr220 - cpm219)^2 * t_{op} \right]}{\left\{ 1 - (cpmtotal - corr220 - cpm219) * t_{op} \right\}}$$

avec cpm total et cpm 219 les coups par minute dans les canaux totaux et 219, corr220, les coups par minute corrigés des "chance coincidence events" et t_{op} (en minutes) la durée pendant laquelle le portail est ouvert, c'est à dire $9.35 \cdot 10^{-5}$ min pour le canal 219.

Les données sont alors corrigées (corr219, en cpm) de la façon suivante :

$$corr219 = cpm219 - 219CC$$

Une deuxième correction est encore nécessaire pour éliminer les coups provenant d'un couple Rn-Po enregistré dans le mauvais canal. En effet, durant les 5.6 ms pendant lesquelles le portail du canal 219 reste ouvert, 2.55% des désintégrations du ^{216}Po ont lieu et sont alors enregistrées. Les cpm sont donc surestimés et une nouvelle correction est nécessaire pour obtenir la valeur finale (*final219*, en cpm):

$$final219 = corr219 - 0,0255 * corr220$$

Le portail du canal 220 reste ouvert 600 ms et des désintégrations liées au couple ^{219}Rn - ^{215}Po peuvent avoir lieu pendant cet intervalle. Elles sont normalement enregistrées dans le canal 219 (=1coup), mais 2 coups sont aussi enregistrés dans le canal 220 : 1 coup pour la désintégration du ^{219}Rn et 1 coup pour celle du ^{215}Po . La valeur finale (*final220*, en cpm) est déterminée par la formule suivante (Moore and Arnold 1996; Garcia-Solsona *et al.* 2008b) :

$$final220 = corr220 - \frac{[(2 * 0,8 * corr219)^2 * 0,01]}{[1 - 2 * 0,8 * corr219 * 0,01]}$$

Cette formule de correction est similaire à celle de la correction des "chance coincidence events". Elle prend cependant en compte l'efficacité du détecteur pour les désintégrations du ^{219}Rn et ^{215}Po qui est de 0.8, et qui doit être multipliée par 2 car il faut prendre en compte à la fois les désintégrations du ^{219}Rn et celles du ^{215}Po . 0.01 min correspond à la durée pendant laquelle le portail du canal 220 reste ouvert.

Remarque : dans plusieurs articles cette formule comporte une coquille, il y a un signe + à la place du signe - au dénominateur (Garcia-Solsona et al. 2008b; Scholten et al. 2010).

Les activités (en désintégration par minutes, dpm) sont déterminées en divisant les valeurs finales par les efficacités de mesures de chaque canal.

$$dpm219 = \frac{final219}{Eff\ 219}$$

$$dpm220 = \frac{final220}{Eff\ 220}$$

Les activités finales (dpm/L) sont obtenues après correction de ces valeurs par la décroissance radioactive (prélèvement-comptage) et le volume:

$${}^{223}\text{Ra} = \frac{dpm219}{\exp(-\lambda_{223\text{Ra}} * t) * V}$$

$${}^{224}\text{Ra} = \frac{dpm220}{\exp(-\lambda_{224\text{Ra}} * t) * V}$$

avec $\lambda_{223\text{Ra}}$ et $\lambda_{224\text{Ra}}$ les constantes de désintégration du ${}^{223}\text{Ra}$ ($4.21 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$) et du ${}^{224}\text{Ra}$ ($1.32 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$), t le temps écoulé entre le prélèvement et l'analyse et V est le volume d'eau filtré (L).

Lorsqu'il y a plus de 10 cpm dans le canal total, les activités en ${}^{224}\text{Ra}$ sont élevées et doivent être calculées d'une autre manière (Moore 2008) selon :

$${}^{224}\text{Ra}_{(tot)} = \frac{(cpm \text{ total} - total \text{ bkg cpm})}{Eff \text{ total} * \exp(-\lambda_{224\text{Ra}} * t) * V} - \frac{dpm219}{\exp(-\lambda_{223\text{Ra}} * t) * V}$$

où *total bkg cpm* est le bruit de fond dans le canal total en cpm.

Dans la suite de la thèse, les activités ${}^{223}\text{Ra}$ et ${}^{224}\text{Ra}$ seront reportées en Bq/m^3 au lieu de dpm/L pour être en accord avec le système international de mesure de radioactivité.

Toutes les incertitudes relatives associées aux termes décrits ci-dessus sont présentées dans l'article de Garcia-Solsona *et al.* (2008b) et sont calculées à partir de la formule de propagation d'erreurs suivante :

$$\Delta f = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 * (\Delta x_i)^2}$$

avec f le terme dont on souhaite calculer l'erreur associée (Δf). x_i sont les différents paramètres pris en compte dans le calcul de f , $\partial f / \partial x_i$ sont les dérivées partielles du terme f en fonction des différents paramètres x_i . Δx_i sont les erreurs associées aux paramètres x_i .

Remarque : dans l'article de Garcia-Solsona et al. (2008b), l'erreur associée au terme final220 comporte une petite erreur. La formule correcte est la suivante :

$$\Delta final220 = \sqrt{\Delta corr220^2 + \left[\frac{(2 \times 1.6^2 \times 0.01 \times corr219) - (1.6^3 \times 0.01^2 \times corr219^2)}{[1 - (1.6 \times 0.01 \times corr219)]^2} \times \Delta corr219 \right]^2}$$

1.1.3. Fabrication des standards et calibration du RaDeCC

Les efficacités des différents canaux sont déterminées à l'aide de standards que nous avons fabriqués en salle blanche selon le protocole de Scholten *et al.* (2010) à partir des mêmes solutions mères de l'IAEA : une solution d' ^{227}Ac à 19.75 dpm/g en équilibre séculaire avec le ^{223}Ra , une de ^{232}Th à 27.6 dpm/g en équilibre séculaire avec le ^{224}Ra et une de ^{226}Ra à 89.85 dpm/g.

Des aliquots de ces solutions mères ont été ajoutés à 250 mL d'eau de mer (préalablement passée sur 2 fibre-Mn afin qu'elle ne contienne plus de radio-éléments) pour fabriquer des standards de différentes activités. Nous avons fabriqué en premier lieu des standards contenant une seule solution mère (tableau 1.1), puis des standards multi-isotopiques ($^{227}\text{Ac}+^{232}\text{Th}+^{226}\text{Ra}$) plus proches de ce que l'on peut retrouver dans des échantillons naturels.

Tableau 1.1 : Activités des solutions mères ^{227}Ac , ^{232}Th et ^{226}Ra des fibres-Mn standards.

Nom du standard	Date de fabrication	$^{227}\text{Ac}_{\text{std}}$ (dpm)	$^{232}\text{Th}_{\text{std}}$ (dpm)	$^{226}\text{Ra}_{\text{std}}$ (dpm)
Ac10a	10/09/12	10.44	-	-
Ac10b	10/09/12	10.3	-	-
Th20a	10/09/12	-	20.48	-
Th20b	10/09/12	-	20.64	-
Multi 1	21/11/12	1.08	10.51	10.21
Multi 2	21/11/12	2.12	12.53	10.27
Multi 10a	21/11/12	10.56	20.57	10.21
Multi 10b	21/11/12	10.43	20.82	10.26

Le pH de la solution est rajusté avec du NH_4OH pour obtenir une valeur de 7.5-8. Une fibre-Mn d'environ 20g sèche préalablement rincée trois fois à l'eau mQ est immergée dans la solution pendant 15-20 h pour fixer les radio-isotopes. Pour assurer la récupération du maximum d'atomes, la fibre est ensuite insérée dans une cartouche PVC pour y refaire passer la solution. La solution restante dans le becher ayant un pH de 6 environ, il faut l'acidifier (HNO_3) jusqu'à atteindre un pH=2 afin de remettre en solution l'actinium et le thorium qui pourraient être adsorbés sur les parois du bécher. Le pH de la solution est rajusté à 7.5-8 avec du NH_4OH avant de la faire passer sur la fibre-Mn. La solution passée est encore récupérée, son pH réajusté à 7.5-8 puis repassée sur la fibre-Mn. Cette opération est reproduite 3 fois. La fibre-Mn est finalement rincée avec 0.5 L d'eau mQ puis séchée avec de l'air pressurisé de façon à ce que le rapport eau/fibre-Mn soit compris entre 0.4 et 1.1 (Sun and Torgersen 1998).

Les standards ainsi préparés sont ensuite analysés au RaDeCC afin de calibrer l'appareil. Les efficacités de chaque canal sont estimées de la façon suivante :

$$Eff_{219} = \frac{final_{219_{std}}(cpm)}{{}^{227}Ac_{std}(dpm) * \exp(-\lambda_{227Ac} * t)}$$

où t est le temps écoulé entre la préparation du standard et l'analyse au RaDeCC.

$$Eff_{220} = \frac{final_{220_{std}}(cpm)}{{}^{232}Th_{std}(dpm)}$$

$$Eff_{total} = \frac{cpm_{total} - tot_{bkg} cpm - 2 * cpm_{219}}{{}^{232}Th_{std}(dpm)}$$

Les standards ont été analysés à différentes dates sur les deux compteurs dont nous disposons (C1 et C3). Les graphes suivants (figure 1.4) représentent les évolutions des efficacités au cours du temps pour chaque compteur.

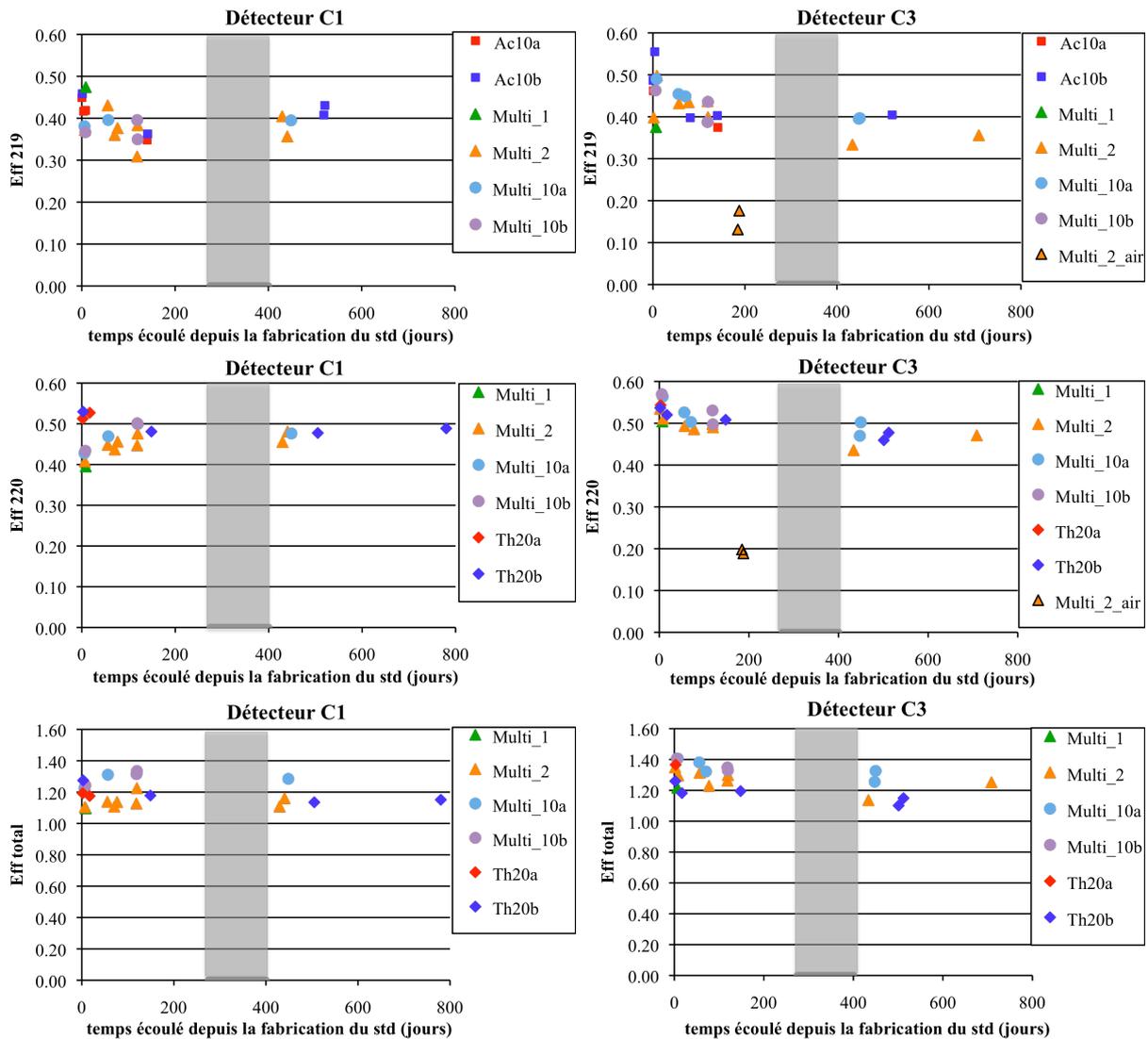


Figure 1.4 : Efficacités 219, 220 et totale des différents standards au cours du temps sur les compteurs C1 et C3. Les intervalles grisés correspondent à la période pendant laquelle les détecteurs étaient en réparation. Les standards_{air} ont été analysés sans hélium dans le circuit "air".

Les efficacités du canal 219 (environ 0.40) sont plus faibles que celles du canal 220 (environ 0.48) sur les deux détecteurs. Ceci s'explique par le fait que la demi-vie du ^{219}Rn ($t_{1/2} = 3.96$ s) est plus petite que celle du ^{220}Rn ($t_{1/2} = 55.6$ s) et, malgré le flux d'hélium dans le circuit optimisé à 6 L/min, certaines désintégrations du ^{219}Rn ont lieu entre la fibre-Mn et la cellule de scintillation.

Pour les deux compteurs, les efficacités totales (utilisées pour le calcul du ^{224}Ra) sont supérieures à 1 car contrairement au canal 220 qui n'enregistre qu'un seul coup lors des désintégrations du couple ^{220}Rn - ^{216}Po , le canal total enregistre 2 coups.

Pour tester l'influence du gaz utilisé dans le circuit du RaDeCC (hélium ou air) nous avons analysé un standard (Multi₂_{air}) sur C3 à l'air et à l'hélium. Les efficacités 219 et 220 sont

considérablement plus faibles avec l'air (figure 1.4) d'un facteur 2,5! L'hélium permet bien un meilleur transport du radon depuis la fibre-Mn vers la cellule de scintillation et facilite le passage de la particule alpha émise lors de la désintégration à l'intérieur de la cellule de scintillation jusqu'à sa paroi.

Pour le détecteur C1, les efficacités totale, 220 et 219 sont constantes au cours du temps, alors que pour le détecteur C3 elles sont plus faibles après 450 jours qu'avant 200 jours. Scholten *et al.* (2010) ont observé une décroissance de l'efficacité 219 de leur RaDeCC au cours du temps. Moore et Cai (2013) ont émis l'hypothèse que les standards de ^{227}Ac préparés sur des fibre-Mn comme nous l'avons fait perdent de leur efficacité d'émanation au cours du temps. Ceci serait dû au fait que lorsque ^{227}Ac décroît, la particule de ^{227}Th créée s'enfonce à l'intérieur de la fibre-Mn par effet de recul, et il en va de même pour le ^{223}Ra créé par la désintégration du ^{227}Th . Les trous causés par ces effets de recul peuvent partiellement gêner la diffusion du ^{219}Rn qui n'a pas le temps d'atteindre la cellule de scintillation avant de décroître. Ce phénomène réduit alors l'efficacité d'émanation du standard pour le ^{219}Rn et les efficacités 219 mesurées au RaDeCC montrent donc une diminution au cours du temps.

Nous avons dans notre cas utilisé les mêmes standards pour les deux détecteurs. Puisque les efficacités 219 du détecteur C1 ne montrent pas de diminution au cours du temps, ce n'est pas une perte de l'efficacité d'émanation du ^{219}Rn de la fibre-Mn standard qui est responsable de la diminution d'efficacité 219 du compteur C3. De plus, le fait que les efficacités 220 et totale ont elles aussi diminué au cours du temps pour C3 indique que ce compteur connaît une perte réelle d'efficacité du détecteur, qui pourrait être causée par une accumulation de particules sur la paroi interne de la cellule de scintillation.

1.1.4. Analyse des échantillons

1.1.4.1. Prélèvements et pré-concentration

Selon le type d'échantillon que l'on souhaite analyser le volume d'eau prélevé varie afin d'optimiser le rendement des analyses (en faire le plus possible dans le temps) tout en ayant les incertitudes sur les mesures inférieures à 10%. De manière générale, plus le volume d'eau prélevé est important, plus les incertitudes relatives sur les mesures sont faibles.

On cherche à faire des analyses de 2 ou 3 heures d'échantillons contenant entre 2 et 5 cpm dans le canal 220 et entre 0.2 et 1 cpm dans le canal 219. Pour cela, cinq litres environ suffisent pour des eaux souterraines salées car elles contiennent généralement beaucoup de radium dissous alors qu'il faut prévoir entre 10 et 40L pour des eaux souterraines non salées. Pour des eaux d'estuaire, de lagune, de calanque ou de mer, proches d'une SGD, 20 à 50 L doivent être prélevés, contre 60 à plus

de 100 L pour des eaux de mer au large. Les échantillons sont ensuite pré-concentrés sur des fibres imprégnées de manganèse qui adsorbent les isotopes du radium.

D'après Moore (2008), environ 15 à 25 g de fibre acrylique sèche imprégnée de manganèse (fibre-Mn) permettent d'extraire 97% du radium dans 1m^3 d'eau. Avant d'être utilisée, la fibre-Mn est rincée avec de l'eau mQ, pour éliminer le possible surplus de MnO_2 , puis démêlée et effilochée pour augmenter son volume et sa surface afin de faciliter le passage de l'eau et d'obtenir une meilleure efficacité de rétention du Ra (figure 1.5).



Figure 1.5 : Fibre-Mn en train d'être effilochée (gauche) et échantillon d'eau passant par gravité sur une fibre-Mn contenue dans une cartouche PVC (droite).

La fibre-Mn est ensuite introduite dans une cartouche en PVC dans laquelle on insère une boule de fibre vierge en entrée pour retenir les particules. La cartouche est refermée et l'eau est filtrée par gravité à travers la fibre (figure 1.5) à un débit inférieur à 1L/min (Moore 2008). La fibre-Mn récupérée est rincée 3 fois à l'eau mQ afin d'en retirer le sel qui peut gêner l'émanation du radon, ce qui sous-estimera l'activité en radium de l'échantillon lors de l'analyse de la fibre-Mn avec le RaDeCC. Elle est partiellement séchée afin d'obtenir un rapport eau/fibre-Mn compris entre 0.4 et 1.1 pour que l'efficacité d'émanation du Rn soit maximale (Sun and Torgersen 1998), puis de nouveau effilochée et replacée dans une cartouche PVC pour l'analyse au RaDeCC. L'effilochage facilite le passage du Rn vers la chambre de comptage lors de la mesure.

Au CEREGE nous utilisons environ 20 g de fibre-Mn (masse sèche, achetée chez Scientific Computer Instruments) pour chaque échantillon. Nous avons vérifié qu'une seule fibre-Mn de 20g suffisait pour extraire tout le radium de l'échantillon en faisant passer 30L d'eau prélevée proche d'une source de radium, par gravité sur deux fibres-Mn placée dans deux cartouches en série. Les deux fibre-Mn ont été analysées avec le RaDeCC. Les activités ^{223}Ra déterminées sur la première et deuxième fibre-Mn sont : 1.0 et 0.005 Bq/m^3 respectivement et les activités ^{224}Ra déterminées sur les

deux fibres-Mn sont : 11.1 et 0.06 Bq/m³. Ceci représente plus de 99.5% de rétention du radium sur la première fibre-Mn pour un échantillon de 30L.

1.1.4.2. Protocole de comptage avec le RaDeCC

Avant de compter un échantillon avec le RaDeCC, il faut purger 30 minutes le système en circuit ouvert (mode "He Purge" du RaDeCC), avec une cartouche vide et de l'air pour enlever le radon qui peut s'accumuler dans la chambre. Le système est ensuite purgé à l'hélium pendant 3 min à 6L/min pour chasser l'air, diminuer le bruit de fond et permettre aussi une meilleure efficacité de comptage. La cartouche contenant l'échantillon est placée dans le système et on purge à l'hélium pendant 2 minutes. Le système est ensuite basculé en mode "Run" et la pompe allumée et réglée pour avoir un débit à 6 L/min. Le comptage est démarré 10 min plus tard afin que le radon ait le temps de se mettre à l'équilibre séculaire dans le circuit.

La durée du comptage des échantillons influe sur les incertitudes associées aux mesures du ²²³Ra et ²²⁴Ra. Plus le comptage est long, plus l'incertitude est petite. Pour l'analyse du ²²⁴Ra pour des activités supérieures à environ 5 Bq/m³, des comptages de 1h à 3h permettent généralement d'obtenir des incertitudes relatives faibles de l'ordre de 5%. Pour les échantillons peu chargés, des comptages de 5-6h sont plus appropriés. D'un autre côté, pour l'analyse du ²²³Ra (dont les activités sont naturellement plus faibles que le ²²⁴Ra), la durée des comptages dépend beaucoup des activités présentes sur les fibres-Mn. Pour les échantillons très chargés, 2-4 heures de comptage sont suffisantes, alors que pour les échantillons peu chargés la durée des comptages peut aller jusqu'à 12h (Garcia-Solsona, 2009). Concrètement, on décide d'attendre d'avoir environ 100 coups dans le canal 219 avant d'arrêter le comptage pour les échantillons peu chargés.

1.1.4.3. Fréquence de mesure des échantillons

Les échantillons doivent être analysés dès que possible après leur collecte. Plus le temps entre l'échantillonnage et l'analyse de la fibre-Mn est court, plus les incertitudes relatives sont faibles car le radium-224 décroît rapidement à partir du moment de l'échantillonnage. Ceci est particulièrement vrai pour les échantillons contenant peu de radium. A partir d'environ 10 Bq/m³ de ²²⁴Ra, les incertitudes sont les mêmes quelle que soit la durée écoulée depuis l'échantillonnage (Garcia-Solsona, 2009). Il faut cependant que les analyses du ²²⁴Ra ne soient pas effectuées plus de 6 jours après le prélèvement (demi-vie du ²²⁴Ra : 3,66 jours).

Dans le cas où les activités de ^{224}Ra sont importantes, les échantillons peuvent être analysés une deuxième fois 7 à 10 jours plus tard afin d'avoir une meilleure valeur du ^{223}Ra (car une grande partie du ^{224}Ra a disparu par décroissance, ce qui limite les interférences lors de la détermination du ^{223}Ra au RaDeCC).

Ils sont analysés à nouveau un mois plus tard, lorsque l'équilibre ^{228}Th - ^{224}Ra est atteint, afin de déterminer le ^{228}Th (dans le canal 220). Ils peuvent aussi être analysés 3-4 mois plus tard lorsque l'équilibre ^{227}Ac - ^{223}Ra est atteint, afin de déterminer le ^{227}Ac (dans le canal 219).

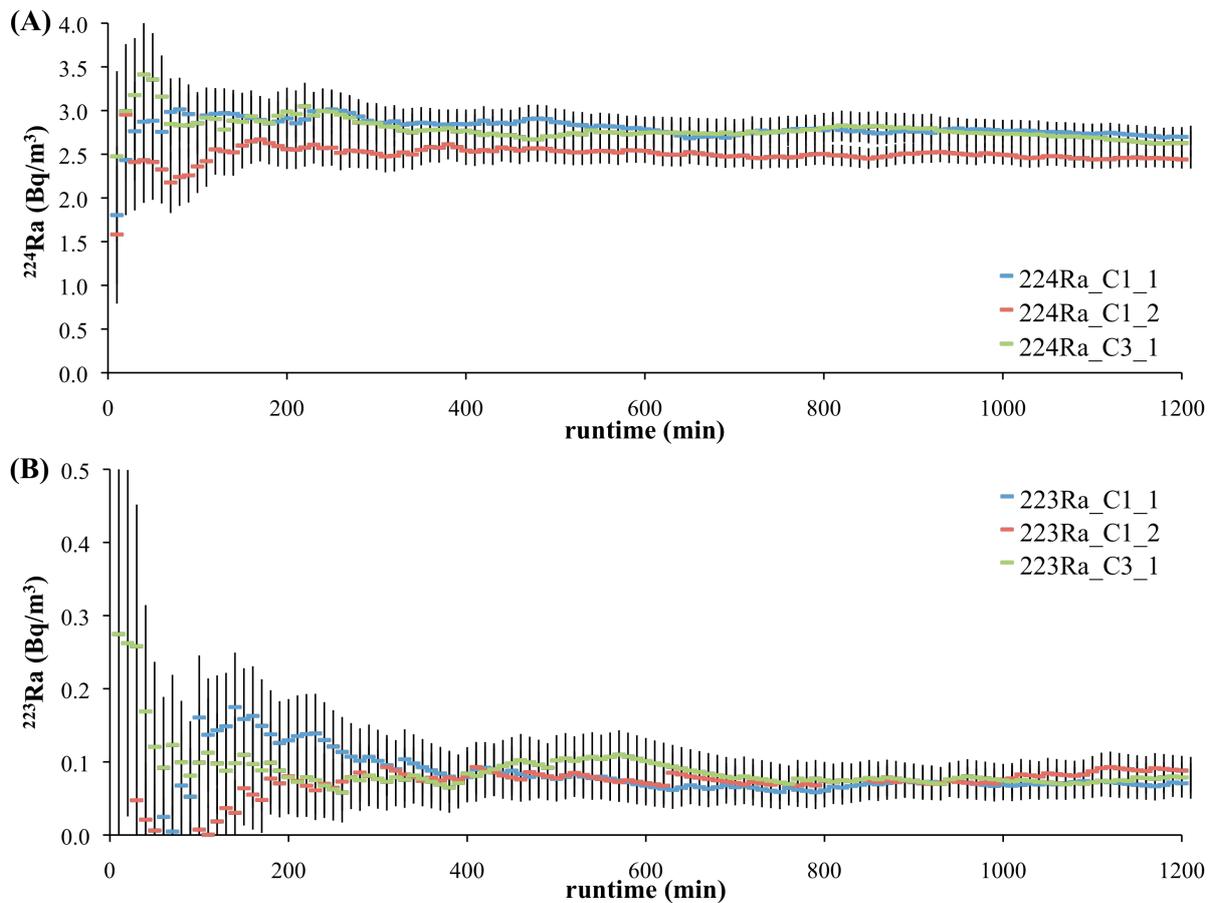
1.1.4.4. Incertitudes relatives des mesures

Plusieurs paramètres influent sur les incertitudes associées aux mesures du ^{223}Ra et ^{224}Ra au RaDeCC : la quantité de radium présente dans l'eau, le volume d'eau échantillonné, le temps écoulé entre le prélèvement et l'analyse et le temps de comptage. Dans tous les cas, en optimisant les différents paramètres, il est très difficile d'obtenir des incertitudes relatives pour le ^{224}Ra et le ^{223}Ra inférieure à 4 % et 7 % respectivement. Des incertitudes relatives de l'ordre de 7 % et 12 % sont jugées acceptables pour le ^{224}Ra et ^{223}Ra (Garcia-Solsona, 2009). Au CEREGE, nous avons obtenu des incertitudes comprises entre 5 et 10 % pour le ^{224}Ra et comprises entre 10 et 20 % pour le ^{223}Ra pour la majorité des échantillons. Pour de rares échantillons contenant très peu de radium, malgré de long comptage, nous avons obtenu de fortes incertitudes: de l'ordre de 20 % pour le ^{224}Ra et de l'ordre de 50 % pour le ^{223}Ra .

1.1.4.5. Reproductibilité

Dans le but de vérifier la reproductibilité des mesures au RaDeCC, deux répliqués ont été analysés sur un compteur (C1) puis un des deux a été analysé sur le second compteur (C3). Les activités ^{224}Ra et ^{223}Ra ont été calculées toutes les 10 minutes ainsi que les barres d'erreurs à 1 sigma associées et reportées sur la figure 1.6 en fonction du temps de comptage. Les échantillons analysés contiennent environ 0.04 Bq de ^{224}Ra et 0.0013 Bq de ^{223}Ra . Les activités estimées pour les différents répliqués sont les mêmes aux barres d'erreurs près, quel que soit le compteur utilisé et dès les premières minutes du comptage. Ces activités atteignent une valeur d'équilibre à partir de 200 min de comptage pour le ^{224}Ra avec des barres d'erreurs inférieures à 9 % et à partir de 400 min pour le ^{223}Ra avec des barres d'erreurs inférieures à 40 % (à cause des faibles activités dans les échantillons). Les activités moyennes en ^{224}Ra et ^{223}Ra sont de 2.59 ± 0.08 et 0.080 ± 0.004 Bq/m³. Les erreurs sur les activités moyennes, calculées à partir de l'écart type entre les différentes analyses sont plus faibles que les erreurs analytiques.

Ces résultats montrent que les analyses au RaDeCC sont reproductibles.



1.1.4.6. Analyse du bruit de fond du RaDeCC

L'avantage du RaDeCC est d'avoir un très faible bruit de fond, 0.002 cpm pour le canal 219 et 0.05 cpm pour le canal 220 d'après Moore and Arnold (1996). Nous avons mesuré le bruit de fond du RaDeCC avec une fibre-Mn rincée à l'eau mQ. Les bruits de fonds des canaux 219, 220 et total sont respectivement de 0.001 ; 0.02 et 1cpm.

1.1.5. Suivi du comptage

Un nouveau logiciel, GraphTxt, développé par Roland Simler au LHA (<http://www.lha.univ-avignon.fr/>) puis dans la section "Logiciels"), permet de visualiser l'évolution en direct des coups 219, coups 220, coups tot, 219 cpm, 220 cpm et tot cpm au cours du temps lors d'un comptage d'une fibre-Mn au RaDeCC ou bien après un comptage.

L'interface du logiciel (figure 1.7) permet de sélectionner les paramètres que l'on souhaite visualiser sur la zone graphique. Les données brutes du RaDeCC apparaissent et peuvent être converties en fichier excel en cliquant sur l'icône du tableau.

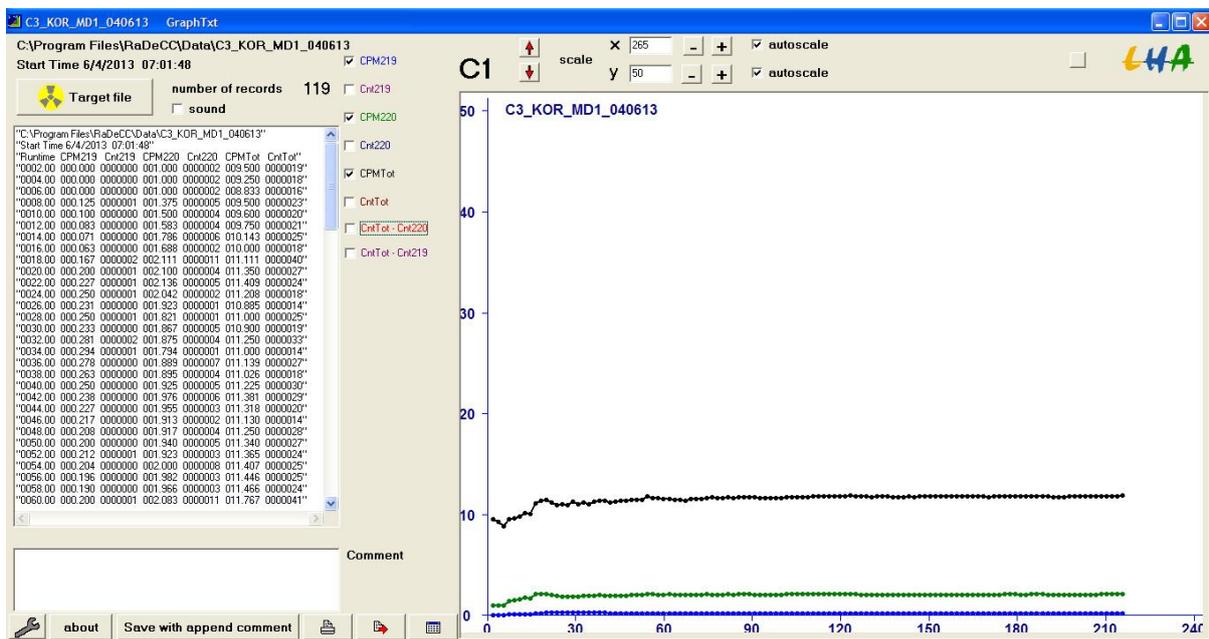


Figure 1.7 : Exemple d'un suivi des cpm tot, cpm220 et cpm 219 au cours du temps lors de l'analyse d'un échantillon au RaDeCC, avec le logiciel GraphText.

Ce logiciel permet ainsi de visualiser directement s'il y a une anomalie ou un problème au cours du comptage. Par exemple si l'échantillon est peu chargé alors que le précédent était très chargé, le début du comptage peut être contaminé si la purge n'a pas été assez longue, (figure 1.8). Les cpm tot, 220 et 219 vont ensuite diminuer au cours du temps pour atteindre la valeur d'équilibre correspondant aux cpm tot, 220 et 219 "réel" de l'échantillon analysé.

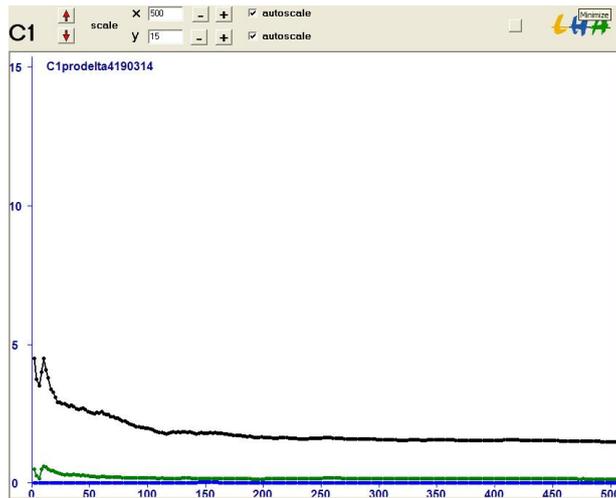


Figure 1.8 : Interface graphique du logiciel GraphTxt avec en exemple un échantillon qui a été contaminé par l'échantillon précédent.

Un autre problème que l'on peut visualiser avec ce logiciel est l'accumulation de radon dans la chambre de scintillation. En effet, certains échantillons sont trop chargés en ^{224}Ra et ^{223}Ra et les produits de leurs désintégrations vont s'accumuler dans la chambre de scintillation, augmentant ainsi les cpm tot, cpm 220 et cpm 219. Les échantillons qui contiennent beaucoup de ^{226}Ra produisent du ^{222}Rn qui va aussi s'accumuler dans la chambre de scintillation et augmenter les cpm tot ainsi que les cpm 220 à cause des "chance coincidence events" (figure 1.9). Afin d'éviter cette accumulation, une solution est de faire plusieurs comptages courts entrecoupés de purge du système à l'air puis à l'hélium.

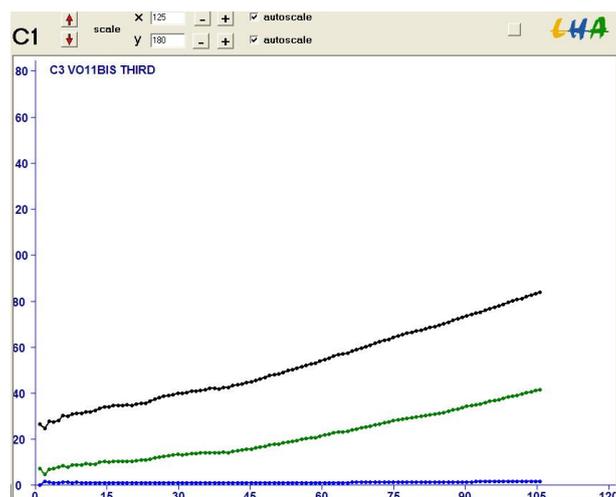


Figure 1.9 : Interface graphique du logiciel GraphTxt avec en exemple un échantillon contenant beaucoup de radium, entraînant une accumulation du radon dans la chambre de scintillation et une augmentation des cpm tot, cpm 220 et cpm 219.

Enfin, un dernier problème que l'on peut rencontrer est l'apparition de spike, c'est à dire que le système se sature électriquement et que les circuits totaux, 220 et 219 sont saturés. Après un spike, plus aucun coup ne peut être enregistré. Le logiciel GraphTxt permet de repérer rapidement le moment du spike (figure 1.10). De tels spikes se sont produits plusieurs fois durant nos comptages sans que nous en ayons trouvé la raison. Nous avons remarqué qu'ils arrivaient par exemple lors de l'allumage des lampes éclairant la salle, mais le branchement du système sur onduleur n'a rien changé.

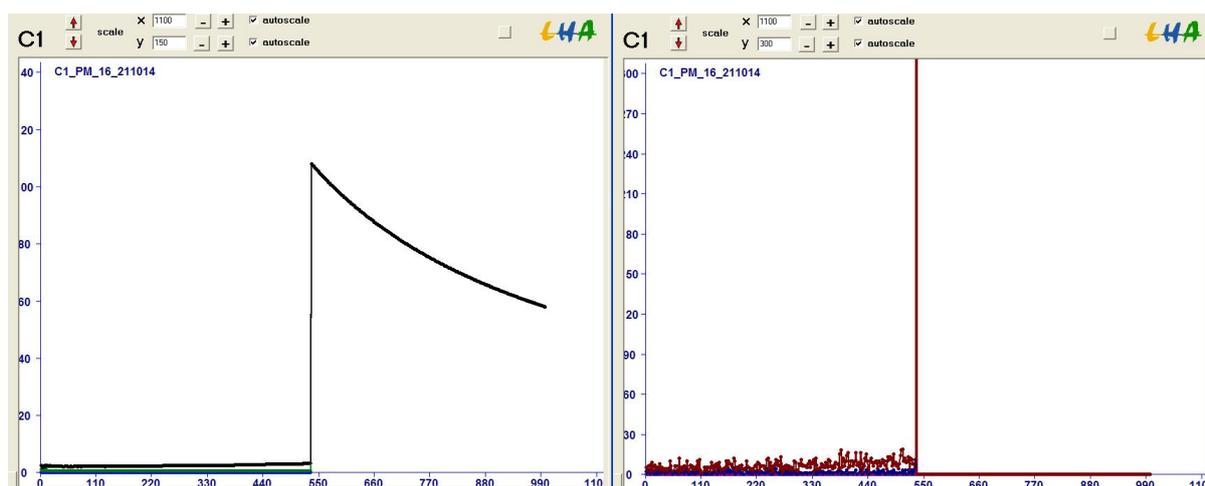


Figure 1.10 : Interfaces graphiques du logiciel GraphTxt avec en exemple un échantillon qui a subi un spike à la 535 min. A gauche ce sont les cpm tot, 220 et 219 qui sont représentés ; à droite les coups totaux, 220 et 219.

1.1.6. Détermination des activités ^{228}Ra à partir des analyses RaDeCC

Les fibres-Mn peuvent être analysées au RaDeCC à partir d'une semaine après le prélèvement de l'échantillon pour déterminer les activités ^{228}Th .

En utilisant les courbes théoriques de variation des activités ^{228}Ra , ^{228}Th et du ^{224}Ra au cours du temps, il est possible d'estimer les activités ^{228}Ra initiale des échantillons à partir de la mesure des activités ^{224}Ra dans les fibres plusieurs mois ou années après la date de prélèvement.

Les courbes théoriques de variation des activités ^{228}Ra , ^{228}Th et du ^{224}Ra au cours du temps sont déterminées en résolvant le système d'équations suivant avec l'élément 1 qui se désintègre en l'élément 2 puis l'élément 2 qui se désintègre en l'élément 3 :

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1 \\ \frac{dN_2}{dt} = -\lambda_2 N_2 + \lambda_1 N_1 \\ \frac{dN_3}{dt} = -\lambda_3 N_3 + \lambda_2 N_2 \end{cases}$$

N_i étant le nombre d'atome de l'élément i (1, 2 ou 3). Dans notre cas, l'élément 1 est le ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5.75$ ans), l'élément 2 est le ^{228}Th ($T_{1/2} = 1.91$ ans) et l'élément 3 est le ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3.66$ jours).

En résolvant le système on obtient :

$$N_1(t) = N_1^0 \exp(-\lambda_1 t)$$

$$N_2(t) = N_2^0 \exp(-\lambda_2 t) + \frac{\lambda_1 N_1^0}{(\lambda_2 - \lambda_1)} [\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t)]$$

$$N_3(t) = N_3^0 \exp(-\lambda_3 t) + \frac{\lambda_2 N_2^0}{(\lambda_3 - \lambda_2)} [\exp(-\lambda_2 t) - \exp(-\lambda_3 t)] + \frac{\lambda_1 \lambda_2 N_1^0}{(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_2 - \lambda_1)} [(\lambda_3 - \lambda_2) \exp(-\lambda_1 t) - (\lambda_3 - \lambda_1) \exp(-\lambda_2 t) + (\lambda_2 - \lambda_1) \exp(-\lambda_3 t)]$$

La figure 1.11 représente les variations théoriques des activités ($A = N * \lambda$) du ^{228}Ra , ^{228}Th et du ^{224}Ra en fonction du temps avec des activités au temps $t=0$ non nulles. L'échantillon PM9 a été analysé 4 fois au RaDeCC à des moments différents. Le premier comptage, effectué 2 jours après le prélèvement a permis d'estimer l'activité ^{224}Ra de l'échantillon au temps $t=0$, corrigé de la décroissance du ^{224}Ra : 6.3 Bq/m^3 . Nous avons utilisé cette valeur comme valeur initiale du $^{224}\text{Ra}^0$ dans les calculs de la figure 1.11. L'activité initiale $^{228}\text{Ra}^0$ a été estimée à partir du graphe, en faisant varier cette valeur pour que les activités mesurées au temps $t=1.65$ ou $t=2.6$ se situent sur la courbe des activités ^{224}Ra . Dans ce cas, l'activité $^{228}\text{Ra}^0$ dans l'échantillon est de 10.7 Bq/m^3 . Cette méthode est utilisée pour estimer les activités ^{228}Ra dans les échantillons à partir des analyses au RaDeCC de fibres-Mn plusieurs mois après le prélèvements.

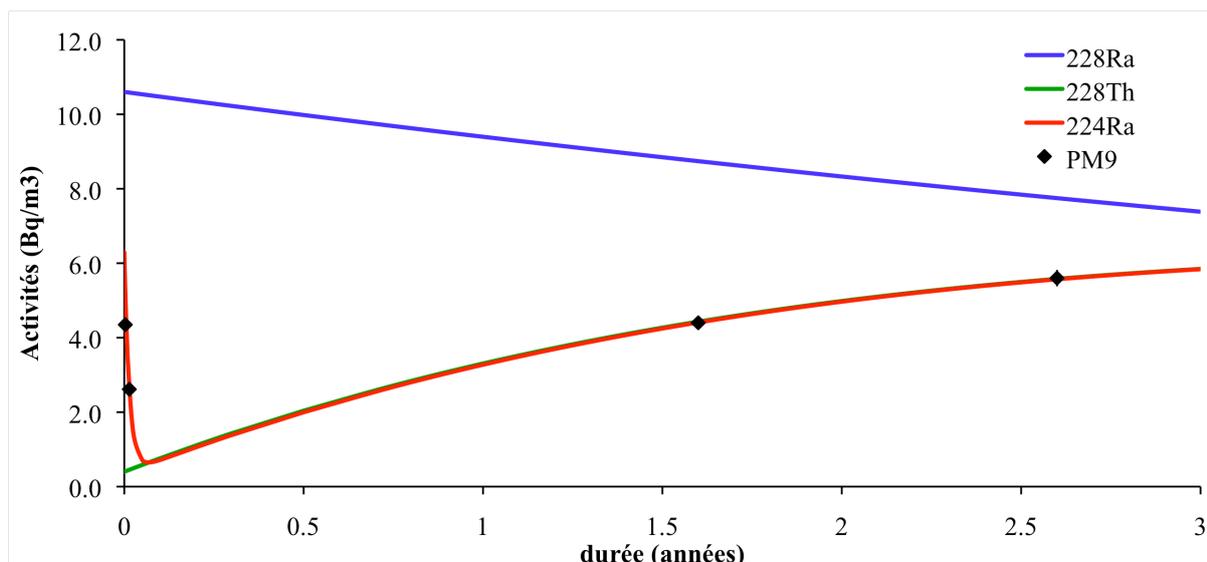


Figure 1.11 : Activités théoriques du ^{228}Ra , ^{228}Th et ^{224}Ra avec des activités initiales non nulles $^{228}\text{Ra}^\circ = 10.7 \text{ Bq/m}^3$, $^{228}\text{Th}^\circ = 0.4 \text{ Bq/m}^3$ et $^{224}\text{Ra}^\circ = 6.3 \text{ Bq/m}^3$. Les activités ^{224}Ra déterminées dans un échantillon (PM9) de fibre-Mn analysée au RaDeCC à différents moments sont également représentées.

1.2. RAD7

Le RAD7 (DURRIDGE COMPANY, www.durrIDGE.com/) permet de déterminer les activités ^{222}Rn (radon) et ^{220}Rn (thoron) dans l'air. Lorsqu'on lui associe certains accessoires, il permet de déterminer les activités ^{222}Rn (et ^{220}Rn) dans l'eau ou bien les activités ^{226}Ra en équilibre avec le ^{222}Rn et les activités ^{224}Ra en équilibre avec le ^{220}Rn dans des fibre-Mn.

1.2.1. Fonctionnement du RAD7

1.2.1.1. Système du RAD7

Le RAD7 est constitué d'une pompe, une cellule interne contenant un détecteur alpha à semi-conducteur implanté d'ions, un préamplificateur, un amplificateur et un microprocesseur qui relève le signal et le stocke dans la mémoire.

La cellule interne du RAD7 est un hémisphère de 0.7 L dont la paroi interne est recouverte d'un conducteur électrique relié à un circuit à haute tension qui charge le conducteur à 2000-2500 Volts, créant ainsi un champ électrique dans tout le volume de la cellule. Les isotopes du radon (^{222}Rn

et ^{220}Rn) pénètrent par un circuit d'air dans la cellule où ils décroissent en produisant des isotopes du polonium (^{218}Po et ^{216}Po) sous forme d'ions chargés positivement. Ces isotopes sont repoussés vers le détecteur alpha au centre de la cellule par le champ électrique. Le détecteur alpha est un semi-conducteur en silicium implanté d'ion (Canberra). Lorsqu'une particule alpha issue de la désintégration d'un isotope du polonium se retrouve à la surface du détecteur, elle le frappe et produit une impulsion de charge proportionnelle à son énergie. En effet chaque particule alpha a une énergie propre à l'isotope dont elle est issue (tableau 1.2). Cette impulsion est transformée en signal électrique que le circuit électrique et le microprocesseur du RAD7 amplifient et conditionnent pour l'enregistrer dans la mémoire interne. Ce signal est réparti dans 9 fenêtres qui correspondent à différentes gammes d'énergie. Dans chaque fenêtre, l'accumulation des signaux produit un spectre proportionnel à la quantité de particule alpha de cette énergie qui a frappé le détecteur et que l'on peut associer à un isotope du polonium. Lors des désintégrations du ^{218}Po et ^{216}Po , les isotopes du plomb ^{214}Pb et ^{212}Pb sont produits et ils décroissent en bismuth ^{214}Bi et ^{212}Bi puis en ^{214}Po et ^{212}Po par désintégration bêta. Ces derniers isotopes produisent eux aussi des particules alpha lors de leur désintégration et peuvent donc également être enregistrés par le détecteur s'ils se situent à sa surface.

Tableau 1.2 : Energies émises par les particules alpha lors de la désintégration d'un isotope du polonium et fenêtre d'enregistrement du RAD7 pour chaque isotope.

Elément	^{218}Po	^{216}Po	^{214}Po	^{212}Po
Energie (MeV)	6,00	6,78	7,69	8,78
Fenêtre d'enregistrement	A	B	C	D
Gamme d'énergies (MeV)	5.4-6.4	6.45-7.1	7.15-8.1	8.15-9.2

Les fenêtres A et B correspondent au ^{218}Po et ^{216}Po , c'est-à-dire aux ^{222}Rn et ^{220}Rn qui nous intéressent (figure 1.12). Les fenêtres C et D correspondent à la désintégration du ^{214}Po et ^{212}Po et vont augmenter au fur et à mesure du temps de comptage (tableau 1.2).

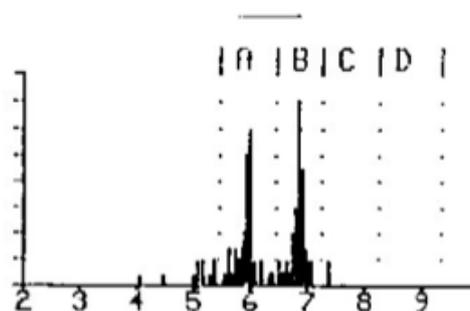


Figure 1.12 : Exemple d'un spectre lors d'une analyse au RAD7 avec du radon (^{222}Rn) et du thoron (^{220}Rn).

Les autres fenêtres du RAD7 enregistrent les hautes énergies (qui ne doivent pas représenter une part importante des désintégrations), les divers bruits (tels que les particules alpha émises lors de la désintégration du ^{210}Po) ou bien tous les coups qui n'ont pas été enregistrés dans les fenêtres A, B, C ou D. Si cette dernière fenêtre reçoit plus de 30 % des coups totaux, c'est un signe de dysfonctionnement du système.

Remarque : les isotopes du radon ^{222}Rn et ^{220}Rn émettent aussi des particules alpha lors de leur désintégration dont les énergies sont 5,49 et 6,29 MeV. Mais ces désintégrations ne sont pas enregistrées dans la fenêtre A car elles se produisent dans la cellule du RAD7 et non sur la paroi du détecteur.

1.2.1.2. Protocoles d'analyse au RAD7

L'utilisateur peut choisir des protocoles d'analyse au RAD7 qui sont pré-enregistrés ou que l'on peut régler. Les différents paramètres de chaque protocole sont :

- "cycle" qui permet de régler la durée d'un cycle ou d'un "run", c'est à dire la période pendant laquelle les coups sont enregistrés puis la somme des coups est divisée par la durée du run. Ces valeurs (somme des coups et coups par minute ou cpm) sont enregistrées par le RAD7.
- "recycle" qui permet de régler le nombre de cycles que l'on souhaite effectuer pour une analyse, de 1 à l'infini (recycle 0).
- "mode", avec au choix 5 modes différents : "sniff", "auto", "WAT-40", "WAT-250" et "normal". Le mode "sniff" détermine les activités ^{222}Rn en se basant uniquement sur le pic du ^{218}Po (fenêtre A) et permet de donner des réponses rapides aux changements d'activités. Le mode "normal" détermine les activités ^{222}Rn en comptant en même temps les pics du ^{218}Po et du ^{214}Po et offre donc une meilleure précision de mesure. Le mode "auto" passe automatiquement du mode "sniff" au mode "normal" au bout de 3 heures de comptage. Les modes "WAT-40" et "WAT-250" déterminent les activités ^{222}Rn dans l'eau dans des échantillons de 40 et 250 mL. Ces modes doivent être utilisés avec le RAD-H₂O qui permet de faire passer le radon de l'eau dans l'air et dont le volume est calibré pour les analyses (voir partie 1.2.4).
- "thoron" permet de choisir si on souhaite ou pas déterminer les activités ^{220}Rn dans les échantillons.
- "pompe", avec au choix 4 réglages différents : "on" : la pompe est toujours allumée, "off" : la pompe est toujours éteinte, "auto" : la pompe s'allume automatiquement pendant 4 minutes au début de chaque cycle puis s'éteint si l'humidité à l'intérieur du RAD7 est inférieure à 10%. Elle se rallume uniquement pendant 1 minute toutes les 5 minutes jusqu'à la fin du run. Si l'humidité est supérieure à 10% la pompe reste allumée afin de réduire l'humidité du RAD7.

Le réglage "grab" permet de faire fonctionner la pompe pendant 5 minutes. Pendant les 5 minutes suivantes le système s'arrête pour que l'équilibre soit atteint, puis le comptage commence. Pendant le comptage, la pompe reste éteinte. Ce réglage de la pompe est utilisé pour les protocoles "WAT-40" et "WAT-250".

A la fin de chaque run, les données sont enregistrées par le RAD7 (total des coups, somme des coups dans chaque fenêtre, cpm...) et peuvent être récupérées avec le logiciel "DURRIDGE CAPTURE".

1.2.2. Traitement des données

Le logiciel CAPTURE permet de déterminer les activités en radon de chaque run et de corriger ces valeurs si l'humidité du RAD7 est trop élevée (figure 1.13). En effet, si l'humidité dans le compteur est trop importante, l'activité enregistrée est sous-estimée (perte de sensibilité) et doit alors être corrigée.

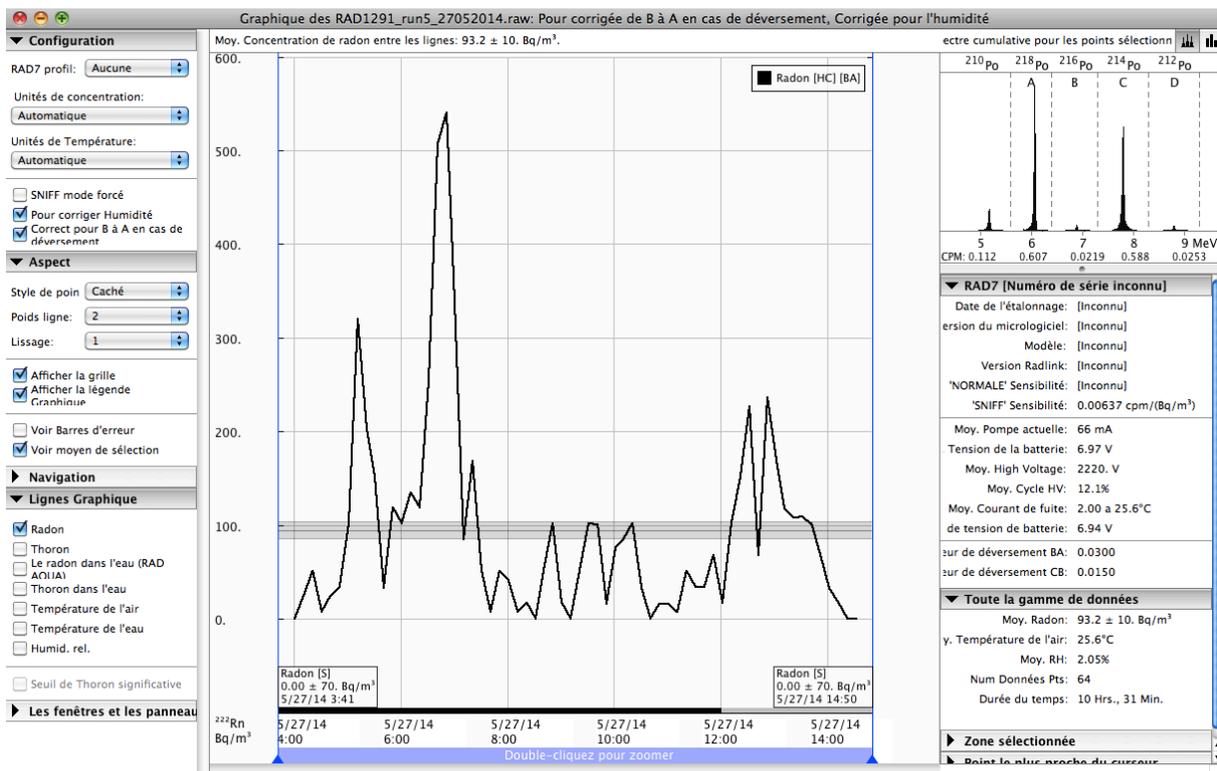


Figure 1.13 : Interface du logiciel CAPTURE avec en exemple une série de mesure du ^{222}Rn avec le RAD-AQUA corrigée de l'humidité par le logiciel.

Remarque importante: Le facteur de correction de l'humidité qu'utilise le logiciel CAPTURE pour corriger les données ^{222}Rn n'est pas spécifié par le constructeur et reste inconnu.

1.2.3. RAD-AQUA : analyse du ^{222}Rn en continu

1.2.3.1. Système RAD-AQUA

L'accessoire RAD-AQUA est utilisé pour déterminer les activités de ^{222}Rn dans l'eau lors d'un suivi continu en poste fixe ou en déplacement avec un bateau.

Le RAD-AQUA (figure 1.14) est une chambre de nébulisation dans laquelle de l'eau prélevée en continue via une pompe indépendante est nébulisée en fines gouttelettes afin d'augmenter la surface d'échange entre l'eau et l'air (Dulaiova *et al.* 2005). Ceci favorise le passage du radon de l'eau vers l'air pour atteindre rapidement l'état d'équilibre eau-air. L'air de la chambre est pompé par le RAD7 auquel il est relié par un circuit fermé. Plusieurs RAD7 peuvent être connectés en parallèle au RAD-AQUA afin d'augmenter la sensibilité de la mesure. Dans ce cas, les RAD7 sont réglés pour avoir les mêmes protocoles et le début de la mesure est lancé en même temps pour chaque RAD7.

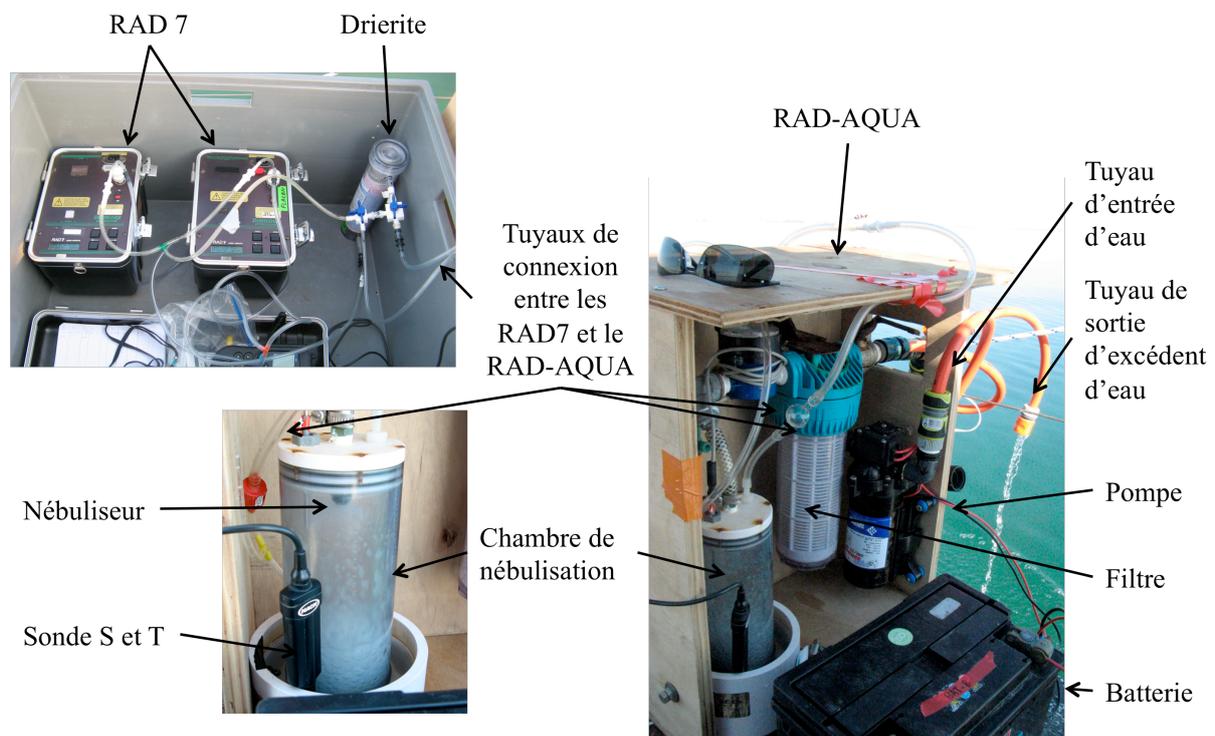


Figure 1.14 : Photo du système RAD-AQUA relié à deux RAD7 en parallèle avec un zoom sur la chambre de nébulisation.

Les RAD7 sont des appareils sensibles à l'humidité qui réduit leur sensibilité. Entre le RAD-AQUA et le RAD7, il est nécessaire de placer une grande colonne de drierite (98 % de CaSO_4 + 2 % de CoCl_2) qui permet d'assécher l'air.

Le débit de l'eau entrant dans la chambre de nébulisation pourrait influencer le temps d'équilibration air-eau et donc la mesure du ^{222}Rn . Pour vérifier ceci, nous avons conduit deux séries d'analyses sur deux eaux différentes avec le RAD-AQUA associé à chaque RAD7. Les mesures ont aussi été faites avec un débit d'eau à 5 puis 3 L/min pour un des RAD-7. Les activités ^{222}Rn déterminées avec des débits de 5 ou 3 L/min ne montrent pas de différences significatives (figure 1.15), un résultat qui recoupe celui de Dulaiova *et al.* (2005).

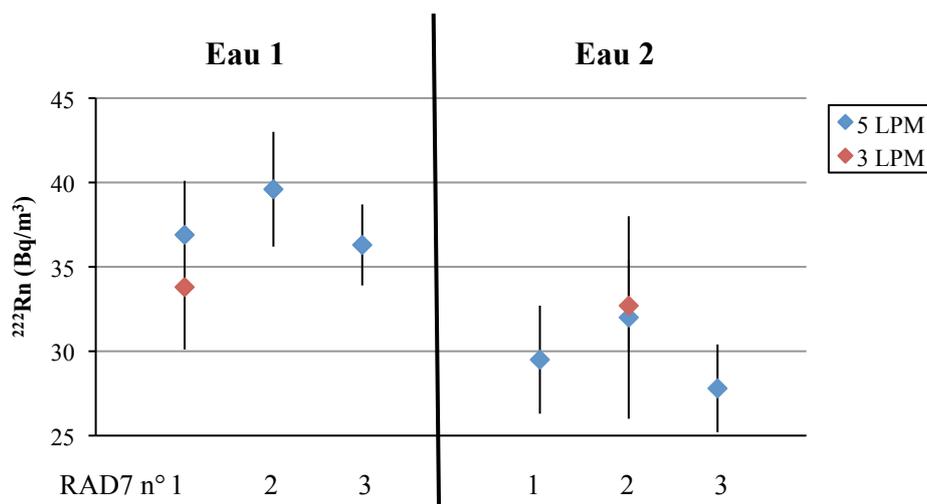


Figure 1.15 : Deux séries d'analyses avec le système RAD-AQUA et avec chaque RAD7 avec un débit d'eau de 5 LPM ainsi que 2 mesures avec un débit d'eau à 3 LPM.

1.2.3.2. Protocole de mesure

Pour effectuer un suivi continu du radon dans l'eau, les protocoles de mesure des RAD7 sont réglés de la façon suivante (tableau 1.3) :

Tableau 1.3 : Protocole et paramètres fixés lors des mesures de ^{222}Rn dans l'eau en continu avec RAD7 et le RAD-AQUA.

Paramètres :	Etat	Paramètres :	Etat
Protocole	User	Mode	Sniff
Cycle	15 min ou 10 min	Thoron	On
Recycle	0	Pompe	On

Les runs sont fixés à 15 min pour 1 ou 2 RAD7 en parallèle et sur 10 min pour 3 RAD7 en parallèle. La mesure est arrêtée manuellement. Les 2 ou 3 premiers runs (30 min) ne sont pas pris en

compte dans les calculs, car ce temps est nécessaire pour atteindre l'équilibre eau-air dans la chambre de nébulisation et l'équilibre séculaire radon-polonium (Dulaiova *et al.* 2005).

La valeur d'activité d'un run est décalée dans le temps par rapport au prélèvement de l'eau à cause du temps nécessaire à l'équilibration et à la décroissance du polonium. Ce temps de décalage est de l'ordre de 10 ou 15 min, soit environ 1 run (Stieglitz 2005). Lors d'un suivi du radon en bateau (en mouvement), l'eau est prélevée continuellement et la valeur d'un run est associée aux positions GPS du bateau lors du trajet effectué lors des 10 ou 15 minutes précédentes.

Lorsqu'on passe d'une eau de faible à forte activité de radon (lors d'un suivi spatial par exemple), le temps de réponse est rapide mais Dulaiova *et al.* (2005) et Stieglitz *et al.* (2010) proposent de considérer tout de même un temps d'équilibration de 20-30 min. Par contre, lors du passage d'une zone de forte à faible activité, le temps de réponse est beaucoup plus long et il faut plus de 50 min avant d'atteindre l'équilibre (Dulaiova *et al.* 2005; Stieglitz *et al.* 2010).

Ce qui signifie que les runs effectués dans une zone de faible activité juste après le passage dans une zone de forte activité donnent des valeurs surestimées (contaminée par la zone de forte activité), ce qui doit être pris en compte lors du traitement et l'interprétation des données en les supprimant.

La salinité et la température de l'eau sont mesurées en continue avec une sonde multiparamètre (HACH) en sortie du nébulisateur. Ces données sont utilisées pour calculer le coefficient de transfert du radon de l'eau vers l'air nécessaire au traitement des données du RAD7.

1.2.3.3. Traitement des données

Les données sont récupérées avec le logiciel CAPTURE qui permet de corriger de l'effet de l'humidité pour chaque RAD7, puis traitées dans un tableur Excel. Le tableur permet de transformer ces activités mesurées dans l'air en activité pour l'eau en prenant en compte un facteur d'échange eau/air. Ce facteur dépend de la température et de la salinité de l'eau selon des formules qui sont fixées dans le tableur. Dans notre cas, la formule du coefficient de partition eau/air utilisée est celle établie par Schubert *et al.* (2012) :

$$K_{w/air} = \beta^* \frac{T}{273.15}$$

où β est le coefficient de Bunsen suivant :

$$\ln \beta = a_1 + a_2 \left(\frac{100}{T} \right) + a_3 \ln \left(\frac{100}{T} \right) + S \left[b_1 + b_2 \left(\frac{T}{100} \right) + b_3 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right]$$

avec S la salinité, T la température en Kelvin, a et b des coefficients reportés en tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Coefficients estimés par Schubert *et al.* (2012) utilisés pour estimer le coefficient de Bunsen.

Coefficients	Valeurs
a ₁	-77.91
a ₂	122.82
a ₃	32.13
b ₁	-0.4656
b ₂	0.3049
b ₃	-0.0504

Pour traiter les données acquises avec des RAD7 en parallèle, il faut dans un premier temps utiliser CAPTURE pour corriger les données de l'humidité pour chaque RAD7. Ces coups corrigés sont sommés par run puis divisés par le temps de comptage du run pour avoir des coups par minutes. Les cpm sont ensuite divisés par un coefficient de sensibilité "global" (S) pour obtenir l'activité ²²²Rn dans l'air (A_{air}, Bq/m³).

$$A_{air} = \frac{cpm}{S}$$

La valeur du coefficient de sensibilité d'un RAD7 est donnée par le constructeur (lors de l'achat ou de la révision), mais celle du coefficient de sensibilité "global" pour plusieurs RAD7 en parallèle est obtenue par :

$$S_{parallèle} = \frac{1}{\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} + \frac{1}{S_3}}$$

avec S₁, S₂ et S₃ (en cpm/(Bq/m³)) les sensibilités de 3 RAD7 en parallèle. L'activité en ²²²Rn dans l'eau (A_{eau}, Bq/m³) est obtenue en multipliant la valeur dans l'air (A_{air}) par le coefficient d'échange K_{w/air} défini ci dessus.

$$A_{eau} = K_{w/air} \times A_{air}$$

1.2.3.4. Reproductibilité des mesures

Pour déterminer si les mesures faites avec le système du RADAQUA sont justes et reproductibles, nous avons analysé une eau avec 2 RAD7 en parallèle. Les données ont été traitées d'abord pour chaque RAD7 pris individuellement puis en combinant les données des deux RAD7 (figure 1.16).

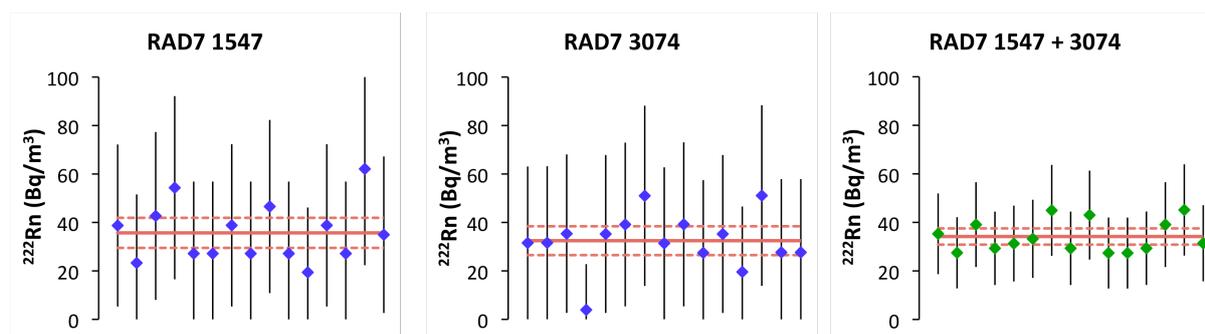


Figure 1.16: Analyse d'une eau avec le système RAD-AQUA, en traitant les données individuellement pour chaque RAD7, puis en combinant les données. Les points correspondent aux activités déterminées à chaque run. Les barres d'erreurs de chaque run sont à 2 sigma. Les droites rouges correspondent aux activités moyennes de l'analyse et les pointillés rouges représentent les erreurs sur ces moyennes (à 2 sigma).

Pour chaque RAD7 pris individuellement et combinés, les données de chaque run sont très similaires et varient très peu autour de la valeur moyenne. Les valeurs moyennes sont également très similaires entre les RAD7. De plus les barres d'erreurs des données combinées sont plus faibles d'un facteur 2 que les données des RAD7 pris individuellement.

Les erreurs sur les valeurs moyennes sont plus faibles que les erreurs analytiques de chaque run.

1.2.4. RAD-H₂O : analyse ponctuelle du ^{222}Rn dans des échantillons chargés (eaux souterraines ou eaux de surface)

1.2.4.1. Système RAD-H₂O 250 mL

Pour déterminer les activités en ^{222}Rn dans des échantillons d'eau relativement chargés (eaux souterraines ou rivières), on utilise le RAD7 avec l'extension RAD-H₂O. L'échantillon est prélevé dans une bouteille de 250 mL qui doit être fermée sans bulle d'air. Pour cela, la bouteille peut être immergée et fermée dans l'eau, ou bien l'eau peut être envoyée par une pompe dans la bouteille à l'aide d'un tuyau inséré au fond et ressorti doucement.

Le système RAD-H₂O correspond à un circuit fermé reliant le RAD7 et la bouteille d'eau. La pompe du RAD7 envoie de l'air qui passe dans un fritté ou "bulleur" ce qui permet de former des petites bulles d'air à l'intérieur de la bouteille. Le radon présent dans l'eau s'équilibre avec cet air qui est récupéré puis renvoyé au RAD7. Une petite colonne de drierite est placée avant le RAD7 pour réduire l'humidité entrante (figure 1.17).

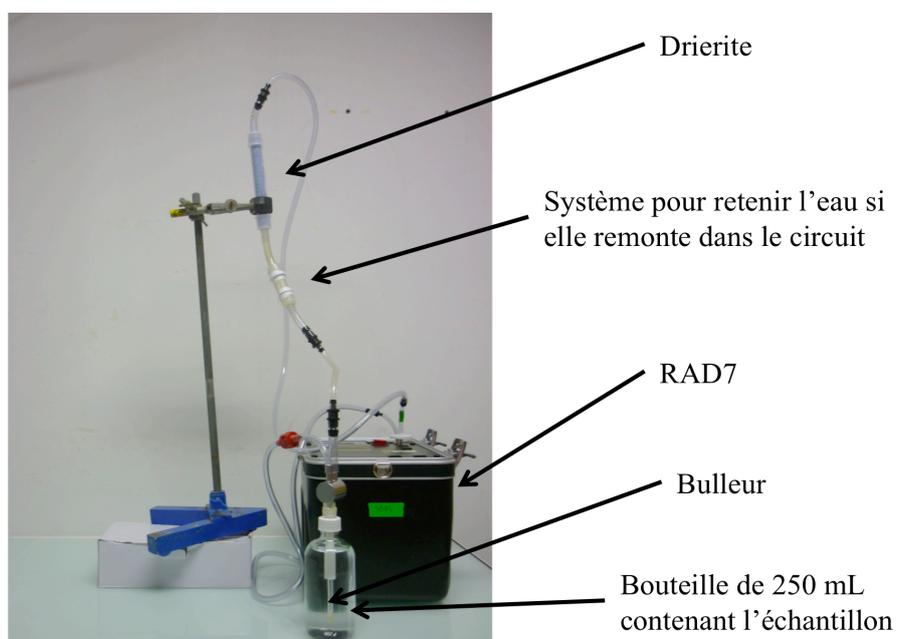


Figure 1.17 : Système pour déterminer les activités ^{222}Rn dans des échantillons d'eau souterraine ou de surface prélevés dans des bouteilles de 250 mL avec un RAD7.

1.2.4.2. Protocole de mesure

Le protocole d'analyse d'un échantillon d'eau contenu dans une bouteille de 250 mL avec le RAD7 est le protocole "WAT-250" pré-enregistré dans l'appareil (tableau 1.5). Le mode Grab pour la pompe permet le bullage pendant les 5 premières minutes, ce qui permet de faire passer plus de 95% du radon disponible dans l'air.

Tableau 1.5 : Protocole et paramètres fixés lors des mesures de ^{222}Rn dans l'eau avec le système RAD-H₂O et le RAD7.

Paramètres	Etat	Paramètres	Etat
Protocole	WAT-250	Mode	Wat-250
Cycle	5 min	Thoron	Off
Recycle	4	Pompe	Grab

1.2.4.3. Analyse des échantillons

Pour certains échantillons, il est arrivé que l'eau remonte dans le circuit d'air pendant le bullage jusqu'à la driérite qui se colmate et empêche l'air de passer. Le comptage doit alors être arrêté pour ne pas que l'humidité entre dans le RAD7. Ce phénomène n'a pas été reporté dans la littérature mais est arrivé régulièrement depuis que le RAD7 est utilisé au CEREGE. Il semble que cela se produise préférentiellement pour des échantillons plutôt salés et issus d'eau souterraine, mais nous n'avons pas de corrélation très claire.

Pour piéger l'eau afin qu'elle ne remonte pas dans les tuyaux jusqu'à la driérite, nous avons fabriqué un système constitué d'un tube plus large que les tuyaux et d'une longueur de 7 cm (figure 1.17). Lorsque l'eau remonte dans le tuyau, elle reste bloquée dans cette cavité. Pour installer ce système dans le circuit RADH₂O-RAD7, il faut réduire la longueur des tuyaux car le protocole WAT-250 est calibré pour des volumes d'eau et d'air précis. Le volume de tuyau à enlever est donc égal au volume du système empêchant l'eau de remonter dans le tuyau.

Cependant, il est arrivé que l'eau remonte jusqu'à la driérite même avec ce système. Pour les échantillons les plus salés, nous enlevons donc quelques mL d'eau dans la bouteille de 250 mL juste avant de la connecter au circuit RAD-H₂O. Cette étape doit être réalisée le plus rapidement possible afin de minimiser la durée du contact eau-air qui induit du dégazage du radon.

1.2.4.4. Traitement des données

Les données peuvent être récupérées directement avec CAPTURE en sélectionnant le mode RAD-H₂O pour ouvrir le fichier. Pour les échantillons dont on n'a pas enlevé quelques mL avant le comptage, les activités ²²²Rn sont déterminées par la moyenne des activités estimées du RAD7 et corrigées de l'humidité par CAPTURE. Pour ceux contenant moins de 250 mL lors de l'analyse, les activités sont corrigées du volume a posteriori. Nous avons testé la méthode en prélevant 6 bouteilles de 250 mL d'une eau de fontaine sur lesquelles différents volumes ont été enlevés avant analyse : 5, 10, 15, 20, 30 et 40 mL. Les activités de ²²²Rn calculées ne montrent pas de variabilité forte sans et avec correction du volume (figure 1.18), mais attestent d'une variabilité sur l'échantillon (sans doute associé au prélèvement en fontaine). Toutes les activités mesurées de ce type dans la thèse ont été corrigées du volume.

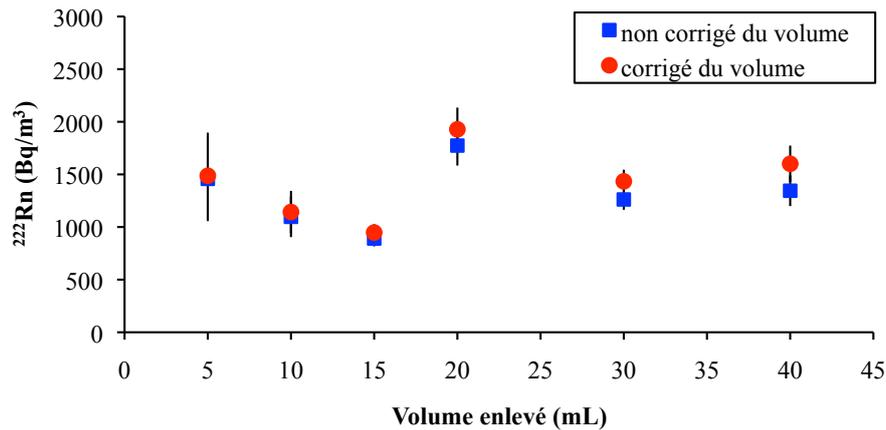


Figure 1.18 : Activités en ^{222}Rn déterminées avec le système RAD-H₂O dans des bouteilles de 250 mL dans lesquelles différents volumes ont été enlevés avant l'analyse.

1.2.4.5. Reproductibilité

Dans le but d'étudier la reproductibilité des analyses au RAD7, plusieurs réplicats d'échantillons "chargés" en radon et "peu chargés" en radon ont été analysés avec un RAD7 (n° 3074). Des analyses de réplicats d'un échantillon "chargé" ont également été faites avec un second RAD7 (n°1291). Deux réplicats d'un échantillon ont été analysés chacun avec un RAD7 différent pour comparer les résultats des mesures. Les résultats sont montrés dans la figure 1.19 ci-dessous.

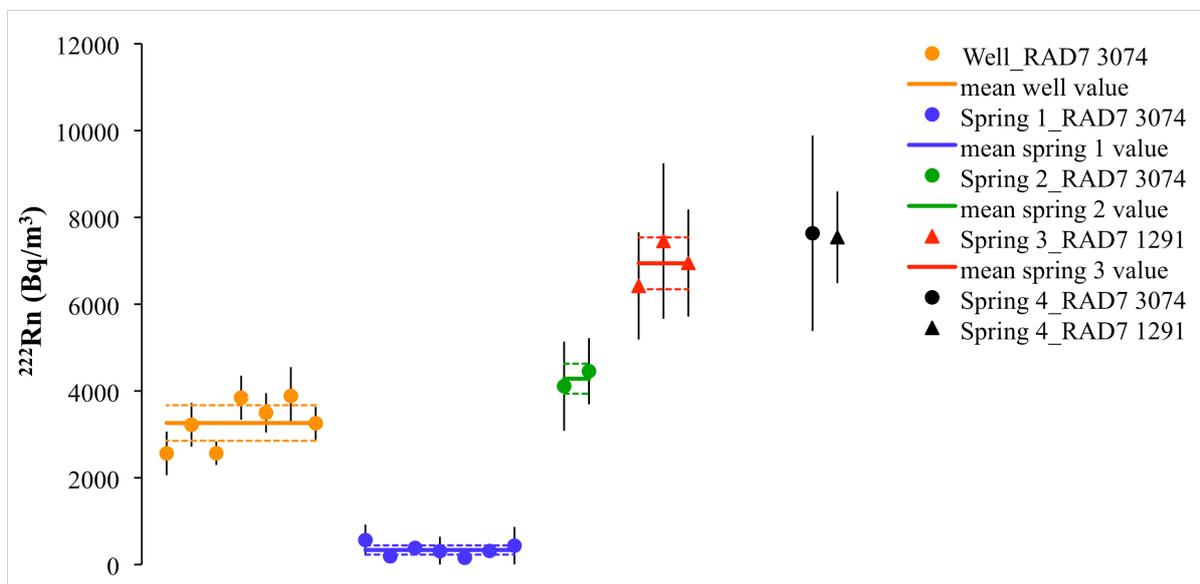


Figure 1.19 : Analyses de réplicats de 3 échantillons différents avec un RAD7 (rond) et analyses de réplicats sur un échantillon avec un RAD7 différent (triangle). Les traits horizontaux représentent les valeurs moyennes des différents comptages pour un échantillon et les pointillés représentent l'erreur sur ces moyennes (à 2 sigma). Les points en noir (rond et triangle) correspondent aux analyses de 2 duplicats d'un échantillon avec 2 RAD7 différents. Les barres d'erreurs sont à 2 sigma.

Quel que soit le RAD7 utilisé, les mesures des répliqués sont similaires pour chaque échantillon. De plus, les analyses de répliqués par les 2 différents RAD7 sont également similaires. Pour les échantillons dont l'activité est supérieure à 2000 Bq/m³ sur la figure 1.19, les erreurs sont comprises entre 10 à 20 %, alors que pour l'échantillon dont l'activité est d'environ 400 Bq/m³, les erreurs sont comprises entre 15 et 60 %.

1.2.5. RAD-H₂O bouteille soda: analyse ponctuelle du ²²²Rn

1.2.5.1. Système

Depuis 2011, il est possible d'analyser le radon de la même façon que le système RAD-H₂O 250 mL mais avec des échantillons d'eau contenu dans des bouteilles de soda de 1 à 2 L. Le système du bulleur est plus grand et le bouchon est adapté pour se fixer sur des bouteilles de soda type coca-cola ayant l'intérêt d'être disponible partout (figure 1.20). Il faut dans ce cas utiliser une grande colonne de drierite car le comptage peut être long et une petite colonne de drierite serait vite saturée par l'humidité du circuit.

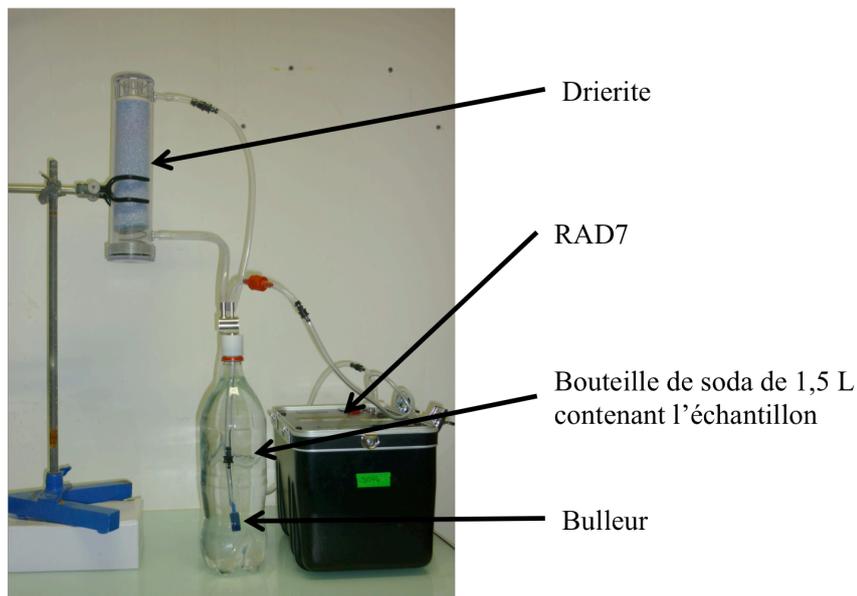


Figure 1.20 : Système pour déterminer les activités en ²²²Rn dans des échantillons d'eau souterraine ou de surface prélevés dans une bouteille soda de 1.5 L et analysé avec un RAD7.

1.2.5.2. Protocole de mesure au RAD7

Le protocole de mesure du ^{222}Rn dans les bouteilles soda (tableau 1.6) est différent de celui des bouteilles de 250 mL, et il faut enlever 15 mL de la bouteille soda juste avant le comptage.

Tableau 1.6 : Protocole et paramètres pour les mesures de ^{222}Rn via une bouteille de soda avec le RAD7.

Paramètres :	Etat	Paramètres :	Etat
Protocole	Sniff	Mode	Sniff
Cycle	15 min	Thoron	Off
Recycle	0	Pompe	On

Le comptage est arrêté manuellement au bout de 2 heures environ, soit 8 runs. La pompe est sur "On" durant la première heure pour un bon transfert du radon de l'eau vers l'air, puis elle est manuellement basculée en mode "Auto" (elle ne sera allumée que si l'humidité du RAD7 > 10 %). La température de l'eau (nécessaire pour les calculs) est mesurée en continu pendant le comptage avec une sonde fixée par une lanière à l'extérieur de la bouteille.

1.2.5.3. Traitement des données avec CAPTURE

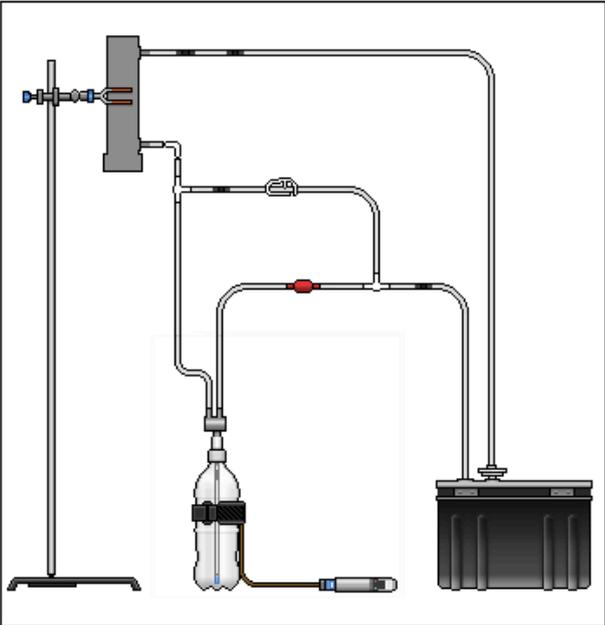
Le logiciel CAPTURE permet de sélectionner le type d'échantillon analysé, et il faut choisir l'option "BIG BOTTLE RAD-H₂O" pour les bouteilles soda (figure 1.21). Plusieurs paramètres sont ensuite rentrés manuellement afin que le traitement des données soit correct, comme la température de l'air et certains volumes du système.

Source Radon:
 Big Bottle RAD H2O
 RAD7 fichier de données... RAD7 3074 SODA Crau PZ17 2013-04-22.r7raw

Source Température de l'eau
 RAD7 Température de l'air
 Température de l'eau Offset: 18 °C

Type de RAD7:
 Norme RAD7
 Volume RAD7: 937 ml
 Unité de sécl: douane
 Séchage unité de volume 578 ml
 ADS-2 DRYSTIK Présent

Volume tubes: 34 ml
 Volume piège à bulles: 0 ml
 Head Space: 15 ml
 Flacon Volume: 1555 ml
 Spécifiez l'air ambiant le radon:
 0.5 pCi/L
 Vol totale d'air: 1564.00ml Restauration des...



Annuler Afficher le graphique

Figure 1.21 : Paramètres à rentrer manuellement dans le logiciel CAPTURE lorsque l'on choisi le mode d'analyse RAD-H2O BIG BOTTLE.

La case "séchage unité de volume" correspond au volume d'air présent dans la grande colonne de drierite, qui peut être estimée à partir de la formule suivante (Stieglitz, communication personnelle) :

$$volume = 750 - 8,6 * x$$

avec 750 le volume en ml de la grande colonne vide (en mL) et x la hauteur de drierite à l'intérieur de la colonne (en cm).

Le "volume tubes" est le volume total d'air dans les tubes estimé en mesurant les longueurs totales des différents tuyaux dont les capacités sont données par le fabricants (1/8'' : 8 mL/m ; 3/16'' : 18mL/m ; 5/16'' : 49 mL/m). Pour notre système, ce volume est de 34 mL. Le terme "Head space" correspond au volume d'eau enlevé dans la bouteille, soit 15 mL. Le terme "flacon volume"

correspond au volume total d'eau dans la bouteille. Comme nous utilisons des bouteilles soda en plastique, le volume peut varier d'un échantillonnage à un autre et il doit être mesuré après analyse avec une éprouvette.

L'activité ^{222}Rn de l'échantillon est obtenue en moyennant les données de chaque run fournies par CAPTURE.

Un exemple de l'interface du logiciel pour un comptage dans une bouteille soda est présenté dans la figure 1.22.

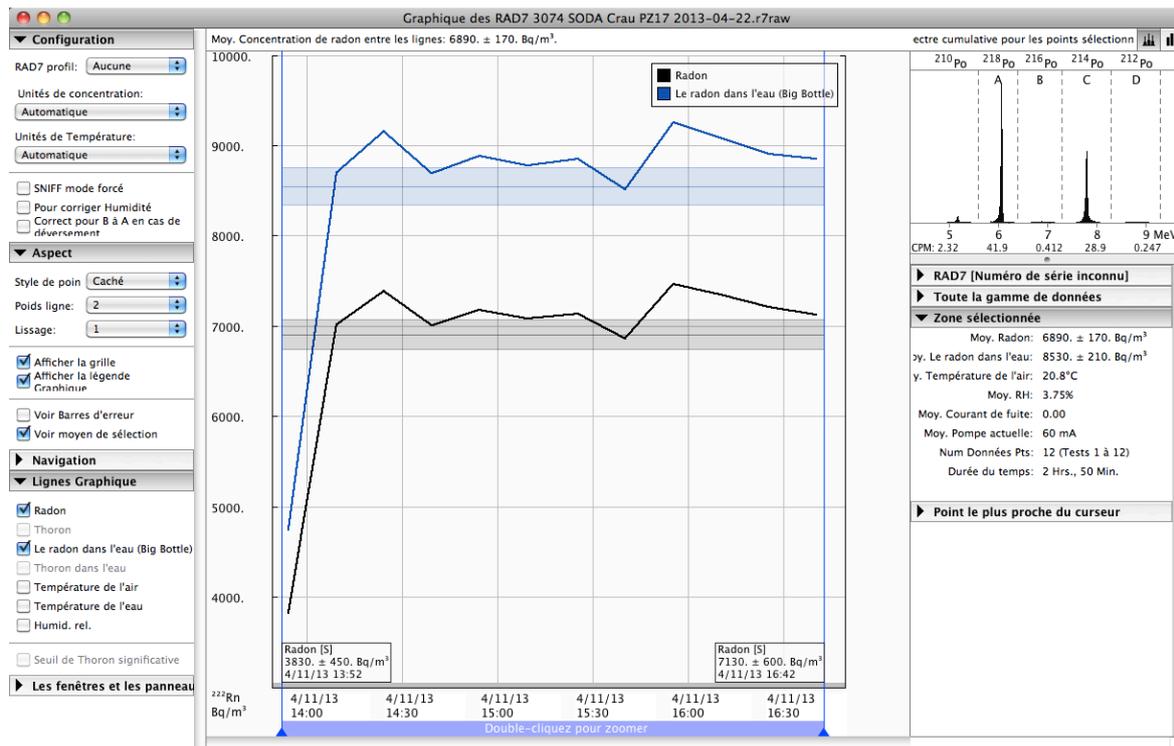


Figure 1.22 : Traitement par le logiciel CAPTURE d'un échantillon d'eau souterraine prélevé dans une bouteille soda de 1,5 L et analysé avec le système RAD-H₂O BIG BOTTLE. Le radon mesuré dans l'air est en noir et celui mesuré dans l'eau en bleu.

1.2.6. Comparaisons entre les différentes méthodes d'analyse du radon

1.2.6.1. Comparaisons entre le RAD-AQUA et le RAD H₂O

Nous avons comparé les méthodes RAD-AQUA et RAD H₂O en prélevant l'eau d'une rivière dans une bouteille de 250 mL au même moment où l'on mesurait l'eau avec le système RAD-AQUA. L'analyse au RAD-AQUA a été faite pendant deux heures. La moyenne des résultats obtenus à chaque run donne une valeur de $180 \pm 5 \text{ Bq/m}^3$. L'analyse au RAD-H₂O donne un résultat de $140 \pm 90 \text{ Bq/m}^3$. Les deux techniques donnent des résultats très similaires aux barres d'erreurs près, la mesure au RAD-AQUA étant beaucoup plus précise.

1.2.6.2. Comparaison RAD-H₂O 250 mL et RAD-H₂O bouteilles soda

Nous avons comparé les deux méthodes sur plusieurs échantillons d'eau souterraines et d'eau de rivières (figure 1.23), avec à chaque fois une mesure de la conductivité.

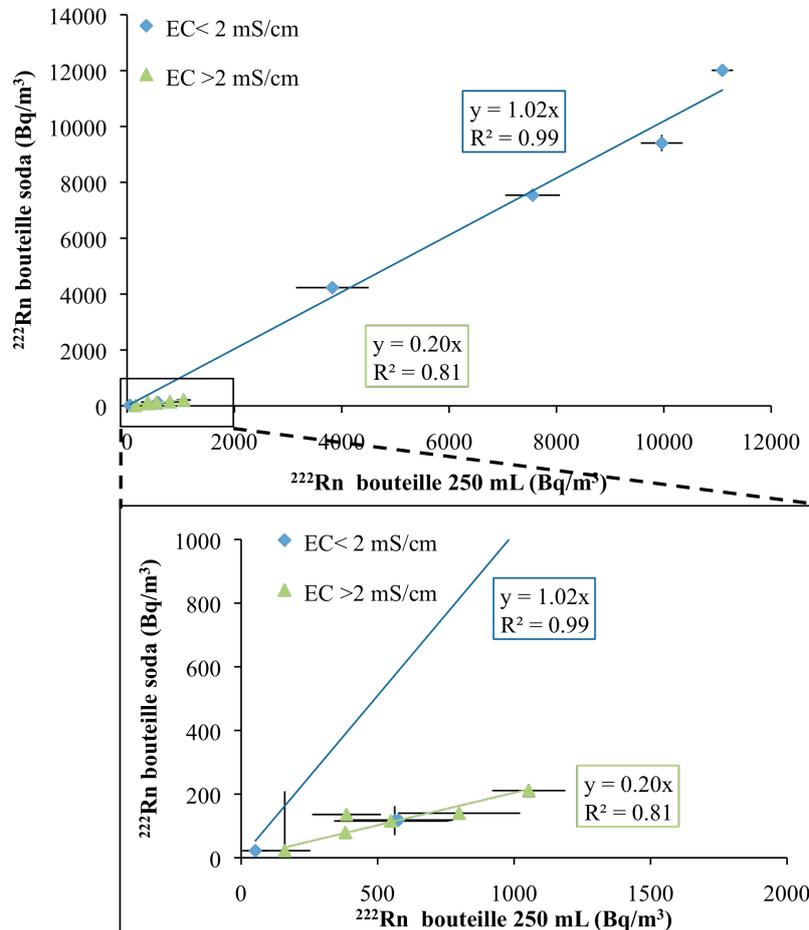


Figure 1.23 : Comparaison des activités ²²²Rn estimées dans des échantillons de rivières et d'eaux souterraines analysés avec un RAD7 et les systèmes RAD-H₂O 250mL et bouteille soda. Les données sont classées dans deux catégories selon la conductivité, inférieure ou supérieur à 2 mS/cm.

Pour les échantillons d'eau douce de conductivité inférieure à 2 mS/cm, les analyses donnent des résultats similaires avec les deux bouteilles. Par contre, les analyses à 250 ml pour les échantillons salés donnent constamment des valeurs plus élevées que des bouteilles de soda.

Cependant nous n'avons pas d'explication pour expliquer ce phénomène.

1.2.7. Analyse des fibres-Mn au RAD7 pour la détermination des activités ^{224}Ra et ^{226}Ra

Les fibres-Mn peuvent également être analysées avec un RAD7 pour déterminer les activités ^{224}Ra et ^{226}Ra lorsque les échantillons ont atteint l'équilibre séculaire avec le ^{220}Rn et le ^{222}Rn respectivement. Les Fibre-Mn sont placées dans des cartouches en verre fermées pendant quelques minutes ou 21 jours, jusqu'à l'équilibre séculaire en fonction de l'isotope que l'on souhaite analyser (^{224}Ra ou ^{226}Ra respectivement). La cartouche est ensuite reliée par un circuit fermé au RAD7 (figure 1.24). Cette technique a été mise en place au CEREGE par A. Mayer puis approfondie pendant ma thèse.

Comme les fibre-Mn doivent être légèrement humidifiées (le rapport eau/fibre-Mn doit être compris entre 0.4 et 1.1 ; Sun and Torgersen 1998) pour optimiser l'émanation du radon de la fibre, il faut placer une petite colonne de drierite et un drystick entre la cartouche et le RAD7 pour empêcher l'humidité de pénétrer dans le RAD7.



Figure 1.24 : Photo du système pour déterminer les activités ^{224}Ra et/ou ^{226}Ra dans une fibre-Mn avec un RAD7.

Tableau 1.7 : Protocole et paramètres fixés lors des mesures de ^{224}Ra ou du ^{226}Ra en équilibre séculaire dans des échantillons de fibre-Mn.

Paramètres	Etat	Paramètres	Etat
Protocole	User	Mode	Sniff
Cycle	30 min	Thoron	On
Recycle	0	Pompe	On

Le protocole de mesure adapté est spécifié dans le tableau 1.7. Pour la mesure du ^{224}Ra , le thoron doit impérativement être mis sur "On" car on estime l'activité ^{224}Ra à partir de l'équilibre séculaire avec le ^{220}Rn . La pompe est allumée 4 et 15 min avant le démarrage pour équilibrer l'air pour les analyses du ^{224}Ra et ^{226}Ra respectivement.

1.2.7.1. Durée des comptages

La petite colonne de drierite et le drystik retiennent l'humidité mais au bout d'un certain temps la drierite est saturée et l'humidité commence à augmenter dans le circuit, ce qui réduit l'efficacité du détecteur. Nous avons analysé une fibre standard et comparé l'évolution des cpm mesurés à chaque run en fonction de l'humidité (figure 1.25).

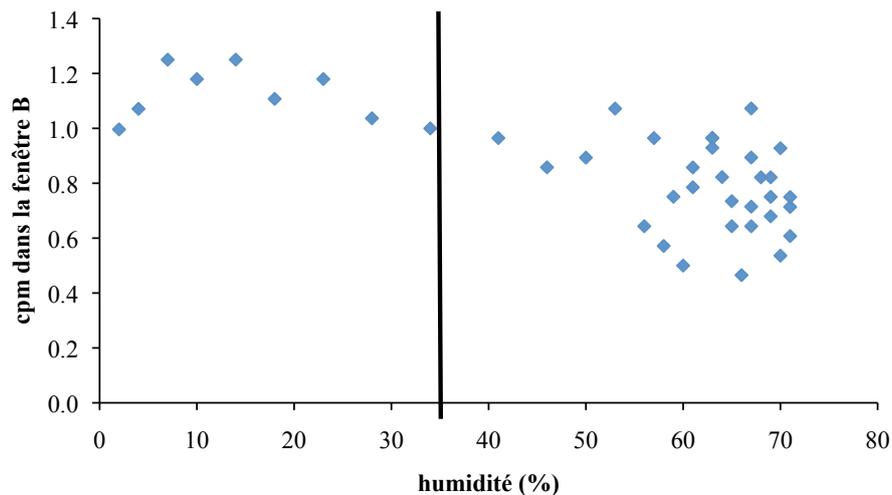


Figure 1.25 : Les cpm du standard Th20a (fibre-Mn) enregistrés par le RAD7 à chaque run (fenêtre B pour le ^{220}Rn) en fonction de l'humidité. Une limite de 35 % d'humidité a été fixée, au delà de laquelle l'efficacité du RAD7 n'est plus satisfaisante.

Pour des humidités inférieures à 35 %, les cpm mesurés sont homogènes : entre 1.0 et 1.25 cpm, alors que pour des humidités élevées, supérieures à 50 %, les cpm mesurés sont disparates et plus faibles, entre 0.45 et 1.1 cpm. Nous avons décidé de ne conserver que les runs dont l'humidité est inférieure à 35 % pour chaque échantillon. En général cette humidité est dépassée après 2 heures de comptage.

1.2.7.2. Traitement des données

Pour estimer le ^{226}Ra il faut sommer les coups enregistrés dans la fenêtre A à chaque run et pour le ^{224}Ra , il faut sommer ceux de la fenêtre B puis soustraire les cpm du bruit de fond. Ce bruit de fond a été estimé avec une fibre-Mn rincée à l'eau mQ. Il est de l'ordre de 0.02 cpm pour les fenêtres A et B.

Les cpm doivent être ensuite corrigés du volume d'eau passé sur la fibre puis de la décroissance (entre le prélèvement et l'analyse) pour estimer le ^{224}Ra (pas de décroissance du ^{226}Ra compte tenu de sa demi-vie). Ces valeurs sont divisées par les efficacités Eff224 et Eff226 (voir partie suivante) du RAD7 pour obtenir les activités ^{224}Ra et ^{226}Ra .

1.2.7.3. Calibration du RAD7 pour les analyses ^{224}Ra et ^{226}Ra

Les fibres-Mn standards Multi-10a et Th20a, fabriquées pour la calibration du RaDeCC (voir partie 2.4.4) ont aussi été utilisées pour calibrer le RAD7. Les fibres-Mn standard ont été humidifiées (rapport eau/fibre-Mn entre 0.4 et 1.1) puis placées dans les cartouches en verre scellées pendant au moins 30 jours. Les coups de la fenêtre A pour le ^{226}Ra et de la fenêtre B pour le ^{224}Ra sont sommés puis transformés en cpm. La valeur du bruit de fond (0.02 cpm pour chaque fenêtre) est soustraite avant de diviser les cpm par les dpm de standard déposés sur la fibre-Mn standard pour obtenir les efficacités (tableaux 1.8 et 1.9).

Les efficacités 224 (Eff 224) et les efficacités 226 (Eff226) estimées à partir des différents comptages des deux fibres-Mn standards pour des comptages à durée indéterminée, et donc avec des humidités de fin de comptage pouvant aller de 32 à 75% sont présentées dans les tableaux 1.8 et 1.9, ainsi que les efficacités 224 et 226 estimées pour les mêmes standards en ne gardant que les runs dont l'humidité est inférieure à 35 % (voir partie 1.2.7.1). Pour chaque analyse, les Eff224 et les Eff226 utilisant les runs dont l'humidité est inférieure à 35% sont plus élevées que les autres.

Tableau 1.8 : cpm enregistrés dans la fenêtre B (thoron) pour les différents standards analysés plusieurs fois au cours du temps. Seuls les cpm estimés à partir des runs dont l'humidité est inférieure à 35 % sont présentés ainsi que les cpm estimés pour les comptages complets, dont l'humidité finale varie de 32 à 75 %. Les efficacités 224 (pour le ^{224}Ra) sont estimées pour chaque comptage en prenant uniquement les runs dont l'humidité est inférieure à 35 % (en gras) ou avec tous les runs. La dernière ligne présente l'efficacité moyenne de toutes les analyses.

Standard	Fenêtre B humidité <35% (cpm)	Erreur (cpm)	Fenêtre B comptage complet (cpm)	Erreur (cpm)	^{232}Th déposé sur la fibre-Mn (dpm)	Eff 224 humidité <35% (cpm/dpm)	Erreur (cpm/dpm)	Eff 224 comptage complet (cpm/dpm)	Erreur (cpm/dpm)
std Multi 10a	0.954	0.145	0.954	0.145	20.57	0.0464	0.007	0.0464	0.007
std Multi 10a	1.061	0.129	0.971	0.114	20.57	0.0516	0.006	0.0472	0.006
std Multi 10a	0.926	0.137	0.918	0.118	20.57	0.0450	0.007	0.0446	0.006
Th20a	0.853	0.203	0.746	0.120	20.48	0.0417	0.010	0.0364	0.006
Th20a	1.114	0.125	0.840	0.064	20.48	0.0544	0.006	0.0410	0.003
MOYENNE						0.0478	0.002	0.0431	0.002

Tableau 1.9 : cpm enregistrés dans la fenêtre A (^{222}Rn) pour les différents standards analysés plusieurs fois au cours du temps. Seuls les cpm estimés à partir des runs dont l'humidité est inférieure à 35 % sont présentés ainsi que les cpm estimés pour les comptages complets, dont l'humidité finale varie de 32 à 75 %. Les efficacités 226 (pour le ^{226}Ra) sont estimées pour chaque comptage en prenant uniquement les runs dont l'humidité est inférieure à 35 % (en gras) ou avec tous les runs. La dernière ligne présente l'efficacité moyenne de toutes les analyses.

Standard	Fenêtre A humidité <35% (cpm)	Erreur (cpm)	Fenêtre A comptage complet (cpm)	Erreur (cpm)	^{226}Ra déposé sur la fibre-Mn (dpm)	Eff 226 humidité <35% (cpm/dpm)	Erreur (cpm/dpm)	Eff 226 comptage complet (cpm/dpm)	Erreur (cpm/dpm)
std Multi 10a	0.924	0.147			10.21	0.0905	0.014		
std Multi 10a	0.957	0.135	0.892	0.119	10.21	0.0937	0.013	0.0874	0.012
MOYENNE						0.0921	0.002	0.0874	0.012

1.2.8. Comparaison des analyses ^{224}Ra au RAD7 et au RaDeCC

Deux échantillons ont été analysés avec le RaDeCC et le RAD7. Un des échantillons (n°1) était peu chargé et l'autre (n°2) très chargé (figure 1.26). La détermination de l'activité ^{224}Ra pour l'échantillon n°2 au RaDeCC a été faite en utilisant les coups du canal total et l'efficacité totale (voir partie 1.1.2).

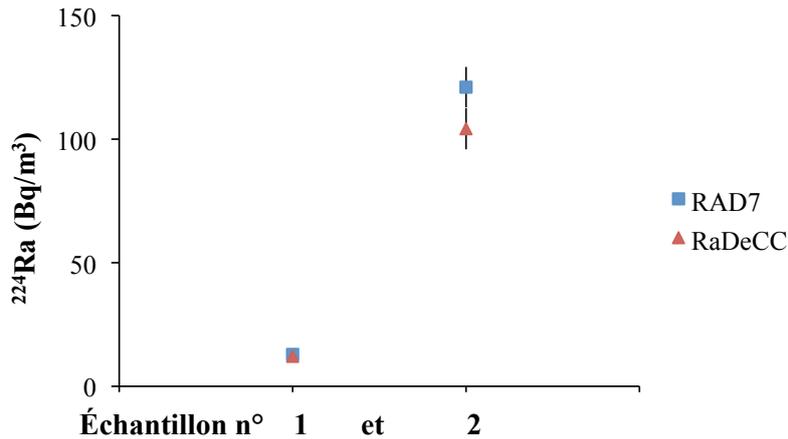


Figure 1.26 : Comparaison des activités de 2 échantillons de fibres-Mn mesurés au RAD7 et au RaDeCC.

Pour les deux échantillons les valeurs estimées sont similaires aux barres d'erreurs près avec les deux appareils. Dans la suite de ce travail, l'utilisation de l'un ou l'autre de ces appareils s'est fait en fonction des disponibilités (achat retardé, panne).

1.3. Analyse du ^{222}Rn dans l'air avec l'Alphaguard

Les activités de ^{222}Rn dans l'air durant les mesures sur le terrain ont été obtenues avec un AlphaGUARD. L'appareil est constitué d'une chambre d'ionisation de 0.56 L (figure 1.27). Le radon pénètre sur le côté de la chambre par diffusion à travers un filtre en fibre de verre, qui protège également la chambre des poussières. Les trois autres parois sont recouvertes d'un acier inoxydable chargé au potentiel +750 V lors de l'allumage de l'appareil. Au centre de la chambre, une électrode avec un potentiel de 0 V est reliée au circuit électronique qui permet de traiter les signaux.

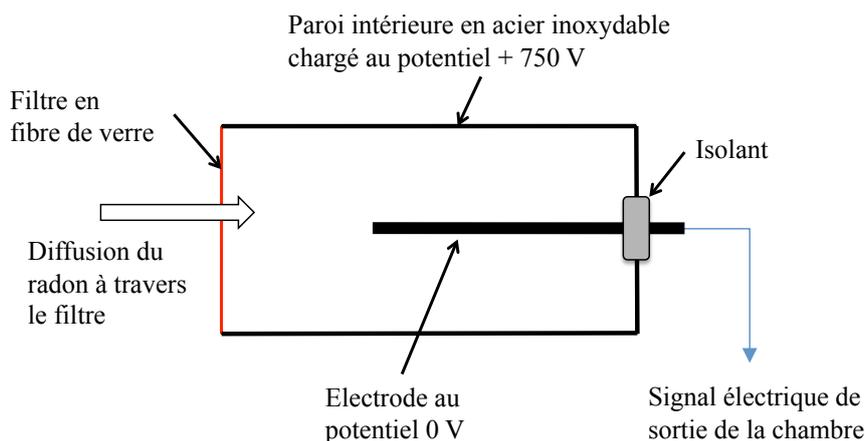


Figure 1.27 : Schéma de la chambre d'ionisation de l'Alphaguard.

L'émission d'une particule alpha par le radon produit un très faible courant qui est détecté dans la chambre d'ionisation. Un signal électrique est créé, amplifié et traité par l'appareil afin de fournir en sortie une activité ^{222}Rn (en Bq/m^3) directement lisible sur l'écran de l'alphaGUARD et téléchargeable. Les mesures sont faites sur des blocs de 10 min. La gamme de détection de l'appareil est de 2 à 2 000 000 Bq/m^3 .

1.4. Analyse du ^{226}Ra et ^{228}Th dans les sédiments avec un spectromètre Gamma

Le spectromètre gamma permet de détecter les rayonnements gamma émis lors de la désintégration radioactive. Le CEREGE est équipé d'un détecteur plan en cristal de germanium ultra pur (HPGe), placé au centre d'un "château" de plomb d'environ 20 cm (pour bloquer une partie des rayonnements gamma cosmiques et telluriques). Le détecteur est maintenu dans l'azote liquide pour réduire le bruit de fond (figure 1.28).

Le rayonnement gamma est un rayonnement indirectement ionisant. Lorsqu'il entre en contact avec le semi-conducteur, l'énergie du photon gamma incident est transféré à un électron du matériau qui va ensuite se déplacer vers une électrode grâce à un champ électrique à haute tension. L'électrode est reliée à un préamplificateur et un amplificateur qui permettent de générer une impulsion de tension en forme de gaussienne à partir des charges collectées. Puis un convertisseur analogique-numérique et un système d'acquisition permettent de créer un spectre d'énergie.

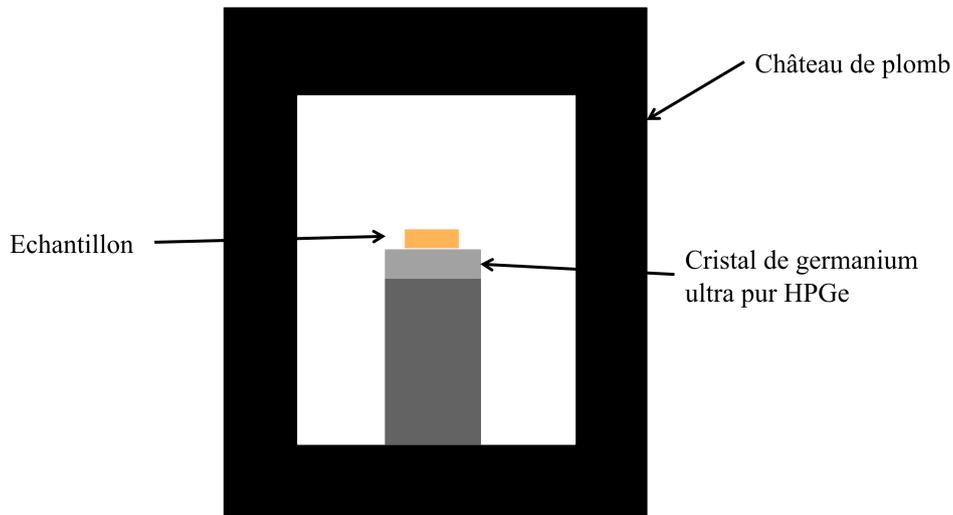


Figure 1.28 : Schéma d'une coupe transversale d'un spectromètre gamma avec un détecteur plan en cristal de germanium ultra pur.

Les éléments radioactifs à désintégration gamma produisent des rayonnements à des énergies bien définies ce qui permet de relier une ou plusieurs énergies à un élément. Les activités ^{228}Ra dans les sédiments sont déterminées à partir du pic d'énergie à 911.6 KeV (29 % d'émission) de ^{228}Ac , son descendant direct. Les activités ^{226}Ra sont déterminées à partir de la moyenne des valeurs données par les pics d'énergie de ses descendants à : 295 KeV (19.2 %) et 351.9 KeV (37.2 %) pour le ^{214}Pb et 609 KeV (46.1 %) pour le ^{214}Bi . En effet, la mesure directe du pic du ^{226}Ra à 185.7 KeV (3.6 %) est très entachée d'erreur car le bruit de fond est beaucoup plus élevé aux basses énergies et il y a seulement 3.6% du rayonnement gamma du ^{226}Ra émis à cette énergie, le pic est donc très faible.

Les sédiments sont séchés en étuve puis placés dans une boîte de Pétri remplie entièrement (volume constant) et scellée (parafilm et/ou colle). Elle est conservée au minimum 3 semaines pour atteindre l'équilibre séculaire entre le ^{226}Ra et ses descendants.

La calibration du détecteur a été faite avec des échantillons de l'IAEA (IAEA-135; IAEA-300; IAEA-315), et les rendements sont reportés dans le tableau 1.10.

Tableau 1.10: Rendements estimés pour chaque pic à partir des échantillons d'intercalibration de l'IAEA.

Élément	Energie (KeV)	Rendement (% cps/Bq)	Erreur
^{214}Pb	295.0	0.740	0.196
^{214}Pb	351.9	1.631	0.296
^{214}Bi	609.0	1.119	0.167
^{228}Ac	911.6	0.546	0.097

1.5. Préleveur d'eau porale

Il est possible de prélever l'eau porale directement dans les sédiments avec un "AMS Gas Vapor Probe Kit" associé à un "Retract -A-Tip Gas Vapor Probe Tip (AMS)". L'appareil est constitué d'une tige en métal dont un bout est pointu pour rentrer plus facilement dans les sédiments (figure 1.29). Le prélèvement se fait à travers un filtre, situé juste au dessus de l'embout pointu à la base de la tige, qui se rétracte à l'intérieur de la tige en métal lorsqu'elle est enfoncée dans les sédiments. Pour faire ressortir le filtre au moment du prélèvement, il faut soulever la tige d'environ 5cm pour dégager la zone du filtre.

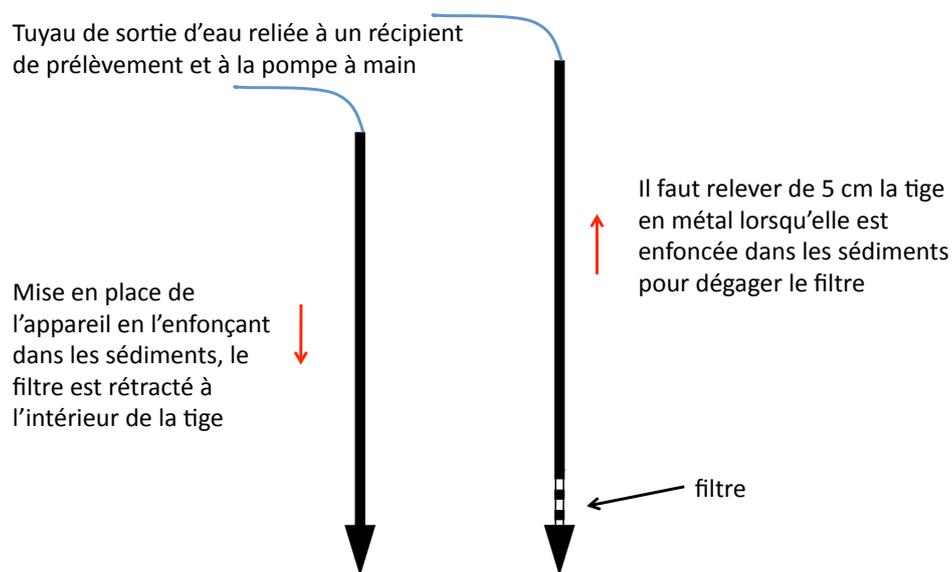


Figure 1.29 : Schéma d'un "Retract -A-Tip Gas Vapor Probe Tip (AMS)" fermé à gauche, lorsqu'on l'enfonce dans le sédiment, et ouvert à droite, une fois qu'il est enfoncé dans le sédiment et légèrement relevé pour sortir la zone du filtre.

La tige en métal est creuse et on peut faire passer à l'intérieur un tuyau de prélèvement reliant le filtre à une bouteille de 100 mL en plastique puis une pompe à main. L'eau porale est pompée puis transférée dans une bouteille en verre de 250 mL pour les analyses de radon. La bouteille adaptable au système étant de 100 mL, il est nécessaire de pomper en trois fois l'échantillon. Ceci pose problème quant au dégazage du radon pendant le transfert de la bouteille en plastique à celle en verre et lors de l'attente de la suite du prélèvement.

Nous avons marqué la tige en métal pour pratiquer des prélèvements à différentes profondeurs dans les sédiments (10, 20, 30 cm), en tenant compte des 5cm de tige que l'on relève après avoir positionné la tige pour dégager le filtre. Les échantillons sont ensuite analysés avec le système RAD-H₂O du RAD7.

Chapitre 2 :

2. Estimation du coefficient d'échange gazeux air-eau dans un lagon de faible profondeur à partir du bilan de masse du ^{222}Rn

2.1. Préambule

Le bilan de masse du radon en zone côtière prend en compte la perte de ce gaz vers l'atmosphère. Les relations utilisées pour ceci sont très variables selon les articles et très souvent empiriques. Par ailleurs, elles ont pour la plupart été déterminées sur des colonnes d'eau relativement profondes, des milieux différents donc de ce que l'on retrouve en zone côtière. Un des objectifs de la thèse, repris dans ce chapitre, était de déterminer une relation adaptée à l'étude des zones de faibles profondeurs, et qui prenne en plus en compte les forts épisodes de vent classiques sur le littoral méditerranéen.

Cette relation a pu être estimée à partir d'un bilan de masse du radon réalisé dans l'étang de Berre (Bouches-du-Rhône), étang régulièrement soumis au Mistral. L'étude a été conduite dans le cadre de l'estimation des SGD en Méditerranée du "Work Package" 3 du projet MERMEX-Chantiers Mistrals.

Ce chapitre est constitué d'un article publié dans le *Journal of Environmental Radioactivity*. De plus cette étude a fait l'objet de deux posters et d'une conférence prévue à la Goldschmidt à Prague en Août 2015 :

"Wind influence on ^{222}Rn air sea exchange in coastal shallow water" (Cockenpot S., Claude C., Paquier A.-E., Meulé S. and Radakovitch O.) Land-ocean connectivity: from hydrological to ecological understanding of groundwater effects in the coastal zone, Brest (France), septembre 2012.

"Estimations des apports souterrains sur les côtes méditerranéennes par les radio-éléments ^{223}Ra , ^{224}Ra et ^{222}Rn ". (Claude C., Cockenpot S., P. Baudron, Radakovitch O., Arfib B., Mayer A., Gilibert J., Garcia Arostegui J.-L., Leduc C.), MERMEX WP3 meeting, Avril 2015.

"Estimation of the air-sea radon exchange coefficient in shallow area" (Cockenpot S., Claude C., Radakovitch O.), Goldschmidt, Prague, Août 2015.

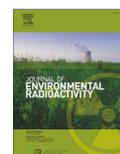
Journal of Environmental Radioactivity 143 (2015) 58–69



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Radioactivity

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jenvrad



Estimation of air–water gas exchange coefficient in a shallow lagoon based on ^{222}Rn mass balance



S. Cockenpot*, C. Claude, O. Radakovitch

Aix-Marseille University, CNRS, IRD, CEREGE UM34 Europôle de l'Arbois, Av L. Philibert, 13545 Aix-en-Provence, France

2.2. Abstract

The radon-222 mass balance is now commonly used to quantify water fluxes due to Submarine Groundwater Discharge (SGD) in coastal areas. One of the main loss terms of this mass balance, the radon evasion to the atmosphere, is based on empirical equations. This term is generally estimated using one among the many empirical equations describing the gas transfer velocity as a function of wind speed that have been proposed in the literature. These equations were, however, mainly obtained from areas of deep water and may be less appropriate for shallow areas. Here, we calculate the radon mass balance for a windy shallow coastal lagoon (mean depth of 6m and surface area of $1.55 \cdot 10^8 \text{ m}^2$) and use these data to estimate the radon loss to the atmosphere and the corresponding gas transfer velocity. We present new equations, adapted to our shallow water body, to express the gas transfer velocity as a function of wind speed at 10 m height (wind range from 2 to 12.5 m/s). When compared with those from the literature, these equations fit particularly well with the one of Kremer *et al.* (2003). Finally, we emphasize that some gas transfer exchange may always occur, even for conditions without wind.

Keywords: radon, gas transfer, lagoon.

2.3. Introduction

The natural radionuclide gas radon-222 (^{222}Rn) has been widely used during the last decade to estimate water fluxes exchanged between groundwater and surface water (Cable *et al.* 1996; Corbett *et al.* 2000; Dulaiova and Burnett 2006; Burnett *et al.* 2006; Burnett *et al.* 2008; Povinec *et al.* 2008; Santos *et al.* 2009a; Stieglitz *et al.* 2013a). ^{222}Rn is enriched in groundwater compared to coastal waters because groundwater is in contact with rocks that naturally contain uranium and thorium (parents of radon). Such groundwater can be flushed into the coastal zone through advective or diffusive processes, a mechanism described as Submarine Groundwater Discharge (SGD) that results in elevated radon activities in coastal waters. At steady state, radon inputs are balanced by radon losses, and the radon mass balance can be used to quantify SGD water fluxes. However, the estimate of radon loss to the atmosphere, one of the main output terms of the mass balance, is usually based on equations developed from studies using other gases than radon.

Gas transfer across the air-water interface has been studied during the last 50 years because of its importance in the biogeochemical cycling of numerous gaseous compounds such as CO_2 , O_2 and dimethylsulfide (DMS). The open ocean constitutes a large reservoir for these gases involved in climate change, and thus most of the numerous equations describing gas transfer are based on the study of these compounds.

The model generally used to describe the process of gas transfer across the water-air interface is based on surface renewal theory (Upstill-Goddard 2006). This theory is consistent with the concept of gas transfer velocity, and the gas flux to the atmosphere is expressed as a gas transfer velocity multiplied by the gas concentration difference between water and surface water in equilibrium with air:

$$(1) F_{atm} = k * (C_w - \alpha C_a)$$

F_{atm} is the loss to the atmosphere, k is the gas transfer velocity, C_w is the concentration in water, C_a is the concentration in air, and α is the Ostwald solubility coefficient.

The gas transfer velocity can only be estimated using field measurements and empirical equations; for this reason, many studies have focused on its parameterization, as described in section 2.4. Deacon (1977) made the analogy of gas transfer to heat transfer or mass transfer and estimated that the thermodynamic control of k is expressed through the "Schmidt Number", Sc , defined as the ratio of the kinematic viscosity of water (ν) to the gas diffusivity (D), both depending on salinity and temperature. More specifically, k is proportional to the Schmidt Number exponent n , where n equals $-2/3$ or $-1/2$ for a low or high wind-roughened water surface, respectively (Turner *et al.* 1996).

Many parameters can influence gas exchange across the water-air interface: wind, waves, bubbles and microbubbles, water currents or the biology of the sea surface microlayer (Upstill-Goddard 2006). It is difficult to consider all of them to estimate k , but wind is clearly the most important parameter. Some studies in wind-wave tunnels and field measurements have shown a strong correlation between k and wind velocity (Liss 1983; Liss and Merlivat 1986; Wanninkhof 1992), and the general equation for piston velocity is usually expressed as follows:

$$(2) \quad k = Sc^n * (f(U_{10}) + k_0)$$

where $f(U_{10})$ is an empirical relationship depending on the wind speed at 10 m height and k_0 is the intercept, i.e. the value of piston velocity for no wind, proposed by some authors.

Many different empirical parameterizations of k with U_{10} can be found in the literature based on different approaches, gases or hydrological settings (see section 2.4). Most of these studies were performed in areas of deep water (more than 10m) and/or where wind speed does not exceed 14 m/s. Shallow coastal environments (lower than 10m deep) can experience very strong winds, and establishing an equation for such locations is necessary. Such areas, e.g., Mediterranean lagoons, are very important from an economic and ecological point of view, and providing a more accurate value of SGD water flux is therefore important. In this study, we estimate the radon flux from a shallow coastal lagoon to the atmosphere using a radon mass balance. We then calculate k , relate it to the wind speed at 10 m height and finally compare our values with the results reported in the literature.

2.4. Empirical equations between gas transfer velocity and wind speed commonly used in the literature

2.4.1. Relations based on gases other than radon

Many authors study gas transfer velocity (assumed as a piston velocity) and try to parameterize it in different locations and with different methods or gases. To compare the results, k is usually normalized to the Schmidt Number of CO_2 at $20^\circ C$, and the equations refer to a normalized gas transfer velocity. In freshwater, it is normalized to $Sc(CO_2)=600$ and in seawater, to $Sc(CO_2)=660$. As we are working in a brackish lagoon, we chose to normalize to $Sc(CO_2)=660$ with n ranging from $-1/2$ to $-2/3$ as follows:

$$(3) \quad k_{660} = k * (Sc/660)^{-n}$$

where Sc is calculated for each measurement using field temperature and salinity.

In this paper, the calculated or cited gas transfer velocities will refer to normalized gas transfer velocities.

Numerous empirical relationships have been proposed in the literature to describe the variation of gas transfer velocity with wind speed. They can be gathered into four groups of functions, which are not related to the type of site or gas (Table 2.1).

a) Linear functions

One of the early relationships between gas transfer velocity and wind speed was published by Liss and Merlivat (1986). Based on theoretical arguments and wind-wave experiments, they assumed three different linear equations according to three different regimes: a smooth regime ($0 < U_{10} < 3.6$ m/s), an undulating surface regime ($3.6 < U_{10} < 13$ m/s) and a breaking wave regime ($U_{10} > 13$ m/s). For the undulating surface regime, they adjusted their equation to fit experimental SF₆ data measured in a lake (Wanninkhof *et al.* 1985). In a different approach, Borges *et al.* (2004) measured CO₂ fluxes using the floating chamber method and observed that a simple linear regression function between the gas transfer velocity and wind speed gave the most consistent fit to the data.

b) Power functions:

Most of studies have reported a power relationship, but with different exponent values. Macintyre *et al.* (1995) obtained a power 1.6 and Cole and Caraco (1998) a power 1.7. Importantly, this last equation includes a non-zero intercept, meaning that the gas loss to the atmosphere occurs even for no wind.

Some authors (Ho *et al.* 2006; Sweeney *et al.* 2007; Wanninkhof 1992; Wanninkhof 2014) have assumed that k scales with U_{10}^2 , according to a theory suggesting that gas transfer depends on wind stress that scales with U_{10}^2 . Clark *et al.* (1995) also assumed a quadratic dependency but argued that a non-zero intercept of the curve relating the gas transfer velocity and wind speed fits better. Borges *et al.* (2004) also estimated a relationship with a non-zero intercept and a power of 2.2 based on the data of Frankignoulle *et al.* (1996).

McGillis *et al.* (2001) assumed that the relation between k and U_{10} has a cubic form and a non-zero intercept. These assumptions are consistent with the theory that k scales with the fractional surface ocean area coverage by whitecaps, which scales with U_{10}^3 . Their study also presented a significant quantity of data for wind speed higher than 12 m/s. Edson *et al.* (2011) used the direct covariance of CO₂ fluxes to show that a cubic relationship fit better than a quadratic relationship.

c) Exponential functions:

Raymond and Cole (2001) used dome studies with natural or artificial tracers to estimate an exponential relationship between gas transfer velocity and wind speed. Kremer *et al.* (2003) also found an exponential relationship based on floating dome measurements.

d) Polynomial functions:

Wanninkhof *et al.* (2009) assumed that k_{660} can be expressed as $k_{660} = a + bU_{10} + cU_{10}^2 + dU_{10}^3$ to take into account that: (i) there is some gas transfer even with no wind (non-zero intercept), (ii) the gas exchange is related to the surface stress (quadratic dependence), and (iii) the gas exchange is enhanced by bubbles and whitecap coverage during high wind (cubic dependence). They used data from the literature to define the coefficients a, b, c and d. Earlier, Nightingale *et al.* (2000) also found a polynomial relation, but they did not consider the non-zero intercept and the cubic dependency.

Finally, some authors have considered other parameters to describe the gas transfer velocity. Borges *et al.* (2004) linked k to wind speed and water current in an estuary, and Abril *et al.* (2009) added turbidity as a third parameter in a similar environment. Vachon and Prairie (2013) showed that gas transfer velocity may depend on fetch and ecosystem size by studying gas transfer velocity measurements in lakes with different sizes.

2.4.1. Gas loss terms based on radon studies

In contrast, few studies have been performed on direct estimation of gas transfer velocity using radon analyses. Peng *et al.* (1979) and Kholouiski (1995) determined k by estimating the ^{222}Rn deficit in the surface water of Atlantic and Pacific oceans, but they found no clear relationship between gas exchange and wind speed. Kawabata *et al.* (2003) used the same approach to evaluate the loss of radon during stormy weather conditions in the North Pacific Ocean, and they obtained a linear but not highly significant relationship ($k \text{ (m/d)} = 0.32 * U_{10}$).

Hartman and Hammond (1985) assessed radon mass balance to determine gas transfer in San Francisco Bay and determined the influence of water current and wind speed on gas transfer. They found a strong correlation with wind speed but not with water current velocity, and they developed a predictive relationship for estuaries:

$$(4) K_L = 34.6 * R_v * (D_{m20})^{1/2} * U_{10}^{1.5}$$

where K_L is the gas transfer coefficient (m/d), R_v is the ratio of kinematic viscosity of pure water at 20°C to the kinematic viscosity of water at the measured temperature and salinity, D_{m20} is the molecular diffusivity of the gas of interest at 20°C (cm^2/s), and U_{10} is the wind speed at 10 m height (m/s).

Table 2.1: Empirical relations reported in the literature between gas transfer velocity (k) and wind speed at 10 m height (u), classified according to four groups of functions (see text for details). The last columns report the parameters that were analysed to determine the equation, the location of the experiment and some of its characteristics. Sc_{CO_2} at 20°C in seawater=660 and in freshwater=600. R_v is the ratio of kinematic viscosity of pure water at 20°C to the kinematic viscosity of water at the measured temperature and salinity, D_{m20} is the molecular diffusivity of the gas of interest at 20°C (cm²/s); w = water current velocity (m/s); h = water depth (m); S_a = surface area (km²); TSS = concentration of suspended material in g/L; LA = Lake Area (km²); fetch= fetch length (km).

Authors	Measurement locations and characteristics	k_{Sc} (cm/h)	Wind range (m/s)	Sc_{CO_2}	Element used	Type of experiments
Liss and Merlivat (1986)	Lake	$0.17u_{10}$ for $0 < u_{10} < 3.6$ m/s $2.85u_{10}-9.65$ for $3.6 < u_{10} < 13$ m/s $5.9u_{10}-49.3$ for $u_{10} > 13$ m/s	3.6-8.0	600	SF ₆	SF ₆ release experiment in a Lake by Wanninkhof <i>et al.</i> (1985) Extrapolated with the shape of wind speed curve of experiment in a wind tunnel
Kawabata <i>et al.</i> (2003)	Open ocean. WN Pacific. Samples preleved in different depth within the surface 300m layer.	$1.33u_{10}$	8.0-16.0		²²⁶ Ra- ²²² Rn	Radon deficiency
Borges <i>et al.</i> (2004)	Estuary. Scheldt estuary. <i>The depth is approximatively 10m.</i>	$4.045+2.58u_{10}$	1.6-11.0	600	CO ₂	Floating chamber
Hartman and Hammond (1985)	Estuary. San Fransisco Bay. Tidal estuary.	$144R_v(D_{m20})^{1/2}u_{10}^{1.5}$	3.0-6.5	K_L	²²² Rn	Radon mass balance
MacIntyre <i>et al.</i> (1995)		$0.45u_{10}^{1.6}$				
Cole and Caraco (1998)	Lake. Mirror Lake: Softwater oligotrophic lake of 15 ha. Maximum depth of 10m.	$2.07+0.215u_{10}^{1.7}$	<9.0	600	SF ₆	SF ₆ adding
Ho <i>et al.</i> (2006)	Open ocean. Western Pacific sector of the Southern Ocean. Mixed layed measured depth of 60-80m.	$0.266u_{10}^2$	7.4-16.0	600	³ He and SF ₆	³ He - SF ₆ dual tracer

Authors	Measurement locations and characteristics	k_{Sc} (cm/h)	Wind range (m/s)	Sc CO ₂	Element used	Type of experiments
Sweeney <i>et al.</i> (2007)	Open ocean. Global scale : world oceans	$0.27u_{10}^2$		660	¹⁴ C	¹⁴ C inventory assuming quadratic relationship
Wanninkhof (1992)	Open ocean	$0.31u_{10}^2$		660	¹⁴ C	Using the global bomb ¹⁴ C constant and wind-wave tank results, and assuming a quadratic dependence
Wanninkhof (2014)	Open ocean	$0.251u_{10}^2$	<20.0	660	¹⁴ C	Using the global bomb ¹⁴ C constant and wind-wave tank results, and assuming a quadratic dependence
Clark <i>et al.</i> (1995)	River. Tidal Hudson River. Mean depth varying between 4 and 9m and between 10 and 20 m, depending on the location on the river.	$2+0.24u_{10}^2$	0.7-5.1	600	³ He and ²²² Rn and SF ₆	
Borges <i>et al.</i> (2004), data from Frankignoulle <i>et al.</i> 1996	Moorea (Tiahura Barrier Reef) and Yonge Reef. Measurements were done above the reefs.	$3.6+0.07u_{10}^{2.2}$	6.0-11.0	660	CO ₂	Floating dome CO ₂ measurements, data from Frankignoulle <i>et al.</i> (1996)
Edson <i>et al.</i> (2011)	Open Ocean: Southern Ocean	$5.4+0.029u_{10}^3$	<18.0	660	CO ₂	Direct covariance method
McGillis <i>et al.</i> (2001)	Large open ocean; North Atlantic Ocean	$3.3+0.026u_{10}^3$	1.0-16.0	660	CO ₂ , SF ₆ , DMS	CO ₂ direct covariance, CO ₂ atmospheric profiles, DMS atmospheric profiles and SF ₆ - ³ He dual tracer techniques
Raymond and Cole (2001)	Rivers and estuaries. Compilation of data from experiments in rivers and estuaries	$1.91\exp(0.35u_{10})$	<6.5	600	several studies CO ₂ , CFC, ²²² Rn, SF ₆	Floating dome, purposeful gas tracer (SF ₆) and natural gas tracer (²²² Rn)
Kremer <i>et al.</i> (2003)	Estuaries. Two shallow estuaries: Childs River: 1.5m deep, often stratified at 20-50 cm by freshwater and temperature; Sage Lot Pond: 1m deep, oval shape with narrow inlet, well mixed.	$1.65\exp(0.15u_{10})$	0.3-9.0		O ₂	Floating dome O ₂ measurements

Authors	Measurement locations and k_{Sc} (cm/h) characteristics	Wind range (m/s)	Sc CO ₂	Element used	Type of experiments
Nightingale <i>et al.</i> (2000)	Coastal ocean. 2 sites in North Sea, located 35 and 55km from the coast. Approximately 30m deep. The water column was fully mixed to the seafloor. Fetch limited.	3.5-14.0	600	³ He and SF ₆	Two SF ₆ and ³ He release experiments
Wanninkhof <i>et al.</i> (2009)			660		
Borges <i>et al.</i> (2004)	Estuary. Scheldt estuary. <i>The depth is approximately 10m.</i>	3.0-7.0	600	CO ₂	Floating chamber
Abril <i>et al.</i> (2009)	Estuary. Macrotidal Gironde estuary. Tidal range: 1.7-5.1m. <i>Typical depth of 7-10m.</i>	<9.0	600	CO ₂	pCO ₂ and floating chamber flux measurements
Vachon and Prairie (2013)	Lakes. Several "small" lakes thermally stratified with a large range in size: 0.19 to 4.0 km ² and a reservoir of 602 km ² , 270m deep	0.9-6.4	600		
Vachon and Prairie (2013)	Lakes.	0.9-6.4	600		

2.4.2. Equations commonly used for radon mass balance

Most of the studies addressing radon mass balance to evaluate SGD in lakes, lagoons, gulfs, bays or open ocean used the equation of Macintyre *et al.* (1995) to estimate the radon transfer to the atmosphere (e.g., Corbett *et al.* 1997; Burnett and Dulaiova 2003; Burnett and Dulaiova, 2006; Dulaiova and Burnett 2006; Povinec *et al.* 2006; McCoy *et al.* 2007; Burnett *et al.* 2008; Blanco *et al.* 2011; Stieglitz *et al.* 2013a). The relevance of the MacIntyre equation was strengthened by Dulaiova and Burnett (2006). They estimated the radon evasion by comparing ^{222}Rn and ^{224}Ra activities with $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ -derived ages along an offshore transect in the Gulf of Thailand, and their results agreed within a factor lower than 2 with the results obtained from the relation of MacIntyre. Burnett *et al.* (2008) used another experimental approach to estimate radon evasion, based on the difference between the theoretical distribution of radon activity (loss only by decay) and the values effectively measured along a cross-shore transect. This experimental result was also within the range of values calculated according to Macintyre *et al.* (1995).

As this equation is commonly used, it must be noted that the studies reported above were performed on sites at depth higher than 10m and with quite low wind speed (generally below 10 m/s, Table 2.1). Along the Mediterranean coasts, where the winds can be very strong, numerous shallow lagoons constitute very important areas that may be subjected to SGD with potential influence on the ecosystem. The validity of the equation requires verification for such environments. We thus tried to evaluate the gas transfer velocity experimentally in a shallow Mediterranean lagoon for different wind speeds and compared our result to the equations presented in the literature.

2.5. Material and methods

2.5.1. Methodological approach

A radon mass balance can be used to estimate F_{atm} and the corresponding relation between gas transfer and wind speed. At steady state, a radon mass balance for coastal water stems from equal radon inputs and outputs to the system. Input terms include radioactive production from the radioactive parent, ^{226}Ra (F_{prod}), diffusion from sediments (F_{diff}), river inputs (F_{river}) and Submarine Groundwater Discharges (F_{SGD}). This last flux can combine large-scale advection (effective flush of groundwater due to hydraulic gradient) and small-scale advective processes (mainly related to tidal or wave effect pressure), but usually only the large-scale advection is taken into account. The output terms are radioactive decay (F_{decay}), mixing loss (F_{out}) and radon loss to the atmosphere (F_{atm}).

The radon mass balance is:

$$(5) F_{prod} + F_{diff} + F_{SGD} + F_{river} = F_{decay} + F_{atm} + F_{out}$$

The terms are estimated according to:

$$(6) F_{prod} = {}^{226}\text{Ra}_{water} * \lambda_{222} * V$$

where V is the volume (m³) of the experimental area, λ_{222} is the radioactive decay constant of ²²²Rn (d⁻¹), and ²²⁶Ra_{water} is the ²²⁶Ra activity in the lagoon (Bq/m³);

$$(7) F_{diff} = S * \sqrt{\lambda_{222} * D_s} * ({}^{222}\text{Rn}_{eq} - {}^{222}\text{Rn}_{water})$$

according to Martens *et al.* (1980), where S is the surface (m²) of the experimental area; D_s is the radon diffusive coefficient (m²/d) calculated according to Ullman and Aller (1982) and Peng *et al.* (1974); and ²²²Rn_{water} and ²²²Rn_{eq} are the ²²²Rn activity (Bq/m³) in the lagoon water and in the sediment porewater (usually obtained from equilibration experiment, Corbett *et al.* 1998);

$$(8) F_{river} = {}^{222}\text{Rn}_{river} * Q_{river}$$

where ²²²Rn_{river} is the activity (Bq/m³) in riverine waters (in case where rivers discharge in the area), and Q_{river} is the liquid discharge from the rivers (m³/d);

$$(9) F_{SGD} = {}^{222}\text{Rn}_{SGD} * Q_{SGD}$$

where ²²²Rn_{SGD} is the ²²²Rn activity (Bq/m³) in the groundwater from the aquifer, and Q_{SGD} is the SGD water flux (m³/d);

$$(10) F_{decay} = {}^{222}\text{Rn}_{water} * \lambda_{222} * V$$

$$(11) F_{out} = {}^{222}\text{Rn}_{water} * Q_{out}$$

where Q_{out} is the water flux leaving the lagoon by mixing loss (m³/d).

The radon loss to the atmosphere is usually calculated as follows:

$$(12) F_{atm} = S * k * ({}^{222}\text{Rn}_{water} - \alpha * {}^{222}\text{Rn}_{air})$$

where S is the surface area (m²); ²²²Rn_{water} is the ²²²Rn activity in the lagoon; α is the Ostwald's solubility coefficient estimated according to Schubert *et al.* (2012) and depending on both temperature and salinity; ²²²Rn_{air} is the ²²²Rn activity in the air (Bq/m³); and k is the gas transfer velocity (m/d).

Here, we re-arrange equation (12) to estimate k :

$$(13) \quad k = \frac{F_{atm}}{S * ({}^{222}Rn_{water} - \alpha * {}^{222}Rn_{air})}$$

where F_{atm} is calculated according to equation (5) assuming all other parameters are known.

2.5.2. Study site

The Berre lagoon is a large brackish Mediterranean coastal lagoon of 15.5 km² located near Marseille (South East of France, Figure 2.1). The mean depth is 6 m, and the maximum depth is 9.5 m in its southern part. The salinity is controlled by inputs from the Mediterranean Sea in the south (Caronte channel) and water discharges from a hydroelectric power plant channel in the north (EDF canal). Two small rivers also flow into the lagoon, the Arc and Touloubre rivers, but their discharges are one order of magnitude lower than the input from the EDF canal. Currently, the mean salinity in the lagoon is approximately 25 g/L. The sea tide amplitude is about 30 cm in the Caronte channel but it decreases down to 4 cm within the lagoon (Alekseenko *et al.* 2013).

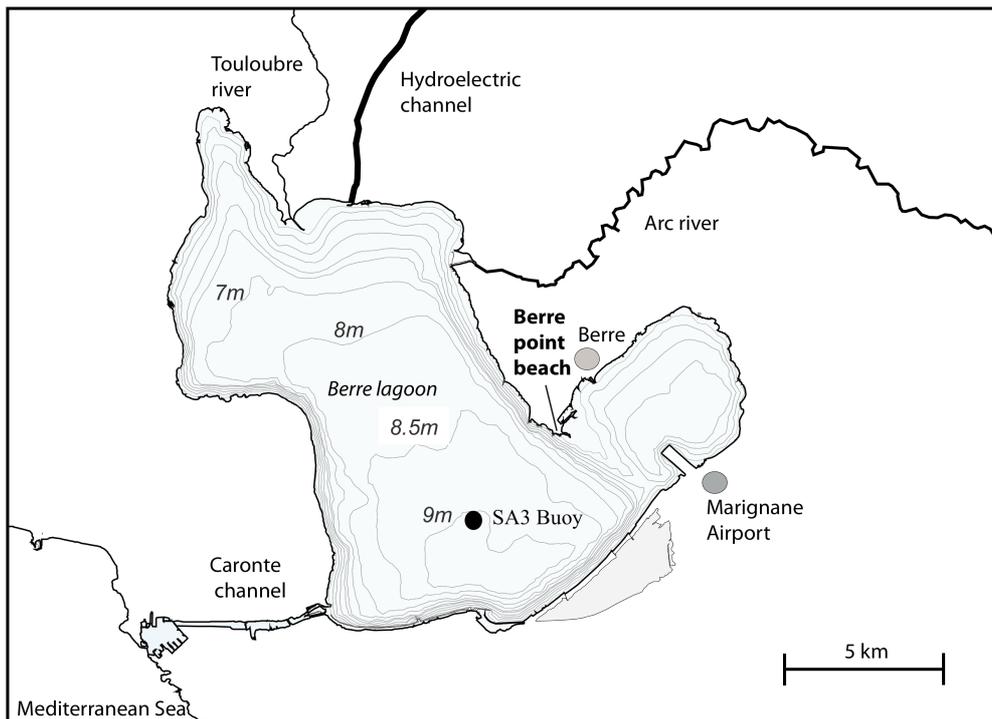


Figure 2.1: Berre lagoon map, with location of Berre point beach, SA3 buoy, Marignane airport, rivers, the hydroelectric channel (EDF) entering the lagoon and the Caronte channel output to the Mediterranean Sea. Bathymetric lines are represented each 1m between 0 and 8m and each 0.5m between 8 and 9m.

Our experiment was conducted on the Berre Point beach on the eastern part of the lagoon (Figure 2.1). The site was chosen because it is very frequently subjected to wind events blowing from two main directions: N-NW or S-SE (Alekseenko *et al.*, 2013). Throughout the year and slightly more often in winter and spring, those wind events can increase very rapidly (few hours) to values higher than 10 m/s. N-NW directions represent 41% of wind events and can reach 30 m/s. Southeastern events can reach 23 m/s and represent 29% of wind events (Paquier *et al.* 2014). In addition, this area is located close to the Marignane airport, where wind data (speed and azimuth) at 10 m height are available, and it is distant from the different river inputs.

2.5.3. Analytical techniques

2.5.3.1. ^{222}Rn measurements at the Berre Point beach

Radon-222 was analyzed using radon-in-air monitors RAD-7 (DurrIDGE, Co. Inc.). RAD-7 gives the ^{222}Rn activity in the gas phase after equilibration with water through the measurement of its α -emitting daughter ^{218}Po . Water is continuously sprayed through an air-water exchanger (RAD-AQUA) in a cylinder connected to a closed air loop and to the RAD-7. All activities were corrected for temperature and humidity effects of the RAD-7 using the DurrIDGE Capture software, and a conversion to in-water concentration was performed according to the relation of Schubert *et al.* (2012) that describes the air-water partitioning of ^{222}Rn as a function of salinity.

The ^{222}Rn activities were continuously measured throughout several hours for 6 days with different wind conditions. The water was pumped near the beach with a pump located at 20 cm below the surface (water column depth of 1 m). ^{222}Rn measurements were impossible to perform for winds higher than 12 m/s because of the waves and the high turbidity induced by resuspension (due to the low water depth).

Two RAD-7 were connected in parallel to the air-water exchanger (Dulaiova *et al.* 2005), and water was pumped at a constant flow rate of 4 L/min and filtered through an 80 mm filter cartridge to reduce sediment load. Data integration (run) was fixed to 15 minutes, and prior to starting the measurement the system was equilibrated for approximately 30 minutes (Stieglitz *et al.* 2010). We considered that the activity of one run corresponded to the water collected 15 minutes previously because the ^{222}Rn is in equilibrium with its daughter ^{218}Po after 5*half-lives of ^{218}Po (5×3.10 min) (Stieglitz 2005).

2.5.3.2. ^{222}Rn surveys in the lagoon

Radon activities were also analyzed in the surface water of the lagoon to evaluate the possible influence of SGD and other sources. Two surveys were performed on 23 April 2013 and 3 December 2013 with a small boat following the shore (location and ^{222}Rn activities are shown in section 2.6.2). The water was pumped through the boat pump from approximately 50 cm below the surface. Data integration (run) was fixed to 15 minutes, and prior to starting the measurement, the system was equilibrated for approximately 30 minutes (Stieglitz *et al.* 2010). We considered that the activity of one run corresponded to the water collected 15 minutes before. We measured 26 runs in April and 50 runs in September. Surface water samples from the rivers and canal entering the lagoon were also collected, and ^{222}Rn was measured using a specific 250 mL glass bottle for RAD-H₂O extension (DurrIDGE Inc.) connected to the RAD-7. The activities were corrected for temperature and humidity effects on the RAD-7 using the DurrIDGE Capture software.

2.5.3.3. ^{222}Rn measurements in sediment porewater

Four sites spaced 20 m apart were sampled at the Berre Point beach for sediment interstitial water (hereunder referred as porewater, point 1 to 4). Water was collected using AMS Gas Vapor Probe Kits and a Retract-A-Tip Gas Vapor Probe Tip (AMS) inserted in the sediments at various depths (10, 20 or 30 cm) and connected to a manual surface pump with fluoropolymer tubing. Porewater was pumped into a 100 mL plastic bottle and transferred 3 times to fill a 250 mL glass bottle for RAD-H₂O extension. The operation was performed as quickly as possible (a few seconds), but there may have been some loss of radon during the transfer from the plastic to RAD-H₂O bottles.

2.5.3.4. ^{222}Rn equilibration experiment

An estimation of the same sediment porewater ^{222}Rn activity was also performed by sediment equilibration experiments (Corbett *et al.* 1998). First, 500 g of dry sediment were stored in a hermetically closed glass bottle with 600 mL of Ra-free seawater (previously passed through Mn-fiber to remove all radium isotopes). The bottle was left for one month ($=10 * \text{half-life of } ^{222}\text{Rn}$) to let the pore water ^{222}Rn reach equilibrium with the ^{226}Ra contained in the sediment. The bottle was then shaken to allow equilibrium between the porewater and the water overlying the sediment. After approximately 1 month, 250 mL of overlaying water was transferred to a RAD-H₂O 250 mL bottle for radon analysis.

2.5.3.5. ^{222}Rn measurements in air and groundwater

The radon activity in the air was measured by an Alphaguard detector located on the Berre Point beach or on the boat. ^{222}Rn activities in groundwater were assessed using two piezometers located in an aquifer in the northern part of the Berre lagoon (1 to 3 km from the coastline). Water was pumped for 20 minutes before sampling in 250 mL glass bottle. ^{222}Rn was analyzed using a RAD-H₂O extension connected to RAD-7.

2.5.3.6. ^{226}Ra measurements in the sediment

Three sediment samples were collected on the beach for the analysis of ^{226}Ra activity with gamma spectrometry. The activity was estimated from the 295 KeV gamma-ray of ^{214}Pb , assumed to be in equilibrium with ^{226}Ra . The mean sediment porosity was estimated by comparing the wet and dry weight according to the equation of Corbett *et al.* (1998).

2.5.3.7. ^{226}Ra measurements in lagoon water

The activities of two samples of dissolved ^{226}Ra in the lagoon were estimated using the RAD-7 system. First 80 L of water were collected and passed by gravity through a manganese-impregnated acrylic fiber (Mn-fiber) to retain radium. The Mn-fiber was rinsed with mQ water and then partially dried. The Mn-fiber was placed in a glass sealed cartridge for one month to let ^{222}Rn equilibrate with ^{226}Ra , and the cartridge was connected by a closed air loop to a drystick and to a RAD-7. The protocol was calibrated using a standard Mn-fiber prepared according to Scholten *et al.* (2010) and containing 10 dpm of ^{226}Ra and 20 dpm of ^{232}Th .

2.5.3.8. Wind speed, river fluxes, salinity and temperature measurements

Temperature and salinity were continuously measured using a Hach multiparameter device during the two campaigns over the lagoon and at Berre Point beach during experiments. Salinity was also measured and provided by EDF in SA3 buoy (Figure 2.1). Wind speed was measured at Berre Point beach with two types of anemometer: 1) a handheld anemometer placed at 2 m height for integration over 1 minute; 2) an automatic and fixed anemometer (station logic energy) at 1.5 m height

with 10 s measurements integrated over 15 minutes. Wind direction and intensity data at 10 m height were also provided from Marignane Airport, located on the other side of the lagoon approximately 5 km east. These data were provided by Météo France. The river water fluxes were obtained from EDF (for the channel) and the Banque hydro (www.hydro.eaufrance.fr) for the Touloubre and Arc rivers.

2.6. Results and discussion

2.6.1. Wind speed data

The wind speed is an important parameter for estimating the loss of radon or any other gas to the atmosphere; thus, its measurement is an important issue. Relationships linking the piston velocity with wind speed are usually based on measurements at 10 m height, which is very difficult to perform in the field and rarely done. Some authors (Stieglitz *et al.* 2013a; Kluge *et al.* 2012; Santos *et al.* 2011; Dulaiova and Burnett 2006) have used wind measurements at 10 m height provided by weather forecast stations, sometimes located far away (more than 50 km from the study site for Dulaiova and Burnett, 2006) and/or on land where they can be influenced by the landscape (building or tree interactions). Some authors used a handheld anemometer positioned at 1.5 or 2 m height at the measurement site (Vachon and Prairie 2013; Sharif *et al.* 2013). They attempted to extrapolate this value with an equation linking wind speed at z and 10 m height, although there are many different relations in the literature between U_z and U_{10} .

We used different equations (Pond 1975; Wängberg *et al.* 2001; Crusius and Wanninkhof 2003) to convert the wind data measured on field with handheld 2 m height or fixed 1.5 m height anemometers into U_{10} estimated values. These U_{10} were compared with wind speed data effectively measured at 10m height at the Marignane airport located close to the study site (Figure 2.1). Our estimated values are on average 28% to 36% lower, depending on the equation used. This highlights that conversion from field data to U_{10} must be done with caution. Since landscape effects are likely to be negligible between the airport and our site (no trees and no elevation relief), we use the measured U_{10} data provided by the airport in the following calculations.

2.6.2. Radon activities in Berre lagoon

The data obtained for the two campaigns (April and December 2013) on the entire lagoon are presented in figure 2.2.

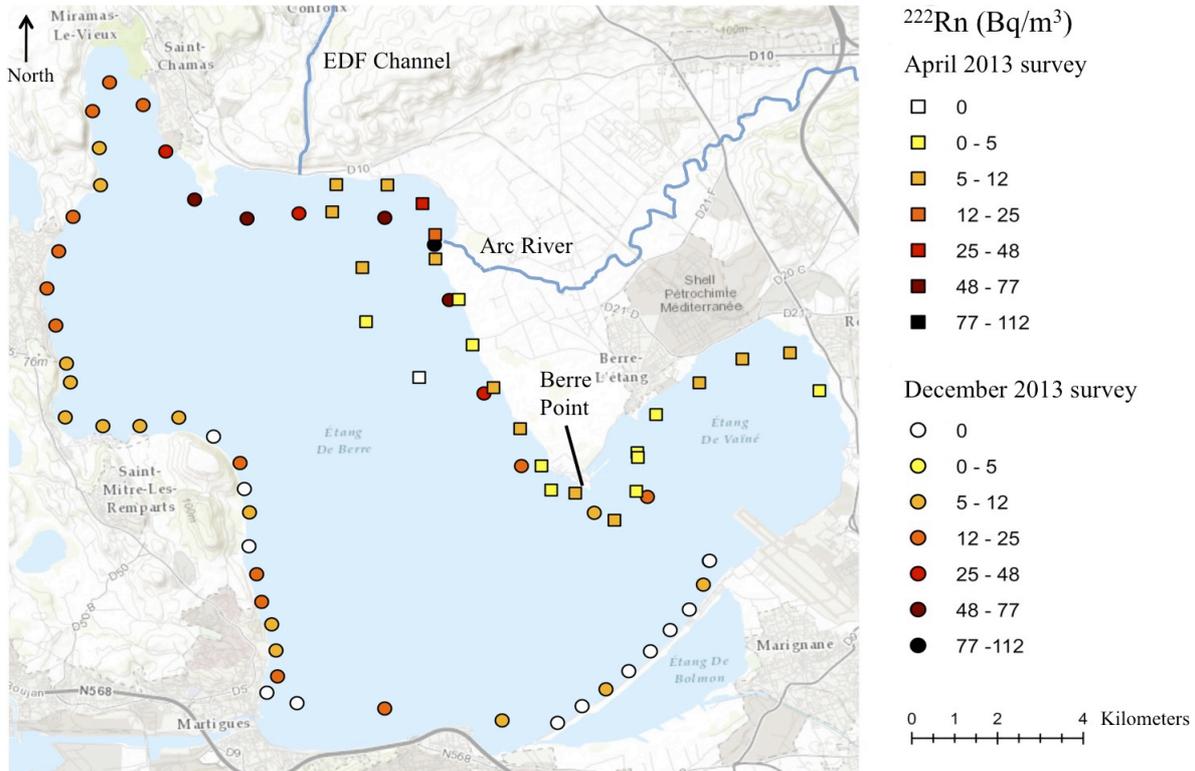


Figure 2.2: Locations and ^{222}Rn activities estimated using RAD-AQUA for the two surveys with a small boat following the shore of Berre lagoon: april 2013 (square) and december 2013 (circle).

The mean wind speed at 10 m height is similar and low for both campaigns (1.3 and 0.5 m/s), whereas the salinity differs due to changes in freshwater input through the EDF canal. The radon activities ($n= 26$ and 50 values for April and December) are homogeneous in the lagoon but show higher values in front of the EDF canal and Arc river. Without these values, the arithmetic means activities are 5.2 ± 0.5 and 6.0 ± 1.2 Bq/m³ for April and December, very close to the activity measured in the Mediterranean Sea (Gulf of Caronte): 4.0 ± 0.5 Bq/m³. The Berre lagoon activities are clearly lower than the values measured by Stieglitz *et al.* (2013a) in other French Mediterranean lagoons: approximately 70 Bq/m³ in La Palme lagoon and approximately 50 and 20 Bq/m³ in Salse-Leucate and Thau lagoons. Mean ^{222}Rn activities in the Mar Menor lagoon (Spain) are also higher: approximately 13 Bq/m³ (Baudron *et al.* 2015). ^{222}Rn activities in Berre lagoon are probably due to the mixing of the Mediterranean Sea, EDF canal and river waters. Groundwater with high mean ^{222}Rn activity of 8600 ± 600 Bq/m³ seems to have little to no influence on ^{222}Rn activities in Berre lagoon, indicated by comparatively low radon concentration in the lagoon.

2.6.3. ^{222}Rn mass balance

The input of radon into a lagoon by SGD (F_{SGD}) is usually estimated with the mass balance according to:

$$(14) F_{\text{SGD}} = F_{\text{decay}} + F_{\text{atm}} + F_{\text{out}} - (F_{\text{prod}} + F_{\text{diff}} + F_{\text{river}})$$

All of these fluxes, calculated according to equations 6 to 8 and 10 to 12, are reported in Table 2.2.

Table 2.2: Radon fluxes (input and output) in the entire Berre lagoon for the two surveys. The diffusive flux from sediment is calculated using the max porewater activity (= 4600 Bq/m³). The radon loss to the atmosphere term (F_{atm}) is calculated according to different empirical equations of k (gas transfer velocity) available in the literature and presented in Section 2.4.

Fluxes	April 2013	December 2013	Units
$F_{\text{river}} = F_{\text{EDF}} + F_{\text{Arc}} + F_{\text{Toul}}$	$8.1 \pm 0.8 \cdot 10^8$	$2.0 \pm 1.0 \cdot 10^9$	Bq/d
F_{diff}	$2.0 \pm 0.2 \cdot 10^9$	$1.9 \pm 0.2 \cdot 10^9$	Bq/d
F_{prod}	$6.6 \pm 0.9 \cdot 10^8$	$6.6 \pm 0.9 \cdot 10^8$	Bq/d
F_{decay}	$1.2 \pm 0.9 \cdot 10^9$	$1.6 \pm 0.2 \cdot 10^9$	Bq/d
F_{out}	$4.4 \pm 0.4 \cdot 10^7$	$1.0 \pm 0.2 \cdot 10^8$	Bq/d
F_{atm} (Hartman and Hammond, 1985)	$9.0 \pm 1.0 \cdot 10^7$	$1.7 \pm 0.4 \cdot 10^7$	Bq/d
F_{atm} (Liss and Merlivat, 1986)	$2.7 \pm 0.4 \cdot 10^7$	$8.2 \pm 2.0 \cdot 10^6$	Bq/d
F_{atm} (Wanninkhof, 1992)	$6.4 \pm 0.9 \cdot 10^7$	$7.5 \pm 2.0 \cdot 10^6$	Bq/d
F_{atm} (MacIntyre <i>et al.</i> , 1995)	$8.4 \pm 1.0 \cdot 10^7$	$1.4 \pm 0.4 \cdot 10^7$	Bq/d
F_{atm} (Clark <i>et al.</i> , 1995)	$2.9 \pm 0.5 \cdot 10^8$	$2.0 \pm 0.5 \cdot 10^8$	Bq/d
F_{atm} (Cole and Caraco, 1998)	$2.9 \pm 0.5 \cdot 10^8$	$2.1 \pm 0.5 \cdot 10^8$	Bq/d
F_{atm} (Nightingale <i>et al.</i> , 2000)	$9.9 \pm 1.0 \cdot 10^7$	$2.1 \pm 0.5 \cdot 10^7$	Bq/d
F_{atm} (McGillis <i>et al.</i> , 2001)	$4.1 \pm 0.6 \cdot 10^8$	$3.2 \pm 0.8 \cdot 10^8$	Bq/d
F_{atm} (Raymond and Cole, 2001)	$3.7 \pm 0.6 \cdot 10^8$	$2.2 \pm 0.8 \cdot 10^8$	Bq/d
F_{atm} (Kawabata <i>et al.</i> 2003)	$2.1 \pm 0.3 \cdot 10^8$	$6.4 \pm 1.0 \cdot 10^7$	Bq/d
F_{atm} (Kremer <i>et al.</i> 2003)	$2.4 \pm 0.4 \cdot 10^8$	$1.7 \pm 0.4 \cdot 10^8$	Bq/d
F_{atm} (Borges <i>et al.</i> 2004)	$9.0 \pm 1.0 \cdot 10^8$	$5.1 \pm 1.0 \cdot 10^8$	Bq/d
F_{atm} (Borges <i>et al.</i> 2004; data from Frankignoulle <i>et al.</i> , 1996)	$4.5 \pm 0.7 \cdot 10^8$	$3.5 \pm 0.9 \cdot 10^8$	Bq/d
F_{atm} (Sweeney <i>et al.</i> , 2007)	$5.6 \pm 0.9 \cdot 10^7$	$6.5 \pm 1.7 \cdot 10^6$	Bq/d
F_{atm} (Wanninkhof <i>et al.</i> , 2009)	$4.0 \pm 0.6 \cdot 10^8$	$3.0 \pm 0.8 \cdot 10^8$	Bq/d
F_{atm} (Edson <i>et al.</i> , 2011)	$6.6 \pm 1.0 \cdot 10^8$	$5.1 \pm 1.0 \cdot 10^8$	Bq/d

The EDF canal water fluxes represented more than 97% of the total river input to the lagoon, and thus the radon fluxes from the rivers F_{river} , $8.2 \pm 0.8 \cdot 10^8$ and $2.1 \pm 1.0 \cdot 10^9$ Bq/d in April and December, are mainly resulting from input from this canal: 97 % and 87 %, respectively. The two $^{226}\text{Ra}_{\text{water}}$ activities measured in July 2012 and September 2013 were, respectively, 3.3 ± 0.5 and 4.1

$\pm 0.5 \text{ Bq/m}^3$, giving a mean activity of $3.7 \pm 0.5 \text{ Bq/m}^3$ used to calculate a mean F_{Prod} of $6.6 \pm 0.9 \cdot 10^8 \text{ Bq/d}$ in the lagoon. F_{decay} and F_{out} were calculated using the median radon values over the whole lagoon for April and December: 6.5 ± 0.5 and $9 \pm 1.2 \text{ Bq/m}^3$.

F_{diff} was calculated according to equation 7, using porewater ^{222}Rn activities measured at the Berre Point beach and ^{222}Rn activities in the lagoon during both campaigns. The porewater activities show a large range of values from 100 ± 50 to $4600 \pm 400 \text{ Bq/m}^3$ (Table 2.3), with scattered distribution and no relationship to salinity, sampling depths or location. The activities are below 550 Bq/m^3 for 50% of the samples ($n=10$). We suggest that collecting a relatively large porewater volume (250 mL) likely induces a mixing of porewater with water just above the sediment interface (with low activity) and tends to underestimate the ^{222}Rn porewater content. This range of activities is large but similar to the values reported in the literature: 1580-3190 Bq/m^3 (La Palme lagoon, Stieglitz *et al.* 2013a); 1300 to 4000 Bq/m^3 (Mar Menor lagoon, Baudron *et al.* 2015); 2800 Bq/m^3 (German Wadden sea, Moore *et al.* 2011) 800 to 5000 Bq/m^3 (Neuse river estuary, Null *et al.* 2011) and 800 to 7500 Bq/m^3 (Lake Willersinnweiher, Kluge *et al.* 2012).

The question is how to correctly define a representative activity of porewater. According to the relation proposed by Burnett *et al.* (2003b) to estimate the radon diffusion from sediment using the ^{226}Ra activity in sediment ($F_{\text{diff}} = 0.495 * ^{226}\text{Ra}_{\text{sed}} + 0.303$), we obtained a F_{diff} of $15.0 \pm 1.0 \text{ Bq/m}^2/\text{d}$ (mean $^{226}\text{Ra}_{\text{sed}}$: $30.0 \pm 2.0 \text{ Bq/kg}$). This flux is similar to the value calculated using equation 7 and our highest ^{222}Rn porewater activity of 4600 Bq/m^3 ($F_{\text{diff}} = 13.0 \pm 1.0 \text{ Bq/m}^2/\text{d}$) and is likely representative of the diffusive flux. We suggest that the other ^{222}Rn porewater activities may be too low because of radon loss during sampling or mixing with lagoon water.

To estimate SGD in the lagoon with radon mass balance, the radon flux to the atmosphere is needed. However, as noted in Section 2.4, there are many equations to describe this gas transfer. We calculate F_{atm} using all the different equations presented in table 1, and regardless of the equation used, the estimated F_{SGD} water fluxes are negative and close to zero. This result confirms that SGD does not occur in the Berre lagoon and thus can be assumed to be negligible in the mass balance.

Table 2.3: ^{222}Rn porewater activity for the Berre point beach and the overlying water (in Bq/m^3).

Location	Depth in sediment cm	EC mS/cm	^{222}Rn Bq/m^3	Error (1σ) Bq/m^3
25 May 2012				
Berre point water		37.6	12.8	0.5
point 2	30	37.6	900	150
point 1	20	37.6	800	200
point 2	10	38.4	500	50
11 July 2012				
point 3	30	39.2	4400	800
point 4	20	40.6	4600	400
point 3	20	40.7	3300	400
point 4	10	40.7	900	100
point 2	10	40.9	150	50
point 3	10	41.1	1900	500
Berre point water		41.2	5.6	1.0
point 4	30	44.2	500	200
point 2	20	46	380	160
point 2	30	51.5	390	190
16 July 2012				
point 2	10	40.6	1100	200
point 4	10	40.8	550	270
Berre point water		41.6	3.5	0.3
point 3	10	41.7	3100	300
point 2	20	48.4	200	130
12 November 2013				
Berre point water		36.1	-	-
point 2	20	36.8	2300	280
point 2	30	47.8	110	60
point 2	20	57.7	150	50
point 1	30	61.7	100	50

2.6.4. Estimation of gas transfer velocities using ^{222}Rn mass balances

2.6.4.1. Data measured at Berre Point beach

For each of the 6 days of measurements at Berre Point beach, the mean hourly and daily values of the measured radon activity in water and air ($^{222}\text{Rn}_{\text{water}}$ and $^{222}\text{Rn}_{\text{air}}$), water temperature (T) and salinity (S) were considered in the mass balance calculation (Table 2.4).

The radium-226 activities in water ($^{226}\text{Ra}_{\text{water}}$) measured in July 2012 and in September 2013 were similar: 3.3 ± 0.5 and $4.1 \pm 0.5 \text{ Bq/m}^3$. The variations in $^{222}\text{Rn}_{\text{water}}$ (Figure 2.3) and $^{222}\text{Rn}_{\text{air}}$ are

very important, especially for hourly values: 2.6 to 17.3 Bq/m³ and 1.5 to 16.2 Bq/m³, respectively. Considering daily values, the variations are less important but still vary by a factor of 4. The range of ²²²Rn_{water} is similar to the range of the entire lagoon (see Figure 2.2).

It must be noted that ²²²Rn_{water} activities in July 2012 are lower than in September 2013 and May 2012. One hypothesis to explain these low values is that strong winds blowing a few days before radon measurements (Figure 2.3) may have induced an important loss of radon to the atmosphere. For example, 16th July 2012 is characterized by low ²²²Rn activities in water, and the wind was blowing strongly (approximately 10 m/s) and continuously for 3 days before the measurements (Figure 2.3). However, the same wind speed (speed and direction) before 11th and 17th September 2013 did not induce the same ²²²Rn activities in water. Another hypothesis is that the values may be representative of a specific water mass that may be not at steady state. The salinity measured in the SA3 buoy, in the middle of the lagoon, compares fairly well to the salinity measured at Berre Point beach (Table 2.4), except during 11th July 2012, where the difference is maximum. This result suggests that a different water mass was present at the sampling point at this time. We thus do not consider the 11th July data in the following discussion.

Table 2.4: Mean hourly and daily (in bold) data for salinity, temperature, wind speed at 10m height, ^{222}Rn in water and in air measured at Berre point beach ($\pm 1\sigma$ standard deviation). See text for details of the calculation of diffusive flux (F_{diff}), production (F_{prod}), decay (F_{decay}), radon atmospheric loss, (F_{atm}) and gas transfer velocity normalised to $Sc=660$ (k_{660}).

Date	Time interval	S	S in SA3	T °C	$^{222}\text{Rn}_{\text{water}}$ Bq/m ³	$^{222}\text{Rn}_{\text{air}}$ Bq/m ³	U_{10} m/s	F_{diff} Bq/m ² /d	F_{decay} Bq/m ² /d	F_{atm} Bq/m ² /d	K_{660} cm/h
25 May 12	9h30-10h30	23.7	23.4	20.4	13.2±1.2	16.2±3.0	1.9	13.9±1.2	2.4±0.2	12.2±1.2	6.3±1.1
25 May 12	10h30-11h30	23.7	23.4	20.9	12.0±0.4	13.7±2.9	1.7	14.0±1.2	2.2±0.1	12.5±1.2	6.8±0.9
25 May 12	11h30-12h30	23.7	23.4	21.7	13.0±0.8	8.3±2.3	2.1	14.2±1.2	2.4±0.1	12.5±1.2	5.3±0.7
25 May 12	9h30-12h30	23.7	23.4	21.0	12.7±0.5	12.7±1.7	1.9	14.0±1.2	2.3±0.1	12.4±1.2	6.1±0.7
11 July 12	9h30-10h30	26.4	25.7	25.5	11.9±2.8	4.8±1.6	5.1	-	-	-	-
11 July 12	10h30-11h30	26.4	25.7	26.1	5.0±1.5	1.5±0.8	5.1	-	-	-	-
11 July 12	11h30-12h30	26.4	25.7	27.0	2.6±0.5	7.8±2.1	6.3	-	-	-	-
11 July 12	12h30-13h30	26.4	25.7	27.7	2.0±1.2	5.7±2.6	5.7	-	-	-	-
11 July 12	13h30-14h30	26.4	25.7	28.3	6.4±1.4	4.2±1.2	5.7	-	-	-	-
11 July 12	09h30-14h30	26.4	25.7	26.9	5.6±1.0	4.8±0.8	5.6	-	-	-	-
16 July 12	9h30-10h30	26.7	26.4	21.5	4.4±0.4	11.5±1.5	10.2	14.2±1.2	0.8±0.1	14.0±1.2	33.0±8.9
16 July 12	10h30-11h30	26.7	26.4	22.0	3.5±1.1	3.5±1.4	10.4	14.2±1.2	0.6±0.2	14.3±1.3	23.7±10
16 July 12	11h30-12h30	26.7	26.5	22.9	4.0±0.9	3.3±1.0	9.8	14.4±1.3	0.7±0.2	14.4±1.3	19.4±5.7
16 July 12	12h30-13h30	26.7	26.5	23.8	4.0±0.3	3.8±2.2	8.7	14.6±1.3	0.7±0.1	14.5±1.3	19.7±3.6
16 July 12	13h30-14h30	26.7	26.5	24.6	2.7±0.8	5.7±1.9	7.9	14.7±1.3	0.5±0.1	14.9±1.3	40.3±22.5
16 July 12	09h30-14h30	26.7	26.5	23.0	3.7±0.3	5.6±0.9	9.4	14.4±1.3	0.7±0.1	14.4±1.3	25.0±4.0

Date	Time interval	S	S in SA3	T °C	$^{222}\text{Rn}_{\text{water}}$ Bq/m ³	$^{222}\text{Rn}_{\text{air}}$ Bq/m ³	U_{10} m/s	F_{diff} Bq/m ² /d	F_{decay} Bq/m ² /d	F_{atm} Bq/m ² /d	K_{660} cm/h
10 Sept 13	12h30-13h30	23.8	23.5	24.0	9.5±1.1	13.8±2.3	5.7	14.6±1.3	1.7±0.2	13.5±1.3	8.8±1.8
10 Sept 13	13h30-14h30	23.7	23.5	24.7	14.2±2.8	14.4±1.7	7.6	14.7±1.3	2.6±0.5	12.8±1.4	4.8±1.3
10 Sept 13	14h30-15h30	23.8	23.5	25.1	14.9±3.0	14.4±2.3	6.5	14.8±1.3	2.7±0.5	12.8±1.4	4.5±1.2
10 Sept 13	15h30-16h30	23.8	23.5	25.2	17.3±2.1	15.3±2.1	8.5	14.8±1.3	3.1±0.4	12.3±1.4	3.7±0.7
10 Sept 13	12h30-16h30	23.8	23.5	24.8	14.0±1.3	14.5±1.1	7.1	14.7±1.3	2.5±0.2	12.9±1.3	5.0±0.8
11 Sept 13	12h30-13h30	23.9	24.3	21.8	6.8±1.5	4.5±1.1	12.4	14.2±1.2	1.2±0.3	13.6±1.3	10.8±3.0
11 Sept 13	13h30-14h30	23.7	24.3	22.2	5.0±1.5	2.7±1.1	11.8	14.3±1.2	0.9±0.3	14.0±1.3	14.5±5.1
11 Sept 13	14h30-15h30	23.7	24.3	22.6	7.0±2.0	4.7±1.6	12.4	14.3±1.2	1.3±0.4	13.8±1.3	10.3±3.6
11 Sept 13	12h30-15h30	23.9	24.3	22.2	6.3±0.9	3.9±0.7	12.2	14.3±1.2	1.1±0.2	13.8±1.3	11.6±2.2
17 Sept 13	11h30-12h30	23.6	24.0	19.2	8.6±3.0	5.7±1.3	10.7	13.7±1.2	1.6±0.5	12.8±1.3	8.6±3.7
17 Sept 13	12h30-13h30	23.6	24.0	19.5	8.5±1.7	4.3±0.7	10.9	13.8±1.2	1.5±0.3	12.9±1.2	8.4±2.1
17 Sept 13	13h30-14h30	23.6	24.0	20.0	4.5±1.7	4.8±1.1	10.6	13.9±1.2	0.8±0.3	13.7±1.3	19.4±9.9
17 Sept 13	14h30-15h30	23.6	24.0	20.5	10.3±1.2	1.8±0.7	10.0	14.0±1.2	1.9±0.2	12.8±1.2	6.1±1.0
17 Sept 13	15h30-16h30	23.6	23.9	20.7	8.3±2.0	5.6±1.7	9.6	14.0±1.2	1.5±0.4	13.2±1.3	8.8±2.7
17 Sept 13	11h30-16h30	23.6	24.0	20.0	8.0±0.9	4.5±0.6	10.4	13.9±1.2	1.5±0.2	13.1±1.2	9.0±1.4

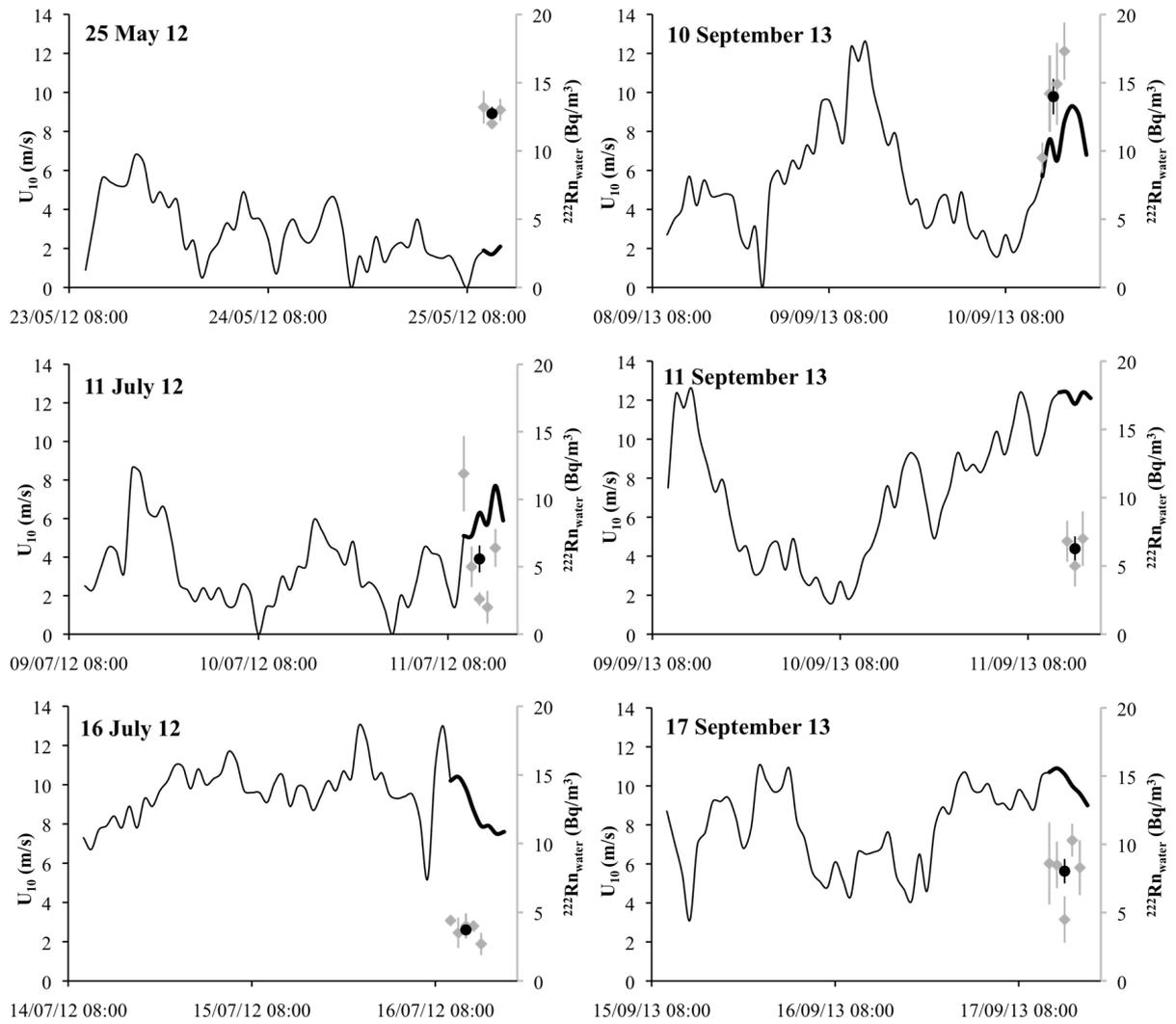


Figure 2.3: Wind speed before (2 days before) and during (bold line) radon measurement at Berre Point beach (U_{10} data from Marignane airport). Mean daily $^{222}\text{Rn}_{\text{water}}$ activity (black circle) and hourly $^{222}\text{Rn}_{\text{water}}$ activities (grey diamond) during measurements in Bq/m^3 with error bars are also represented.

2.6.4.2. Estimation of F_{atm} at Berre Point beach

The radon loss to the atmosphere (F_{atm}) can be calculated using the radon mass balance (Eq 5) if all the other fluxes are known. The experimental site at Berre Point beach was chosen to simplify the mass balance. As there is no nearby river flowing into the lagoon (Figure 2.1; $F_{river}=0$), it is far from the output ($F_{out}=0$), and there is no SGD ($F_{SGD}=0$), F_{atm} can be simplified as follows:

$$(15) \quad F_{atm} = F_{diff} + F_{prod} - F_{decay}$$

F_{diff} , F_{prod} and F_{decay} were calculated using hourly and daily values and according to equations 6, 7 and 10 (Table 2.4). Errors were propagated assuming that they are uncorrelated and random.

F_{diff} was estimated using the equation of Martens *et al.* (1980) with the measured C_{eq} of 4600 ± 400 Bq/m³ (see section 2.6.3) and an effective diffusion coefficient for radon, D_s , calculated using the equations of Peng *et al.* (1974) and Ullman and Aller (1982) and with a mean porosity measured at 0.5. The values of D_s ranged from 3.4 to $4.2 \cdot 10^{-8}$ m²/min, very similar to the values reported by Burnett *et al.* (2003b) and Kluge *et al.* (2012).

We used the mean ²²⁶Ra activity of 3.7 ± 0.5 Bq/m³ to calculate a mean F_{prod} of 0.67 ± 0.09 Bq/m²/d used for all days. The F_{diff} values are high, ranging from 13.7 ± 1.2 to 14.8 ± 1.3 Bq/m²/d, because of the high ²²²Rn activities in porewater, whereas the F_{decay} values are low, ranging from 0.5 ± 0.1 to 3.1 ± 0.4 Bq/m²/d, because of the low ²²²Rn_{water} activities in Berre lagoon. F_{atm} was calculated for each value (hourly and daily) assuming steady state and using equation 14. The values are within a very narrow range from 12.2 ± 1.2 to 14.9 ± 1.3 Bq/m²/d (Table 2.4).

2.6.4.3. Relationships between gas transfer velocity and wind speed

The gas transfer velocities were estimated using equation 13 with the Ostwald's solubility coefficient calculated according to Schubert *et al.* (2012; Table 3). Once normalized to CO₂ in seawater (k_{660}) using the equation from section 2.4, they gave hourly values ranging from 3.7 ± 0.3 to 40.3 ± 22.5 cm/h and daily values ranging from 5.0 ± 0.8 to 25.0 ± 4.0 cm/h (Table 2.4).

The k_{660} values estimated for each time interval (hourly or daily) are reported versus wind speed measured at 10 m height at Marignane airport in Figure 2.4, together with the most important equations linking k and U_{10} presented in the literature (section 2.4). Most of the k_{660} values estimated using the radon mass balance at Berre Point beach are in the range of the different empirical equations of the literature (Figure 2.4).

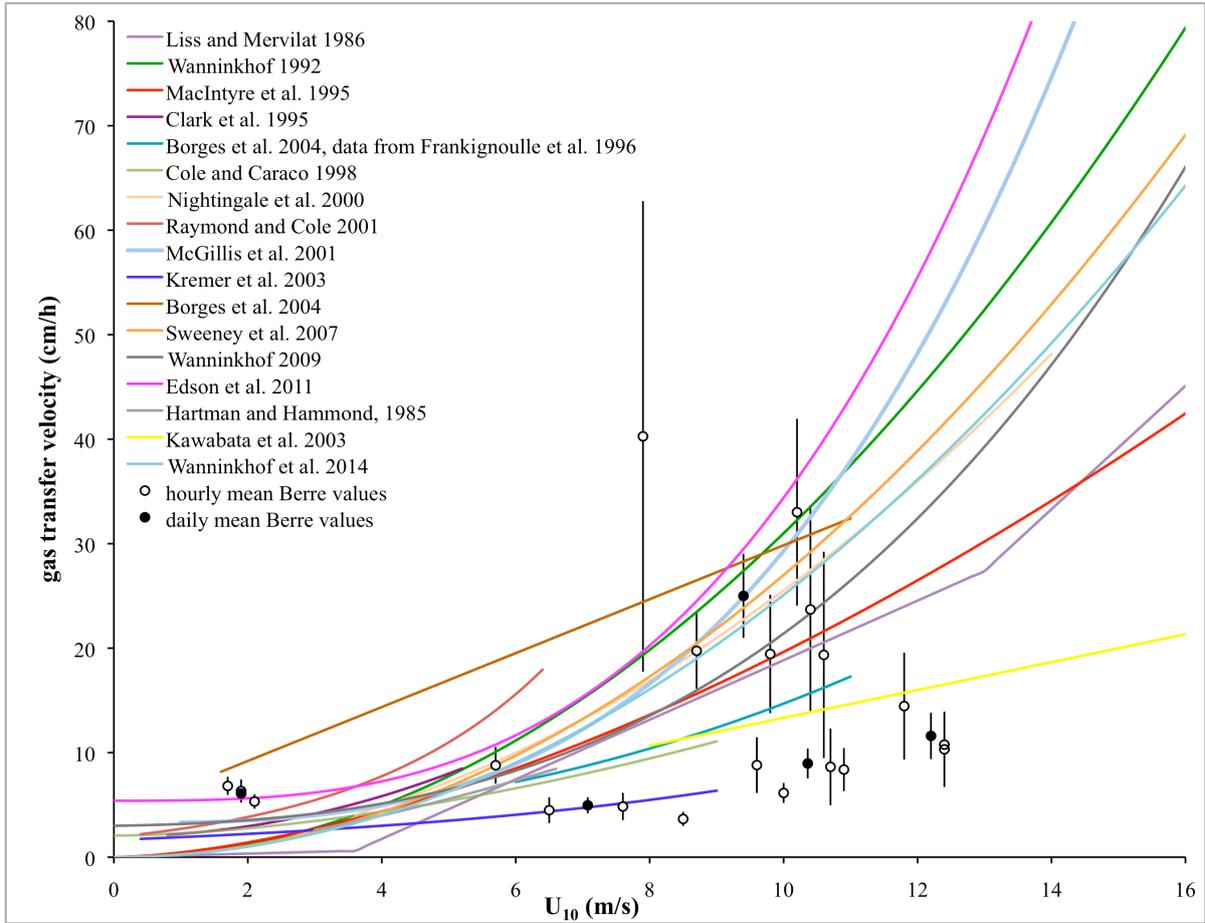


Figure 2.4: Gas transfer velocity (cm/h) versus wind speed at 10m height estimated with radon mass balance at Berre point beach with mean hourly data (white circle) and mean daily data (black circle). Empirical relations described in the literature are also plotted on the wind range where they were defined (see section 2.4).

We compare our values to each equation using a least square approach and accounting for error bars according to the following formula:

$$(16) \chi^2 = \sum \left((y_i - f(x_i))^2 / \sigma_i^2 \right) / N$$

where y_i are our values of k_{660} corresponding to wind speeds x_i , $f(x_i)$ is the value of k_{660} calculated according to an equation from the literature for a wind speed x_i , σ_i is the error of the y_i value, and N is the number of values. The values of χ^2 for each equation are presented in table 2.5. A small χ^2 indicates a good fit of the data to the equation. The best fit is found for the equation from Kremer *et al.* (2003). They estimated the oxygen air-water gas exchange at two different sites: a narrow tidal river and a shallow (<1 m) salt marsh lagoon similar to Berre lagoon. Their relationship was defined for wind speed ranging from 0.3 to 9 m/s. Our estimated k_{660} plot on their curve (wind speed between 6.5 and 9 m/s) or are in its exact extension (winds higher than 9 m/s), however our points for winds lower than 6.5 m/s plot above their curve (Figure 2.4).

Table 2.5: χ^2 calculated with mean hourly values and mean daily values for each equation from literature and the equation estimated in this study. Smaller values indicate a good fit between the equation and the data.

	χ^2 (mean hourly values)	χ^2 (mean daily values)
Liss and Mervilat (1986)	36.5	43.2
Wanninkhof (1992)	114.4	153.4
MacIntyre <i>et al.</i> (1995)	38.4	46.1
Clark <i>et al.</i> (1995)	73.5	93.8
Borges <i>et al.</i> (2004) with data from Frankignoulle <i>et al.</i> (1996)	15.6	16.2
Cole and Caraco (1998)	12.3	13.1
Nightingale <i>et al.</i> (2000)	71.8	92.0
Raymond and Cole (2001)	634.9	1138.3
McGillis <i>et al.</i> (2001)	94.7	136.2
Kremer <i>et al.</i> (2003)	5.9	10.3
Borges <i>et al.</i> (2004)	126.6	173.4
Sweeney <i>et al.</i> (2007)	81.9	107.2
Wanninkhof (2009)	42.9	54.1
Edson <i>et al.</i> (2011)	141.8	207.0
Hartman and Hammond (1985)	22.8	26.5
Kawabata <i>et al.</i> (2003)	15.0	16.7
This study, from mean hourly data	3.1	3.9
This study, from mean daily data	5.7	4.5

The equations of Cole and Caraco (1998), Kawabata *et al.* (2003), Borges *et al.* (2004) using data from Frankignoulle *et al.* (1996) and Hartman and Hammond (1985) also lead to small values of χ^2 (Table 2.5). It should be noted that the equations of Kawabata *et al.* (2003) and Hartman and Hammond (1985) are the two equations established using radon data. It is possible that the study of gas transfer using ^{222}Rn (mass balance or deficit from ^{226}Ra) tends to give gas transfer velocities lower than for other gases.

Our data tend to show that for no wind or low wind speed (<4 m/s), there is some gas flux to the atmosphere ($k_{660} = 6.8$ cm/h for $U_{10} = 1.7$ m/s). In the literature, some data on gas transfer velocity provided by direct flux measurements over the ocean at low wind speeds also suggested that there is gas transfer for low and no wind (Wanninkhof *et al.* 2009). The process of gas transfer to the atmosphere in these conditions is suggested to be due to buoyancy flux and chemical enhancement (Wanninkhof *et al.* 2009; Wanninkhof 2014). Our data confirm that equations with non-zero intercepts are more representative of low wind conditions.

We optimized our correlations with a minimum χ^2 , that takes into account each data's error, for different types of equation ($ax+b$, ax^2+b , ax^3+b , $a\exp(bx)$, etc...). For our mean hourly and daily values of k_{660} , the best fits describing gas transfer velocity as a function of wind speed at 10 m height are:

$$(17) k_{660} = (0.0013 \pm 0.0008) * U_{10}^3 + (5.3 \pm 0.7)$$

$$(18) k_{660} = (0.0033 \pm 0.0008) * U_{10}^3 + (5.4 \pm 0.6)$$

Uncertainties on the coefficients of the equation ax^3+b were determined by comparing best fit estimates based on error bars as applied to max and min values (see shaded areas in Fig. 2.5).

Those two equations are very similar for U_{10} values ranging from 0 to 12 m/s, the interval where they were defined (Figure 2.5). They gave values similar to those obtained with the Kremer *et al.* (2003) equation for winds above 8m/s (equation 17), but higher values for lower winds. This is due to our higher intercepts values: 5.3 and 5.4 cm/h against 1.65 cm/h in Kremer *et al.* (2003). Such values range from 1.65 to 5.4 cm/h in the literature (see Table 2.1). The equation of MacIntyre *et al.* (1995) generally used to estimate the radon loss to the atmosphere tends to underestimate F_{atm} for low winds because they do not consider gas transfer for no wind. Importantly, it tends to overestimate F_{atm} for strong winds (more than 5 m/s) compared to our experiments (Figure 2.5).

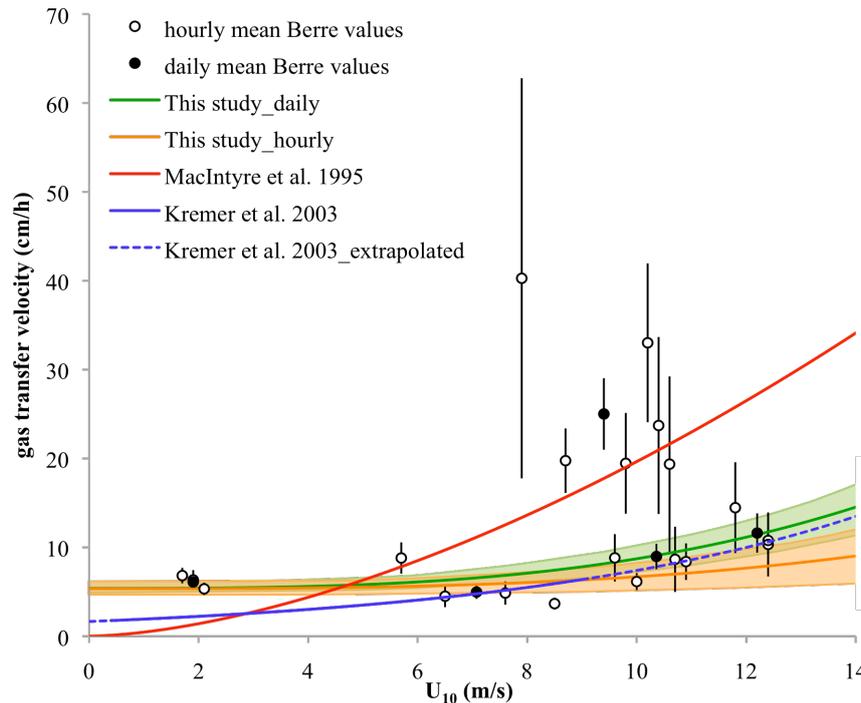


Figure 2.5: Gas transfer velocity (cm/h) estimated from radon mass balance at Berre point beach versus wind speed at 10m height showing mean hourly (open circles) and daily (closed circles) data. Best fits of the mean hourly (green curve) and mean daily values (orange curve) are shown along with corresponding uncertainties (green and orange shaded areas) determined from equations (17) and (18). See the text for more details. Kremer *et al.* (2003) curve is also represented for the wind range where it was defined (blue curve) and for higher wind speed (dotted blue curve).

2.7. Conclusion

The radon loss to the atmosphere was estimated using mass balance on a shallow beach of the Berre lagoon. This area was chosen because there are no inputs by river or by SGD. Gas transfer velocities were estimated and related to wind speed at 10 m height measured close to Berre Point beach by a weather forecast station. Our data were in the range of the different empirical equations of the literature. They fit particularly well the curve established by Kremer *et al.* (2003) in a shallow salty lagoon. We estimated two equations to describe the gas transfer velocity at Berre Point beach (depth of 1m) as a function of wind speed (ranging from 1.7 to 12.5 m/s) using mean hourly and mean daily values. These equations have a non-zero intercept, highlighting a process of gas transfer even for no wind.

Three points can be highlighted for future studies. First, the intensity and the duration during which the wind blows before the measurements may have an important impact on the activity of radon in water and on the gas transfer exchange. Second, the choice of the wind speed value used in each equation to describe the gas transfer is very important. Finally, the time intervals (before and during the measurement) estimated to calculate a mean value of wind speed must be studied more thoroughly.

2.8. Acknowledgements.

Salinity values at the SA3 buoy and EDF canal water fluxes were provided by EDF Research through a CNRS-EDF contract (n°109344). We thank the GIPREB team, Audrey Anselmet and Anne-Eleonore Paquier for their help during the experiments and Didier Vezinet for his help with statistical calculations. We thank B. Burnett, an anonymous reviewer and S. Sheppard, editor-in-chief for their comments that have improved this manuscript. This study was associated with the WP3/MERMEX/MISTRALS program and is a contribution to the international LOICZ program.

Chapitre 3 :

3. Combinaison du radon, des isotopes du radium de courte période et de la modélisation hydrodynamique pour évaluer les décharges d'eaux souterraines d'un bassin versant semi-aride anthropisé dans une lagune méditerranéenne (Mar Menor, SE Espagne)

3.1. Préambule

Notre étude est effectuée dans le contexte de la gestion des ressources en eau souterraine en région agricole semi-aride. Selon des modèles hydrogéologiques, la lagune est l'exutoire de l'aquifère quaternaire sous-jacent, mais il n'existe aucune confirmation géochimique de ces sorties. Ces aquifères étant fortement pompés pour l'agriculture, il y a un risque important de salinisation si les relations nappes-lagunes existent bel et bien. L'objectif de ce chapitre est d'estimer les apports de SGD dans la lagune de Mar Menor à l'aide des bilans de masse du ^{222}Rn , du ^{223}Ra et du ^{224}Ra . Nous avons pu, en plus des bilans, combiner les suivis en radio-éléments avec une modélisation hydrodynamique de la lagune afin de différencier les apports de surface et les SGD.

L'étude a été effectuée dans le cadre du projet "CARTAG-EAU : CARctérisation des flux et TrAçaGe de l'EAU au sein des aquifères côtiers méditerranéens anthropisés. Cas du Campo de Cartagena, SE Espagne" du programme SICMED.

Cette étude est un projet collaboratif entre des nombreux chercheurs et différents universités. J'ai contribué à ce projet en préparant et participant à une des trois campagnes de prélèvements sur la lagune de Mar Menor et dans les piézomètres de l'aquifère quaternaire : celle de janvier 2012. J'ai effectué les analyses de ^{223}Ra et ^{224}Ra au RaDeCC de cette campagne et traité les données de ^{223}Ra et ^{224}Ra ainsi que les données ^{222}Rn de cette campagne. J'ai également compilé les données (radio-éléments, température, salinité, localisation, etc...) pour toutes les campagnes. J'ai calculé les différents termes des bilans de masse ^{222}Rn , ^{223}Ra et ^{224}Ra pour chaque campagne et estimé les flux de SGD. Enfin, j'ai participé à la rédaction d'un article publié dans *Journal of Hydrology*, et notamment des parties concernant les radio-éléments (matériel et méthode, résultats et discussion).

Ce chapitre est constitué de l'article publié dans *Journal of Hydrology*, suivi d'un complément sur le flux diffusif du radon et du radium à travers les sédiments.

Cette étude a fait l'objet de plusieurs présentations orales ou posters lors de conférences : **"Approche multi-disciplinaire pour l'étude d'un système aquifère méditerranéen sous forte pression anthropique (campo de Cartagena, Espagne)"** (Baudron P., Garcia Arostegui J. L., Leduc C., Alonso Sarria F., Cockenpot S., Barbecot F., Gillon M., Radakovitch O., Gilabert J., Lopez-Castejon F., Mayer A., Gomariz F., Claude C.) à l'International Association of Hydrogeologists IAH, the Moroccan Chapter - 41st IAH International Congress "Groundwater : Challenges and Strategies" . Marrakech, septembre 2014. Oral.

"Submarine Groundwater Discharge of Artificial Releases? Using a Hydrodynamic Model to Assess the Origin of ^{222}Rn Activities in a Coastal Lagoon Connected to a Highly Anthropized Aquifer (Mar Menor, SE Spain)" (López Castejón F., Baudron P., Gilabert J., Cockenpot S., Mayer

A., Radakovitch O., García Aróstegui J.-L., Leduc C., Claude C.) à l'AGU-CGU-GAC-MAC conference. Montreal, Mai 2015. Oral

"Utilisation de radio-isotopes naturels pour l'étude des décharges d'eaux souterraines en zone côtière". (Cockenpot S., Claude C., Radakovitch O., Arfib B. and Baudron P.). Congrès de l'Ecole Doctorale des Sciences de l'Environnement, juin 2013. Poster.

"Estimation of submarine groundwater discharges using radon and radium isotopes in the Mar Menor lagoon (Spain) and the Port-Miou Calanque (France)". (Cockenpot S., Radakovitch O., Baudron P., Arfib B., Lopez-Castejon F., Mayer A., Gilabert J., Garcia Arostegui J., Leduc C. and Claude C.). CIESM. Marseille, octobre 2013. Poster.

"Estimations des apports souterrains sur les côtes méditerranéennes par les radio-éléments ^{223}Ra , ^{224}Ra et ^{222}Rn ". (Claude C., Cockenpot S., P. Baudron, Radakovitch O., Arfib B., Mayer A., Gilabert J., Garcia Arostegui J.-L., Leduc C.), MERMEX WP3 meeting. Avril 2015. Poster.

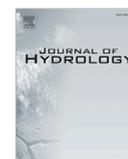
Journal of Hydrology 525 (2015) 55–71



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Journal of Hydrology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhydrol



Combining radon, short-lived radium isotopes and hydrodynamic modeling to assess submarine groundwater discharge from an anthropized semiarid watershed to a Mediterranean lagoon (Mar Menor, SE Spain)



Paul Baudron ^{a,b,h,i,*}, Sabine Cockenpot ^c, Francisco Lopez-Castejon ^d, Olivier Radakovitch ^c, Javier Gilabert ^d, Adriano Mayer ^e, José Luis Garcia-Arostegui ^{f,g}, David Martinez-Vicente ^{a,g}, Christian Leduc ^b, Christelle Claude ^c

^a Fundación Instituto Euromediterráneo del Agua, Complejo Campus de Espinardo, Ctra. N301, 30100 Espinardo (Murcia), Spain

^b Institut pour la Recherche et le Développement, UMR G-EAU, Cemagref, 361 rue Jean-François Breton, BP 5095, 34196 Montpellier Cedex 5, France

^c CEREGE, Aix Marseille University, CNRS – UMR7330, BP 80, 13545 Aix-en-Provence, France

^d Department of Chemical & Environmental Engineering, Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT), Alfonso XIII, 54, E-30203 Cartagena, Spain

^e EMMAH-UMR 1114, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, 33 rue Louis Pasteur, 84000 Avignon, France

^f Geological Survey of Spain (IGME), Avda. Miguel de Cervantes, 45 – 5º A, 30009 Murcia (Murcia), Spain

^g University of Murcia, Institute for Water and Environment (INUAMA), Campus de Espinardo, 30100 Murcia, Spain

^h Department of Civil, Geological and Mining Engineering, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079 Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada

ⁱ Geotop Research Center, Canada

3.2. Abstract

In highly anthropized watersheds, surface water tributaries may carry unexpected high quantities of radon and radium to coastal lagoons. Investigating submarine groundwater discharge (SGD) with radionuclide tracers is therefore a complex task. In order to quantify SGD and decipher the influence of the different water sources, we combined a radon (^{222}Rn) and short-lived radium (^{223}Ra , ^{224}Ra) survey with the hydrodynamic modeling of a lagoon. We applied it to the Mar Menor lagoon (SE Spain) where surface water tributaries and undocumented emissaries carry water from groundwater drainage and brines from groundwater desalinization. We identified the areas of influence of the plume of radionuclides from the river, located major areas of SGD and proposed a location for two submarine emissaries. Porewater, i.e. interstitial water from underlying sediments, was found to be the most representative SGD end member, compared to continental groundwater collected from piezometers. Mass balances in winter and summer seasons provided yearly SGD fluxes of water of $0.4\text{-}2.2 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{y}$ (^{222}Rn), $4.4\text{-}19.0 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{y}$ (^{224}Ra) and $1.3 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{y}$ (^{223}Ra , measured in winter only). Tidal pumping was identified as a main driver for recirculated saline groundwater, while fresh submarine groundwater discharge from the aquifer ranged between 2% and 23% of total SGD.

Keywords: Submarine groundwater discharge, radon, radium, hydrodynamic modeling, nitrate, reverse osmosis desalination.

3.3. Introduction

Increasing anthropogenic pressure might affect the hydrology and ecology of coastal areas by modifying submarine groundwater discharge (SGD) (e.g. Burnett *et al.*, 2003b). In the Mediterranean Sea, such processes are a particular source of concern in wetlands (e.g. Rodellas *et al.*, 2012), lagoons (e.g. Gattacceca *et al.*, 2011) and coastal areas (e.g. Schiavo *et al.*, 2009). SGD assessment is therefore a critical need for water resources management, although groundwater inputs into surface water masses are difficult to quantify.

In this context, approaches based on radon and radium contents may be very efficient. They rely on a global mass balance, as pioneered by Moore (1996) or Cable *et al.* (1996). Their interest is a simple field implementation and a spatio-temporal integration. Over the last decade, numerous authors successfully applied this method in many places worldwide (e.g. Burnett *et al.*, 2008; Cook *et al.*, 2008; Loveless *et al.*, 2008; Mulligan and Charette, 2006; Santos *et al.*, 2008; Santos and Eyre, 2011) and to a lesser extent in the Mediterranean (e.g. Garcia-Solsona *et al.*, 2010a; Gattacceca *et al.*, 2011; Rodellas *et al.*, 2012; Weinstein *et al.*, 2007).

The most delicate part of the mass balance method relies on a precise determination of the discharge rates and the radionuclide activities of the different terms of the mass balance. Such calculation is particularly sensitive to the composition of discharging groundwater and to the assessment of inputs from surface water.

The behavior of radon and radium in coastal aquifers is complex (e.g. Burnett *et al.*, 2003b). Some authors tried to explain the origin of this variability (e.g. Dulaiova *et al.*, 2008; Gonnee *et al.*, 2008), but general guidelines are difficult to draw. Radon and radium are brought to coastal environments by terrestrial water carried by the regional subterranean hydrodynamics, but also by the recirculation of saline water in the sediments (e.g. Taniguchi *et al.*, 2006; Gattacceca *et al.*, 2011). These two processes bring two distinct components of SGD that are designated, in most studies, as fresh submarine groundwater discharge (FSGD) and “recirculated saline groundwater discharge” (RSGD).

FSGD corresponds to the discharge of continental groundwater into surface water masses, thus affecting the water balance of the aquifer system. It is mainly driven by terrestrial hydraulic gradients and tidal pumping. Continental groundwater can be defined as “deeper and fresher” water (Cyronak *et al.*, 2013) than seawater. Still, they might in some cases reach levels of salinities similar to that of seawater. RSGD is the result of a series of mechanisms that force seawater to flow across the sediment-water interface, mix with porewater (i.e. shallow interstitial water from sediments

underlying the water mass) and continental groundwater if present and discharge back into surface water masses. It does not affect the water balances of the aquifer and surface water, but modifies significantly radon and radium mass balances. The driving forces of both recirculated and continental groundwater discharge were reviewed by Santos *et al.* (2012) and may include additional advective processes like wave setup, wave pumping, ripple migration, bioturbation or gas bubble upwelling.

By contrast to SGD, surface water fluxes often represent limited inputs of radionuclides. Nonetheless, when rivers drain aquifers or are fed by additional source of radionuclides, they may provide important quantities of radionuclides to coastal systems (Gattacecca *et al.*, 2011). Their influence on the tracer distribution and on the radionuclide mass balance is hard to assess. Very reactive surface-water hydrodynamics even complicates this task by inducing a fast dispersion of the tracers due to strong waves or tides (e.g. Ferrarin *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2009a). However, their precise location and sampling is not always an easy task, especially where artificial submarine emissary are present. Electromagnetic (Teatini, *et al.*, 2011) and thermal infrared methods (Mejías *et al.*, 2012) were recently proposed to locate FSGD, but they suppose costly airborne surveys and might not be systematically adapted to locate artificial emissaries.

In this paper, a radon-radium mass balance was performed to quantify SGD to one of the largest Mediterranean coastal lagoon, the Mar Menor in Southeast Spain, connected to an intensively irrigated agricultural watershed. The most representative SGD composition, reflecting both FSGD and RSGD was selected after a detailed sampling of piezometers and sediments under the lagoon combined with hydrodynamic calculations. As the main river carries water from groundwater drainage (García-Pintado *et al.*, 2007), a non-negligible source of radionuclides was expected. Hidden inputs of radionuclides originated by brines from groundwater desalination were also expected (Baudron *et al.*, 2014), but with no information about their location and flux. In order to i) understand the potential impact of surface water discharge to the lagoon, ii) localize additional undocumented inputs and iii) decipher surface inputs from SGD, the radionuclides survey was combined with a numerical simulation of the lagoon hydrodynamics. Until now, such a combination was implemented only once, in the Venice lagoon (Ferrarin *et al.*, 2008 and Rapaglia *et al.*, 2010), but with the differing objectives of comparing residence times and estimating the seasonal and temporal variability of SGD.

3.4. Site description

3.4.1. The Mar Menor coastal lagoon

Located in semiarid SE Spain, the Mar Menor (135 km²) is one of the largest coastal lagoons of the Mediterranean Sea (Figure 3.1). It represents a volume of 591 10⁶ m³ with a mean depth of 4.5 m and a maximum depth close to 6.5 m. Water temperature at the bottom of the lagoon ranges between 7.8 °C in winter and 30.2 °C in summer (López-Castejón and Gilabert, personal communication) in coherence with the atmospheric temperature variations. The Mar Menor is separated from the Mediterranean Sea on its eastern side by a 22 km long narrow sandy bar system (La Manga; width between 100 and 1200 m) tied to four volcanic outcrops. Other volcanic outcrops in the lagoon form three small islets. Three inlets connect the lagoon with the Mediterranean Sea (Figure 3.1), although the main water exchange occurs through the central one, the Estacio channel that was widened and dredged in 1973 to make it navigable.

Due to the scarcity of precipitations (300 mm/y), which mainly occur during storm events, the limited surface runoff does not compensate the high evaporation of the lagoon, requiring a net inflow from the Mediterranean Sea of about 130 10⁶ m³/y (Cabezas, 2009). The lagoon is therefore hypersaline, around 47 psu. Calculated renewal time ranges from 0.66 to 1.2 year (Pérez-Ruzafa *et al.*, 2005; Cabezas, 2009; Martínez-Álvarez *et al.*, 2011). Water circulation can be very dynamic and is mainly controlled by wind and atmospheric pressure (Arévalo, 1988). Despite a weak stratification in the early morning, the water column can be considered homogeneous (López-Castejón and Gilabert, personal communication). Still, local stratification can be found in some areas located close to the inlets and affected by the Mediterranean Sea water. Maximum variation of the water level in the lagoon, recorded by two Acoustic Doppler Current Profilers (ADCP, see method section), is 70 cm. Tidal variations are limited to 2-3 cm, as tides are mostly chocked in the inlets.

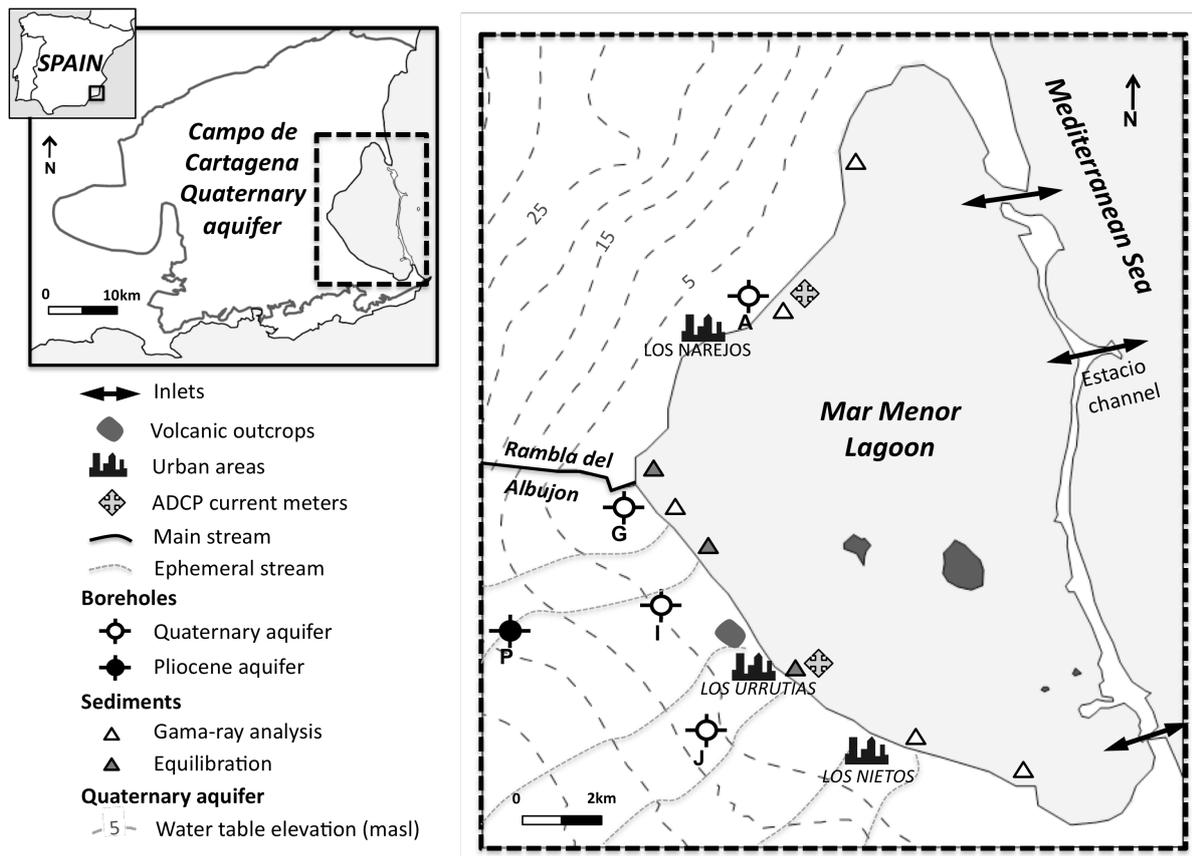


Figure 3.1 : Location of the study area, showing sampled boreholes, sediments, Quaternary aquifer water table elevation (based on IEA, 2011), location of the Acoustic Doppler Current Profilers (ADCP) and location of inlets.

3.4.2. The Campo de Cartagena coastal aquifer system

The Mar Menor is bordered to its North, West and South sides by a detrital Quaternary aquifer (1200 km²), the upper layer of the Campo de Cartagena multi-aquifer system (Jiménez-Martínez *et al.*, 2012; Baudron *et al.*, 2013a), which supports intensive irrigated agriculture (Perni and Martínez-Paz, 2013). Some authors assumed a fault system under the Mar Menor (e.g. Lillo Carpio, 1978) or at its western limits (Rodríguez-Estrella, 2004). However, the recent review of existing information by García-Aróstegui *et al.* (2012) did not identify such fault systems along the lagoon. We therefore assume that the Quaternary aquifer fully underlies the lagoon.

A main peculiarity of the area is the existence of an unknown number of small desalination plants used to lower the salinity of brackish groundwater (Lorenzen *et al.*, 2012) before irrigating. The final destination of these brines is uncertain: they are partly injected in the aquifers, released to the surface watershed or directly to the Mar Menor lagoon. A rough estimation of the volume of brines gives 10⁷ m³/y, considering an efficiency of 50% for reverse osmosis (as usually observed) and a contribution of groundwater desalination to irrigation of about 5% (based on field survey).

3.5. The Rambla del Albuji3n watershed

A network of ephemeral streams locally called “ramblas” drains the area, transferring rainwater sporadically during the rainfall events (Baudron *et al.*, 2013b). Some of the southern ones are connected to the Cartagena-La Uni3n mining area. The main stream is the Rambla del Albuji3n (40 km long). Thereafter named “the Rambla”, it constitutes the axial drainage of the Campo de Cartagena and artificially concentrates water from neighboring watersheds that used to flow directly to the lagoon. Since the 1980s’, a permanent flow has appeared in the last kilometers of the riverbed (Velasco *et al.* 2006). It now represents $7.7 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{y}$ (IEA, 2011) at the mouth (R1 in Figure 3.2). This value is mainly supported by the natural drainage of the Quaternary aquifer, whose water table level has risen in response to increased irrigation return flow, together with numerous agricultural drains, artificial releases of unknown origin, most probably brines from private desalination plants, and sporadic discharge from a sewage water treatment plant. Up to day, the following three main artificial releases could be located: R2 and R3 (Figure 3.2) discharge respectively $0.8 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{y}$ and $2.4 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{y}$ (IEA, 2011) to the stream, a few tenths of meters upstream the mouth, while R4 discharges $2.9 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{y}$ directly to the lagoon (IEA, 2011), a few tenth of meters northwards from R1. The state of anthropization of this watershed is a unique case that causes complications for SGD assessment, as high radionuclide activities are potentially carried by surface water to the lagoon.

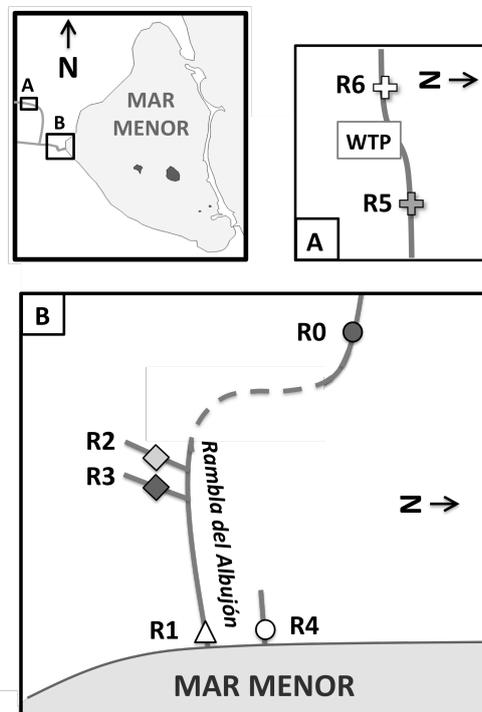


Figure 3.2: Schematic of the Rambla del Albuji3n watershed and location of the surface water sampling (not to scale). Discontinuous line indicates discontinuous presence of water. WTP is an urban water treatment plant. R1 is the outlet of Rambla del Albuji3n to the Mar Menor lagoon; R2, R3 and R4 are tributaries of unknown origin and R0 represents the upper part of the surface watershed.

3.6. Methods

3.6.1. Sampling

3.6.1.1. Continental groundwater, brines and surface water

Groundwater samples were collected following two specific objectives. The first one was to define the composition of continental groundwater, representative for the regional flow in the Quaternary aquifer, and discuss it in comparison with the other potential SGD term (recirculated seawater). The second objective was to assess the contribution of Quaternary groundwater to the surface watershed by natural drainage to streams. To this end, groundwater sampling was conducted in 2010, 2011 and 2012 in four Quaternary boreholes (A, G, I, J, Table 3.1) located on the coastal border of the Mar Menor (Figure 3.1). Samples were extracted with an electric pump after stabilization of the physical and chemical parameters (pH, EC, temperature, eH). Before sampling, hydraulic heads at wells were measured. The data was then summed to a wider database by IEA (2011) in order to obtain the water table elevation curves displayed in Figure 3.1.

As aforementioned, brines from desalinated groundwater can be released either to the aquifers, to the watershed, or directly to the lagoon. In order to assess how ^{222}Rn was affected during the desalination process, water samples were taken from a reverse osmosis plant at three steps: input groundwater from the tubewell (D_{in}), desalinated water (D_{out1}) and brines (D_{out2}). In this particular case, D_{in} corresponds to groundwater from the confined Pliocene aquifer (sandstone).

In order to characterize qualitatively and quantitatively the spatio-temporal variability of the composition of surface water composition discharge to the lagoon, a series of key locations were sampled along the Rambla del Albuñón watershed, in the main course of the river and in artificial releases (Figure 3.2). The main contributing discharge points (R0, R1, R2, R3, R4) were sampled several times during the 2011 and 2012 surveys (Table 3.2).

Physical and chemical parameters were measured with a Hach Lang multi parameter device. Samples were collected in 50 mL polypropylene bottles for anions. Samples for radon (^{222}Rn) were collected in 250 mL glass bottles and samples for radium (Ra) isotopes in 15 L container.

3.6.1.2. Lagoon and seawater

The seasonal variations of agricultural practices and the impact of climatic conditions (wind, temperature, salinity) on the distribution of ^{222}Rn and Ra isotopes in the lagoon were characterized along three sampling campaigns in November 2010 (winter season), July 2011 (summer season) and January 2012 (winter season). The 2010 campaign mostly consisted in a ^{222}Rn survey along the

western coast of the Mar Menor (see section 3.6.2.2), together with the collection of five discrete samples for radium isotopes. In 2011, a wider area was sampled for ^{222}Rn including the central part of the lagoon, the surroundings of a volcanic island and the Mediterranean Sea, while ten discrete samples were collected for radium inside the lagoon and one in the Mediterranean Sea. In 2012, a wider perspective of the lagoon and the Mediterranean Sea was obtained with new ^{222}Rn surveys while fourteen discrete samples in the lagoon and one in the Mediterranean Sea were collected for radium. In addition, radon activity was also measured for time-series at a fixed location in an area sheltered from currents (the Los Urrutias harbour) on July, 10 and 11 2011. The two aforementioned ADCP current meters (Aquadopp, Nortek) were deployed at 4 m depth to measure temperature and water level together with current velocity and direction. This data was then used to validate the hydrodynamic model. The first ADCP was located at the NW lagoon coast, close to Los Narejos, the second close to Los Urrutias (Figure 3.1).

Samples for ^{222}Rn were directly processed on board, as detailed in section 3.6.2.2. Samples for radium isotopes were collected in 15 L containers. Turbidity, pH, temperature, electric conductivity (EC), salinity and chlorophyll were continuously recorded by a YSI V6600 V2 multiparametric probe, together with the GPS location.

3.6.1.3. Sediments

Eight saturated sediments were collected from the sea bottom of the Mar Menor in July 2011 and January 2012 (Figure 3.1) in order i) to measure the radium and radon pore water activities in equilibrium with the sediment ii) to estimate the diffusive production of radionuclides from the sediments underlying the lagoon and iii) to assess whether the release of radionuclides from resuspended sediments could be a significant additional source of radionuclides to the lagoon.

3.6.2. Analytical techniques

3.6.2.1. Radium isotopes

Radium isotopes were extracted by passing sample waters by gravity through a PVC cartridge filled with 20 g dry weight of manganese oxide-impregnated acrylic fiber (“Mn-fiber”). The water flow rate was checked to be less than 1 L per minute, in order to insure the retention capacity of the Mn-fiber to be higher than 97% (Moore, 2008). Before processing the sample, the water content of each Mn-fiber was kept between 0.4 and 1.1 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{fiber}}$ in order to get maximum emanation efficiency (Sun and Torgersen, 1998). The samples were processed with either with RaDeCC system for ^{223}Ra

and ^{224}Ra in January 2012 (Radium Delayed Coincidence Counting) or with RAD-7 system (radon-in-air detector, DurrIDGE, Co) for ^{224}Ra in November 2010 and July 2011.

^{223}Ra and ^{224}Ra activity measurements with RaDeCC were calibrated using 4 in-house mono-isotope standards of ^{227}Ac and ^{232}Th (parents of ^{223}Ra and ^{224}Ra respectively) and 4 multi-isotope standards, containing ^{227}Ac , ^{232}Th and ^{226}Ra . All standards were prepared according to the technique of Scholten *et al.* (2010). Detection efficiencies of our four detectors were very similar and close to the values reported in Scholten *et al.* (2010). Changes of efficiencies with time are within the error range and thus not significant. All errors were calculated according to Garcia-Solsona *et al.* (2008b).

^{228}Th activity in water was processed with RaDeCC one month after collection measuring supported ^{224}Ra , in equilibrium with ^{228}Th . ^{227}Ac activity in water was processed with RaDeCC 3 months after collection measuring supported ^{223}Ra in equilibrium with ^{227}Ac .

^{224}Ra activities were determined using RAD7 system by placing the Mn-fiber in a glass cartridge hermetically closed during 10 min in order to reach the equilibrium between ^{224}Ra and ^{220}Rn (thoron). The cartridge is connected to RAD-7 system and the protocol is chosen to analyze thoron. The RAD-7 detection efficiency for ^{224}Ra was calculated using two of the standards described above: one standard of ^{232}Th and one multi-isotope standard (containing ^{232}Th and ^{226}Ra). The detection efficiency calculated using both standards was similar. Cross comparisons of ^{224}Ra activities measured with the RAD7 and RaDeCC detectors on one standard and three sample fibers (in the range of 10 to 100 Bq/m³) returned similar results within uncertainties.

^{226}Ra activities in the lagoon were determined in four samples through radon emanation. Mn-fibers were placed in glass cartridge hermetically closed during 3 weeks in order to reach equilibrium between ^{226}Ra and ^{222}Rn and then connected to a RAD-7 system. The RAD-7 efficiency for ^{226}Ra was determined using the multi-isotope standard.

3.6.2.2. Radon isotopes

The ^{222}Rn activities of lagoon water and seawater were measured according to Dulaiova *et al.* (2005) by means of two radon-in-air detectors routed simultaneously through one single air-water exchanger (RAD-Aqua, DurrIDGE). Water was pumped on subsurface at a constant flow rate of 2.5 L/min and filtered through an 80 mm cartridge. The boat was always moving and data was integrated each 15 minutes (corresponding to one run). Since the RAD-7 determines ^{222}Rn activity by measuring the decay of the daughter ^{218}Po considered to be in equilibrium with ^{222}Rn after 15 min (5 half-lives of

^{218}Po ; Stieglitz, 2005), the radon activity of each run was associated with the geographical position of the boat 15 minutes before. The longer equilibration time from high to low activity (Stieglitz *et al.*, 2010) was not taken into account. Analytical uncertainties (reported on Figure 3.4) are based on counting statistics, and are typically around 45% (2σ) for our configuration (two RAD-7 and 15 minutes run) and water activities. For groundwater samples, ^{222}Rn activities were analyzed using a RAD-H₂O extension of the RAD-7 using 250 mL samples. All ^{222}Rn activities were corrected from temperature and humidity effect (using the DurrIDGE Capture software) as well as from salinity effect (according to Schubert *et al.*, 2012). Analytical uncertainties are based on counting statistics.

3.6.2.3. Radon and Radium in sediments and porewater

Five sediment samples (Figure 3.1) were analyzed by gamma ray spectrometry at CEREGE in order to assess their ^{226}Ra and ^{228}Ra activities (using the 295 and 911 keV of ^{214}Pb and ^{228}Ac respectively). The mean Mar Menor sediment porosity was estimated by comparing the wet and dry weight (Corbett *et al.*, 1998) of 4 sediment samples.

The method commonly used to estimate ^{222}Rn content in porewater is based on equilibration experiments (Corbett *et al.* 1998; Kluge *et al.* 2012; Santos *et al.* 2011; Burnett *et al.* 2007). According to the protocol described in Corbett *et al.* (1998), five experiments were done with 500 g of dry sediment put in closed glass bottles with 900mL of Ra-free seawater, previously passed through Mn-fiber to remove all radium isotopes. The system was left for more than one month to allow the equilibrium between water over and within the sediment. The overlying water was collected and analyzed with RAD-7+Rad-H₂O system. The equilibration experiments and analysis were performed at the room temperature (appreciatively 20°C).

We used the same protocol to estimate ^{223}Ra and ^{224}Ra content in porewater, assuming that 5 months after the bottle closing (more than 10 times the ^{224}Ra and ^{223}Ra half-lives) the overlying water is in equilibrium with porewater. This hypothesis is based on Beck *et al.* (2007 and 2008), who added regularly Ra-free seawater to a core and analyzed the overlying waters for various time intervals. They observed a clear enrichment of overlying water associated with diffusion tending towards equilibrium after more than 100h. For ^{223}Ra and ^{224}Ra , the overlying water of 3 equilibration experiments was analyzed with RaDeCC system.

For both radon and radium, we applied a correction factor that takes into account the difference of water/sediment ratio between our experiment and the lagoon sediment (the mean

measured porosity equals 0.5). The activity in porewater in equilibrium with the sediment (C_{eq}) is thus estimated as follows (modified after Stieglitz *et al.*, 2013a):

$$C_{eq} = C_{incubation} * R_{Lab}/R_{field}$$

where $C_{incubation}$ the activity measured within the bottle, R_{Lab} and R_{field} are the water/sediment volume ratios respectively in the bottle and in the field.

3.6.2.4. Other tracers

Nitrate in groundwater and surface water was analyzed by chromatography (University of Cartagena). Nitrate in the lagoon and seawater was continuously recorded by a SUNA V2 UV (Satlantic) equipment, together with the GPS location. It had been previously calibrated with a standard solution of $NaNO_3$ prepared in the laboratory at the range of expected nitrate concentrations in the lagoon water.

3.6.3. Hydrodynamic modeling of the lagoon

Prior to each simulation, the model ran for 6 days with all the hydrodynamic forcings in order to let it spin up before the river input was inserted into the model. Then, the hydrodynamic dispersion of the input of ^{222}Rn and ^{224}Ra generated by the Rambla into the lagoon (thereafter called “plume”) was modeled and compared to the measurements. It was used as a diagnostic tool to locate point sources of radionuclides inside the lagoon in areas not attained by the plume during the days of modeling: if such activities could not be explained by the plume, additional sources of radionuclides would be evidenced. The introduction of the tracer in the model started 6 days before the days of sampling, i.e. approximately 1.5 half-life of decay for ^{222}Rn . This decay provided an additional criterion for evidencing the non-Rambla origin of measured values, as no more than 25% of the input level of ^{224}Ra and ^{222}Rn was expected to persist at the time of sampling in the oldest parts of the plume.

The model considered mean values for discharge, ^{222}Rn , ^{224}Ra and ^{223}Ra activities of the Rambla, as well as for lagoon activities and Mediterranean Sea activities. The data was provided by the field surveys, using the same mean values as in the mass balance (see section 3.7.1.2 and see section 3.7.1.3).

The hydrodynamic simulations of the lagoon were performed using ROMS-AGRIF (Debreu *et al.*, 2012), the ROMS version developed by the Institut de Recherche pour le Développement (IRD) using the AGRIF grid refinement procedure developed at the LJK-IMAG (Laboratoire Jean Kuntzmann, Grenoble, France). The Mediterranean Sea grid (150 m resolution) was nested to the Mar Menor grid (40 m) and to the inlets grids (of 5 to 20 m). All nesting grids were bidirectional. The Mediterranean

Sea model was forced with sea level fluctuations recorded by a sea level gauge in the Mediterranean Sea (northern part of the study area). The lagoon model was forced with hourly winds recorded at the meteorological station on the northwest coast of the lagoon in the San Javier Airport (run by the Spanish Meteorological Agency – AEMET). As aforementioned, modeling results were validated against two ADCP current meters (Figure 3.1). The validation parameters for a 15 days period simulation were: Root Mean Square error (RMS) and correlation coefficient.

3.7. Results

3.7.1. Geochemistry

3.7.1.1. Continental groundwater

Average temperature of 20.9 ± 0.9 °C was similar to the mean annual temperature of surface water (Figure 3.3). Electrical conductivity (EC) ranged between 5.3 to 12.6 mS/cm and displayed minor change with time. ^{222}Rn activities in Quaternary groundwater were heterogeneous, between 2100 ± 800 and 26500 ± 1500 Bq/m³, with a mean value around 14000 Bq/m³ and without any correlation with EC (Figure 3.3). ^{224}Ra activities in the Quaternary aquifer varied between 9.8 ± 0.9 and 75.3 ± 2.2 Bq/m³ (table 3.1 and figure 3.3), with no significant ^{224}Ra changes in time. The average ^{224}Ra was 55 ± 13 Bq/m³, dismissing borehole A characterized by lower radium activities as for ^{222}Rn . ^{223}Ra only measured in two boreholes varied by a factor of four (0.5 ± 0.3 to 1.8 ± 0.8 Bq/m³). Deep groundwater (D_{in} from the Pliocene aquifer) displayed much higher radon activity (about 75000 ± 3400 Bq/m³, EC=5.7 mS/cm) than the maximum value of Quaternary samples (26500 ± 2000 Bq/m³). The product of desalination by reverse osmosis of Pliocene groundwater (D_{out1}) had ^{222}Rn activities of approximately 59000 ± 6000 Bq/m³ (EC=0.5 mS/cm) while the released brine (D_{out2}) reached approximately 69000 ± 5000 Bq/m³ (EC=16.8 mS/cm).

3.7.1.2. Surface waters

Combining our physico-chemical results with the ones from IEA (2011), all tributaries (except R3) and main streams R1 and R4 showed a similar seasonal variability (winter/summer) for temperature: around 15°C in winter and between 24 and 28°C in summer (Figure 3.3). R3 appeared more specific since it displayed less variation in temperature (stable around 18°C, with a high value at 25°C) and higher EC values (between 20 and 25 mS/cm). R1 was characterized by a large range of variation of EC (12.2 to 16.5 mS/cm) not correlated with the seasonality. In addition, we observed an increase of EC with the water discharge simultaneously for R1 and R3.

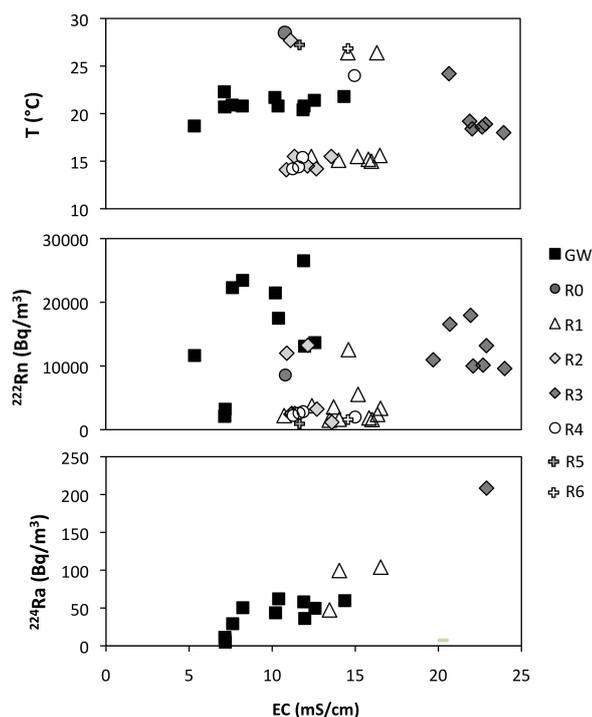


Figure 3.3 : Temperature, ^{222}Rn and ^{224}Ra vs EC in Quaternary groundwater, main streams (R1, R4) and tributaries (R0, R2, R3).

Regarding ^{222}Rn , similar and almost constant activities were found in R1 and R4 with average values of 1900 ± 400 and 2000 ± 800 Bq/m^3 in July 2011 and 2900 ± 500 and 2600 ± 200 Bq/m^3 in January 2012 (detailed data in Table 3.2). All these values were notably higher than those commonly found in literature for rivers (e.g. 4-11 Bq/m^3 in Gattaceca *et al.*, 2011; 80-500 Bq/m^3 in Lefebvre *et al.*, 2013). Indeed, activities were even higher in R2 and especially R3 pipe that ranged from 10000 ± 3000 to 18000 ± 3000 Bq/m^3 (Table 3.2). Upstream (R6) and downstream (R5) the release from the water treatment plant, we measured radon activities of 2200 ± 800 and 900 ± 400 Bq/m^3 , respectively.

Regarding radium, activities were especially high in R1, higher than for groundwater. ^{224}Ra varied by a factor of two between July 2011 and January 2012 but remained constant in January 2012 within a 3-day interval (108 ± 11 and 5.0 ± 1 Bq/m^3 for ^{224}Ra and ^{223}Ra respectively). R3 was characterized by twice more ^{224}Ra but similar ^{223}Ra activities than R1. As for radon, such high radium activities are very uncommon in surface waters (e.g. Beck *et al.*, 2007).

For hydrodynamic modeling and mass balance purposes, the mean ^{222}Rn activities in R1 and R4 are 2000 ± 300 Bq/m^3 for July 2011 and 2900 ± 300 Bq/m^3 for January 2012.

Accordingly, mean activities are taken to be 64 ± 13 (2011) and 108 ± 7 Bq/m^3 (2012) for ^{224}Ra and 5.1 ± 0.3 Bq/m^3 (2012) for ^{223}Ra . In order to calculate mean annual river fluxes to the Mar Menor (Table 3.4), these values are combined to a mean discharge of $1.04 \cdot 10^7$ m^3/y (R1+R4) for both sampling campaigns.

Table 3.1 : Physico-chemical parameters and radionuclide data measured in groundwater. Coordinates are given in the Universal Transverse Mercator (UTM) geographic coordinate system. Errors on ^{224}Ra , ^{223}Ra and ^{222}Rn values are 2σ . * refers to ^{224}Ra values measured with RAD7 system. ^a is desalinated water from D_{in} and ^b are brines from D_{in} .

SAMPLE ID	Water type	X (UTM)	Y (UTM)	Bore-hole depth (m)	Sampling Date	EC (mS/cm)	pH	Temp (°C)	^{224}Ra (Bq/m ³)	^{223}Ra (Bq/m ³)	^{222}Rn (Bq/m ³)	NO_3^- (mg/l)
I	Quaternary	688594	4173998	12	23-Nov-10	10.4	7.1	20.8	75.3*±2.2	-	17500±1900	223.8
				12	07-Jul-11	10.2	7.1	21.7	52.8*±8.5	-	21500±2500	249.1
A1	Quaternary	691755	4181757	25	20-Nov-10	7.2	7.4	20.7	10.8*± 0.7	-	3200±700	167.5
				25	07-Jul-11	7.2	7.5	22.3	16.3*± 4.6	-	2100±800	225.6
				25	21-Jan-12	5.3	7.6	18.7	-	-	11600±2000	144.4
A2		691755	4181757	7	21-Nov-10	7.2	7.6	20.7	9.8*± 0.9	-	2200±700	174.7
G	Quaternary	687746	4176927	12	24-Nov-10	12.6	6.9	21.4	60.3*± 2.6	-	13700±1800	38.3
				12	07-Jul-11	12.0	6.9	20.8	60.8*± 13.2	-	13100±1900	29.0
				12	21-Jan-12	11.9	6.9	20.4	49.0 ± 5.0	1.80±0.80	26500±1500	36.0
J	Quaternary	689920	4170500	12	07-Jul-11	7.6	7.1	20.9	34.8*± 10.2	-	22300±2500	389.0
				12	21-Jan-12	8.2	7.1	20.8	50.0 ± 6.0	0.50±0.30	23400±5900	351.6
D_{in}	Pliocene	683698	4173652	150	13-Feb-12	5.7	7.3	-	-	-	74900±3400	-
D_{out1}	^a				13-Feb-12	0.5	6.5	-	-	-	58900±5600	-
D_{out2}	^b				13-Feb-12	16.8	7.5	-	-	-	68700±4800	-

Table 3.2 : Physical-chemical parameters and radionuclide data measured in rivers. Coordinates are given in the Universal Transverse Mercator (UTM). Errors on ^{224}Ra , ^{223}Ra and ^{222}Rn values are 2σ . * refers to ^{224}Ra values measured with RAD7 system.

SAMPLE ID	Sampling Date	EC (mS/cm)	pH	Temp (°C)	^{224}Ra (Bq/m ³)	^{223}Ra (Bq/m ³)	^{222}Rn (Bq/m ³)	NO_3^- (mg/l)	Discharge (10 ⁶ m ³ /y)
R0	10-Jul-11	10.8	-	28.5	-	-	8600±2700	-	-
R1 (main outlet)	12-Jul-11	13.5	-	-	63.6*± 13.0	-	1500±700	-	-
	13-Jul-11	16.4	-	26.4	-	-	2400±2400	-	-
	17-Jan-12	13.7	-	-	-	-	3600±1900	-	-
	18-Jan-12	10.7	-	-	-	-	2200±1000	-	-
	19-Jan-12	12.4	-	15.5	-	-	3800±1100	-	-
	20-Jan-12	14.0	8.0	15.1	121.0*± 8.1	-	1600±1300	159.6	8.7
	duplicate				99.0 ±16.0	5.6±1.1			
	21-Jan-12	15.2	7.7	15.5	-	-	5500±3600	218.9	9.4
	22-Jan-12	16.5	7.9	15.6	104.0 ±16.0	4.7±1.1	3400±900	114.0	-
	24-Jan-12	15.8	7.9	15.2	-	-	1800±700	-	7.2
	25-Jan-12	16.0	-	15.0	-	-	1600±1300	-	-
	1-Feb-12	-	-	-	-	-	-	-	-
R2	10-Jul-11	11.1	-	27.7	-	-	2400±400	-	-
	12-Jul-11	11.2	-	-	-	-	2500±1500	-	-
	20-Jan-12	11.4	7.9	15.5	-	-	2500±1400	138.8	0.4
	21-Jan-12	10.9	7.5	14.1	-	-	12000±1700	167.5	0.6
	22-Jan-12	12.2	7.6	14.5	-	-	13200±11000	-	0.5
	24-Jan-12	13.6	8.1	15.5	-	-	1100±1000	239.0	-
	25-Jan-12	12.7	-	14.2	-	-	3200±1900	-	0.4
R3	10-Jul-11	20.7	-	24.2	-	-	16600±2500	-	-
	12-Jul-11	19.7	-	-	-	-	11000±3100	-	-
	20-Jan-12	22.1	7.3	18.4	-	-	10000±2500	230.8	1.7
	21-Jan-12	21.9	7.2	19.2	-	-	17900±2700	237.1	2.0

SAMPLE ID	Sampling Date	EC (mS/cm)	pH	Temp (°C)	²²⁴ Ra (Bq/m ³)	²²³ Ra (Bq/m ³)	²²² Rn (Bq/m ³)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	Discharge (10 ⁶ m ³ /y)
	22-Jan-12	22.9	7.4	18.9	208.0±24.0	5.6±2.0	13200±4200	-	3.0
	24-Jan-12	22.7	7.5	18.6	-	-	10100±3200	251.9	-
	25-Jan-12	24.0	-	18.0	-	-	9600±3600	-	2.1
R4 (outlet)	12-Jul-11	15.0	-	24.0	-	-	2000±800	-	-
	22-Jan-12	11.3	8.1	14.2	-	-	2200±500	152.0	2.5
	24-Jan-12	11.9	7.6	15.4	-	-	2800±400	223.0	-
	25-Jan-12	11.6	-	14.4	-	-	2600±900	232.4	-
R5	12-Jul-11	11.4	-	27.4	-	-	900±400	-	-
R6	12-Jul-11	14.5	-	26.8	-	-	2200±800	-	-

Table 3.3: Physical-chemical parameters and radionuclide data measured in Mar Menor (MM-) and Mediterranean Sea waters (Med-). Coordinates are given in the Universal Transverse Mercator (UTM) geographic coordinate system. Errors on ²²⁴Ra, ²²³Ra and ²²²Rn values are 2 σ. * refers to ²²⁴Ra values measured with RAD7 system.

SAMPLE ID	SAMPLE TYPE	Sampling Date	Depth (m)	EC (mS/cm)	Temp (°C)	²²⁴ Ra (Bq/m ³)	²²³ Ra (Bq/m ³)	²²² Rn (Bq/m ³)	NO ₃ ⁻ (mg/l)
LO PAGAN	MAR MENOR	23-Nov-10	2	-	-	-	-	19.0±5.0	-
MM1	MAR MENOR	24-Nov-10	2	68.6	14.4	4.0*±1.1	-	15.0±6.0	0.26
MM2	MAR MENOR	24-Nov-10	2	68.4	14.4	3.6*±0.6	-	23.0±8.0	0.27
MM3	MAR MENOR	25-Nov-10	2	67.8	14.1	2.8*±0.5	-	14.0±5.0	0.28
MM4	MAR MENOR	25-Nov-10	2	68.6	14.2	4.6*±0.6	-	35.0±7.0	-
Spatial integration		November 2010				3.8		19.4	0.34

SAMPLE ID	SAMPLE TYPE	Sampling Date	Depth (m)	EC (mS/cm)	Temp (°C)	²²⁴ Ra (Bq/m ³)	²²³ Ra (Bq/m ³)	²²² Rn (Bq/m ³)	NO ₃ ⁻ (mg/l)
MM10	MAR MENOR	6-Jul-11	6	65.6	28.4	5.6*±1.0	-	-	-
MM11	MAR MENOR	6-Jul-11	4	65.7	28.4	7.5*±1.4	-	-	-
MM12	MAR MENOR	6-Jul-11	2	65.7	28.7	10.2*±1.5	-	-	-
MM13	MAR MENOR	6-Jul-11	2	64.6	28.9	6.2*±1.1	-	-	-
MM14	MAR MENOR	6-Jul-11	6	64.3	28.9	6.8*±1.6	-	-	-
MM15	MAR MENOR	6-Jul-11	2	63.7	29.4	12.4*±1.3	-	-	-
MM16	MEDITERRANEAN SEA	9-Jul-11	8	56.8	25.7	1.2*±0.6	-	3.0±3.0	-
MM17	MAR MENOR	9-Jul-11	6	63.5	28.9	9.2*±2.0	-	11.0±6.0	-
Spatial integration	MAR MENOR	July 2011				7.6		12.6	0.30
MM18	MAR MENOR	23-Jan-12	3	67.1	12.3	3.20±0.30	0.13±0.04	-	0.05
MM19	MAR MENOR	23-Jan-12	3	66.9	12.3	3.30±0.50	0.18±0.08	17.0±9.0	0.16
MM20	MAR MENOR	23-Jan-12	2	66.7	12.3	12.9*±1.7	-	50.0±17.0	0.50
MM20 duplicate	MAR MENOR					12.1±1.4	0.70±0.17		
MM21	MAR MENOR	23-Jan-12	2	67.2	12.1	4.8±0.4	0.29±0.09	31.0±13.0	0.17
MM22	MAR MENOR	23-Jan-12	2	67.2	12.5	3.1±0.4	0.31±0.15	13.0±8.0	0.17
MM23	MAR MENOR	23-Jan-12	2	67.2	12.8	2.9±0.4	0.23±0.08	23.0±11.0	0.17
MM24	MAR MENOR	23-Jan-12	3	66.9	13.1	3.1±0.5	0.29±0.13	19.0±10.0	0.16
MM25	MAR MENOR	23-Jan-12	5	67.0	12.7	2.5±0.3	0.19±0.08	12.0±8.0	0.20
MM26	MAR MENOR	23-Jan-12	5	67.1	12.6	3.3±0.2	0.23±0.12	13.0±8.0	0.23
MM27	MAR MENOR	23-Jan-12	4	67.1	12.7	3.0±0.3	0.14±0.04	22.0±11.0	0.26
MM28	MAR MENOR	24-Jan-12	6	67.0	12.5	2.6±0.4	0.14±0.06	15.0±9.0	0.12
MM29	MAR MENOR	24-Jan-12	6	66.6	12.4	1.6±0.2	0.09±0.03	11.0±7.0	0.08
MM30	MEDITERRANEAN SEA	24-Jan-12	6	58.8	15.2	0.34±0.06	0.04±0.03	3.0±2.0	0.04
MM31	MAR MENOR	24-Jan-12	3	66.8	13.5	2.8±0.3	0.24±0.11	16.0±9.0	0.12
Spatial integration	MAR MENOR	January 2012				2.5	0.2	13.1	0.15

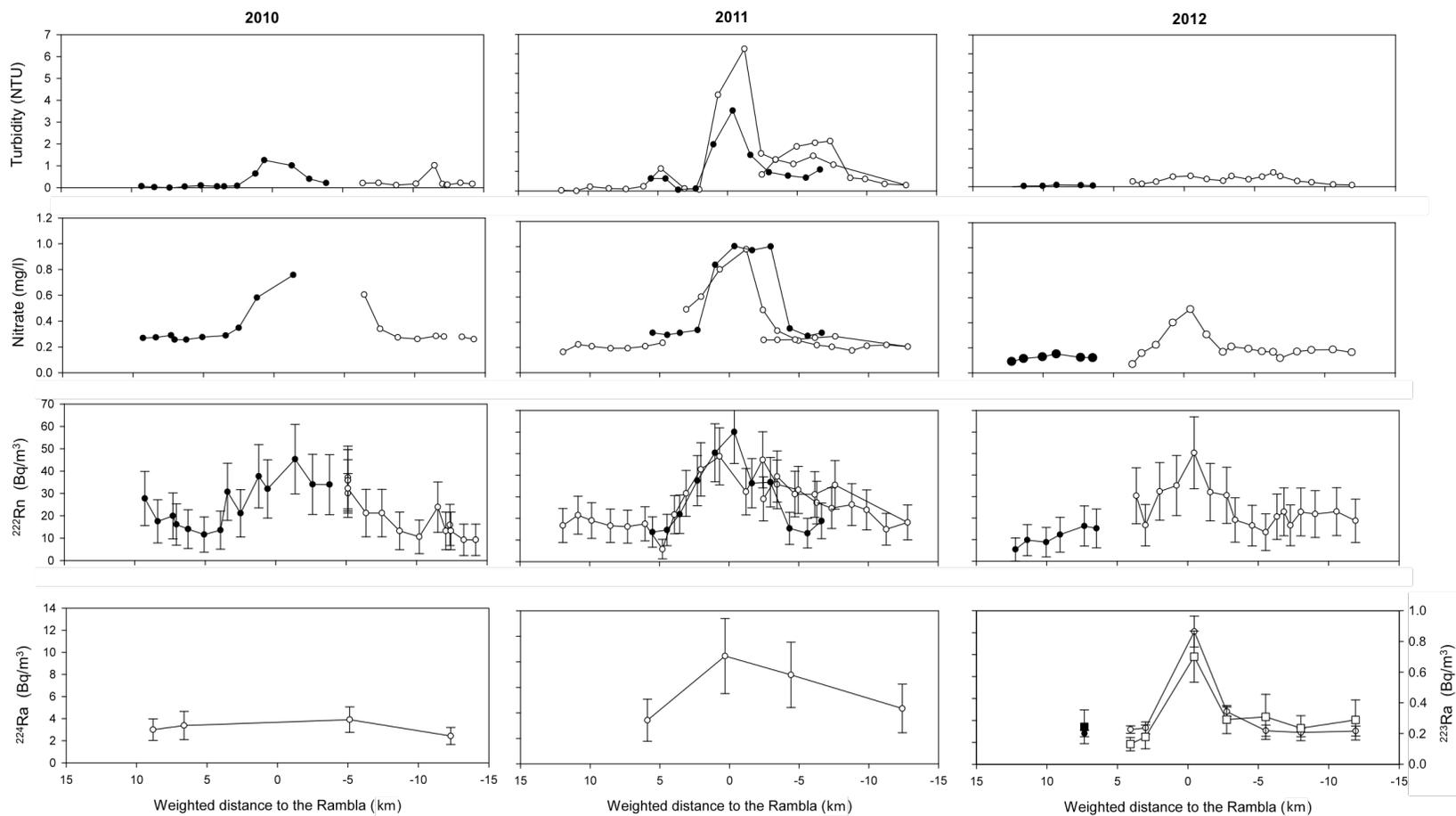


Figure 3.4 : Turbidity, nitrate content, ^{222}Rn , ^{224}Ra and ^{223}Ra activities along the western coastline of Mar Menor following a 2 m bathymetry. Negative distance refers to locations southwards from the Rambla del Albuji3n mouth. In 2010 (left), black and white circles stem for 24 and 25 November, respectively. In 2011 (centre), black and white circles stem for 10 and 8 July, respectively, except for ^{224}Ra where white circles stem for 6 July. In 2012 (right), black and white circles and squares (^{223}Ra) stem for 23 and 24 January, respectively.

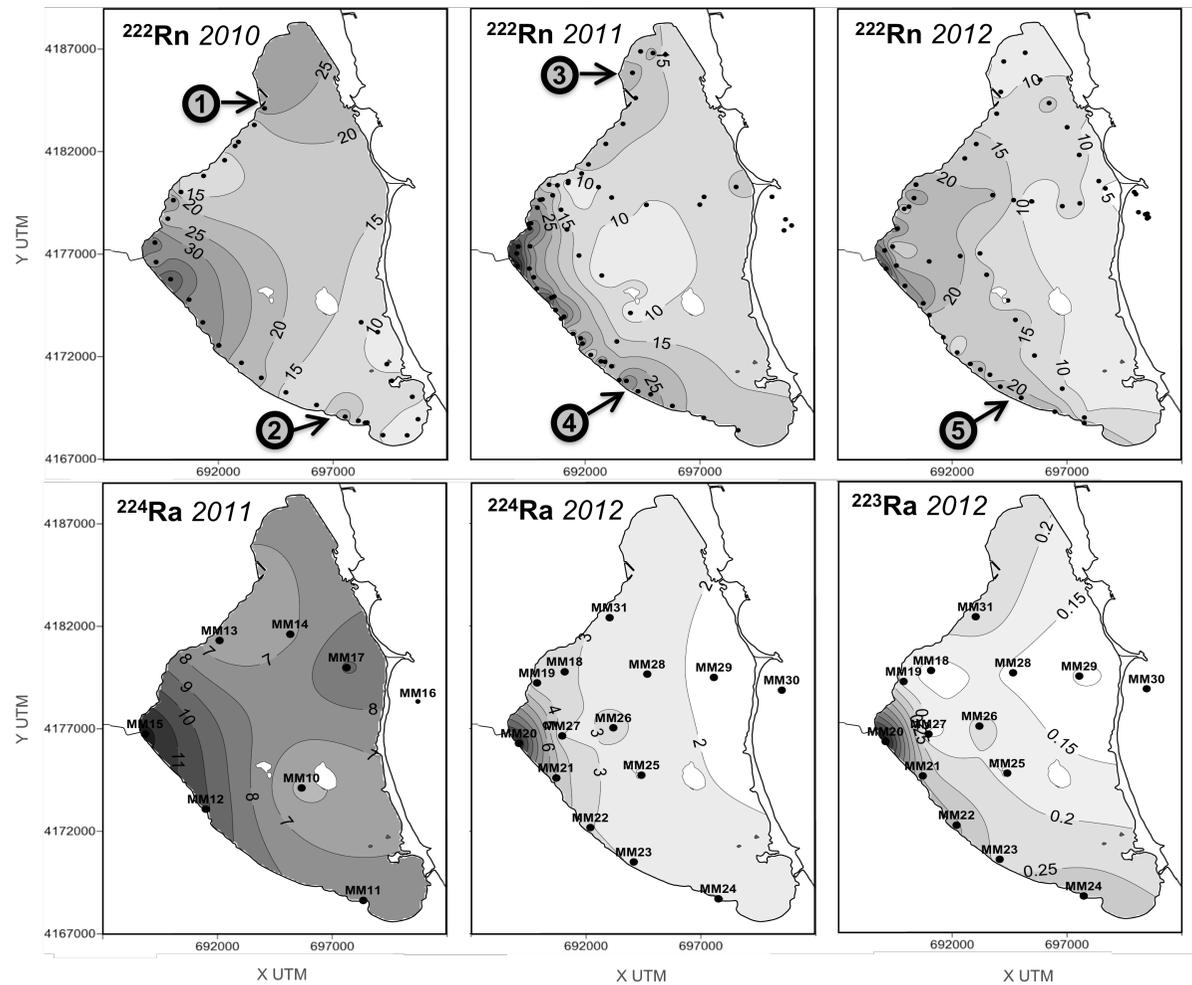


Figure 3.5: Kriged maps of ^{222}Rn , ^{224}Ra and ^{223}Ra data from the lagoon (Bq/m^3). Black dots are the location of each sample. Values for Mediterranean Sea samples are not indicated (refer to Table 3.3). Numbers 1 to 5 indicate areas distant from the Rambla that feature high radionuclide content.

3.7.1.1. Lagoon and Sea waters

Activities measured continuously during the three surveys in the Mar Menor ranged between 2.5 and 12.9, and 10 and 50 Bq/m³ for ²²⁴Ra and ²²²Rn, respectively (Table 3.3, Figure 3.4 and Figure 3.5). In the Mediterranean Sea, activities were lower than 3 Bq/m³ for ²²²Rn (Table 3.3) and values for ²²⁴Ra and ²²³Ra were similar to those reported for the open Mediterranean Sea by Garcia-Solsona *et al.* (2010a; around 0.3 and 0.1 for ²²⁴Ra and ²²³Ra). ²²⁴Ra and ²²²Rn were clearly enriched along the western border of the Mar Menor in a wide area from los Narejos in the North to Los Nietos in the South (see location in Figure 3.1). Maximum values for both radium and radon isotopes were always found in front of the Rambla mouth.

²²²Rn and nitrate data of November 2010 show a well-defined (15 km long) and symmetrical peak, slightly shifted to the South with respect to the Rambla (Figure 3.4, left). A tiny but significant peak in turbidity was also recorded. Nitrate ranged from 0.04 to 0.5 mg/L. ²²⁴Ra activities were quite low too, but unfortunately no sample was taken at the location of the radon peak. High ²²²Rn spots were observed further north and south from the Rambla mouth. This observation was repeated in 2011 and 2012, as indicated by points 1 to 5 in Figure 3.5.

In 2011, continuous measurements of ²²²Rn, nitrate and turbidity were performed on July 8 and 10 (Figure 3.4, centre). Two peaks in turbidity were observed each day: one large peak in front of the Rambla mouth and another one 6 km to the south. The peak was higher on July 8. Nitrate ranged between 0.18 and 10.3 mg/L, which is 25% more than in November. A nitrate peak was also observed each day: narrow and strictly in front of the Rambla mouth on July 8, it was wider and southwards on July 10. The maximum values of ²²²Rn were measured in front of the Rambla but showing a significant tailing southwards (as for turbidity) on July 8. On July 10, the radon peak shape was symmetrical and located in front of the Rambla. ²²⁴Ra activities showed the same peak shape.

On January 23 and 24, 2012, the wind speed was very low (<1 m/s) and turbidity near zero. The lowest nitrate values ranged between 0.11 and 0.5 mg/L, with a narrow and well-defined symmetrical peak strictly in front of the Rambla (Figure 3.4, right). A similar feature was found both for ²²²Rn and ²²⁴Ra.

Results were interpolated by kriging with 100 m by 100 m cells (Figure 3.5). Since the samples collected in November 2010 were all located on the western part of the Mar Menor, interpolation has a limited reliability for the central area at that time. Average activities for the lagoon were obtained by weighting the extrapolated value of each cell (Table 3.3) by the corresponding bathymetry. These values are used for the radiotracers mass balance calculation.

The ^{222}Rn sampling at the Los Urrutias harbor between July 10 and 11, 2011 showed a smooth repetitive oscillation (Figure 3.6), with a periodicity close to 12 h and values ranging from 23 to 35 Bq/m^3 .

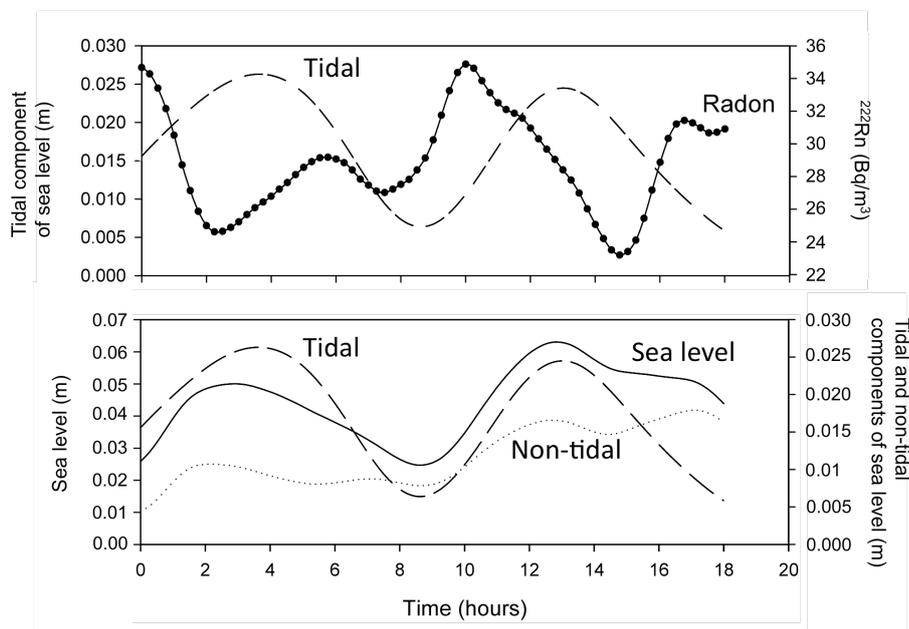


Figure 3.6: Times series at the Los Urrutias harbour: sea level elevation (solid line), tidal component (dashed line), non-tidal component (dot line) and ^{222}Rn (black dots).

^{228}Th , ^{227}Ac and ^{226}Ra activities were used to calculate the production of their radioactive daughters ^{224}Ra , ^{223}Ra , ^{222}Rn , respectively. In the lagoon, the activities of ^{228}Th range from 0.40 to 0.85 Bq/m^3 with a mean value of $0.54 \pm 0.1 \text{ Bq/m}^3$, ^{227}Ac is negligible and the activities of ^{226}Ra range from 1.7 to 2.5 Bq/m^3 with a mean activity of $2.1 \pm 0.3 \text{ Bq/m}^3$.

3.7.1.1. Sediments and porewater

The ^{226}Ra activity of sediments ranged from 3.1 to 6.9 Bq/kg (mean $5.2 \pm 0.5 \text{ Bq/kg}$), and ^{228}Ra from 3.4 to 11.3 Bq/kg (mean $6.6 \pm 1.1 \text{ Bq/kg}$). The equilibration experiments are used to provide a representative value of the activity of porewater just below the sediment-water interface. We obtained a mean activity of $2600 \pm 400 \text{ Bq/m}^3$ for ^{222}Rn , $150 \pm 60 \text{ Bq/m}^3$ for ^{224}Ra and $14.5 \pm 2.0 \text{ Bq/m}^3$ for ^{223}Ra .

3.7.2. Modeling of the currents

3.7.2.1. Hydrodynamic calibration

Regarding the hydrodynamic calibration of the model, sea level data showed the best correlation ($r = 0.85$, $RMS = 1.2$ cm). The speed currents recorded by the ADCPs in the lagoon in the days of the surveys were very low (<0.1 m/s) giving a correlation coefficient of 0.70 for current at 2 m above the bottom and 0.72 at 0.5 m above the bottom layer with RMS of 1.1 and 0.1 cm/s respectively. However, higher speed currents showed higher correlation coefficient reproducing correctly the main hydrodynamic patterns.

3.7.2.2. Radionuclide dispersion

The key steps of the output model for the dispersion of the ^{222}Rn plume originated from a continuous Rambla discharge during the 6 days before each campaign, including maximum southward and northward extent of the plume, are presented in Figure 3.7. Graphical output of the model is available as online additional content. Basically, the modeled plume of the Rambla is driven northwards or southwards by wind currents, but always in a thick stripe (1 or 2 km max) along the coast. From highest represented values of 60 Bq/m^3 (^{222}Rn) and 5 Bq/m^3 (^{224}Ra) in the close surroundings of the discharge point, the plume of radionuclides from the Rambla reaches the mean lagoon value within a few kilometers, considering dispersion only.

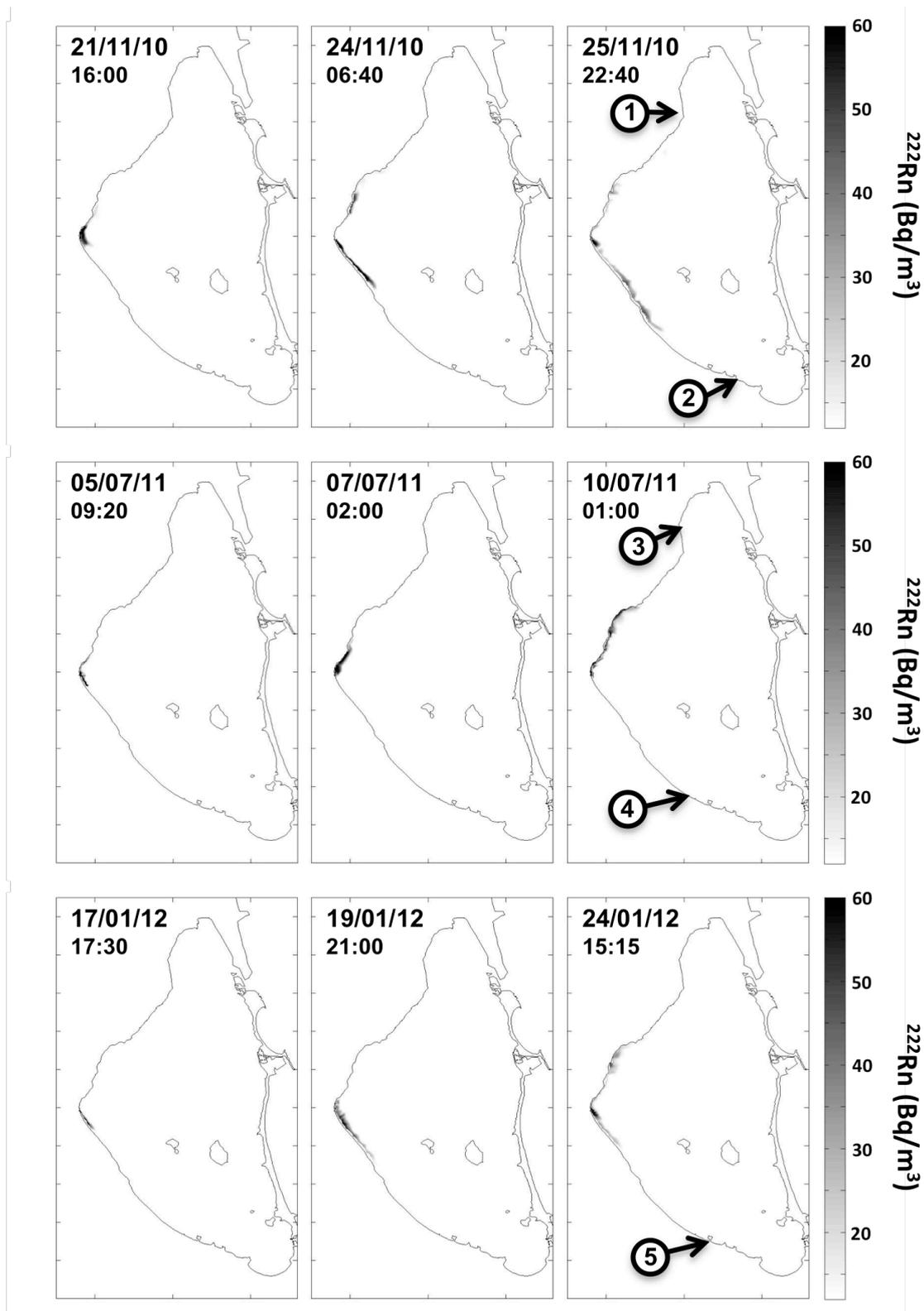


Figure 3.7: Simulation of the extreme southwards and northwards displacement of the simulated Rambla del Albuji3n ^{222}Rn plume during the 6 days before the 2010, 2011 and 2012 sampling campaigns. Areas of high measured radionuclide activity out of the reach of this plume are indicated by numbers.

In 2010, ^{222}Rn and radium tracers started running in the model on 18/11 whereas data acquisition occurred on the 23 and 24/11. The modeled plume remained around the mouth until 20/11. After a slight displacement to the north on 21/11, and under the influence of westerly winds, the currents took the plume northwards and southwards over 3.5 km on 22 and 23/11, respectively. Finally, on 24/11, the currents quickly moved the southern part of the plume southwards down to a location between Los Urrutias and Los Nietos (7 km) while the northern part of the plume was dispersed. In 2011, the injection of the tracer in the model started on 3/07. Very dynamic currents shifted the plume in the surroundings of the Rambla's mouth from 4 to 5/07 then continuously northwards up to Los Narejos (6 km distance) until the evening of 9/07. No southwards displacement of the radionuclide plume was produced by the model for this survey.

In 2012, the injection started on 17/01. The plume first moved southwards in relation to strong northern winds reaching the village of Los Urrutias (5 km distance) on 19/01. As the speed currents decreased in mid-afternoon, a new plume was created around the mouth until 20/01 in mid-afternoon before moving northwards. From 21 to 24/01 evening, the newly originated plume was shifted northwards, reaching positions northwards from Los Narejos (7 km from the Rambla), while the first plume had remained immobile in the south since 19/01.

3.8. Discussion:

3.8.1. Quantification of SGD

A clear excess of radionuclide was observed in the Mar Menor lagoon compared to the Mediterranean Sea. Therefore, a radionuclide flux balance between input flux (F_{input}) and output flux (F_{output}) of tracers is of high interest (e.g. Burnett *et al.*, 2008; Mulligan and Charette, 2006, Gattacceca *et al.*, 2011). Assuming a steady state, the excess of tracers is attributed to a SGD flux (F_{SGD}) as follows (Eq. 1):

$$F_{\text{input}} + F_{\text{SGD}} = F_{\text{output}} \quad (1)$$

The mass balance of the lagoon can therefore be performed using the following expressions for radon (Eq. 2) and radium (Eq. 3) isotopes:

$$(F_{\text{in}} + F_{\text{R}} + F_{\text{diff}} + F_{\text{resuspension}} + F_{\text{prod}}) + F_{\text{SGD}} = F_{\text{decay}} + F_{\text{out}} + F_{\text{atm}} \quad (2)$$

$$(F_{\text{in}} + F_{\text{R}} + F_{\text{diff}} + F_{\text{resuspension}} + F_{\text{prod}}) + F_{\text{SGD}} = F_{\text{decay}} + F_{\text{out}} \quad (3)$$

where input fluxes are the sum of the Mediterranean Sea inflow (F_{in}), river inputs (F_{R}), diffusive flux from sediments (F_{diff}), flux from sediment resuspension ($F_{\text{resuspension}}$) and radioactive production in water (F_{prod}). Outputs are composed by the natural decay of the tracers (F_{decay}), the output flux to the Mediterranean Sea (F_{out}) and the radon atmospheric flux to the atmosphere (F_{atm}).

These different parameters are detailed and discussed in the following sections and summarized in Table 3.4 to achieve the radionuclide budgets in July 2011 and January 2012. The uncertainties associated to all radionuclides fluxes used in the budgets are calculated at 1σ . Special attention was paid to surface water and groundwater end-members, in addition to the input from resuspended sediments, not always considered in details in most studies.

3.8.2. Assessment of ^{222}Rn and radium fluxes

3.8.2.1. Radon atmospheric flux (F_{atm})

The radon flux across the air-water interface (J_{atm} , in $\text{Bq/m}^2/\text{d}$) is generally calculated as (Eq. 4 and 5):

$$F_{\text{atm}} = J_{\text{atm}} \text{Surface}_{\text{MM}} \quad (4)$$

with

$$J_{\text{atm}} = k(C_w - \alpha C_{\text{air}}) \quad (5)$$

where $\text{Surface}_{\text{MM}}$ is the surface area of the Mar Menor lagoon (in m^2), C_w and C_{air} are the radon activities in water and air, respectively (Bq/m^3). α is the Ostwald's solubility coefficient (dimensionless), i.e. the water-air partition coefficient of radon. It depends on both temperature and salinity and was calculated according to Schubert *et al.* (2012). The variable k is the gas transfer velocity (cm/hr), which depends on kinematic viscosity, molecular diffusion and turbulence (principally due to wind speed). We use the empirical relationship between k and wind speed by MacIntyre *et al.* (1995) and Turner *et al.* (1996), as follows (Eq. 6 and 7):

- for $u_{10} \leq 3.6 \text{ m/s}$: $k = 0.45u_{10}^{1.6} (S_c / 600)^{-2/3}$ (6)

- for $u_{10} > 3.6 \text{ m/s}$: $k = 0.45u_{10}^{1.6} (S_c / 600)^{-0.5}$ (7)

where u_{10} is the wind speed at 10 m height (m/s) and S_c is the Schmidt number for radon, i.e. the ratio of the kinematic viscosity to the molecular diffusion coefficient, calculated in the conditions of salinity and temperature.

The different conditions for wind speed and water temperature between July (4.0 m/s and 28.9°C) and January surveys (1.0 m/s and 12.8°C) lead to important changes in the calculated atmospheric flux. The radon atmospheric loss was $12.3 \pm 1.4 \text{ Bq/m}^2/\text{d}$ in July and $0.7 \pm 0.1 \text{ Bq/m}^2/\text{d}$ in January.

3.8.2.2. Diffusive flux from sediments (F_{diff})

The equilibration experiments allowed estimating the diffusive flux from the sediment F_{diff} for each radionuclide. This flux refers here to the process of diffusion through activity gradient between porewater just below the surface of the sediment and the water column above it (it does not correspond to small-advective process, included in RSGD).

The diffusive flux F_{diff} is obtained from the specific diffusive flux J_{diff} as follows:

$$F_{diff} = J_{diff} \text{Surf} \text{acc}_{MM} \quad (8)$$

J_{diff} is calculated according to Martens *et al.* (1980) assuming steady state conditions and no advective transport (Eq. 9):

$$J_{diff} = \sqrt{\lambda D_s} (C_{eq} - C_0) \quad (9)$$

where J_{diff} is expressed in Bq/m²/min, λ is the decay constant (d⁻¹), D_s is the effective radon or radium diffusion coefficient in sediments (m²/d), C_{eq} is the activity in porewater (estimated from the equilibration experiments; Bq/m³) and C_0 is the activity in the overlying water column during the field campaign (Bq/m³). The effective radon diffusion coefficient D_s was calculated according to Ullman and Aller (1982; $D_s = P * D_0$) with a porosity P equal to 0.5 and the molecular diffusion coefficient D_0 is calculated according to Peng *et al.* (1974) using field temperature reported in Table 3. D_s were $6.3 \cdot 10^{-5}$ and $4.2 \cdot 10^{-5}$ m²/d for July and January respectively. For radium, D_s was extrapolated from the data of Li and Gregory (1974) and were $8.4 \cdot 10^{-5}$ and $5.6 \cdot 10^{-5}$ m²/d for July and January respectively. The equilibration experiments returned mean porewater radon and radium activities (see section 3.7.1.4) in agreement with the range found in the literature (Beck *et al.*, 2007; Santos *et al.*, 2011; Michael *et al.*, 2011; Moore *et al.*, 2011; Kluge *et al.*, 2012; Cockenpot *et al.*, 2015).

The corresponding mean specific radon diffusive fluxes estimated for July and January were 8.8 ± 1.4 and 7.1 ± 1.1 Bq/m²/d. These values can be compared with the one calculated using the empirical relationship of Burnett *et al.* (2003b):

$$J_{diff} = 0.495^{226} Ra + 0.303 \quad (10)$$

where ^{226}Ra is the activity of the sediment (Bq/kg). Although much simpler, this second method provided here similar results (mean of 2.9 ± 1.0 Bq/m²/d) which strengths the reliability of the approach and shows that the choice of the method has a limited impact on the final balance of the

lagoon. The values calculated according to the equilibrium method were used for the radionuclide mass balance.

The specific diffusive flux calculated for ^{224}Ra was very similar for July and January (mean of 0.37 ± 0.03) and 0.019 ± 0.003 Bq/m²/d for ^{223}Ra in January. They are similar to those obtained by Garcia-Solsona *et al.* (2008a) in the Venice lagoon (0.53 and 0.018 Bq/m²/d for ^{224}Ra and ^{223}Ra respectively) and Beck *et al.* (2007) in the Jamaica Bay (0.47 Bq/m²/d and 0.019 Bq/m²/d for ^{224}Ra and ^{223}Ra respectively) whose approach based on whole core incubations included both true diffusive and bio-diffusive and bio-irrigation fluxes.

3.8.2.3. Radioactive decay (F_{decay})

Radioactive decay (F_{decay}) was calculated using the following expression (Eq. 11):

$$F_{\text{decay}} = \text{activity}_{\text{MM}} V_{\text{MM}} \quad (11)$$

where $\text{activity}_{\text{MM}}$ is the mean activity of the tracer in Mar Menor and V_{MM} the volume of Mar Menor. As F_{decay} generally has a strong influence on the total budget, the mean activity used for the calculation needs to be very accurate. In order not to overestimate the weight of the larger amount of data collected along the coastline, a 3D interpolation of the data was performed by kriging with 100m/100m cells taking in account the water depth of each one. As an example, in 2012, the arithmetic mean gives a mean ^{224}Ra $\text{activity}_{\text{MM}}$ of 3.7 Bq/m³ compared to 2.5 Bq/m³ with the interpolation.

F_{decay} for ^{222}Rn was similar in July and January ($1.4 \pm 0.1 \cdot 10^9$ Bq/d, Table 3.3). Regarding ^{224}Ra , the mean value was almost three times higher in July ($2.9 \pm 0.2 \cdot 10^8$ and $8.7 \pm 0.9 \cdot 10^8$ Bq/d for January and July respectively, Table 3.3).

3.8.2.4. Inputs from resuspended sediment ($F_{\text{resuspension}}$)

Resuspension of sediment can add radium to the water column by release of Ra-enriched porewater plus desorption of Ra from resuspended sediments. Assuming that turbidity is only due to daily resuspension, the average turbidity measured in July (1.1 NTU, i.e. ≈ 0.07 mg/L) provides a maximum estimation of the total resuspended sediment of $3.26 \cdot 10^4$ kg/d. Combining this result with the density of sediment (2350 kg/m³) and the calculated porosity (0.5), we estimated a maximum amount of porewater daily released in the Mar Menor of 17.5 m³, corresponding to 2600 Bq of ^{224}Ra (using a ^{224}Ra activity in porewater of 150 Bq/m³). The amount of ^{224}Ra desorbed from resuspended sediments is calculated from the mean concentration of ^{228}Ra in sediments (6.6 Bq/kg) and considering that 7% of ^{224}Ra can be desorbed (Moore *et al.*, 2011). This lead to a value of $1.9 \cdot 10^4$ Bq. Summing

both sources gave a maximum input of ^{224}Ra by resuspension of $2.7 \cdot 10^4$ Bq/d. This value is two orders of magnitude lower than that obtained in Venice lagoon ($3.3 \cdot 10^6$ Bq/d) by Garcia-Solsona *et al.* (2008a) and in Jamaica bay ($3.8 \cdot 10^6$ Bq/d) by Beck *et al.* (2007), a difference directly due to our lower turbidity (up to 1 mg/L in Venice and 20 mg/L in Jamaica Bay).

For ^{222}Rn , which is not adsorbed onto sediments, the input from resuspension is caused only by the release from porewater. The ^{222}Rn activity of 2600 Bq/m^3 estimated for this porewater gives a maximum input of $4.5 \cdot 10^4$ Bq/d. In January 2012, as no wind affected the survey significantly (turbidity close to zero), radium and radon fluxes from sediments resuspension are neglected.

3.8.2.5. Production by parents decay (F_{prod})

The activity of the tracer parents, ^{226}Ra , ^{228}Th , and ^{227}Ac in water in the Mar Menor were measured and multiplied by the radioactive decay constant of their respective daughter to estimate the production input in the water column. The production was $2.3 \pm 0.3 \cdot 10^8$ Bq/d and $6.2 \pm 1.0 \cdot 10^7$ Bq/d for ^{222}Rn and ^{224}Ra , respectively, and negligible for ^{223}Ra .

3.8.2.6. Inputs from the Rambla (F_r)

According to the mean discharge rate and radionuclide activities (see 3.7.1.2), the fluxes from the Rambla to the lagoon in July 2011 and January 2012, respectively, are the following: $5.7 \pm 1.0 \cdot 10^7$ and $8.2 \pm 1.0 \cdot 10^7$ Bq/d for ^{222}Rn ; $1.8 \pm 0.4 \cdot 10^6$ and $3.1 \pm 0.4 \cdot 10^6$ Bq/d for ^{224}Ra . Regarding ^{223}Ra , the value for January 2012 is $1.5 \pm 0.2 \cdot 10^5$ Bq/d.

The high changes in ^{222}Rn activities for R1, R2 or R3 surface waters (Table 3.2) are linked to the high reactivity of the watershed to artificial discharges.

Not all discharge rates could be measured and the presence of water along the watershed is discontinuous, therefore, a quantitative assessment of the contribution of each tributary was difficult to assess. Nonetheless, the good correlation between ^{222}Rn activities and discharge for R1 and R3 from 20 to 24 January 2012 and the very short distance between these two points tends to demonstrate that R3 potentially has a major and direct impact on the ^{222}Rn signal discharged by R1 into Mar Menor. The same interpretation is suggested for the extreme R3 and R1 ^{222}Rn activities (close to 12000 Bq/m^3 for R1) measured on 10 July 2011, although discharge was not quantified.

R3 presents the highest measured ^{222}Rn activities (close to 18000 Bq/m^3). Nonetheless, our dedicated sampling showed that reverse osmosis process does not modify consistently the ^{222}Rn

activities between pumped groundwater, final product and brines. Therefore, ^{222}Rn does not provide additional criteria to identify the origin of this undocumented emissary. By contrast, the electrical conductivity of R3, as well as ^{222}Rn activity, that are the highest of all tributaries and also higher than groundwater samples, highlights the notable contribution of brines from desalinated water.

The release from the Los Alcázares sewage water treatment plant was found to dilute the ^{222}Rn signal in the river, from 2200 upstream to 900 Bq/m³ downstream (samples 5 and 6 in Table 3.2 not located on the map). It therefore does not act as a notable source of ^{222}Rn for the watershed. Low activities in wastewater were also found for radium by Beck *et al.* (2007).

Table 3.4: Definition and values for each term of the Ra-Rn mass balance. Uncertainties on all radionuclides fluxes are 1σ .

Definition	July 2011 ^{222}Rn	July 2011 ^{224}Ra	January 2012 ^{222}Rn	January 2012 ^{224}Ra	January 2012 ^{223}Ra	Units
Inputs						
F_{in} : input flux from the Mediterranean Sea (activity_{sw}*Q_{in})	2.0±0.7 10⁷	6.4±3.0 10⁶	1.4±0.3 10⁷	1.8±0.2 10⁶	2.1±0.8 10⁵	Bq/d
activity _{sw} : tracer (^{222}Rn , ^{224}Ra or ^{223}Ra) activity in the Mediterranean Sea	2.9	1.2	2.6	0.34	0.04	Bq/m ³
Q _{in} : water inflow from the Med. Sea into Mar Menor	5.4 10 ⁶	5.4 10 ⁶	5.4 10 ⁶	5.4 10 ⁶	5.4 10 ⁶	m ³ /d
F_R : input flux from rivers (activity_R*Q_R)	5.7±1.0 10⁷	1.8±0.4 10⁶	8.2±1.0 10⁷	3.1±0.4 10⁶	1.5±0.2 10⁵	Bq/d
activity _R : tracer activity in rivers (rambla)	2000	64	2900	108	5.2	Bq/m ³
Q _R : water inflow from rivers into Mar Menor	2.8 10 ⁴	2.8 10 ⁴	2.8 10 ⁴	2.8 10 ⁴	2.8 10 ⁴	m ³ /d
F_{diff} : Diffusive flux from sediment (J_{diff}*S_{MM})	1.1±0.2 10⁹	5.2±2.0 10⁷	9.2±1.0 10⁸	4.4±2.0 10⁷	2.5±0.4 10⁶	Bq/d
J _{diff} : see in the text	8.9	0.40	7.2	0.34	0.019	Bq/m ² /d
S _{MM} : surface area of Mar Menor	1.3 10 ⁸	1.3 10 ⁸	1.3 10 ⁸	1.3 10 ⁸	1.3 10 ⁸	m ²
F_{resuspension} : input of tracer from resuspended sediment	4.5 10⁴	2.7 10⁴	0	0	0	Bq/d
F_{prod} : production from parent in water (λ*activity_p)	2.3±0.3 10⁸	6.2±1.0 10⁷	2.3±0.3 10⁸	6.2±1.0 10⁷		Bq/d
activity _p : activity of the parent in water	2.1	0.54	2.1	0.54	Negligible	Bq/m ³
TOTAL INPUTS	1.5±0.2 10⁹	1.2±0.3 10⁸	1.3±0.1 10⁹	1.1±0.2 10⁸	2.8±0.4 10⁶	Bq/d
Outputs						
F_{decay} : decay of tracers in the studied volume (activity_{MM}*V_{MM}*λ)	1.4±0.1 10⁹	8.7±0.9 10⁸	1.4±0.1 10⁹	2.9±0.2 10⁸	7.3±2.0 10⁶	Bq/d
activity _{MM} : mean activity of the tracer in Mar Menor	12.6	7.6	13.1	2.5	0.2	Bq/m ³
V _{MM} : water volume in Mar Menor	6.1 10 ⁸	6.1 10 ⁸	6.1 10 ⁸	6.1 10 ⁸	6.1 10 ⁸	m ³
λ : decay constant of the tracer	1.81 10 ⁻¹	1.89 10 ⁻¹	1.81 10 ⁻¹	1.89 10 ⁻¹	6.06 10 ⁻²	d ⁻¹
F_{out} : output flux to the Mediterranean Sea (activity_{MM}*Q_{out})	3.7±0.5 10⁷	2.2±0.3 10⁷	3.9±0.5 10⁷	7.4±0.9 10⁶	5.9±0.8 10⁵	Bq/d
Q _{out} : water outflux from Mar Menor to the Med. Sea	2.9 10 ⁶	2.9 10 ⁶	2.9 10 ⁶	2.9 10 ⁶	2.9 10 ⁶	m ³ /d
F_{atm} : Radon atmospheric flux to the atmosphere (J_{atm}*S_{MM})	1.6±0.2 10⁹		9.2±1.0 10⁷			Bq/d
J _{atm} : radon atmospheric loss to the atmosphere per unit area per day	12.3		0.7			
TOTAL OUTPUTS	3.0±0.2 10⁹	8.9±0.9 10⁸	1.6±0.1 10⁹	2.9±0.2 10⁸	7.9±2.0 10⁶	Bq/d
F_{SGD} : Submarine Groundwater Discharge flux of tracers, estimated by difference between output terms and input terms	1.6±0.3 10⁹	7.7±0.9 10⁸	3.2±2.0 10⁸	1.8±0.3 10⁸	5.1±2.0 10⁶	Bq/d
activity _{GW} : tracer activity in groundwater endmember	2600	150	2600	150	14.5	Bq/m ³
SGD WATER FLUX : F_{SGD} / activity_{GW}	2.2±0.5 10⁸	1.9±0.8 10⁹	4.5±3.0 10⁷	4.4±2.0 10⁸	1.3±0.7 10⁸	m³/y

3.8.2.7. SGD end-member

Defining the radionuclide activities associated with FSGD and RSGD inputs and their relative contribution is probably the most sensitive step for SGD quantification (e.g. Mulligan and Charette, 2006; Weinstein *et al.*, 2007). Although some authors attempted to separate these sub-components geochemically (e.g. McCoy *et al.*, 2007; Taniguchi *et al.*, 2006; Santos *et al.*, 2012) current investigations usually define one unique integrated value as representative for all SGD fluxes.

As described in details by Simonneau (1973) in her study of the sedimentary infill of the lagoon and later confirmed by seismic reflection profiles (IGME, 1983), the Quaternary aquifer below Mar Menor is fully covered by a sedimentary layer, close to 10m thick. These sediments were deposited in the Quaternary during a series of marine transgressions and regressions, whose limits slightly exceed the present western limits of the lagoon (Simonneau, 1973). As a consequence, the sediment cover of the lagoon and the Quaternary aquifer represent two distinct lithological entities.

This site-specific feature leads us to consider the sediment cover of the lagoon as an intermediary compartment that collects and mixes inputs from both continental groundwater and recirculated seawater before their release through SGD to the lagoon. Depending on their respective residence time in the sediment cover, their radionuclide composition may evolve by the combined effects of radiogenic decay and equilibration. Therefore, assessing the residence time of waters in the sediments may provide insightful information to define the composition of the resulting discharging water.

The residence time of FSGD continental groundwater in the sediments can be calculated with local hydrodynamic data, assuming a continuous flow between the Quaternary aquifer and the porous sediment underlying the lagoon. The velocity of continental groundwater (v_{GW}) is provided by the following expression (Eq. 12), where k is the hydraulic conductivity, n_e is the effective porosity and i is the hydraulic gradient:

$$v_{GW} = \frac{ki}{n_e} \quad (12)$$

Considering respective values of 1.5 m/d, 30% (according to Senent *et al.*, 2009 and Jiménez Martínez *et al.*, 2012) and 5 per mil (IEA, 2011), the mean velocity of continental groundwater in the Quaternary aquifer is 2.5 cm per day (9.1 m/y). As the average thickness of the sediment cover is close to ten meters (Simonneau, 1973), and assuming a similar order of magnitude for the velocity of the continental groundwater inside the sediment cover, the residence time of continental groundwater in the sediments lies around 1 year.

The evolution of the radionuclide activities of both continental groundwater and recirculated saline water entering the sediment with residence time can be described by combining radioactive decay and production into one global equation (Eq. 13, derived from Bateman's expression for ^{222}Rn , ^{224}Ra and ^{223}Ra):

$$A(t) = A_0 \exp^{-\lambda t} + A_{\text{porewater}}(1 - \exp^{-\lambda t}) \quad (13)$$

where $A(t)$ is the radionuclide activity of continental groundwater or recirculated saline water at a given residence time t inside the sediments, A_0 is the initial activity of this water and $A_{\text{porewater}}$ is the activity of the radionuclide (^{222}Rn , ^{224}Ra or ^{223}Ra) in porewater at secular equilibrium with their parent (obtained from section 3.7.1.4).

Figure 3.8 illustrates the respective evolutions of ^{222}Rn from continental groundwater (highest measured activity, sample G from July 2012) and from recirculated saline water inside the sediment cover, together with the ^{222}Rn activity of porewater at secular equilibrium. It reveals that less than 30 days are required for the highest activity measured in continental groundwater (radionuclide-rich) to reach the order of magnitude of porewater. It would only require a tenth of days in the case of the lowest activity from continental groundwater, lower than the one of porewater at secular equilibrium (sample A1 from July 2011, not illustrated). As these values are 10 to 30 times lower than the above-calculated residence time for continental groundwater inside the sediment cover, the activity of porewater is the most representative of the FSGD component.

Similarly, Figure 3.8 shows that the ^{222}Rn activity of recirculated saline water, initially radionuclide-poor, needs a tenth of days to attain the one of porewater. As the actual residence time of recirculated saline water is expected to be lower than the equilibration time (e.g. Santos *et al.*, 2009b and 2009c), the actual value for the RSGD component would most probably be lower. Therefore, the ^{222}Rn activity of porewater represents a maximum value for the RSGD component. The same conclusions regarding both RSGD and FSGD are found for ^{224}Ra and ^{223}Ra .

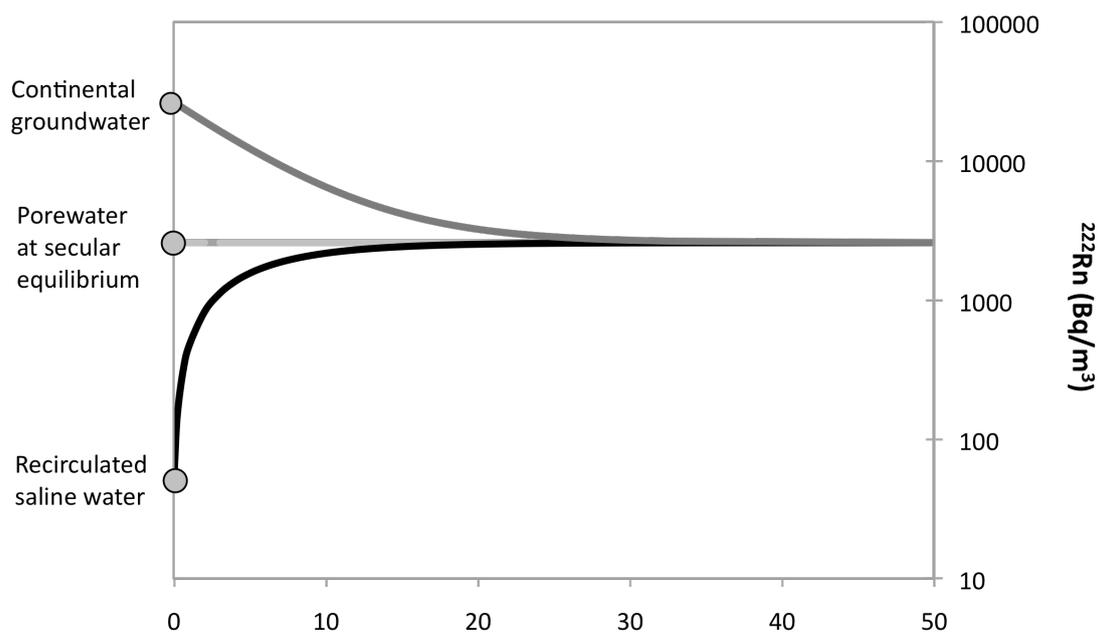


Figure 3.8: Evolution of the ^{222}Rn activity of continental groundwater (sample G from July 2012) and recirculated saline water for a given residence time inside the sediment cover. The activity of porewater at secular equilibrium is also indicated.

A maximum integrated value for the radionuclide composition of SGD is therefore given: $2600 \pm 400 \text{ Bq/m}^3$ for ^{222}Rn , $14.5 \pm 2.0 \text{ Bq/m}^3$ for ^{223}Ra and $150 \pm 60 \text{ Bq/m}^3$ for ^{224}Ra . The actual values might be slightly lower and changing through time, due to the highly variable proportion of FSGD and RSGD in total SGD (e.g. Weinstein *et al.*, 2007) and to the expected low residence time of recirculated saline water. Considering the composition of groundwater sampled from piezometers as representative of the SGD composition (e.g. Gattacceca *et al.*, 2011; Rodellas *et al.*, 2012) would have most probably led, in this specific case, to a strong underestimation of SGD fluxes.

3.8.2.8. Radionuclide mass balance

Ra and Rn mass balances of the lagoon (Table 4) were performed paying special attention to the atmospheric evasion and resuspension inputs, clearly different between summer (2011) and winter (2012) due to various wind and temperature conditions.

The calculated excess fluxes for ^{222}Rn are 5 times higher in July 2011 than in January 2012 with $16 \pm 3 \cdot 10^8$ and $3.2 \pm 2 \cdot 10^8 \text{ Bq/d}$ respectively (Table 3.4). These values are 4 to 28 times higher than the influx from the Rambla del Albuji3n. The main fluxes influencing the radon balance are the decay (F_{decay}), the atmospheric fluxes (F_{atm}) together with the diffusive flux from sediments (F_{diff}),

whereas resuspension has a very low impact (five orders of magnitude less than F_{decay}). The impact of other fluxes that were found to change between the two dates (sediment diffusion and rivers) is one or two orders of magnitude lower. As wind speed and temperature have no control on the SGD process but only on total stock of ^{222}Rn in the lagoon, the SGD flux calculated for no-wind conditions (January 2012) is less affected by external processes.

The calculated SGD fluxes for ^{224}Ra in Summer 2011 and Winter 2012 vary by a factor of 4 (7.7 ± 0.9 and $1.8 \pm 0.3 \cdot 10^8$ Bq/d respectively, see table 4). The main term in this calculation is the radioactive decay (F_{decay}), followed by the in-situ production from radioactive parents (F_{prod}) and the diffusive flux from sediments (F_{diff}). The difference in the SGD water flux between the two dates is mostly explained by the lower mean ^{224}Ra value in the lagoon in 2012 that induced lower decay. The other parameters that were notably different between the campaigns actually have a negligible impact on the ^{224}Ra balance: twice ^{224}Ra activity in the Rambla del Albuji3n ($+1.5 \cdot 10^6$ Bq/d), lower exchanges with Mediterranean Sea (-2.5 and $-5.3 \cdot 10^6$ Bq/d for input and output, respectively). As well as for ^{222}Rn , the contribution of resuspended sediments in 2011 has a very limited impact on the balance ($2.7 \cdot 10^4$ Bq/d). Similarly, SGD is a more important source of radium than the Rambla del Albuji3n (Table 3.4): from one order of magnitude (^{223}Ra) to two orders of magnitude (^{224}Ra).

Garcia-Orellana et al (2014) recently showed that bioirrigation fluxes could increase the ^{224}Ra input to the mass balance. Such fluxes are enhanced with the activity of the benthic fauna, i.e. generally in summer. They were not evaluated here but cannot be ruled out. In particular, bioirrigation could explain the difference between SGD fluxes estimated in summer and winter.

According to the ^{222}Rn mass balance of the lagoon, SGD fluxes of water of 2.2 ± 0.5 and $0.5 \pm 0.3 \cdot 10^8$ m³/y are obtained for summer and winter season respectively. SGD fluxes of water calculated from ^{224}Ra are 19 ± 8 and $4.4 \pm 2 \cdot 10^8$ m³/y, and the one calculated from ^{223}Ra is $1.3 \pm 0.6 \cdot 10^8$ m³/y.

3.8.2.9. Fraction of continental water in total SGD

As demonstrated in section 3.8.2.7, the sediment cover acts as mixing compartment for the RSGD and FSGD radionuclide signals. Indeed, the difficulty in distinguishing between both components of SGD solely based on radionuclide activity was observed in numerous studies (e.g. Mulligan and Charette, 2006; Weinstein *et al.*, 2007). The objective of the present section is to provide an insight on the relative contribution of FSGD and RSGD in total SGD by combining several approaches.

FSGD is usually controlled by inland groundwater hydrodynamics (Santos *et al.*, 2012), whereas the main driving force of RSGD is generally considered to be tidal (recirculation between high and low tides) or wave pumping (Weinstein *et al.*, 2007). Because of the limited amplitude of sea-level variations (a few centimeters), and the very narrow width of the shore (a few meters), tidal pumping was expected to have limited influence on the SGD fluxes through RSGD to Mar Menor. We extracted the tidal component of the elevation of sea level during the continuous sampling in the Los Urrutias port through harmonic tide analysis (Emery and Thompson, 2001). Surprisingly, a significant negative correlation ($r = -0.44$; $n = 73$, $P < 0.001$) was found between the tidal level and the radon activity (Figure 3.6). A cross correlation between these factors even increased the correlation coefficient up to -0.63 for a time lag of 75 minutes. These data suggest that tidal forcing explains 40% of the variance between radon activity and tide with a delay of 1.25 hours. It therefore influences notably the SGD fluxes, as previously suggested (e.g. Weinstein *et al.*, 2007), most probably through a modified proportion of FSGD and RSGD (e.g.; Santos *et al.*, 2009a).

Non-tidal sea level variations have a similar range of variations (0.03 m) and might also play a role as a driver of SGD. Nonetheless, they showed a non-significant correlation ($r = -0.08$, $n = 73$, $P < 0.50$), probably due to their no-cyclical behavior at such spatio-temporal scale (Figure 3.6). Indeed, non-tidal sea level variations are mainly controlled by atmospheric pressure and winds. It must be noted that bioturbation might be associated to another kind of advective process (Stieglitz *et al.*, 2013a), not considered here.

We compared our radionuclide-integrated estimates with the Darcy's law and hydrogeological modeling (Smith, 2004). Taking the same parameters as used in section 3.8.2.7, with a hydraulic conductivity of 1.5 m/d (60 m of mean saturated thickness), a hydraulic gradient of 5 ‰ and a total length of discharge between the Quaternary aquifer and the lagoon of 29.6 km, the Darcy's equation provides a FSGD of $5 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{y}$. A mathematical model of the Quaternary aquifer with the same parameters and calibrated on transmissivity provided a FSGD of $7.6 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{y}$ (Senent *et al.* 2009). Comparing this last estimate with the integrated ones obtained with radionuclides (Tableau 3.4), FSGD would represent between 2 ‰ (in July 2011) and 8 ‰ (in January 2012) of total SGD. Martinez-Alvarez *et al.* (2011) used a global salt balance in the lagoon and deduced a FSGD of $21 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{y}$. Comparing the FSGD value from Alvarez *et al.* (2011) to the total SGD obtained by radionuclides, the ratio would increase up to 5 ‰ (in July 2011) and 23 ‰ (in January 2012). These results are similar to calculations in other locations: around 4 ‰ for Santos *et al.* (2009c) and below 80 ‰ for Mulligan and Charrette (2006).

3.8.3. Location of Radionuclide inputs

The model provides information on the shape of the plume produced by dispersion of the discharge of the Rambla in the lagoon. In the close surroundings of the mouth, the elevated activities (60 Bq/m³ for ²²²Rn and 5 Bq/m³ for ²²⁴Ra) are supported by the recorded ²²²Rn and ²²⁴Ra activities. Nonetheless, in this specific area, such high activities combined with the complex hydrodynamics do not allow a precise differentiation between SGD and surface water inputs.

Farther from the Rambla output, in locations not reached by the plume in the previous 6 days (Figure 3.7), the highest measured ²²²Rn values (points 1, 2, 3, 4, 5; Figure 3.5) cannot be explained by the contribution of the plume in this time-lapse. To justify the measured values, a previous plume that would have reached this area earlier than the 6 days of modeling would have needed the following theoretical initial radon activity (²²²Rn_{initial}) (Eq. 14):

$${}^{222}\text{Rn}_{\text{initial}} = {}^{222}\text{Rn}_{\text{measured}} \exp(\lambda t_{\text{elapsed}}) \quad (14)$$

where ²²²Rn_{measured} is the measured radionuclide activity of the lagoon, *t*_{elapsed} is the time elapsed since the considered position would have been reached by an earlier plume (i.e. 6 days, as a minimum value) and λ is radon decay constant.

The obtained initial activities range from 66 Bq/m³ (point 5, measured value of 22 Bq/m³) to 129 Bq/m³ (point 4, measured value of 36 Bq/m³), i.e. notably higher than the modeled range of values inside the plume. The discharge of the Rambla into the lagoon is therefore not sufficient to explain these high measured ²²²Rn activities. In addition, each measured value integrates both the “low” background activity of the lagoon and the “high” activity of the narrow plume of the Rambla. For a same sampling location, the modeled values are therefore comparatively overestimated.

Apart from the generalized ²²²Rn excess in the lagoon, point-sources ²²²Rn independent from the Rambla are highlighted around point 2, 4 and 5 (southern area) and points 1 and 3 (northern area). These sources are already taken into account in the balance based on activities extrapolated over the entire lagoon. Since no other surface water course than the Rambla del Albuñón was found to carry water during any of the three sampling campaigns, these high-²²²Rn points cannot be explained by an additional river discharge. The southern point-source area was observed during each of the three campaigns, and has a considerable width (up to ten km). This temporal regularity, together with the spatial extension, suggests a quite large ²²²Rn-rich zone, possibly linked to a high hydraulic conductivity area or to the release of groundwater from agricultural drainage. By contrast, the northern ²²²Rn point source is narrower (covering one ²²²Rn measurement only, i.e. less than 1.5 km), and was not measured in July 2012. The temporal variability and tightness of this signal might thus be explained by a hidden and undocumented submarine emissary, like brine release, that discontinuously

discharges high ^{222}Rn in this area. Our knowledge of farmers' desalination practices is coherent with a higher rate of desalination in January than July.

In terms of global mass balance of the lagoon, the impact of such undocumented anthropogenic submarine water discharges is fortunately negligible (Figure 3.5) in comparison to the total discharge from the Rambla. Regarding the other radionuclides (^{223}Ra and ^{224}Ra), it was not possible to evidence reliably any high activity point-source. This was caused mainly by the limited number of samples and by the lower spatial variability of measured activities.

3.9. Conclusion

This study is one of the first attempts to integrate radionuclide data (^{222}Rn , ^{224}Ra , ^{223}Ra) in the hydrodynamic modeling of a lagoon. It also illustrates the importance of surface inputs on the calculation of radionuclide mass balances for SGD assessment. Indeed, surface water inputs from the only permanent stream, named Rambla, were shown to have a considerable impact on the lagoon radionuclide content. Very high radionuclide values along the coast, up to ten kilometers northwards and southwards from the outlet of the Rambla, were explained by the plume of the Rambla itself, overwhelming the possible contribution of other sources of radionuclides like SGD. As well, high nitrate levels along the western coast of Mar Menor were found to be mainly associated with the discharge of the Rambla, rather than due to high SGD areas. In addition to the baseflow activities issued from groundwater drainage, the Ra-Rn peaks measured in the Rambla were mostly due to the release of desalination brines from the Quaternary and deeper aquifers. High activities in the southern and northern coastal zone not reached by the plume evidenced the presence of significant radionuclide sources. Depending on the area, these high activities were explained by anthropogenic local releases of brines or by high hydraulic conductivity area and release of groundwater from agricultural drainage. Therefore, coupling radionuclide and modeling approaches helped avoiding severe misunderstanding regarding the SGD pattern.

The development of a site-specific approach for assessing the radionuclide activity of SGD demonstrated that the radionuclide signature of FSGD was better represented by porewater than by groundwater sampled from piezometers. It also showed that saline recirculation through the sediment cover was an important process. Yearly SGD fluxes of water calculated from the different tracers showed results ranging from 0.4 ± 0.3 to $2.2 \pm 0.5 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{y}$ (^{222}Rn), 4.4 ± 2.0 to $19 \pm 8 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{y}$ (^{224}Ra) for winter and summer, respectively, and $1.3 \pm 0.6 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{y}$ (^{223}Ra) in winter. The seasonal variations could not be explained by high turbidity and the consequent increased diffusion from resuspended sediments, but were likely to reflect changes in meteoric conditions or bioirrigation fluxes. The impact

of tidal pumping was evidenced as a driver for RSGD and the contribution of FSGD to the total SGD was assessed to range between 2 % and 23 %.

Finally, this study represents a notable step forward in the understanding of the water cycle of Mar Menor. Once overtaken the main methodological issues due to the high state of anthropization, it enabled the use of radionuclide mass balances, characterized the impact of surface water inputs and revealed that total SGD fluxes are much higher than initially expected from FSGD only. Therefore, it sets up a strong base to reliably focus further studies on specific environmental issues linked to SGD, like the quantification of inputs of nutrients through RSGD. Beyond the Mar Menor study, our methodology might be useful for many other sites by providing the criteria to decipher between natural processes and anthropogenic modifications.

3.10. Acknowledgements

This work was developed within the scope of the Projects “Modelación Hidrológica en Zonas Semi Aridas” and “Monitorización Costera para el Mar Menor, CMS (463.01-08_CLUSTER)” financed by the Regional Ministry of Universities, Business and Research (Region of Murcia, Spain). The authors acknowledge the Fundación Instituto Euromediterráneo del Agua (Murcia, Spain) for its fundamental financial support. Additional supports came through the “CARTAG-EAU” project financed by the French SICMED initiative and the 08225/PI/08 research project financed by “Programa de Generación del Conocimiento Científico de Excelencia” of the Fundación Seneca, Región de Murcia (II PCTRM 2007-10). AEMET, the Spanish agency of Meteorology, provided the atmospheric data for running the model.

3.11. Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.03.015>.

3.12. Complément du chapitre 3 : Estimation du flux diffusif

Dans l'article de la partie précédente, les calculs des flux diffusifs du radon et du radium ont été présentés rapidement. Or dans la littérature il existe différentes méthodes et formules pour calculer ces flux et les approches diffèrent aussi suivant le radio-élément utilisé : radon ou radium. Cette partie complémentaire fait un point plus précis que dans l'article sur les méthodes les plus employées dans la littérature pour estimer ces flux diffusifs, et revient en particulier sur celles que l'on utilise.

3.12.1. Equation du flux diffusif du radon

Le flux diffusif du radon à travers les sédiments (en Bq/m²/min ; e.g. Gruebel and Martens 1984; Corbett *et al.* 1998; Santos *et al.* 2011; Kluge *et al.* 2012) est généralement estimé à partir de l'équation de Martens *et al.* (1980):

$$F_{diff} = \sqrt{\lambda D} (C_{eq} - C_0) \quad (1)$$

avec λ la constante de désintégration du radon (min⁻¹), D le coefficient effectif de diffusion du radon (m²/min), C_{eq} l'activité du ²²²Rn dans l'eau porale en équilibre avec les sédiments et C_0 l'activité du ²²²Rn dans l'eau (Bq/m³).

Cette formule est obtenue à partir de l'équation de diffusion théorique. La diffusion à une dimension (z , verticale) d'une espèce chimique à travers les sédiments peut-être décrite en utilisant l'équation de diffusion suivante basée sur la 2^{ème} loi de Fick :

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = -\frac{\partial F_{diff}(z,t)}{\partial z} + \sum R(z,t) \quad (2)$$

où $C(z,t)$ est la concentration de l'espèce chimique étudiée à la profondeur z dans l'eau porale et à l'instant t . $F_{diff}(z,t)$ est le flux diffusif de cette espèce chimique à travers les sédiments à la profondeur z et au temps t , et $\sum R(z,t)$ est la somme des différentes réactions à la profondeur z et au temps t qui peuvent affecter la concentration de l'espèce chimique.

La 1^{ère} loi de Fick décrit le flux diffusif à l'interface sédiment-eau (à $z=0$) comme étant proportionnel à la variation de la concentration de l'espèce chimique au niveau de cette interface:

$$F_{diff}(0,t) = -D \left. \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (3)$$

avec D le coefficient effectif de diffusion de l'espèce chimique dans le sédiment.

A l'état stationnaire, l'équation devient la suivante :

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = 0 = D \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} + \sum R(z,t) \quad (4)$$

$\Sigma R(z,t)$ est la somme des différentes réactions à la profondeur z et au temps t qui peuvent affecter la concentration de l'espèce chimique à l'état stationnaire. Ces réactions dans notre cas sont la décroissance radioactive du ^{222}Rn ($= -\lambda C(z,t)$ avec $C(z,t)$ l'activité ^{222}Rn à la profondeur z et au temps t dans l'eau) et la production du ^{222}Rn par le ^{226}Ra dans l'eau porale ($= +\lambda C_{eq}$ avec C_{eq} l'activité ^{222}Rn dans l'eau porale, en équilibre séculaire avec le ^{226}Ra du sédiment).

L'équation devient alors :

$$D \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} - \lambda C(z,t) + \lambda C_{eq} = 0 \quad (5)$$

La résolution de cette équation différentielle du second ordre est:

$$C(z) = (C_0 - C_{eq}) * \exp\left(\sqrt{\frac{\lambda}{D}} z\right) + C_{eq} \quad (6)$$

avec C_0 l'activité dans l'eau porale à la profondeur $z=0$, c'est à dire à l'interface entre les sédiments et la colonne d'eau. Cette activité est égale à celle dans la colonne d'eau au dessus des sédiments.

La dérivée de C en fonction de z pour $z=0$ est :

$$\left. \frac{\partial C(z)}{\partial z} \right)_{z=0} = \sqrt{\frac{\lambda}{D}} (C_0 - C_{eq}) \quad (7)$$

En remplaçant cette solution dans l'équation de la 1^{ère} loi de Fick on obtient l'équation de Martens *et al.* (1980):

$$F_{diff} = \sqrt{\lambda D} (C_{eq} - C_0) \quad (8)$$

Le coefficient effectif de diffusion du radon nécessaire au calcul du flux diffusif à partir de l'équation de Martens *et al.* (1980) peut-être calculé à partir de l'équation de Ullman and Aller (1982):

$$D = \varepsilon * D_0 \quad (9)$$

avec ε la porosité des sédiments, et D_0 le coefficient de diffusion moléculaire du radon.

La définition de cette porosité est le rapport du volume de vide sur le volume total. Dans les sédiments saturés, le volume de vide est remplacé par le volume d'eau, et le volume total correspond au volume d'eau + le volume de sédiment sec.

$$\varepsilon = \frac{V_{eau}}{V_{total}} = \frac{V_{eau}}{V_{eau} + V_{séd}} \quad (10)$$

En utilisant la définition du volume comme étant le rapport de la masse divisé par la masse volumique on obtient la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{\frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}}{\frac{m_{eau}}{\rho_{eau}} + \frac{m_{séd\ sec}}{\rho_{séd\ sec}}} \quad (11)$$

La masse d'eau dans les sédiments saturés correspond à la différence de masse entre le sédiment humide et le sédiment sec. En utilisant le terme W comme étant la fraction d'eau présente dans le sédiment soit :

$$W = \frac{m_{sédhumide} - m_{séd\ sec}}{m_{sédhumide}} \quad (12)$$

La porosité peut être déterminée à partir de l'équation suivante:

$$\varepsilon = \frac{\frac{W}{\rho_{eau}}}{\frac{W}{\rho_{eau}} + \frac{(1-W)}{\rho_{séd\ sec}}} \quad (13)$$

avec ρ_{eau} la masse volumique de l'eau de mer de la zone d'étude et $\rho_{sed\ sec}$ la masse volumique du sédiment sec en kg/m^3 .

*Remarque : dans plusieurs articles (Corbett et al. 1997; Corbett et al. 1998) il y a une erreur dans la formule car il manque la parenthèse au dénominateur après (1-W). Dans Cable et al. (1996), la formule utilisée prend un compte un coefficient (A) à multiplier au paramètre W pour corriger du contenu en sable dans l'eau interstitielle, mais il manque là aussi la parenthèse au dénominateur après le terme (1-A*W).*

Le coefficient de diffusion moléculaire du radon D_0 (cm^2/s) nécessaire dans la formule (9) peut-être calculé d'après la formule de Peng *et al.* (1974) avec la température T en Kelvin:

$$-\log D_0 = \left(\frac{980}{T} \right) + 1.59 \quad (14)$$

Cook *et al.* (2008) ont proposé une autre équation pour estimer le flux diffusif de radon. Elle est basée elle aussi sur l'équation (4) et la 1^{ère} et 2^{ème} lois de Fick mais, elle prend en compte la porosité ε pour estimer la perte du radon par décroissance radioactive dans le volume eau porale+sédiment, et utilise le taux de production γ pour estimer la production radioactive dans le volume eau porale+sédiment. L'équation de diffusion devient alors:

$$D \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} - \lambda \varepsilon C(z,t) + \gamma = 0 \quad (15)$$

Attention, le coefficient de diffusion D dans cette formule représente le coefficient de diffusion D_0 (différent du coefficient de diffusion effectif de la formule de Martens *et al.* (1980) qui est égal à $D_0 * \varepsilon$).

La solution de l'équation est :

$$C(z) = (C_L - \frac{\gamma}{\lambda \varepsilon}) * \exp\left(\sqrt{\frac{\lambda \varepsilon}{D}} z\right) + \frac{\gamma}{\lambda \varepsilon} \quad (16)$$

avec C_L la concentration en radon à la profondeur $z=0$, c'est à dire à l'interface entre les sédiments et la colonne d'eau.

En utilisant cette solution dans l'équation 3, le flux diffusif s'écrit :

$$F_{diff} = \sqrt{\lambda \varepsilon D} \left(\frac{\gamma}{\lambda \varepsilon} - C_L \right) \quad (17)$$

Cette formule est très similaire à celle de Martens *et al.* (1980) qui utilise un taux de production égal à $\lambda * C_{eq}$.

Le terme C_L représente ici le terme C_0 dans l'équation de Martens *et al.* (1980).

Cook *et al.* (2008) estiment le taux de production γ (Bq/cm³/day) par la formule suivante :

$$\gamma = E_m (1 - \varepsilon) \rho_s \lambda \quad (18)$$

avec E_m le taux d'émanation du radon (Bq/kg), et ρ_s la densité des particules.

Stieglitz *et al.* (2013a) estiment le taux de production par la formule suivante :

$$\gamma = C_{incubation} \lambda \frac{R_{lab}}{R_{field}}$$

avec $C_{incubation}$ l'activité dans l'eau surnageante mesurée dans la manip d'équilibration et R_{lab} et R_{field} , les rapports des volumes d'eau par rapport aux sédiments, dans la bouteille de la manip d'équilibration et sur le terrain.

Cependant dans ce cas là le taux de production correspond à la production dans l'eau porale uniquement et non pas dans l'ensemble eau porale+sédiment. Pour l'utiliser dans l'équation de Cook *et al.* (2008) il faudrait multiplier ce terme par la porosité (ϵ).

La formule utilisée dans cette thèse pour estimer le flux diffusif est basée sur la formule de Martens *et al.* (1980) avec C_{eq} estimé à partir du taux de production de Stieglitz *et al.* (2013a):

$$F_{diff} = \sqrt{\lambda D} \left(\frac{\left[\frac{V_s}{V_e} \right]_{terrain}}{\left[\frac{V_s}{V_e} \right]_{manip}} C_{manip} - C_0 \right)$$

avec D le coefficient de diffusion effectif, C_{manip} l'activité en ^{222}Rn dans la bouteille de la manip d'équilibration et $(V_s/V_e)_{terrain}/(V_s/V_e)_{manip}$ les rapports des volumes sédiment/eau sur le terrain et dans la bouteille (voir la démonstration dans la partie ci-dessous).

3.12.2. Estimation de l'activité de radon en équilibre dans l'eau porale : expériences d'équilibration

Nous avons utilisé la méthode dite "manip d'équilibration" décrite par Corbett *et al.* (1998) et reprise par d'autres auteurs (Burnett *et al.* 2007; Santos *et al.* 2011; Kluge *et al.* 2012) pour estimer l'activité ^{222}Rn dans l'eau porale en équilibre avec les sédiment (C_{eq}). Environ 500g de sédiment sec sont mis dans une bouteille en verre de 2 L que l'on remplit entièrement (sans aucune bulle d'air) avec de l'eau de mer ne contenant pas de radium (préalablement passée sur fibre-Mn). La bouteille est fermée et secouée de temps en temps pour favoriser le mélange de l'eau porale avec l'eau surnageante.

Les analyses du ^{222}Rn sont faites au moins 4 semaines après la fermeture de la bouteille pour que l'équilibre soit atteint (équilibre sédiment-eau porale et eau porale-eau surnageante). L'eau est ensuite transvasée dans 1 ou 2 bouteilles de 250 mL pour être analysée au RAD-H₂O.

Pour relier l'activité mesurée dans l'eau surnageante (C_{manip}) à celle dans l'eau porale sur le terrain il faut prendre en compte les étapes de calcul suivantes :

L'activité ^{222}Rn dans la bouteille de la manip d'équilibration est égale à :

$$C_{\text{manip}} = \lambda_{222} * N_{222} / V_e \quad (19)$$

λ_{222} la constante de désintégration du ^{222}Rn , N_{222} , le nombre d'atome de ^{222}Rn et V_e le volume d'eau.

Au bout de plusieurs demi-vies du ^{222}Rn on a atteint l'équilibre séculaire avec le ^{226}Ra . On peut alors écrire:

$$\lambda_{222} * N_{222} = \lambda_{226} * N_{226} \quad (20)$$

λ_{226} et N_{226} sont la constante de désintégration du ^{226}Ra et le nombre d'atome de ^{226}Ra .

Or, N_{226} est proportionnel au volume de sédiment dans la bouteille V_s selon un facteur k:

$$N_{226} = k * V_s \quad (21)$$

On a alors :

$$C_{\text{manip}} = \lambda_{226} * N_{226} / V_e = \lambda_{226} * k * (V_s / V_e)_{\text{manip}} \quad (22)$$

Sur le terrain, l'activité en ^{222}Rn dans l'eau porale en équilibre avec les sédiments est égale à:

$$C_{\text{eq}} = \lambda_{226} * k * (V_s / V_e)_{\text{terrain}} \quad (23)$$

Où $(V_s / V_e)_{\text{terrain}}$ est le rapport du volume de sédiment sur le volume d'eau porale, soit $(1-P)/P$.

En combinant les 2 équations précédentes on obtient :

$$C_{\text{eq}} = \frac{\left(\frac{V_s}{V_e}\right)_{\text{terrain}}}{\left(\frac{V_s}{V_e}\right)_{\text{manip}}} \times C_{\text{manip}} \quad (24)$$

Ce rapport de conversion prend en compte l'effet de dilution dans la bouteille d'équilibration.

On retrouve alors le rapport décrit dans Stieglitz *et al.* (2013a) pour le calcul du taux de production du radon dans les sédiments.

Cette manip d'équilibration est simple dans sa mise en place et pour les analyses par RAD-H₂O. Elle a cependant deux inconvénients:

* La bouteille de manip ne reproduit pas exactement les mêmes conditions que sur le terrain (pas de recirculation d'eau dans les sédiments ou de bioturbation par exemple). L'activité estimée est donc une activité maximale en équilibre avec les sédiments, qui n'est pas forcément le cas sur le terrain (l'eau porale ne reste peut-être pas assez longtemps en contact avec les sédiments pour atteindre cette valeur d'équilibre).

* Les manip d'équilibration sont faites dans des grandes bouteilles de 2L, puis on transvase l'eau surnageante dans des bouteilles de 250mL pour les analyses avec le RAD-H₂O. Il est possible qu'il y ait du dégazage et donc une perte de radon lors du transvasement, bien que ceci soit minimisé.

3.12.3. Estimation de l'activité de radon en équilibre dans l'eau porale : prélèvements directs

L'activité en ²²²Rn dans l'eau porale en équilibre avec les sédiments (C_{eq}) peut directement être prélevée avec le préleveur d'eau porale (cf chapitre "matériel et méthode"), puis analysée dans les bouteilles 250 mL avec le RAD-H₂O. Ces prélèvements sont assez faciles à réaliser et l'activité analysée correspond à une valeur terrain réelle. Mais là aussi, deux inconvénients existent:

* Le préleveur d'eau porale est relié à une bouteille plastique de 100 mL. L'eau prélevée doit ensuite être transvasée dans une bouteille de 250mL (pour l'analyse au RAD-H₂O), et elle est durant cette phase en contact avec l'air avec possibilité de dégazage du radon. De plus il faut répéter 3 fois cette étape pour remplir complètement la bouteille de 250mL et l'eau pompée en premier reste en contact avec l'air pendant le prélèvement du reste de l'eau.

* Les 250 mL d'eau prélevés représentent un volume énorme pour de l'eau porale. La méthode n'est donc pas précise sur l'origine du volume d'eau pompée, et il est possible que pour de faibles profondeurs (décimètre) une partie de l'eau aspirée provienne du dessus des sédiments, ce qui diluerait l'activité de l'eau porale.

3.12.4. Equation empirique reliant le flux diffusif du ²²²Rn et l'activité ²²⁶Ra dans les sédiments

Burnett *et al.* (2003b) soulignent que la diffusion du radon dans le sol a été beaucoup étudiée dans le cadre de la contamination en radon de l'air dans les caves et de la santé humaine. Ces études ont montré que la diffusion du radon dans les sols dépend de plusieurs facteurs dont la concentration en ²²⁶Ra dans le sol, l'humidité du sol, la température, la taille et distribution des grains et la localisation des atomes de radium. Ils ont fait l'hypothèse que les sédiments sont toujours saturés et

que l'humidité n'a donc plus d'influence sur la diffusion, et que la variation de température beaucoup plus faible que dans le sol ne doit pas avoir de grande influence sur cette diffusion. Ils ont alors choisi de représenter le flux diffusif en fonction de la concentration en ^{226}Ra dans les sédiments (Figure 3.9).

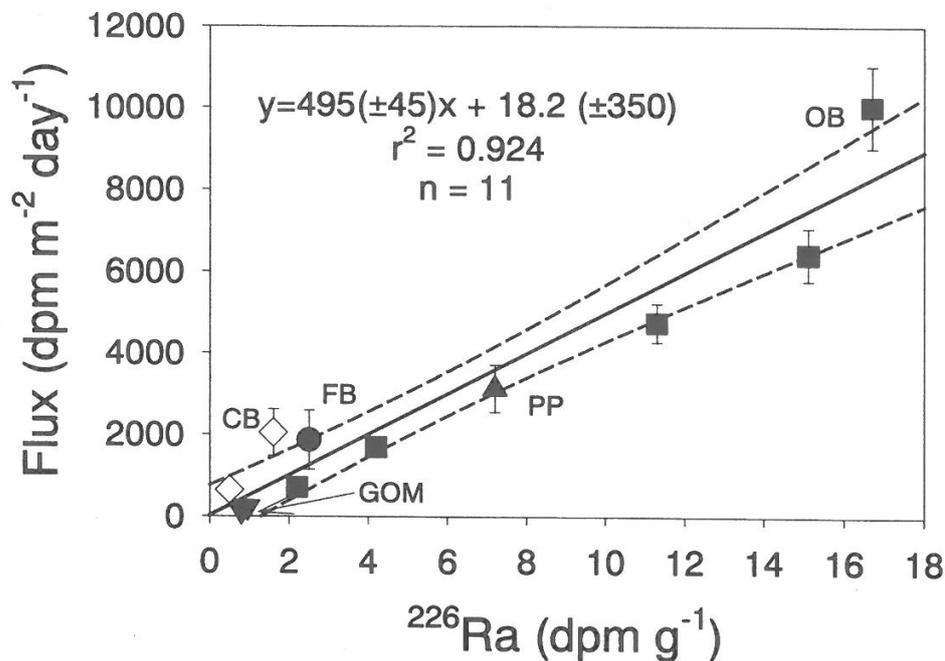


Figure 3 Estimated diffusive flux of ^{222}Rn from sediments in several different environments as a function of the ^{226}Ra activity of those sediments. All sediments are marine except for those from Par Pond, a fresh water lake in South Carolina. GOM (▼) = Gulf of Mexico (Young, 1996); CB (◇) = California Borderland (Berelson et al., 1982); FB (●) = Florida Bay (Corbett et al., 2000); PP (▲) = Par Pond (Corbett et al., 1998); OB (■) = Onslow Bay (Young, 1996).

Figure 3.9: Figure de Burnett *et al.* (2003b) représentant le flux diffusif du ^{222}Rn en fonction des activités ^{226}Ra dans les sédiments.

La relation empirique linéaire qu'ils ont déterminé entre l'activité en ^{226}Ra des sédiments et le flux diffusif est la suivante:

$$F_{diff} = 495 * ^{226}\text{Ra} + 18.2 \text{ avec } F_{diff} \text{ en dpm/m}^2/\text{d et } ^{226}\text{Ra} \text{ en dpm/g} \quad (26)$$

$$\text{soit } F_{diff} = 0.495 * ^{226}\text{Ra} + 0.303 \text{ avec } F_{diff} \text{ en Bq/m}^2/\text{d et } ^{226}\text{Ra} \text{ en Bq/kg.} \quad (27)$$

Les inconvénients de cette formule empirique sont qu'elle implique d'analyser le ^{226}Ra dans les sédiments et qu'elle n'est basée que sur 11 points. Tous ces points sont estimés à partir de l'équation de Martens *et al.* (1980), et la plupart sont tirés de seulement deux articles : Corbett *et al.* 1998 et 2000. En contrepartie, cette méthode est rapide, simple et donne des résultats en accord avec nos mesures (voir section 3.8.2.2)

3.12.5. Comparaison entre différentes méthodes

Corbett *et al.* (1998) ont comparé différentes méthodes d'estimation du flux diffusif du radon à travers les sédiments : 1) en utilisant la formule de Martens *et al.* (1980) et les manip d'équilibration 2) en mesurant les profils de concentration du ^{222}Rn dans les eaux porales et 3) en mesurant dans une chambre benthique en laboratoire l'enrichissement en ^{222}Rn de l'eau surnageante. Le résultat est que ces méthodes donnent des estimations tout à fait similaires.

Stieglitz *et al.* (2013a) utilisent la formule empirique de Burnett *et al.* (2003b, equation 27) pour estimer le flux diffusif et comparent leur résultat avec celui obtenu en utilisant l'équation de Cook *et al.* (2008, equation 17) qui prend en compte le taux de production, le coefficient de diffusion effectif et la porosité. Là encore, les deux valeurs obtenues sont similaires.

3.12.6. Estimation du flux diffusif et des activités dans l'eau porale pour le radium

Il y a dans la littérature de nombreuses formules et méthodes pour estimer le flux diffusif du radium, mais aucune n'est basée sur la théorie de la diffusion comme l'est la formule de Martens *et al.* (1980). Une de ces méthodes est l'incubation d'eau en contact avec un carotte de sédiment (Beck *et al.* 2007, 2008, Garcia-Solsona *et al.* 2008a). L'eau surnageante est prélevée et analysée à différents temps d'incubation ($t=10\text{h}$, 20h , 30h ... $<100\text{h}$) pour quantifier l'augmentation de l'inventaire de radium (I_t , en dpm) dans l'eau surnageante.

$$I_t = \left[(F_{diff} A_{surf}) / \lambda \right] (1 - e^{-\lambda t}) \quad (28)$$

L'apport de radium par diffusion (F_{diff} , en $\text{dpm}/\text{m}^2/\text{h}$) à travers la surface des sédiments (A_{surf} , en m^2) en fonction du temps peut alors être estimé en prenant en compte la constante de désintégration λ .

Une seconde possibilité est d'estimer le flux diffusif ($\text{dpm}/\text{cm}^2/\text{s}$) à partir de la production du radium dans l'eau porale. Krest *et al.* (1999) l'ont utilisé pour les flux diffusifs du ^{226}Ra et du ^{228}Ra à partir des concentrations du ^{230}Th et ^{232}Th dans les sédiments qu'ils utilisent comme valeurs du taux de production (P , en dpm/cm^3) et en prenant en compte le coefficient de distribution du radium entre la proportion adsorbée sur les particules et la proportion dans la phase dissoute (K_d^* , en $(\text{dpm}/\text{g})_{\text{adsorbé}}/(\text{dpm}/\text{g})_{\text{dissout}}$) ainsi que le coefficient de diffusion moléculaire (D , en cm^2/s) :

$$F_{diff} = \frac{P\sqrt{\lambda D}}{K_d^*} \quad (29)$$

Toutefois, ils utilisent une valeur de K_d^* tirée d'une autre publication (Rama and Moore, 1996) qui ne correspond pas au même site ni au même type de sédiment et qui n'est basée que sur une seule valeur.

Certains auteurs estiment un flux global à l'interface, combinant en fait le flux diffusif avec d'autres processus comme le mélange physique, la bioturbation, la bioirrigation, la biodiffusion etc... Par exemple Moore *et al.* (2011) estiment le flux de radium à l'interface avec les sédiments, qui prend en compte la diffusion, le mélange physique, la bioturbation et la bioirrigation, selon la formule suivante :

$$F = P\varphi\sqrt{\frac{(D_t + KD_{mx})\lambda}{1 + K}} \quad (30)$$

avec P la production du radio-élément dans les sédiments, en dpm/L avec la porosité φ , D_t le coefficient de dispersion pour l'eau en mouvement à travers les sédiments causé par un forçage physique et/ou la bioirrigation, en cm^2/s , D_{mx} le coefficient de mélange dans les sédiments, en cm^2/s , K le coefficient d'adsorption et λ la constante de désintégration, en s^{-1} .

La production du ^{224}Ra est estimée à partir d'une expérience de lixiviation/lessivage de sédiment, contenant une activité en ^{228}Ra , supposée en équilibre avec le ^{224}Ra . L'activité ^{224}Ra mesurée après l'expérience est multipliée par la masse volumique des sédiments pour obtenir l'activité de radium lessivable par litre de sédiment. Cette valeur est ensuite utilisée comme terme de production du ^{224}Ra dans le sédiment.

Dans cette thèse, nous avons choisi d'utiliser la formule de Martens *et al.* (1980) pour calculer le flux diffusif du ^{224}Ra et du ^{223}Ra à travers les sédiments. En effet, cette formule théorique est établie à partir des équations théoriques basées sur les 1^{ère} et 2^{ème} loi de Fick et doit donc être valable pour tout élément radioactif.

Le coefficient de diffusion du radium D_0 est extrapolé à partir des coefficients de diffusion du Radium estimés par Li and Gregory (1974) à 3 températures différentes (Figure 3.10). Le coefficient effectif de diffusion du radium est égal au coefficient D_0 multiplié par la porosité (voir section 3.12.1).

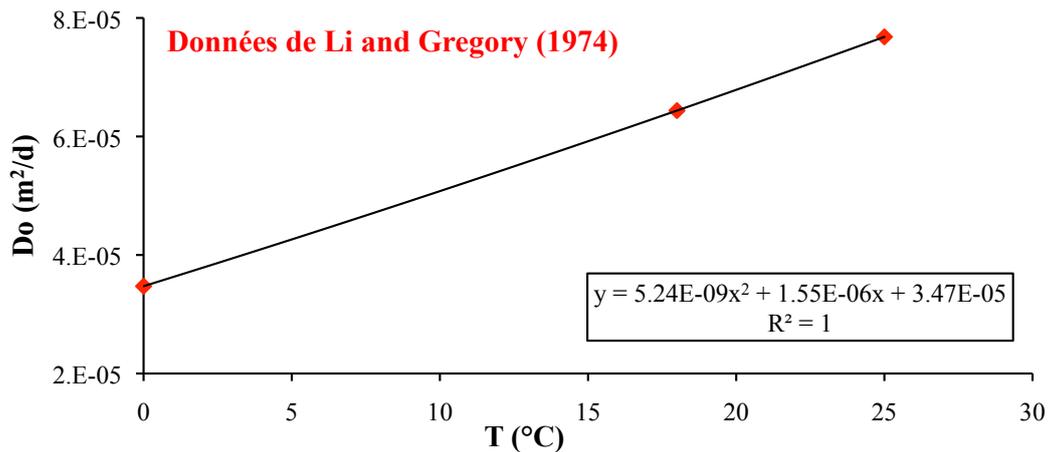


Figure 3.10 : Coefficients diffusifs du radium estimés par Li and Gregory (1974) à 0°C, 18°C et 25°C puis extrapolés pour obtenir une équation reliant D_0 et la température.

L'expérience réalisée pour estimer le radium dans l'eau porale (C_{eq}) est adaptée de la "manip d'équilibration" de Corbett *et al.* (1998) : environ 500gr de sédiment sont introduits dans une bouteille en verre de 2 L qui est remplie entièrement d'eau de mer sans radium (passée sur fibre-Mn) puis scellée et laissée 5 mois pour que le ^{224}Ra et le ^{223}Ra aient le temps de s'équilibrer. La bouteille n'est pas secouée pour limiter la désorption du radium. L'eau surnageante est versée sur une fibre-Mn qui est ensuite analysée au RaDeCC.

L'activité estimée est à multiplier par le rapport des volumes sédiment/volume d'eau du terrain dans la bouteille (voir formule décrite dans la partie radon) pour obtenir l'activité en radium dans l'eau porale (C_{eq}).

Les flux diffusifs du ^{224}Ra et du ^{223}Ra dans la lagune de Mar Menor (article dans la partie précédente du chapitre 3) ont été estimés de cette façon. Les résultats obtenus sont similaires à ceux tirés de la manip d'incubation d'une carotte de sédiment et de l'analyse de l'eau surnageante pour calculer l'enrichissement de l'inventaire de radium dans l'eau surnageante par Garcia-Solsona *et al.* (2008a) dans la lagune de Venise et par Beck *et al.* (2007) dans Jamaica Bay. Ceci nous permet de valider notre approche sur 3 points : 1) l'estimation du coefficient de diffusion du radium à partir de l'équation extrapolée des données de Li and Gregory (1974), 2) la méthode de la manip d'équilibration et 3) l'équation de Martens *et al.* (1980) utilisée pour le radium.

Chapitre 4 :

4. Estimation d'un apport d'eau souterraine dans un système karstique côtier

4.1. Préambule

L'objectif de ce chapitre est de tester la méthode de quantification des flux de SGD par bilans de masse du radium en zone karstique. L'étude a été effectuée dans la calanque de Port-Miou où une source sous marine est connue et instrumentée pour la mesure du débit, ce qui permet de comparer les résultats des bilans avec une mesure indépendante. L'approche méthodologique est de combiner les bilans en radio-éléments avec les bilans d'eau et de sel afin d'estimer simultanément les flux d'eau de la source et ceux entrant et sortant de la boîte.

L'étude a été réalisée dans le cadre de l'estimation des SGD en Méditerranée du "Work Package" 3 du projet MERMEX-Chantier Mistrals et du projet SOURCE (région PACA).

L'étude a fait l'objet de posters présenté à deux conférences :

"Utilisation de radio-isotopes naturels pour l'étude des décharges d'eaux souterraines en zone côtière". (Cockenpot S., Claude C., Radakovitch O., Arfib B. and Baudron P.) Congrès de l'Ecole Doctorale des Sciences de l'Environnement. Cassis, Juin 2013.

"Estimation of submarine groundwater discharges using radon and radium isotopes in the Mar Menor lagoon (Spain) and the Port-Miou Calanque (France)". (Cockenpot S., Radakovitch O., Baudron P., Arfib B., Lopez-Castejon F., Mayer A., Gilabert J., Garcia Arostegui J., Leduc C. and Claude C.). CIESM. Marseille, octobre 2013.

4.2. Introduction

Les radio-éléments sont aujourd'hui couramment utilisés pour quantifier les SGD (voir chapitres précédents et références dans l'introduction). Cependant les études portent plus communément sur des aquifères, poreux où les apports sont diffus. En ce cas, l'eau souterraine traverse les sédiments et se mélange dans la colonne d'eau depuis l'interface eau-sédiments. L'hypothèse que la colonne d'eau est uniforme est généralement faite et une mesure d'activité en radio-éléments à la surface est supposée représenter l'ensemble de la colonne d'eau.

Les systèmes karstiques sont différents. Formés dans les roches carbonatées par dissolution de ces roches par le ruissellement des eaux de pluie, ils comprennent des réseaux hydrographiques souterrains constitués de conduits et de réservoirs plus ou moins importants. Les sorties en mer lorsqu'elles existent sont ponctuelles, localisées et assez importantes par opposition aux sources diffuses. On s'attend à ce que l'eau douce des sources karstiques soit rapidement apportée en surface et y reste en s'étendant à la manière d'un "panache de surface" et qu'il y ait très peu de mélange avec l'eau en profondeur, comme le ferait l'apport d'eau douce par une rivière (Garcia-Solsona *et al.* 2010a et b).

Les calculs de bilans en radio-éléments afin d'estimer les flux de SGD nécessitent d'estimer entre autres deux paramètres importants mais souvent mal précisés :

- le volume de la boîte. Il est alors important de prendre en compte ce système "bi-couche" et de définir la profondeur de la couche de surface influencée par l'apport d'eau de source chargée en radio-éléments,
- la concentration en radio-éléments représentative du volume de la boîte. La plupart des études font une moyenne arithmétique. Cependant, le résultat dépend de la plus ou moins bonne couverture de la zone d'étude en termes de nombre d'échantillons mais également des gradients d'activités au sein de la boîte.

Une méthodologie adaptée est donc nécessaire pour étudier les SGD dans les zones karstiques afin d'être capable de faire une bonne estimation de l'épaisseur de la couche de surface. Cela est d'autant plus important que les aquifères karstiques sont particulièrement abondants sur la côte méditerranéenne, où ils s'observent sur 60% de la longueur de la côte et contribueraient à 75% des apports totaux d'eau douce en Méditerranée, principalement via les SGD (UNESCO 2004).

Dans le but d'améliorer l'approche de quantification d'une SGD karstique à l'aide d'un bilan de masse en radio-élément et d'estimer la sensibilité de la méthode, nous avons effectué des analyses de radium dans la calanque de Port-Miou qui est connue pour ses sources karstiques. La source principale

y est étudiée depuis les années 50 et plus particulièrement depuis les années 2000 (Tassy 2012) où elle a été instrumentée: température, salinité, pression, débit. Pour cette étude, nous avons prêté un soin particulier à l'estimation de la profondeur de la couche de surface pour définir la boîte dans laquelle les bilans seront calculés ainsi qu'aux calculs des moyennes des différents paramètres qui seront pris en compte dans les calculs de bilans.

4.3. Description du site

La calanque de Port-Miou (Surface = 125 000 m²) est située sur la côte méditerranéenne près de la ville de Cassis (Bouches du Rhône, France). Sa source karstique principale est située près de l'exutoire de la calanque et plusieurs griffons secondaires, visibles à marée basse, se déchargent le long de sa côte Nord-Ouest (Figure 4.1). La bathymétrie est de 25 m environ à l'exutoire de la calanque, remonte jusqu'à 10m en face de la source, puis reste en moyenne de 5 m avant de remonter à proximité de la plage au fond de la calanque.

En dépit des nombreuses études sur la source de Port-Miou (Tassy 2012), les échanges d'eau entre la calanque et la mer au niveau de l'exutoire de la calanque n'ont jamais été quantifiés.

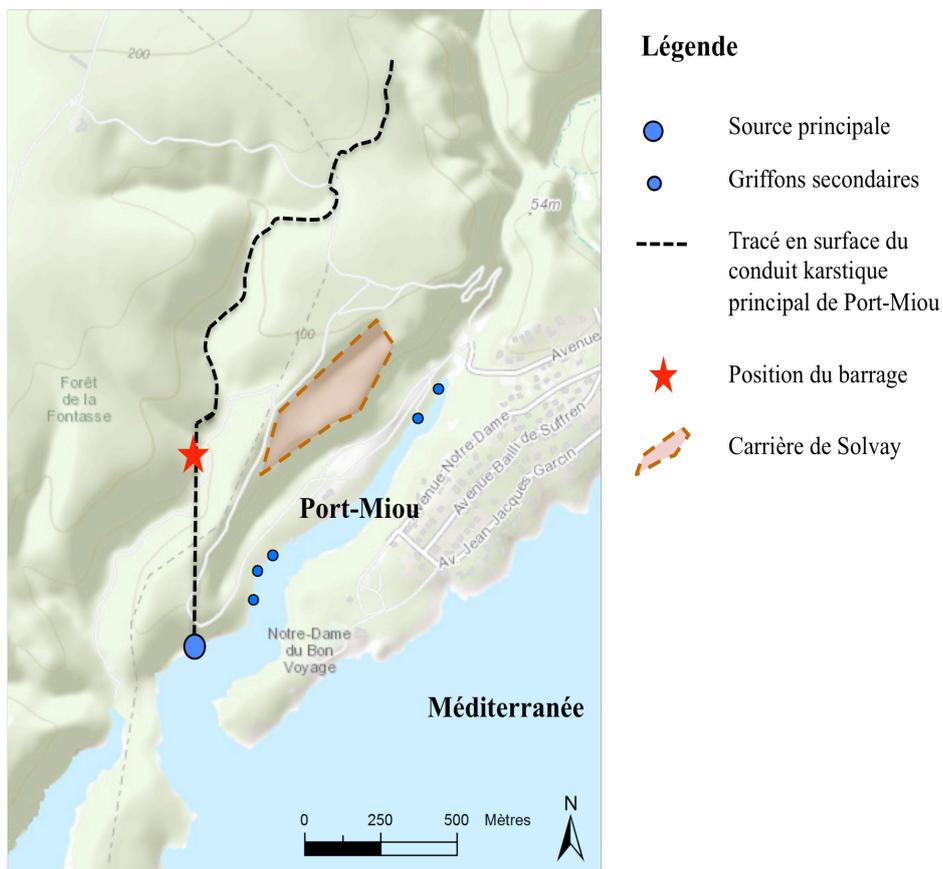


Figure 4.1 : Schéma de la calanque de Port-Miou avec la position de la source et des griffons secondaires qui se déversent dans la calanque. Le trajet du conduit souterrain de la source ainsi que la position du barrage souterrain sont représentés. La carrière de Solvay est également reportée.

4.3.1. Le réseau karstique de Port-Miou

Les connaissances que nous avons de la géométrie et des dimensions du conduit proviennent en grande partie de l'exploration en plongée (Cavalera 2007). Le conduit a un diamètre moyen de 20 m situé entre -6 m et -30 m en dessous du niveau de la mer, et est rectiligne vers la nord sur 700 m. Il se poursuit vers le nord-est (entre -15 m et -40 m) jusqu'à 2500 m environ (distance depuis l'exutoire) où il y a un puits oblique très profond. Il a été exploré au maximum, sans en apercevoir le fond, jusqu'à -223 m par Xavier Méniscus en mai 2012 (Figure 4.2, Tassy 2012).

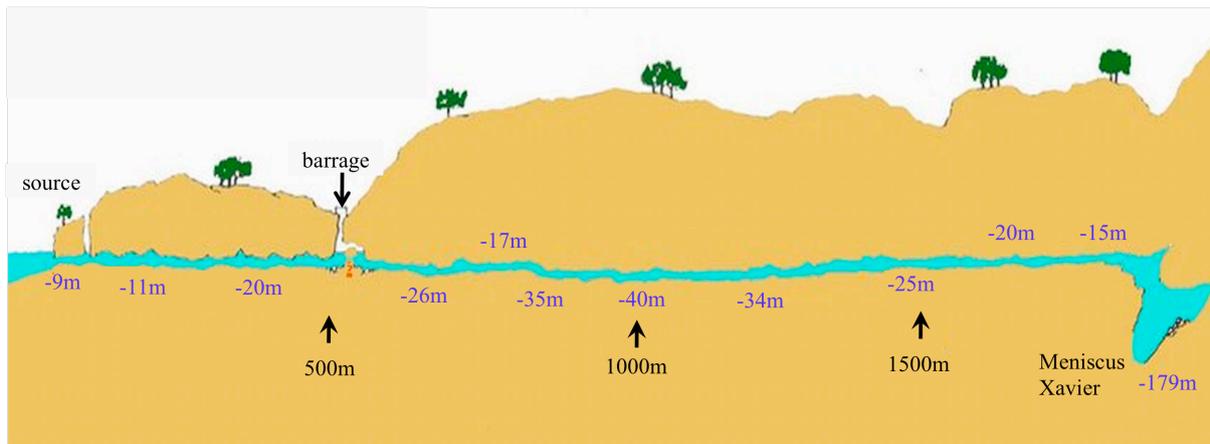


Figure 4.2 : Coupe développée de la galerie de Port-Miou (adaptée d'après SCRPS / FFESSM). Les profondeurs du conduit sont indiquées en bleu (en dessous du niveau marin) et la distance par rapport à la sortie de la source dans la calanque sont indiquées en noir.

Entre 1968 et 1978, le syndicat des recherches de Port-Miou (SRPM : groupement de la Société des Eaux de Marseille, du BRGM et de Coynes et Bellier) a mis en place un suivi hydrologique de la source avec des mesures de courant et des prélèvements ponctuels de chlorures et de sulfates. Ces données ont permis d'estimer le débit moyen de la source entre 3 et 4 m³/s et de mettre en évidence la remontée d'une lame d'eau salée dans le conduit depuis l'exutoire en aval (Tassy 2012). Un barrage a donc été construit dans le conduit pour bloquer cette intrusion saline et pouvoir utiliser l'eau douce en amont. Il se situe à 530 m de l'exutoire au niveau d'une cloche d'air libre repérée par des plongeurs, à 50 m sous terre (Figure 4.3 schéma en coupe). Un premier barrage en chicane s'est révélé insuffisant en hauteur et un deuxième a été édifié par-dessus, sur toute la hauteur du conduit et avec un déversoir de crue. La section d'écoulement au niveau du barrage se réduit à quatre conduites : deux de diamètres 500 mm et deux de diamètres 1000 mm.

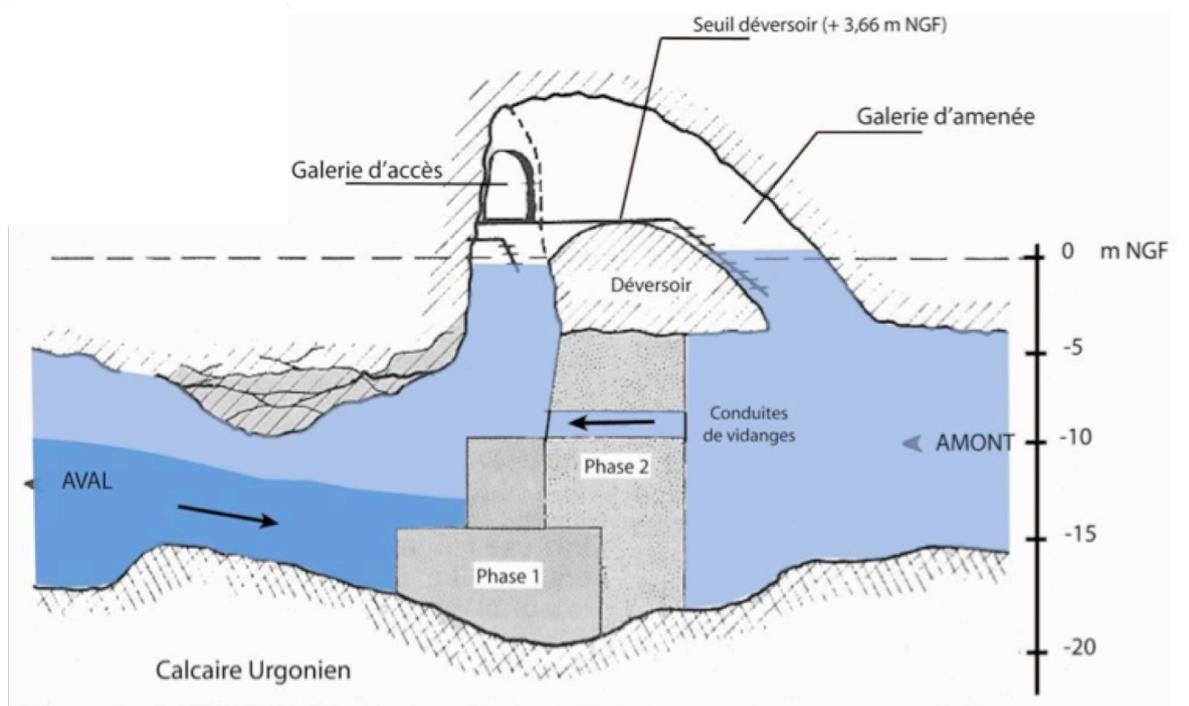


Figure 4.3 : Schéma en coupe du barrage de Port-Miou obstruant partiellement la galerie naturelle (Cavalera, 2007).

Malheureusement, la salinité de l'eau en amont du barrage reste supérieure à 3 g/L. L'eau ne peut toujours pas être utilisée pour la consommation sans une étape de dessalement qui coûterait trop cher, et le projet de captage de l'eau de la source de Port-Miou a été abandonné.

Cavalera (2007) propose trois modèles pour expliquer l'origine de la salinité de la source :

- un modèle de contamination diffuse, faisant l'hypothèse que le réseau karstique est développé dans une matrice encaissante saturée en eau de mer et qu'il y a une contamination diffuse dans le conduit lorsqu'il est en contact avec le biseau salé (Figure 4.4A).
- un modèle spéléologique (Gilli 2002), faisant l'hypothèse de la présence d'un drain messinien profond dans une matrice imperméable connectée entre la mer et le conduit connu de Port-Miou (Figure 4.4B).
- un modèle mixte qui serait une combinaison des deux précédents: l'aquifère carbonaté serait un milieu hétérogène avec intrusion saline dans la matrice calcaire fracturée et il y aurait également un drain karstique profond.

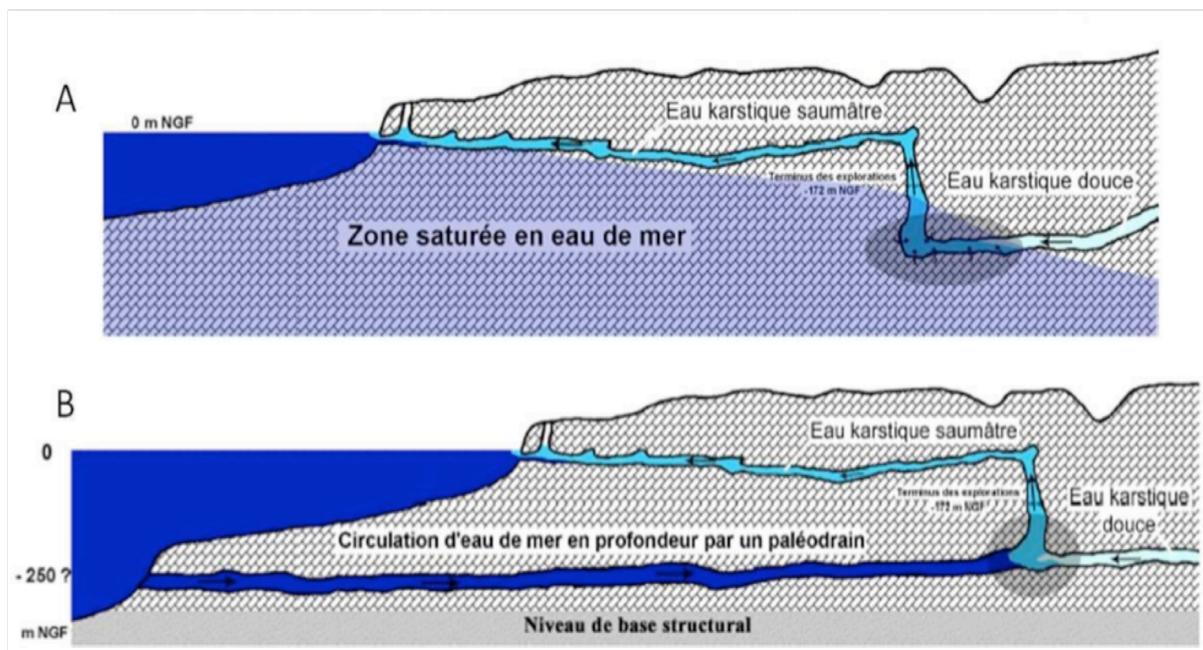


Figure 4.4 : Modèles conceptuels de contamination saline de l'aquifère de Port-Miou d'après Cavalera (2007). A : Contamination diffuse à travers la matrice saturée en eau de mer. B : contamination locale par un drain karstique profond (d'après Gilli, 2001). Dans les deux cas, la zone grise représente la zone où s'effectue la contamination.

Les limites du bassin versant qui alimente l'eau dans le conduit ne sont pas connues précisément. Cavalera (2007) suppose que le bassin versant comprend le Beausset occidental, le massif de la Sainte Baume, le Mont Aurélien de la Lare et la Sainte Victoire avec une superficie minimum de 400 km². Pour Blavoux, *et al.* (2004), il serait beaucoup plus grand (1200 km²) et se prolongerait vers Brignoles.

4.3.2. Instrumentation et mesures réalisées au barrage

Le conduit a été instrumenté avec des courantomètres de 1968 à 1978, puis des capteurs de pression ont été mis en place de chaque côté du barrage. Une instrumentation plus conséquente s'est remise en place à partir des années 2000 avec un regain d'intérêt pour cette source (Gilli, 2001, Cavalera, 2007; Tassy 2012). En 2005, un débitmètre acoustique à "temps de transit" (mesure de la vitesse toutes les 15 min) et une sonde CTD (mesures de la température, la salinité et la pression enregistrées toutes les 15 min) et barométrique sont installés à l'amont du barrage pour suivre deux cycles hydrologiques de début 2005 à fin 2006 (Cavalera 2007). Ces données analysées par Cavalera (2007) en lien avec les données de marée (à Marseille), de pluviométrie (à Cassis, dans les calanques et dans la région nord de Marseille) et de vent (à Marseille) montrent que :

- la marée influe sur les variations de pression et de vitesse d'écoulement dans le conduit à court et long terme. Elle impose une condition aux limites hydrauliques pour l'écoulement en modifiant la différence de charge en aval du conduit. **En période d'étiage, le débit de la source est régulé par la marée.**
- le débit de la source augmente rapidement (en moins de 48 h) lors d'épisodes orageux. La température et la salinité de la source chutent après le début de la crue avec un décalage dans le temps plus ou moins important, Cette chute est due à une dilution causée par une augmentation du débit d'eau douce.

Entre 2007 et 2012, dans le cadre du projet KarstEAU (Université Aix-Marseille, financé par l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, le conseil général du VAR, le conseil général des Bouches-du-Rhône et la région Provence-Alpes-Côte d'Azur) visant à améliorer les connaissances sur les ressources en eau souterraine dans les formations carbonatées, la source de Port-Miou est étudiée (Fournillon 2012 ; Tassy 2012) afin de définir les conditions hydrodynamiques de mélange entre l'eau douce et l'eau de mer dans les aquifères karstiques.

Sur la période Décembre 2010 à Mai 2014, deux sondes de pression sont placées en amont et en aval du barrage, à environ 7 m de profondeur sous la surface. Les mesures du niveau d'eau sont effectuées toutes les 15 minutes puis moyennées sur la journée. A partir de Mai 2014, deux nouvelles sondes sont installées en amont et deux en aval du barrage. A un mètre sous la surface, elles permettent de mesurer le niveau d'eau toutes les 20 secondes avec une valeur moyenne enregistrée toutes les 5 minutes. Les deux sondes de chaque côté du barrage permettent de vérifier qu'il n'y a pas de dérive des capteurs. Le niveau aval du barrage varie avec le niveau de la mer (charge imposée), tandis que le niveau amont du barrage varie en fonction du niveau aval et de la réponse de l'aquifère.

Les mesures du niveau de chaque côté du barrage permettent de calculer une variation de hauteur d'eau entre l'amont et l'aval (ou différence de charge, ΔH) qui permet d'estimer le débit d'eau (Q , m³/s) selon la formule suivante :

$$Q = K * \sqrt{\Delta H}$$

K est un coefficient correcteur qui intègre la surface disponible pour l'écoulement et le coefficient de frottement, il a été établi par des mesures ponctuelles du débit ($K = 22.9 \text{ m}^2/\text{s}$).

Les débits estimés au barrage correspondent au débit d'eau qui sort à la calanque au niveau de la source car le transfert de pression dans un conduit karstique de très large diamètre comme celui de Port-Miou est quasiment instantané et avec une perte de charge négligeable.

Ces estimations de débit seront utilisées dans la partie résultats.

4.3.3. Position des sources dans la calanque

L'eau qui circule dans le conduit se rejette en totalité dans la Calanque de Port-Miou. Elle se déverse à travers une source principale entre -6 m et -10 m sous la surface qui se situe près de la sortie vers la mer (Figure 4.1). Il est possible d'apercevoir la sortie de la source dans la calanque à l'oeil nu par mer calme, grâce au changement de la densité de l'eau ou lors des gros épisodes de crues quand la source est très chargée en particules. Plusieurs autres petites sources appelées "griffons" se déversent également dans la partie amont de la calanque. Une étude tomographique de la résistivité électrique (ERT) de la carrière de Solvay (Figure 4.1; Tassy *et al.* 2014), a permis de mettre en évidence des circulations d'eau à l'intérieur de conduits ou fractures karstiques qui relient le conduit principal à ces griffons dans la calanque.

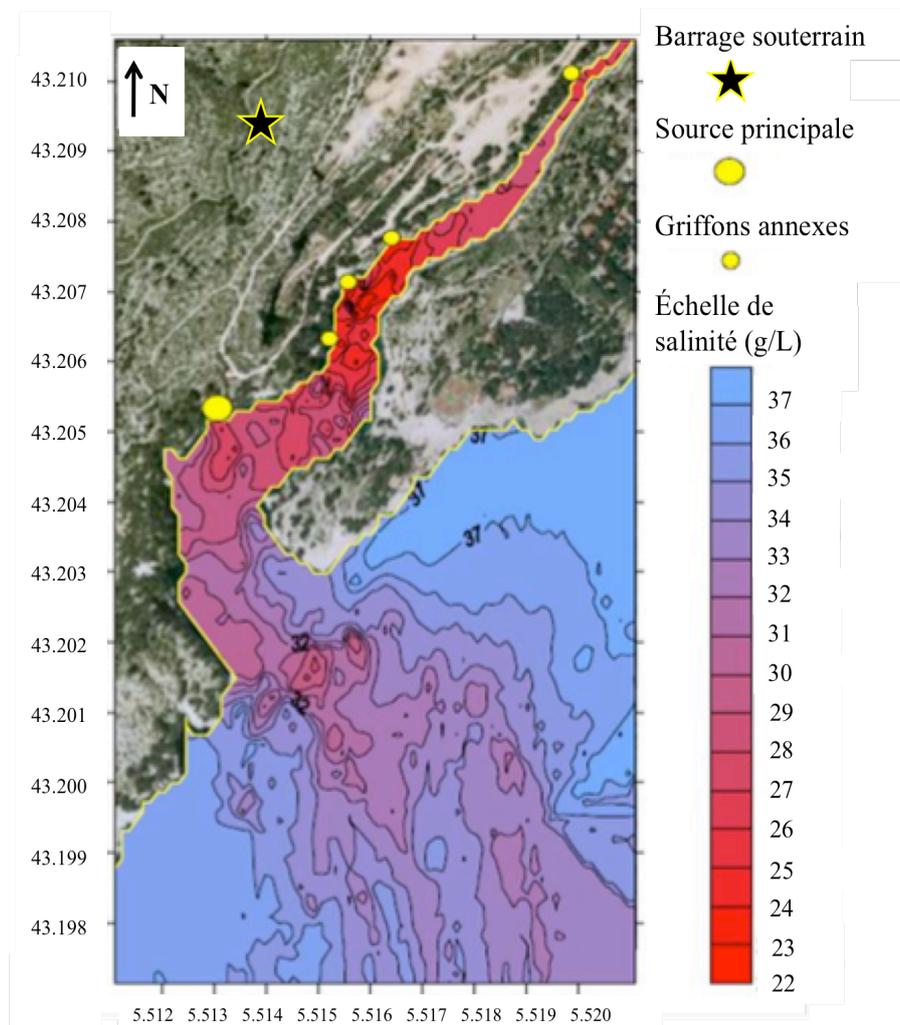


Figure 4.5 : Carte de salinité, 40 cm sous la surface de la mer, mesurée en juin 2009 (extrait de Gilli *et al.* 2009) avec la localisation de la source principale et des petites sources annexes (griffons annexes) ainsi que la localisation du barrage souterrain.

Les mesures de salinité réalisées par Gilli *et al.* (2009, Figure 4.5) dans la calanque de Port-Miou mettent en évidence l'important apport d'eau saumâtre en surface par les sources dans la calanque.

Pour résumer, la marée influence le débit de la source, en particulier en période d'étiage, en faisant varier le niveau d'eau à l'aval du barrage et donc la différence de charge entre l'amont et l'aval du barrage. Le mélange eau de mer-eau du conduit se fait bien en amont du barrage, et les caractéristiques physico-chimiques de l'eau au barrage sont représentatives des caractéristiques de l'eau qui sort de la source dans la calanque.

4.4. Matériel et méthodes spécifiques à cette étude

4.4.1. Prélèvements du Ra dans la calanque

Deux campagnes de mesure ont été faites dans la calanque le 25 juillet 2012 et le 1^{er} septembre 2014. Des prélèvements d'eau ont été faits pour l'analyse des isotopes du radium (^{223}Ra et ^{224}Ra) et la localisation des points est indiquée sur la figure 4.6. Lors de la campagne 2012 la plupart des échantillons ont été prélevés en mer, face à la calanque alors que pour la campagne 2014, tous les échantillons ont été prélevés dans la calanque exceptés PM11 et PM12. La température et la salinité ont été systématiquement mesurées dans les échantillons, et des profils verticaux de température et de salinité ont été réalisés en plus au niveau de tous les points de prélèvements (PM1 à PM26, Figure 4.6).

Pour chaque campagne, plus le chiffre du nom de l'échantillon augmente dans la calanque, plus l'échantillon se trouve proche de la plage (Figure 4.6; en 2012, PM7 jusqu'à PM10, en 2014, PM12 jusqu'à PM26).

Les échantillons d'eau ont été prélevés dans des cubitainers en surface à partir d'un zodiac. Le volume d'eau varie en fonction des échantillons : 60 L pour les échantillons situés en mer (PM1 à PM7 et PM11), 30 L pour les échantillons situés à l'entrée de la calanque (PM8 à PM10 et PM12 à PM18), et 15 L pour les échantillons PM19 à PM26. Les protocoles d'analyse et de traitement sont expliqués dans le chapitre 1 de cette thèse. La température et la salinité de chaque échantillon ont été mesurées avec une sonde multi-paramètre HACH dans les cubitainers.

Les points PM_Cap (profil) ont été prélevés à partir du bord. Le point PM_Source a été prélevé dans un griffon qui se déverse au dessus du niveau de la mer à marée basse dans la calanque près de la plage. Des prélèvements ont aussi été faits avec une bouteille Niskin à plusieurs profondeurs

d'eau aux points PM7 (surface, 12 m et 24 m de profondeur) et PM_Cap (surface, 0.75 m, 1.25 m et 2.5 m de profondeur).



Figure 4.6 : Localisation des points de prélèvement des échantillons Ra et des profils verticaux de température et salinité pour les campagnes de 2012 (marron) et de 2014 (vert).

L'activité en ^{228}Ra dans la calanque a été déterminée sur les échantillons prélevés en 2012 et analysés au RaDeCC en 2015. Le protocole d'analyse et le traitement des données sont décrits dans le chapitre 1 de la thèse. Les échantillons prélevés pendant la campagne de 2014 n'ont pas pu être analysés pour déterminer les activités en ^{228}Ra car la date du prélèvement est trop récente par rapport à la demi-vie du ^{228}Ra pour pouvoir utiliser notre technique.

4.4.2. Prélèvements au barrage ou dans les griffons

Les prélèvements d'eau pour le radium ont été faits au barrage la veille des campagnes, ou dans un des griffons le plus en amont dans la Calanque (PM_Source). D'autres prélèvements ont été réalisés en janvier et mars 2013 au barrage (période d'étiage) pour vérifier la variabilité du signal. 20 L d'eau ont été passés par gravité sur une fibre-Mn et la température et la salinité de l'eau ont été mesurées avec une sonde multi-paramètre HACH. Les protocoles de prélèvement, d'analyse et le traitement des données sont expliqués en détails dans la partie 1 de cette thèse.

Les mesures du débit au niveau du barrage sont décrites plus haut et ont été fournies par Bruno Arfib (CEREGE).

4.4.3. Sonde T, EC pour profil

Lors des deux campagnes, des profils verticaux de température et de conductivité électrique ont été faits au niveau des points de prélèvement. Pour la campagne de 2012, une sonde (marque Horiba) a été descendue manuellement et arrêtée tous les 50 cm pour permettre le relevé de la mesure des paramètres. Une autre sonde (marque Diver) a été utilisée durant la campagne de 2014, capable d'enregistrer une mesure toutes les 5 sec. Elle a été descendue puis remontée deux fois manuellement sur 10 m de profondeur. Les sondes ne fournissent que des données de conductivité, et la salinité a ensuite été calculée à partir de ces données et des températures à l'aide de l'équation publiée dans l'édition de l'IFREMER : "Hydrologie des écosystèmes marins ; paramètres et analyses" par A. Aminot et R. Kérouel. Un tableau excel est téléchargeable sur le site : <http://envlit.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/dossiers/prelevementhydro/chapitre8.html>

Lors de la campagne de 2012 la sonde de conductivité a été mal calibrée et les données EC et donc la salinité ont un biais systématique. Les valeurs de salinité des profils verticaux ne seront donc pas utilisées pour les calculs dans les parties suivantes, mais elles sont conservées pour discuter l'allure des profils verticaux.

4.4.4. ADCP

Les échanges d'eau entre la calanque et la mer n'ont jamais été mesurés dans la calanque de Port-Miou. Dans le but d'estimer les flux d'eau provenant de la mer et les flux d'eau sortants de la calanque, trois profils de courant ont été mesurés par ADCP (Acoustic Current Doppler Profiler) dans la calanque en 2014 (figure 4.11). Ce travail a été fait en collaboration avec le service du SETEL et Samuel Meulé (CEREGE).

L'ADCP positionné en surface de l'eau est un appareil qui émet une série d'impulsions acoustiques à intervalles de temps réguliers dans 4 faisceaux dirigés vers le bas. Le signal est réfléchi par les particules en suspension dans l'eau et récupéré par des récepteurs, avec un décalage en fréquence proportionnel à la vitesse radiale de la particule par rapport à la source d'émission, c'est l'effet Doppler. La vitesse des particules est alors estimée à partir de la variation de phase entre les différentes impulsions réfléchies. Une partie du signal n'est pas réfléchi et continue sa trajectoire vers le fond, permettant de faire des mesures sur toute la colonne d'eau.

Les mesures de courant ne peuvent toutefois pas être réalisées sur la couche à proximité du fond à cause d'un problème de réflexion du signal acoustique. De même, les mesures ne sont pas valables sur les premiers décimètres de la colonne d'eau car l'ADCP est immergé et ses émetteurs-récepteurs se trouve à environ 30 cm sous la surface de l'eau.

4.5. Résultats et mesures au barrage et aux griffons

4.5.1. Débits

Lors de la campagne de mesure de 2012, les données de débits disponibles sont uniquement des débits journaliers, alors que pour la campagne de 2014 les débits sont calculés au pas de temps minimal de 5 minutes. Les mesures des débits journaliers moyens estimés au barrage sur une période d'environ 2 mois avant et 1 mois après les campagnes de mesures Ra dans la calanque sont présentés sur les figures 4.7 et 4.8 ci-dessous.

Les débits journaliers moyens sont assez constant durant les deux périodes et compris entre 4 et 5.5 m³/s. Les débits journaliers moyens correspondant aux jours des prélèvements de radium dans la calanque sont de 4.2 et 4.3 m³/s. Les 2 campagnes de mesures ont donc été faites en état stationnaire, en période d'étiage, et il n'y a pas eu de crue au cours des 2 mois précédents les prélèvements.

Le graphe du débit moyenné sur 15 min pour la campagne du 1^{er} septembre 2014 (période couvrant 4 jours avant et 3 jours après, Figure 4.8) montre que les variations journalières sont strictement liées à celles de la hauteur de marée. Le débit moyen dans le conduit pendant les quelques heures couvrant les prélèvements dans la calanque est plus faible (3.7 m³/s) que le débit journalier moyen ce jour là, car les prélèvements ont été faits à marée haute.

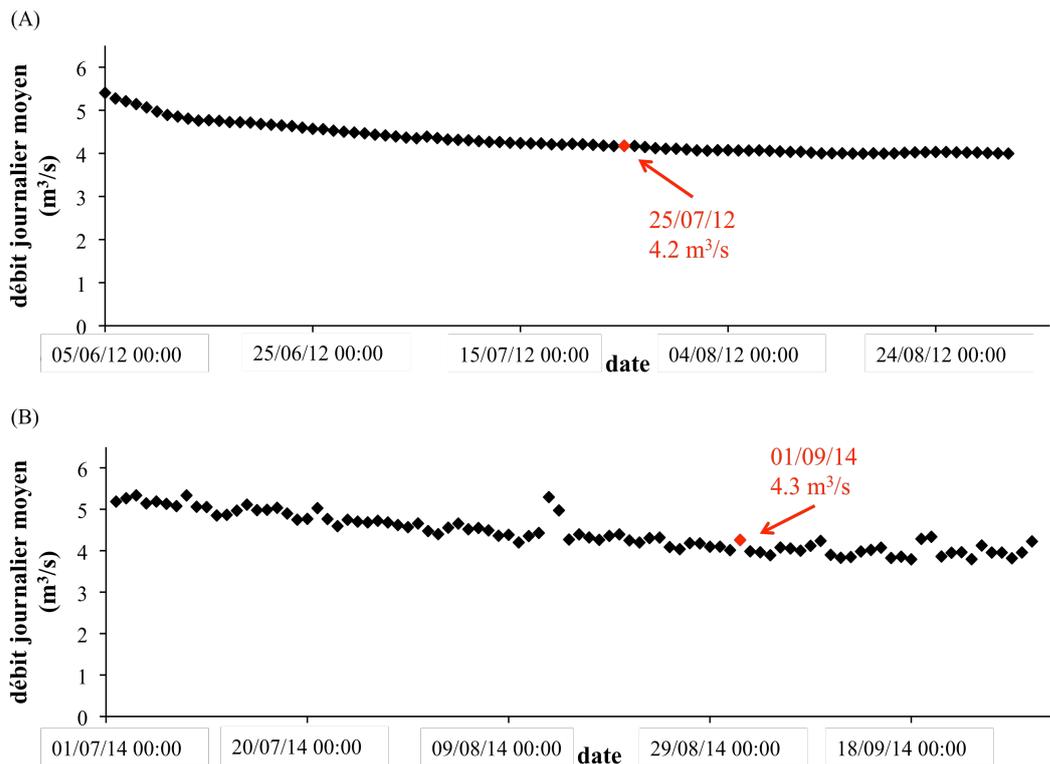


Figure 4.7 : Débits journaliers moyens de la source principale du 05/06/12 au 31/08/12 (A) et du 01/07/14 au 30/09/14 (B). Les débits en rouge correspondent au débit les jours des campagnes de prélèvements Ra de 2012 et de 2014.

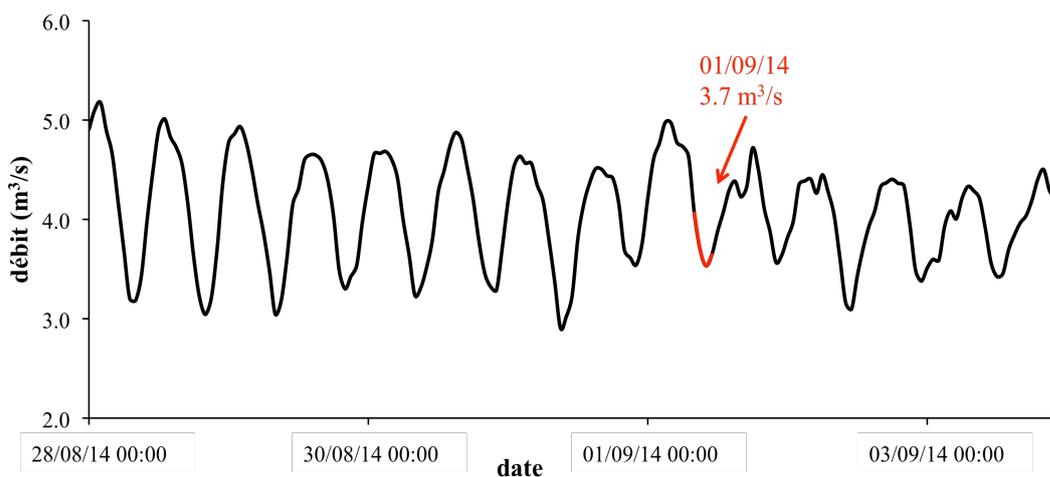


Figure 4.8 : Débits moyennés sur 15 min dans la source du 28/08/14 au 04/09/14 (en noir). En rouge le débit moyenné sur 15 min pendant la durée des prélèvements de Ra dans la calanque et la valeur moyenne du débit pendant cette période.

4.5.2. Radium au barrage et au griffon

Tous les échantillons pour caractériser l'eau de la source ont été prélevés en période hors crue dans un intervalle de 3 ans (tableau 4.1). Les mesures de température et salinité sont identiques pour tous les échantillons au barrage et au griffon. Les activités ^{224}Ra sont aussi très proches et varient entre 21.5 ± 2.4 et $24.6 \pm 0.8 \text{ Bq/m}^3$ quel que soit le point de prélèvement. Ces données corroborent bien le fait que les griffons dans la calanque sont reliés au conduit de la source principale et que l'on retrouve la même eau.

Tableau 4.1: Analyses EC, S, T ^{224}Ra , ^{223}Ra des échantillons prélevés dans le conduit au niveau du barrage et dans la source secondaire près de la plage. Les données en gras correspondent aux valeurs de la source la veille des jours de prélèvements Ra dans la calanque en 2012 et 2014.

Localisation	Date prélèvement	Masse (kg)	EC	S	T	^{224}Ra (Bq/m ³)	Erreur 1s (Bq/m ³)	^{223}Ra (Bq/m ³)	Erreur 1s (Bq/m ³)
Source	23/07/12	46.6	20.6	11.9	17.2	22.4	1.3	2.6	0.3
Barrage	08/01/13	12.45	16.1	9.7	16.0	21.9	1.2	2.5	0.3
Source	08/01/13	30.1	16.1	9.7	16.0	22.1	1.0	1.6	0.2
Barrage	06/03/13	12.0	17.1	10.0	16.9	21.5	2.4	2.0	0.2
Barrage	29/08/14	10.3	17.1	10.1	17.4	24.6	0.8	2.3	0.2

On doit toutefois noter que l'activité ^{223}Ra mesurée au griffon en janvier 2013 est plus faible que celle au barrage le même jour, mais elle est aussi plus faible que toutes les autres mesures. Dans la suite, on prendra indifféremment les données au barrage ou dans le griffon pour caractériser l'eau de la source.

4.6. Résultats CTD et ADCP dans la calanque

4.6.1. Profils CTD

Les profils verticaux de température et de salinité sur tous les points de prélèvement de radium dans la calanque montrent clairement un système stratifié (Figure 4.9), où l'eau en surface est moins salée qu'en profondeur, et ce pour tous les points (PM8 à PM10 pour 2012 et PM11 à PM26 pour 2014). Il est important de rappeler que la sonde de salinité lors de la campagne de 2012 était mal calibrée et que les données brutes ne sont pas représentatives de la réalité mais montrent cependant les tendances des profils verticaux. On observe un point d'inflexion situé entre 1 et 2 m de profondeur sur tous les profils. La salinité de l'eau de surface varie selon l'échantillon et donc selon sa position dans la calanque. La salinité de l'eau en profondeur varie moins et est comprise entre 36 et 38 pour la campagne de 2014 (Figure 4.9 B).

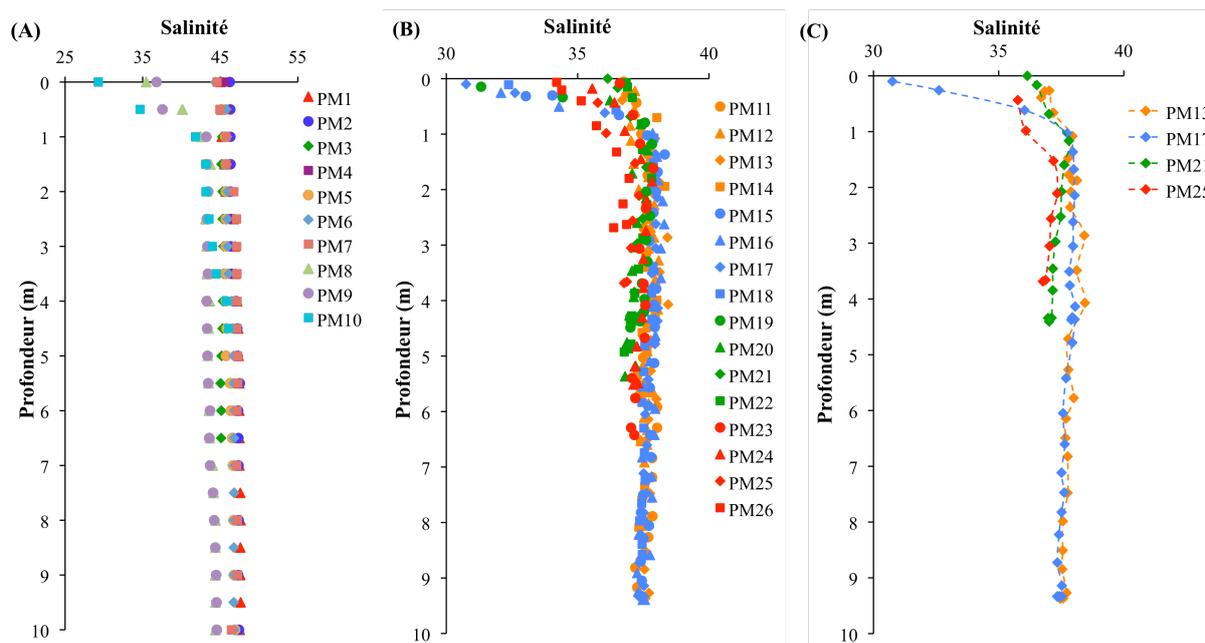


Figure 4.9 : Salinité en fonction de la profondeur pour tous les profils de 2012 (A), de 2014 (B) et pour 4 profils de 2014 (C). Lors de la campagne de 2012 la sonde de salinité a été mal calibrée et les données ne sont pas "bonnes" et présentent un biais systématique, mais elles permettent de montrer la tendance des profils verticaux.

La figure 4.9 C présente une sélection de quelques profils pour une meilleure visibilité. Plus on va vers l'amont de la calanque, plus l'eau est saumâtre (en profondeur) et plus l'écart de salinité entre surface et profondeur se réduit. Le point PM17 en face de la sortie de la source principale dans la calanque présente le profil le plus stratifié avec ceux des points avoisinants (PM16 et 18). L'eau en surface y est très peu salée, mais la salinité augmente fortement avec la profondeur jusqu'à 1.5 m environ, profondeur en dessous de laquelle elle est relativement constante jusqu'au fond avec une salinité égale à celle des échantillons situés à la sortie de la calanque. La source principale n'est donc pas marquée par un flux d'eau vertical, mais il est possible que la sonde (non lestée) ait été déviée durant la descente dans l'eau.

Les diagrammes de température en fonction de la salinité (Figure 4.10) montrent bien que l'on se trouve en présence de deux masses d'eau différentes (I et II).

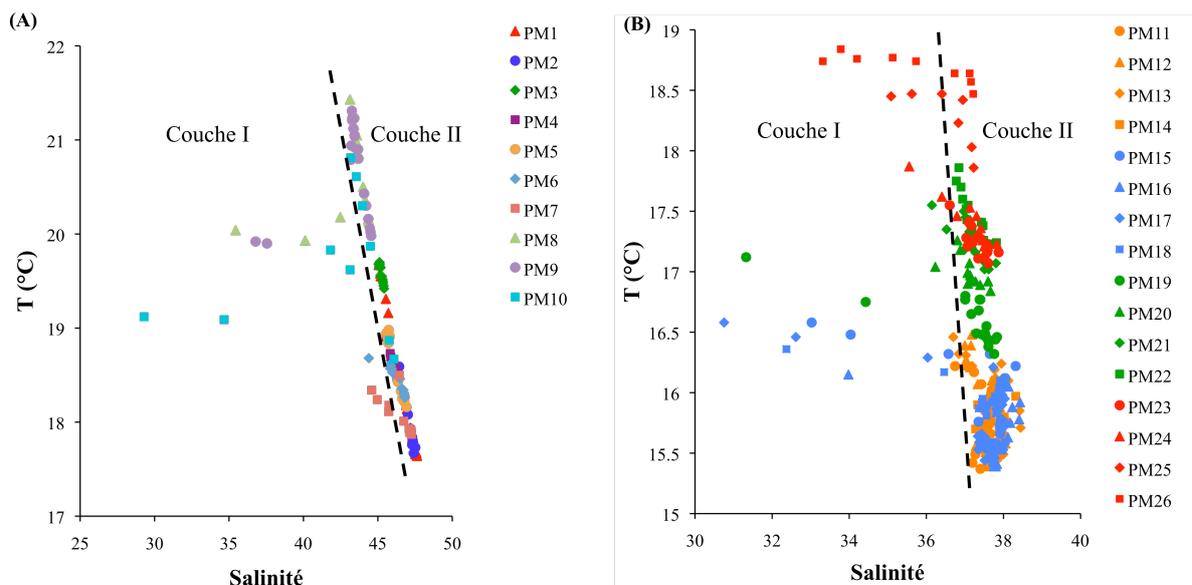


Figure 4.10 : Diagramme de température en fonction de la salinité pour les campagnes de 2012 (A) et de 2014 (B).

La masse d'eau II est caractérisée par une salinité constante (entre 37 et 38) et une variation de la température qui dépend de la profondeur de la mesure et de la position du point dans la calanque. La température augmente lorsque la mesure est faite près de la surface et augmente également lorsque les points sont de plus en plus près de la plage et que la profondeur de la colonne d'eau diminue. Ces deux phénomènes sont dus au réchauffement de l'eau par le soleil. La masse d'eau I est caractérisée par une salinité plus faible jusqu'à 30 ainsi qu'une augmentation de la température lorsque les points sont de plus en plus près de la plage. D'après les profils de salinité en fonction de la profondeur (Figure 4.9), cette masse d'eau I correspond à la couche d'eau de surface dont la profondeur est de 1.5 m environ.

4.6.2. Profils ADCP

Trois profils de courants ont été réalisés durant la campagne 2014, un en sortie directe de la calanque (1), un en travers (2) et un troisième en aller-retour, juste au dessus de la source (3). Les positions des transects dans la calanque sont représentés sur la figure 4.11.



Figure 4.11 : Position des transects ADCP dans la calanque. La flèche représente le sens des transects. Le transect 3 correspond à un aller-retour.

Les figures 4.12 A à D de la page suivante présentent les vitesses de courant reconstituées pour les directions Sud-Nord et Est-Ouest pour les transects 1 et 2 (reconstitutions faites par S. Meulé).

Il n'y a malheureusement aucun signal enregistré sur le premier mètre, c'est-à-dire dans la couche de surface. Jusqu'à 6 m de profondeur, le courant est assez faible : entre 0 et 20 cm/s et aucune direction n'est privilégiée. En profondeur par contre, il apparaît à l'entrée de la calanque deux zones bien distinctes avec des courants importants entre 40 et 60 cm/s. Dans la partie Ouest du fond de la calanque le courant est dirigé vers la mer (en direction du Sud-Est) alors que dans la partie Est le courant entre dans la calanque (direction Nord-Ouest).

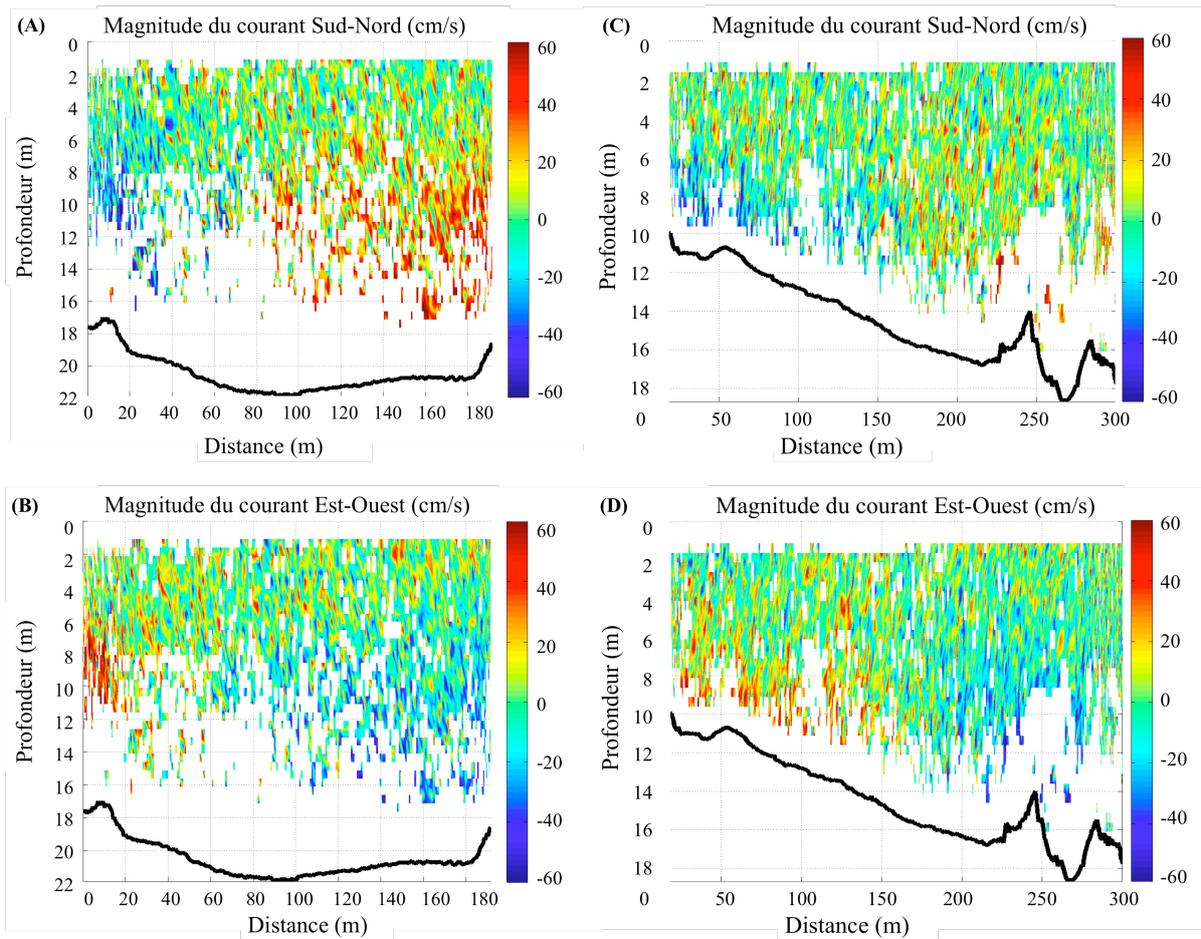


Figure 4.12 : Magnitudes des courants en fonction de la profondeur pour les transects 1 (A et B) et 2 (C et D) pour les directions Sud-Nord (A et C) et Est-Ouest (B et D). Les deux transects ont été faits en direction de l'Est : les vitesses représentées sur la droite représentent les vitesses à l'Est du transect. Pour les figures A et C, les valeurs positives correspondent à la direction vers le Nord, pour les figures B et D, les valeurs positives correspondent à la direction vers l'Est.

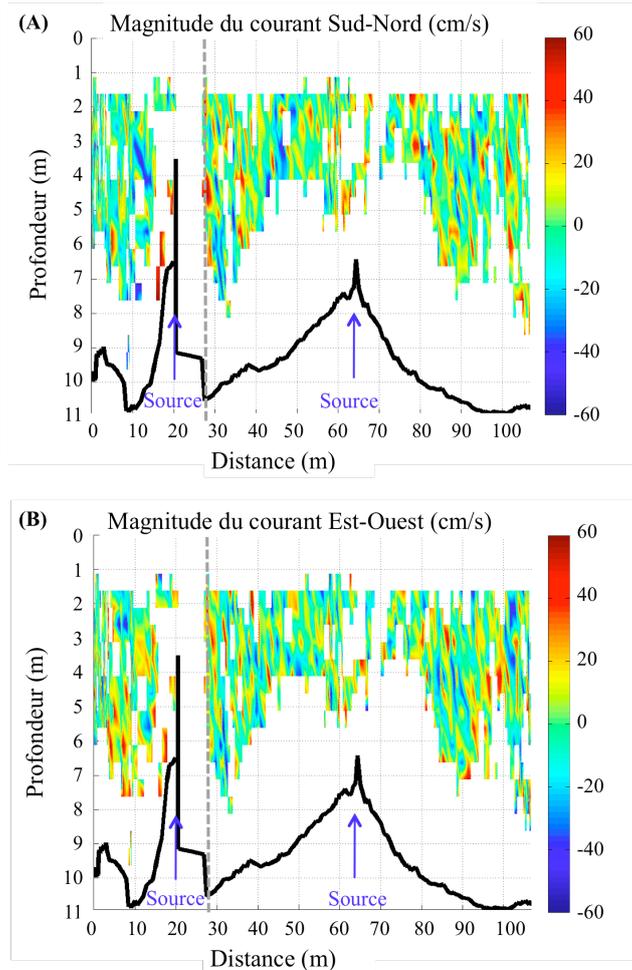


Figure 4.13 : Magnitudes des courants Nord-Sud et Est-Ouest en fonction de la profondeur pour le transect 3. Le transect représente un aller-retour au dessus de la source. La gauche de la figure représente l'Ouest du profil, et donc à l'ouest de la source. Le trait gris correspond au point de retour, à l'Est de la source. Pour la figure A, les valeurs positives correspondent à la direction vers le Nord, et pour la figure B, les valeurs positives correspondent à la direction vers l'Est.

Les profils de courant effectués devant la source dans la calanque de Port-Miou correspondent à un aller-retour devant la source mais ne permettent pas de voir la source (Figure 4.13). Il n'y a pas de signal sur 1.50 m sous la surface ni sur les 3m au-dessus du fond, et de plus l'appareil n'a pas réussi à enregistrer des données sur toute la colonne d'eau. Le changement de la densité de l'eau de la source a peut-être perturbé le signal, ou bien le débit de la source est peut-être trop faible par rapport aux courants dans la calanque pour pouvoir être différencié et observé.

4.7. Résultats – salinité et radium dans la calanque

4.7.1. Salinité dans la calanque

La salinité a été mesurée dans les cubitainers lors des prélèvements en surface pour l'analyse du radium et est représentée sur la figure suivante 4.14, pour les 2 campagnes confondues.

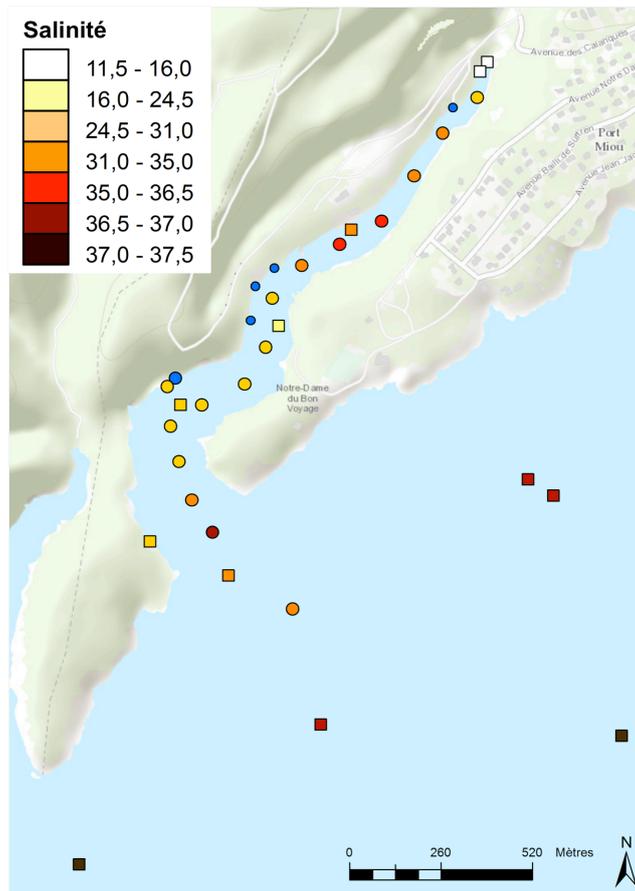


Figure 4.14 : Salinité mesurée dans les cubitainers des prélèvements Ra, lors des campagnes de 2012 (carrés) et de 2014 (ronds). Les ronds bleus représentent les positions de la source et des griffons.

La salinité de surface des échantillons en mer, en face de la calanque est comprise entre 36.5 et 37.5. Dans la calanque, la salinité varie entre 25.8 et 36.5. De manière générale, en face de la source ou des griffons, la salinité des échantillons est plus faible.

4.7.2. Radium dans la calanque

Les activités ^{224}Ra et ^{223}Ra dans les échantillons des deux campagnes sont présentées dans la figure 4.15.

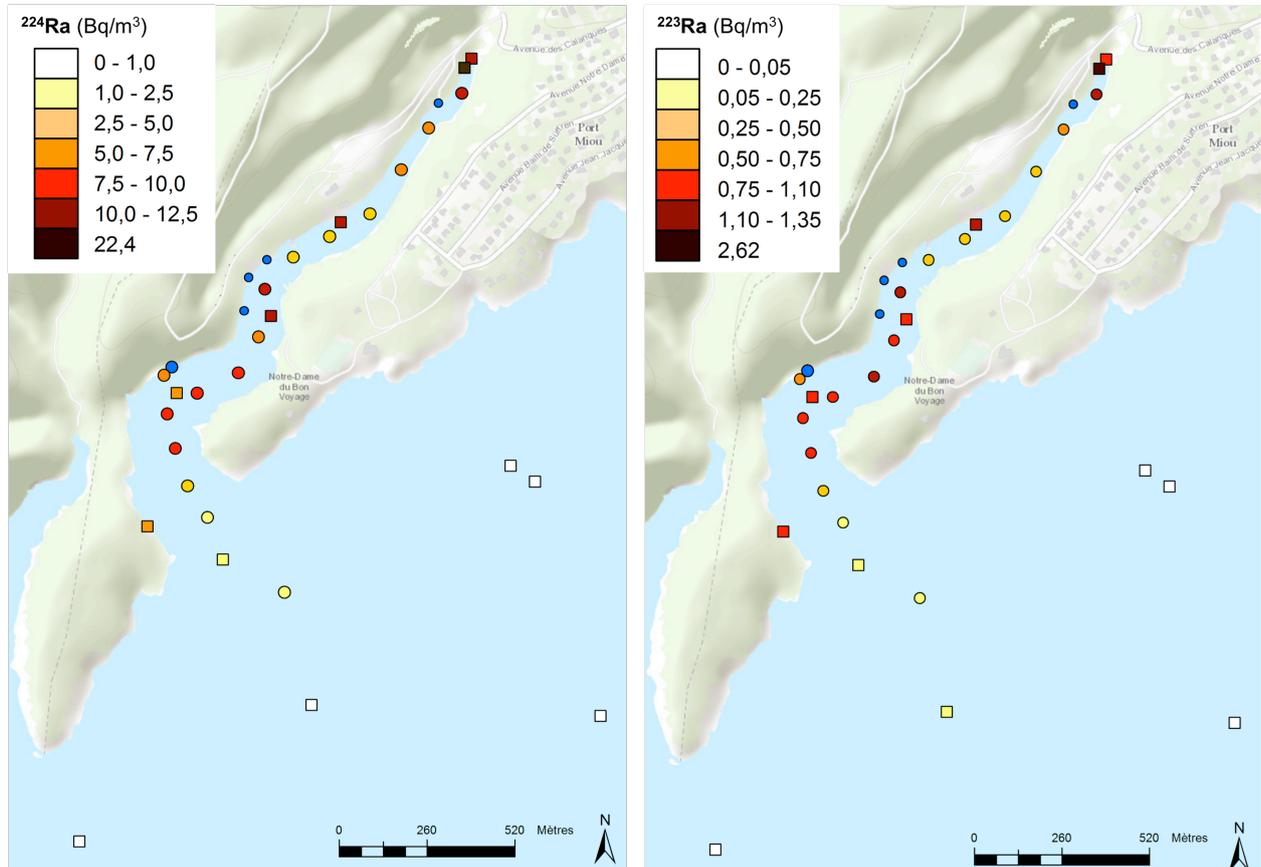


Figure 4.15 : Activités ^{224}Ra (A) et ^{223}Ra (B) déterminées dans les échantillons des campagnes de 2012 (Carrés) et de 2014 (ronds). Les carrés marron foncé représentent les activités du point PM_Source correspondant au prélèvement dans le griffon. Les points bleus représentent les positions de la source et des griffons.

Les activités ^{224}Ra et ^{223}Ra en mer sont faibles et varient entre 0.15 ± 0.01 et $1.2 \pm 0.1 \text{ Bq/m}^3$ pour le ^{224}Ra et entre 0.015 ± 0.003 et $0.09 \pm 0.02 \text{ Bq/m}^3$ pour le ^{223}Ra (Tableau 4.2) alors que dans la calanque, les activités sont plus fortes et varient entre 4.3 ± 0.1 et $12.3 \pm 1.1 \text{ Bq/m}^3$ (pour le ^{224}Ra) et entre 0.21 ± 0.03 et $1.22 \pm 0.20 \text{ Bq/m}^3$ (pour le ^{223}Ra). La figure 4.15 met en évidence, comme la figure de salinité, que les zones avec des activités ^{224}Ra et ^{223}Ra plus fortes se situent près de la source ou des griffons.

Tableau 4.2 : Salinité, température et activités ^{224}Ra , ^{223}Ra , ^{228}Ra et ^{227}Ac déterminées dans les échantillons lors des campagnes 2012 et 2014 dans la calanque de Port-Miou. Les erreurs sur les activités Ra et Ac sont en 1 sigma.

Nom	Localisation	Date prélèvement	masse (kg)	Prof. d'éch.	Prof. totale	S	T (°C)	^{224}Ra (Bq/m ³)	erreur (Bq/m ³)	^{223}Ra (Bq/m ³)	erreur (Bq/m ³)	^{228}Ra (Bq/m ³)	erreur (Bq/m ³)	^{227}Ac (Bq/m ³)	erreur (Bq/m ³)
PM1	mer	25/07/12	98.35	0	79	38.5	19.3	0.15	0.01	0.01	0.003				
PM2	mer	25/07/12	67.1	0	56.4	37.1	18.3	0.41	0.02	0.04	0.01				
PM3	mer	25/07/12	67.4	0	60.5	37.3	19.5	0.25	0.02	0.01	0.003				
PM4	mer	25/07/12	65.8	0	35.6	37.0	18.6	0.41	0.04	0.03	0.01				
PM5	mer	25/07/12	64.15	0	38	36.9	18.8	0.49	0.04	0.04	0.01				
PM6	exutoire	25/07/12	65.2	0	48.2	36.7	18.5	0.73	0.03	0.06	0.01				
PM7_Surf	exutoire	25/07/12	64.3	0	26	34.5	18.4	2.0	0.1	0.21	0.03	3.5	0.1	0.02	0.01
PM7_Mid	exutoire	25/07/12	60.5	12	26	37.3		0.51	0.04	0.02	0.01				
PM7_Fond	exutoire	25/07/12	59.75	24	26	37.1		0.38	0.02	0.02	0.005				
PM8	calanque	26/07/12	32.5	0	20	29.7	19.5	7.4	0.6	0.78	0.11	10.1	0.3	0.03	0.02
PM9	calanque	26/07/12	31.6	0	18	30.3	19.7	6.3	0.4	0.91	0.12	10.9	0.4	0.07	0.04
PM10	calanque	26/07/12	28.9	0	10	24.4	19.0	11.9	1.0	1.02	0.16	16.1	0.5	0.08	0.03
PM11	mer	01/09/14	60.85	0	38	35.0	18.7	2.5	0.1	0.23	0.02				
PM12	mer	01/09/14	32.3	0	25	36.7	18.0	1.2	0.1	0.09	0.02				
PM13	calanque	01/09/14	32.1	0	22	32.9	18.2	4.3	0.2	0.39	0.04				
PM14	calanque	01/09/14	32.9	0	16	27.2	18.6	8.1	0.5	0.95	0.09				
PM15	calanque	01/09/14	33.2	0	12	28.3	19.4	8.6	0.3	0.94	0.07				
PM16	calanque	01/09/14	31.3	0	10	29.9	18.9	6.2	0.2	0.59	0.05				
PM17	calanque	01/09/14	33	0	10	25.8	19.6	9.5	0.4	1.05	0.11				
PM18	calanque	01/09/14	32	0	8.5	27.1	19.0	8.6	0.5	1.12	0.13				
PM19	calanque	01/09/14	16.8	0	5.5	29.1	21.0	7.4	0.4	0.77	0.08				
PM20	calanque	01/09/14	14.6	0	5	24.6	20.6	11.5	0.6	1.34	0.17				
PM21	calanque	01/09/14	15.2	0	4	34.4	20.9	4.8	0.3	0.49	0.06				
PM22	calanque	01/09/14	15.9	0	5	35.5	21.2	4.6	0.2	0.39	0.05				

Nom	Localisation	Date prélèvement	masse (kg)	Prof. d'éch.	Prof. totale	S	T (°C)	²²⁴ Ra (Bq/m ³)	erreur (Bq/m ³)	²²³ Ra (Bq/m ³)	erreur (Bq/m ³)	²²⁸ Ra (Bq/m ³)	erreur (Bq/m ³)	²²⁷ Ac (Bq/m ³)	erreur (Bq/m ³)
PM23	calanque	01/09/14	16.1	0	6.5	35.1	21.3	4.9	0.3	0.45	0.06				
PM24	calanque	01/09/14	16.05	0	5.5	34.6	21.5	5.9	0.3	0.47	0.07				
PM25	calanque	01/09/14	17.2	0	4	34.1	21.5	5.9	0.4	0.57	0.09				
PM26	calanque	01/09/14	16.75	0	3	27.4	21.4	12.1	0.8	1.21	0.16				

Les activités ^{228}Ra et ^{227}Ac dans la calanque ont été mesurées pour calculer le flux de ^{224}Ra et de ^{223}Ra produits par production radioactive. Les échantillons de la campagne 2012 ont été analysés en 2015, mais ceux de 2014 n'ont pas pu être analysés car la date du prélèvement est trop récente pour notre technique.

Les activités ^{228}Ra dans la calanque varient entre 3.5 ± 0.1 et $16.1 \pm 0.5 \text{ Bq/m}^3$ et les activités ^{227}Ac varient entre 0.02 ± 0.01 et $0.10 \pm 0.02 \text{ Bq/m}^3$ (Tableau 4.2).

4.7.3. Profil verticaux de ^{224}Ra et Salinité

Les profils verticaux de ^{224}Ra et de salinité faits à l'entrée et dans la calanque (PM7 en 2012 et PM_Cap en Janvier 2013 et Aout 2014) montrent que le ^{224}Ra répond bien à ce système bi-couche avec des activités plus élevées en surface (Figure 4.16 A à D). Les mesures de salinité et de ^{224}Ra à 12 m et à 24 m sont similaires aux valeurs mesurées en mer.

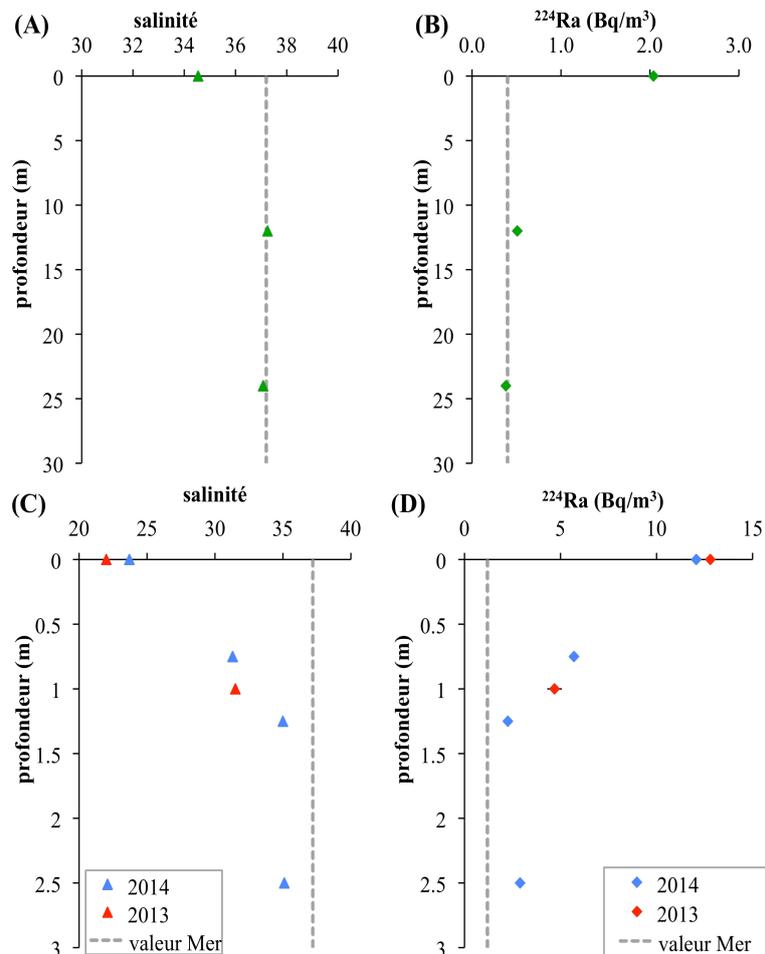


Figure 4.16 : Salinité (A) et ^{224}Ra (B) en fonction de la profondeur en PM7 en 2012 et Salinité (C) et ^{224}Ra (D) en fonction de la profondeur en PM_Cap en janvier 2013 et Aout 2014. Les barres d'erreurs ^{224}Ra sont très petites et masquées par les figurés.

Au point PM_Cap, en surface l'activité ^{224}Ra est également plus forte et la salinité plus faible qu'en profondeur. Entre la surface et 1.25 m de profondeur, les activités ^{224}Ra diminuent et la salinité augmente. A partir de 1.5 m de profondeur les données sont similaires, mais par contre légèrement différentes des données en mer, dû au fait que l'on se situe au milieu de la calanque. Les données des échantillons de Janvier 2013, en période d'étiage, et celles d'Aout 2014 sont similaires.

4.7.4. Radium en fonction de la salinité dans la calanque

Les activités ^{224}Ra , ^{223}Ra , ^{228}Ra et ^{227}Ac dans la calanque sont fortement corrélées avec la salinité (Figure 4.17). Pour chaque radio-élément, les points, à leurs barres d'erreurs près, sont situés sur la même droite de mélange, ce qui confirme leur nature conservative.

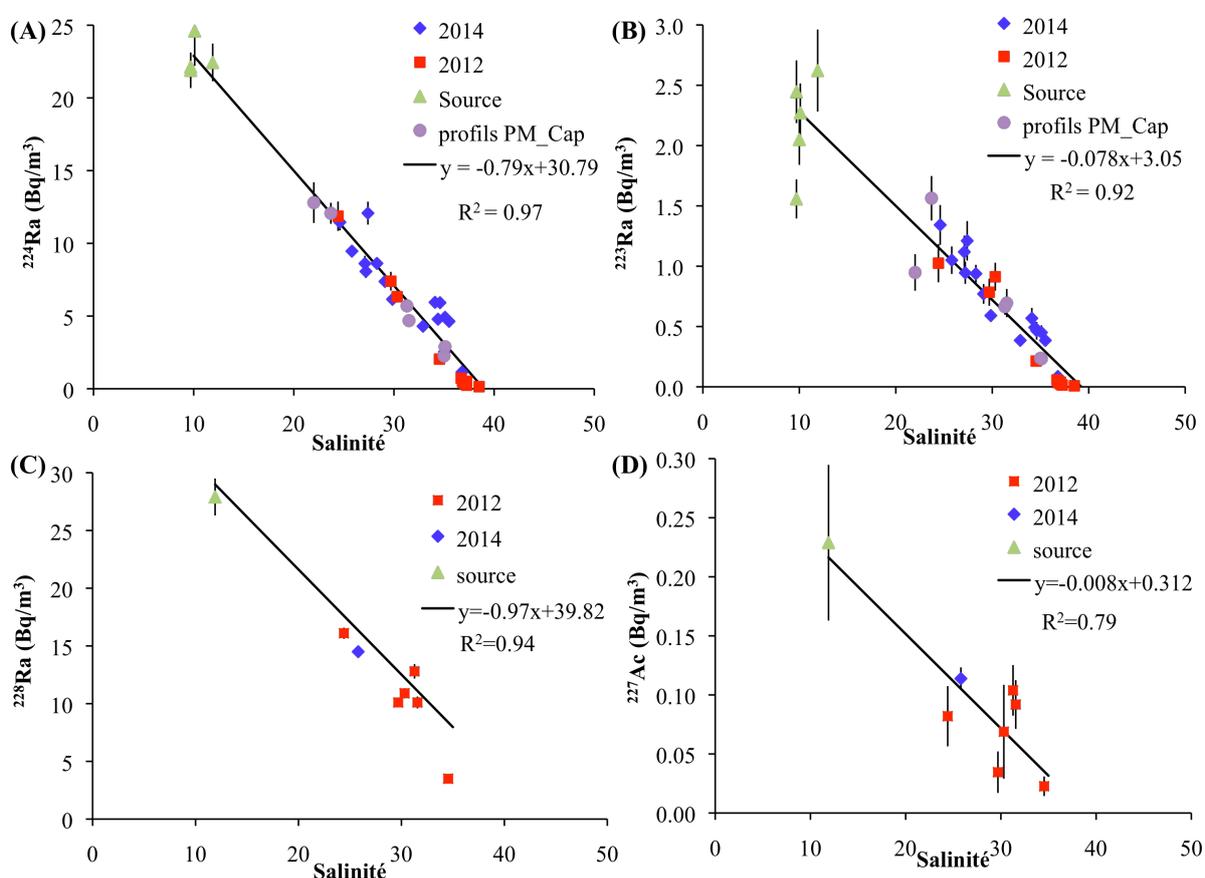


Figure 4.17 : ^{224}Ra (A), ^{223}Ra (B), ^{228}Ra (C) et ^{227}Ac (D) en fonction de la salinité dans la calanque de Port-Miou.

4.8. Discussion

L'application de la méthode classique d'estimation des SGD par les radio-éléments n'est pas possible dans les environnements karstiques. Ces sources sont caractérisées par des débits importants et bien localisés comparativement aux sources diffuses et l'eau de ces sources est douce ou saumâtre mais avec une salinité beaucoup plus faible que l'eau de mer. En Méditerranée le mélange vertical est assez faible ce qui implique que l'eau des sources karstiques arrive facilement en surface. Il est alors important de définir l'épaisseur de cette couche de surface afin de définir une boîte (un volume) dans laquelle les bilans en radio-éléments vont être effectués. Dans la calanque de Port-Miou, on constate en plus une grande variabilité spatiale de la salinité et des activités en radio-éléments. Les valeurs moyennes qui seront utilisées dans les calculs de bilans doivent alors être calculées avec une attention particulière. Enfin, les flux d'eau entrant et sortant de la calanque ne sont pas connus et nécessitent d'être estimés afin de pouvoir établir les bilans de radio-éléments.

Dans cette partie, après avoir défini la profondeur de la couche de surface et présenté les différentes méthodes de calculs des valeurs moyennes, nous utiliserons les bilans d'eau et de sel ainsi que la valeur du débit mesurée au barrage pour estimer les flux d'eau entrant et sortant de la couche de surface dans la calanque par mélange avec la mer. Les termes d'entrée et de sortie des bilans de radio-éléments seront ensuite calculés en utilisant ces valeurs dans le but de vérifier si les bilans en radio-éléments sont bouclés (proche de zéro) et que le système est bien défini. Cependant, cette méthode ne peut être utilisée que sur des zones où le débit de la source est connu, ce qui est rarement le cas. En combinant les bilans d'eau, de sel et de radio-éléments, un système de 3 équations avec 3 inconnues (D_s , D_{in} et D_{out}) est obtenu. La résolution de ce système permettra d'obtenir le débit de la source que nous comparerons avec la valeur du débit mesuré au barrage.

4.8.1. Définition de la boîte pour les bilans

Les bilans sont calculés dans une "boîte" dont les bords sont définis par la calanque que l'on "ferme" au niveau du point PM12 (Figure 4.6) ce qui correspond à une surface de 125 000 m². Les résultats (Figure 4.9, Figure 4.10 et Figure 4.16) montrent qu'il y a deux masses d'eau dans la calanque, caractérisées par des salinités et des activités en radium différentes et qu'il y a un très faible mélange entre ces deux couches. La couche profonde plus salée et plus froide ne contient pas ou très peu de radium, ce qui correspond aux caractéristiques de la mer, alors que celle de surface moins salée et plus chaude contient du radium. Seule la couche de surface est donc affectée par l'apport d'eau de la source dans la calanque, et la boîte sur laquelle les bilans sont calculés sera alors définie par la profondeur de cette couche.

Pour la campagne 2014, la profondeur du point d'inflexion est estimée sur tous les profils de salinité en fonction de la profondeur (PM11 à PM26 ; figure 4.9 B). Ces valeurs varient entre 1.25 m et 2 m selon la position du point dans la calanque et la valeur moyenne est de 1.5 m. Pour la campagne 2012, il y a seulement 3 points effectués à l'intérieur de la calanque (PM8 à PM10) et comme les mesures de salinité ont été faites tous les 50 cm, les profondeurs des points d'inflexion sont peu précises (Figure 4.9 A). On peut cependant voir que les points d'inflexion se situent entre 1 m et 2 m de profondeur.

En se basant sur les données combinées de 2012 et 2014, on peut estimer que la profondeur moyenne du point d'inflexion est de 1.5 m. C'est cette valeur que l'on choisit comme profondeur de la boîte pour l'estimation des bilans.

Dans les zones d'études comparables à la calanque de Port-Miou, où la zone est stratifiée, c'est à dire où l'eau douce-saumâtre reste en surface et n'est pas mélangée avec l'eau de la couche profonde, il sera donc important de faire les bilans radio-éléments sur des profondeurs de couche de surface appropriées. Il est obligatoire d'effectuer des profils de salinité et température pour déterminer la profondeur de cette couche.

4.8.2. Les termes des différents bilans

Trois bilans : d'eau, de sel et de radio-éléments (^{224}Ra ou ^{223}Ra) effectués dans la boîte définie ci-dessus (= couche de surface de la calanque), seront utilisés ici pour estimer les échanges entre l'eau de mer et l'eau de surface de la calanque et le débit de la source. Les termes des différents bilans sont présentés ci-dessous.

Le bilan d'eau :

$$D_s + D_{in} = D_{out}$$

D_s est le débit d'eau de la source et D_{in} le débit d'eau de mer entrant dans la boîte et D_{out} est le débit d'eau sortant de la boîte.

Le bilan de sel :

$$D_s * S_s + D_{in} * S_m = D_{out} * S_{pm}$$

S_s est la salinité de la source, S_m la salinité de l'eau de mer et S_{pm} la salinité moyenne dans la boîte.

Le bilan radium (^{224}Ra et ^{223}Ra) :

$$F_S + F_{in} + F_{prod} = F_{out} + F_{dec}$$

F_S est le flux de radium apporté dans la boîte par la source, F_{in} est le radium entrant dans la boîte par la mer, F_{prod} est la production de ^{224}Ra dans la boîte par le ^{228}Ra , F_{out} est le flux de radium sortant de la boîte et F_{dec} est la perte de radium par décroissance radioactive.

Le flux diffusif du radium à travers les sédiments n'est pas pris en compte ici car le bilan Ra est effectué sur les 1.5 m sous la surface uniquement et il y a pas ou très peu de mélange avec la couche d'eau profonde.

En décomposant chaque terme du bilan ^{224}Ra on obtient:

$$D_S * ^{224}\text{Ra}_S + D_{in} * ^{224}\text{Ra}_m + \lambda_{^{224}\text{Ra}} * V * ^{228}\text{Ra}_{pm} = D_{out} * ^{224}\text{Ra}_{pm} + \lambda_{^{224}\text{Ra}} * V * ^{224}\text{Ra}_{pm}$$

$^{224}\text{Ra}_S$ est l'activité ^{224}Ra de la source, $^{224}\text{Ra}_m$ l'activité ^{224}Ra dans l'eau de mer et $^{224}\text{Ra}_{pm}$ l'activité ^{224}Ra moyenne dans la boîte, $\lambda_{^{224}\text{Ra}}$ est la constante radioactive du ^{224}Ra , V est le volume de la boîte et $^{228}\text{Ra}_{pm}$ est l'activité ^{228}Ra (père du ^{224}Ra) moyenne dans la boîte.

Pour le bilan ^{223}Ra on obtient:

$$D_S * ^{223}\text{Ra}_S + D_{in} * ^{223}\text{Ra}_m + \lambda_{^{223}\text{Ra}} * V * ^{227}\text{Ac}_{pm} = D_{out} * ^{223}\text{Ra}_{pm} + \lambda_{^{223}\text{Ra}} * V * ^{223}\text{Ra}_{pm}$$

$^{223}\text{Ra}_S$ est l'activité ^{223}Ra de la source, $^{223}\text{Ra}_m$ l'activité ^{223}Ra dans l'eau de mer et $^{223}\text{Ra}_{pm}$ l'activité ^{223}Ra moyenne dans la boîte, $\lambda_{^{223}\text{Ra}}$ est la constante radioactive du ^{223}Ra , V est le volume de la boîte et $^{227}\text{Ac}_{pm}$ est l'activité ^{227}Ac (père du ^{223}Ra) moyenne dans la boîte.

Les échanges d'eau avec la mer (D_{in} et D_{out}) n'ont jamais été étudiés et malheureusement les mesures de courant en sortie de la calanque faites avec l'ADCP n'ont pas permis de déterminer les échanges avec la mer sur les 1.5 m sous la surface qui définissent la profondeur de la boîte. Ces deux termes doivent alors être estimés.

4.8.3. Choix des données

Les données de salinité et de radium de la source (S_S ; $^{24}\text{Ra}_S$ et $^{223}\text{Ra}_S$) sont les données mesurées indépendamment au barrage ou dans le griffon la veille des campagnes de prélèvement dans la calanque de 2012 et de 2014 (voir section 4.5.2, Tableau 4.1).

Les données de salinité et de radium en mer (S_m ; $^{24}\text{Ra}_m$ et $^{223}\text{Ra}_m$) sont en 2012 une moyenne des données des points PM1 à PM6 et en 2014, les données en PM12 (Tableau 4.2).

Dans la couche de surface de la calanque (boite), il est nécessaire d'estimer les valeurs moyennes de salinité, ^{224}Ra , ^{228}Ra , ^{223}Ra et ^{227}Ac pour calculer les différents termes des bilans. Il y a plusieurs possibilités pour estimer ces valeurs : calculer une moyenne arithmétique ou une moyenne pondérée par la surface.

Les moyennes pondérées sont estimées pour chaque campagne (2012 et 2014) en découpant la surface de la calanque selon les polynômes de Voronoï, c'est à dire en découpant la surface de la calanque selon les médiatrices entre deux points (Figure 4.18). La moyenne pondérée est calculée en pondérant les activités de chaque point par sa surface associée (Tableau 4.3).

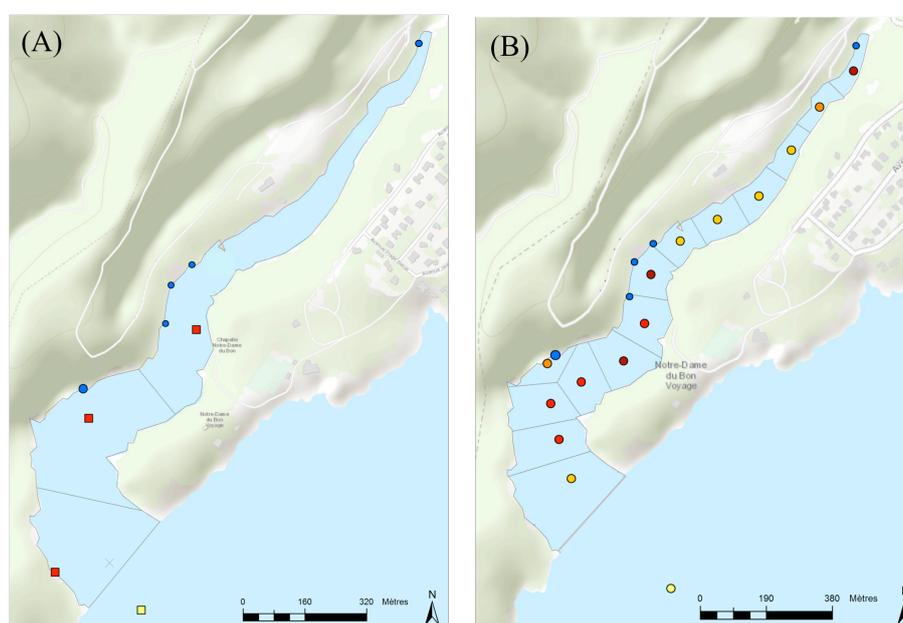


Figure 4.18 : Découpage des surfaces avec la méthode des polygones de Voronoï dans la calanque de Port-Miou pour calculer les moyennes pondérées de 2012 (A) et 2014 (B). Les carrés (A; 2012) et les ronds (B; 2014) correspondent aux activités ^{223}Ra dans la calanque (figure 4.15B).

Tableau 4.3 : Salinité et activités ^{224}Ra , ^{223}Ra , ^{228}Ra , ^{227}Ac mesurées dans la source et la mer et les valeurs moyennes dans la calanque calculée de façon arithmétique et pondérée par les surfaces pour les campagnes de 2012 et de 2014.

	Salinité	^{224}Ra (Bq/m ³)	^{223}Ra (Bq/m ³)	^{228}Ra (Bq/m ³)	^{227}Ac (Bq/m ³)
2012					
Source	11.9±0.2	22.4±1.3	2.6±0.3	27.9±1.6	0.23±0.07
Calanque_moyenne arithmétique	28.9±1.4	7.6±1.5	0.8±0.1	11.3±1.5	0.06±0.01
Calanque_moyenne pondérée	28.2±1.7	8.3±0.8	0.9±0.1	12.1±1.0	0.06±0.01
Mer	37.2±0.3	0.4±0.1	0.031±0.007		
2014					
Source	10.1±0.2	24.6±0.8	2.3±0.2		
Calanque_moyenne arithmétique	30.4±1.0	7.3±0.6	0.77±0.09		
Calanque_moyenne pondérée	30.2±1.6	7.0±0.4	0.74±0.05		
Mer	36.7±0.2	1.2±0.1	0.09±0.02		

4.8.4. Estimation des flux d'échange d'eau entre la couche de surface de la calanque et la mer et des termes d'entrée et de sortie des bilans en radio-éléments

Les flux d'échange d'eau entre la boîte et la mer pendant les campagnes de 2012 et de 2014 peuvent être estimés en utilisant les valeurs de débits de la source mesurées au barrage par différence de pression et en combinant les bilans d'eau et de sel dans la calanque. Les débits d'eau entrant par la mer (D_{in}) et sortant de la calanque (D_{out}) sont alors calculés de la façon suivante :

$$D_{in} = \frac{(S_{pm} - S_s)}{(S_m - S_{pm})} * D_s$$

$$D_{out} = \frac{(S_m - S_s)}{(S_m - S_{pm})} * D_s$$

Les différents termes sont présentés dans la partie 4.8.2.

Ces débits sont estimés pour les campagnes de 2012 et 2014, en utilisant pour la valeur S_{pm} de la salinité dans la calanque soit la moyenne arithmétique, soit la moyenne pondérée par la surface (tableau 4.3). Les flux d'eau échangés entre la boîte et la mer sont légèrement plus importants lors de la campagne de 2014 que celle de 2012. Ces flux sont principalement des flux d'échanges horizontaux

à l'exutoire de la calanque mais il peut également y avoir des échanges verticaux de diffusion dans la calanque entre la boîte et la couche d'eau profonde.

Ces débits sont ensuite utilisés pour calculer les différents termes des bilans en radio-éléments (équation partie 4.8.2) pour vérifier si, avec ces valeurs, la somme des termes d'entrée est égale à la somme des termes de sortie.

Les calculs ont été fait pour les deux campagnes, avec les bilans ^{223}Ra ou ^{224}Ra et en utilisant soit les données calculées à partir des moyennes arithmétiques, soit à partir des moyennes pondérées. Les rapports (somme des termes entrées – sommes des termes de sortie) / somme des termes d'entrée doivent être proches de zéro si les bilans sont bouclés (Tableau 4.4).

Tableau 4.4 : Débit d'eau entrant dans la boîte par la mer (D_{in}) et débit d'eau sortant de la boîte (D_{out}) calculé à partir des débits d'eau de la source mesurés au barrage et des bilans d'eau et de sel pour les campagnes de 2012 et de 2014, en utilisant les moyennes arithmétiques ou pondérées dans la boîte. La somme des termes d'entrée – la somme des termes de sortie divisé par la somme de termes d'entrée ((E-S)/E) des bilans ^{223}Ra et ^{224}Ra pour les deux campagnes sont estimés en pourcentage.

	D_{in} (m^3/s)	erreur (m^3/s)	D_{out} (m^3/s)	erreur (m^3/s)	bilan ^{223}Ra (E-S) / E		Bilan ^{224}Ra (E-S) / E	
2012 _ arithmétique	8.7	3.4	12.9	3.8	6 ± 35	%	1 ±36	%
2012 _ pondérée	7.6	3.3	11.8	3.7	9 ± 34	%	0.3 ± 33	%
2014 _ arithmétique	12.0	4.0	15.7	4.3	30 ±40	%	7 ±3 0	%
2014 _ pondérée	11.5	5.2	15.2	5.5	20 ± 45	%	0.2 ± 37	%

Les bilans de ^{224}Ra bouclent très bien : la somme des termes d'entrée moins la somme des termes de sortie divisé par la somme des termes d'entrée varie entre 0.3 et 7% alors que les bilans de ^{223}Ra varient entre 6 et 30 %.

Les pourcentages plus élevés estimés avec les bilans ^{223}Ra résultent probablement de la dispersion analytique des activités ^{223}Ra dans la source (Tableau 4.1). Pour que les bilans ^{223}Ra arithmétiques et pondérés bouclent au mieux, il faudrait que l'on ait des valeurs de ^{223}Ra dans la source de 2.4 Bq/ m^3 en 2012 et de 2.9 Bq/ m^3 en 2014, valeurs toutes deux comprises dans la barre d'erreurs de l'activité mesurée dans la source la veille de la campagne de 2012 (2.6±0.3 Bq/ m^3).

De manière générale, les bilans estimés à partir des moyennes pondérées sont meilleurs que ceux estimés à partir des moyennes arithmétiques. Ce qui nous indique que le choix des données pondérées sur la surface pour le calcul d'un bilan à une boîte est le meilleur lors des calculs de bilans.

Le fait que les bilans ^{224}Ra bouclent en utilisant les valeurs du débit mesuré au barrage et les systèmes d'équation du bilan d'eau et de sel pour estimer les flux d'échanges avec la mer permet de valider plusieurs points :

- l'estimation de la profondeur de la couche de surface est bonne ainsi que le volume de la boîte
- les estimations des flux d'eau échangés entre la boîte et la mer à partir des bilans d'eau et de sel sont correctes
- les valeurs moyennes de salinité et de radium dans la boîte sont bonnes
- les valeurs de salinité et de radium des end-members (source et mer) sont également bonnes
- l'hypothèse du flux diffusif du radium négligé est correcte.

Cependant en règle générale, sur les autres zones d'étude de SGD, le débit de la source n'est pas connu. La résolution d'un système de 3 équations composé des bilans d'eau, de sel et de radium permet alors de calculer les débits de la source, le débit d'eau entrant dans la boîte et le débit sortant.

4.8.5. Estimation du débit de la source à partir des 3 équations de bilan

La solution du système des 3 équations en utilisant les bilans d'eau, de sel et le bilan ^{224}Ra est la suivante :

$$D_{out} = \frac{\lambda V \left(^{224}\text{Ra}_{pm} - ^{228}\text{Ra}_{pm} \right) (S_m - S_s)}{^{224}\text{Ra}_s (S_m - S_{pm}) + ^{224}\text{Ra}_m (S_{pm} - S_s) - ^{224}\text{Ra}_{pm} (S_m - S_s)}$$

$$D_{in} = \frac{\lambda V \left(^{224}\text{Ra}_{pm} - ^{228}\text{Ra}_{pm} \right) (S_{pm} - S_s)}{^{224}\text{Ra}_s (S_m - S_{pm}) + ^{224}\text{Ra}_m (S_{pm} - S_s) - ^{224}\text{Ra}_{pm} (S_m - S_s)}$$

$$D_s = \frac{\lambda V \left(^{224}\text{Ra}_{pm} - ^{228}\text{Ra}_{pm} \right) (S_m - S_{pm})}{^{224}\text{Ra}_s (S_m - S_{pm}) + ^{224}\text{Ra}_m (S_{pm} - S_s) - ^{224}\text{Ra}_{pm} (S_m - S_s)}$$

Les différents termes des bilans sont présentés dans la partie 4.8.2. En utilisant le bilan ^{223}Ra , il faut remplacer les termes ^{224}Ra par ^{223}Ra dans le système ci-dessus et ^{228}Ra par ^{227}Ac . Ces trois débits, estimés à partir des équations ci-dessus, en utilisant les données ^{223}Ra et ^{224}Ra , arithmétiques et pondérées, sont présentés dans le tableau 4.5.

Les incertitudes associées à D_{out} , D_{in} et D_s sont calculées selon les calculs de propagation des incertitudes à partir des dérivées partielles :

$$\Delta f = \sqrt{\sum \left(\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 * (\Delta x_i)^2 \right)}$$

où f est le terme dont l'incertitude est à calculer (ici ce sont les débits) et x_i représente les différents paramètres pris en compte dans les calculs des débits : les activités en radio-éléments dans la source, la boîte et la mer, les salinités dans la source, la boîte et la mer, les activités ^{228}Ra et ^{227}Ac dans la boîte.

Tableau 4.5 : Débits d'eau sortant et entrant dans la boîte (D_{out} et D_{in}) et débit de la source (D_s) estimés à partir des bilans d'eau, de sel et de radioléléments (^{223}Ra ou ^{224}Ra , en utilisant soit les moyennes arithmétiques, soit les moyennes pondérées, pour les campagnes de 2012 et 2014.

	D_{out} (m ³ /s)	erreur (m ³ /s)	D_{in} (m ³ /s)	erreur (m ³ /s)	D_s (m ³ /s)	erreur (m ³ /s)
2012						
^{223}Ra _arithmétique	1.6	5.5	1.1	3.8	0.5	1.7
^{223}Ra _pondérée	1.1	2.9	0.7	1.9	0.4	1.0
^{224}Ra _arithmétique	24.2	789	16.3	528	7.9	257
^{224}Ra _pondérée	14.6	243	9.4	155	5.2	87
2014						
^{223}Ra _arithmétique	-0.6	0.4	-0.4	0.3	-0.1	0.1
^{223}Ra _pondérée	-0.7	0.9	-0.6	0.7	-0.2	0.3
^{224}Ra _arithmétique	2.7	5.4	2.1	4.0	0.6	1.3
^{224}Ra _pondérée	21.6	327	16.3	246	5.2	81

Les débits de la source mesurés au barrage par différence de pression sont les suivants: 4.2 m³/s pour la campagne de 2012 et 3.7 m³/s pour la campagne de 2014.

Les débits de la source estimés à partir des bilans ^{224}Ra et des moyennes pondérées sont similaires pour les campagnes de 2012 et de 2014 et sont proches des valeurs mesurées au barrage. Ces valeurs sont également similaires aux débits estimés dans d'autres systèmes de sources karstiques en Méditerranée (Fleury *et al.* 2007) : Chekka spring, Liban 0-60 m³/s, Anavalos Kiveri, Peloponèse, Grèce : supérieur à 10 m³/s, La Mortola, France/Italie : 0.1 m³/s, Moraig-Toix, Espagne : 0.3-9 m³/s.

Par contre, en utilisant les moyennes arithmétiques, les débits de la source semblent surestimés en 2012 et sous-estimés en 2014 par rapport aux débits mesurés. Les moyennes pondérées permettent d'obtenir une meilleure approximation des valeurs moyennes de salinité et de radio-éléments dans la calanque, ce qui amène à estimer des valeurs de débits de la source plus proche de la réalité (i.e. de la mesure faite au barrage).

A partir des bilans ^{223}Ra , les débits estimés sont différents de ceux mesurés au barrage : ils sont plus faibles, voire même négatifs pour la campagne de 2014. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la partie précédente et dans laquelle on pouvait voir que les bilans ^{223}Ra bouclaient mal. La dispersion analytique des activités ^{223}Ra dans la source en est peut-être la cause.

En 2014, les moyennes arithmétiques et pondérées sont similaires (Tableau 4.5), cependant les calculs des débits donnent des résultats différents. La méthode consistant à résoudre le système de 3 équations est très sensible et une légère variation d'une valeur peut donner un résultat de débit très différent. Il est alors important de bien caractériser le système et de bien calculer les moyennes que l'on va utiliser. Dans notre cas les moyennes pondérées semblent être les plus fiables car le débit de la source estimé à partir des bilans est similaire avec le débit de la source mesurée au barrage par différence de pression.

Cependant les incertitudes relatives aux débits sont très grandes. Ceci est dû au fait qu'une légère variation autour d'une valeur d'un des paramètres peut mener à une estimation du débit final très différente... Le système est ultra sensible.

Le débit de la source calculé à partir du système de 3 équations est très sensible aux valeurs des paramètres d'entrées, comme on peut le voir sur la figure 4.19 montrant les valeurs des débits de la source, en couleur, en fonction des valeurs de salinité et d'activité ^{224}Ra moyennes dans la boîte qui varient. Les débits mesurés au barrage en 2012 et en 2014 pendant les campagnes de mesures du radium sont de 4.2 et 3.7 m³/s, sur le figure 4.19 la valeur de D_s estimée devrait alors être située sur la bande de couleur bleue turquoise, ce qui est le cas pour les données utilisant les moyennes pondérées.

Cette figure 4.19 met en évidence la sensibilité de la méthode avec les variations très importantes du débit estimé de la source sur des faibles variations des paramètres moyens de salinité et d'activité en ^{224}Ra .

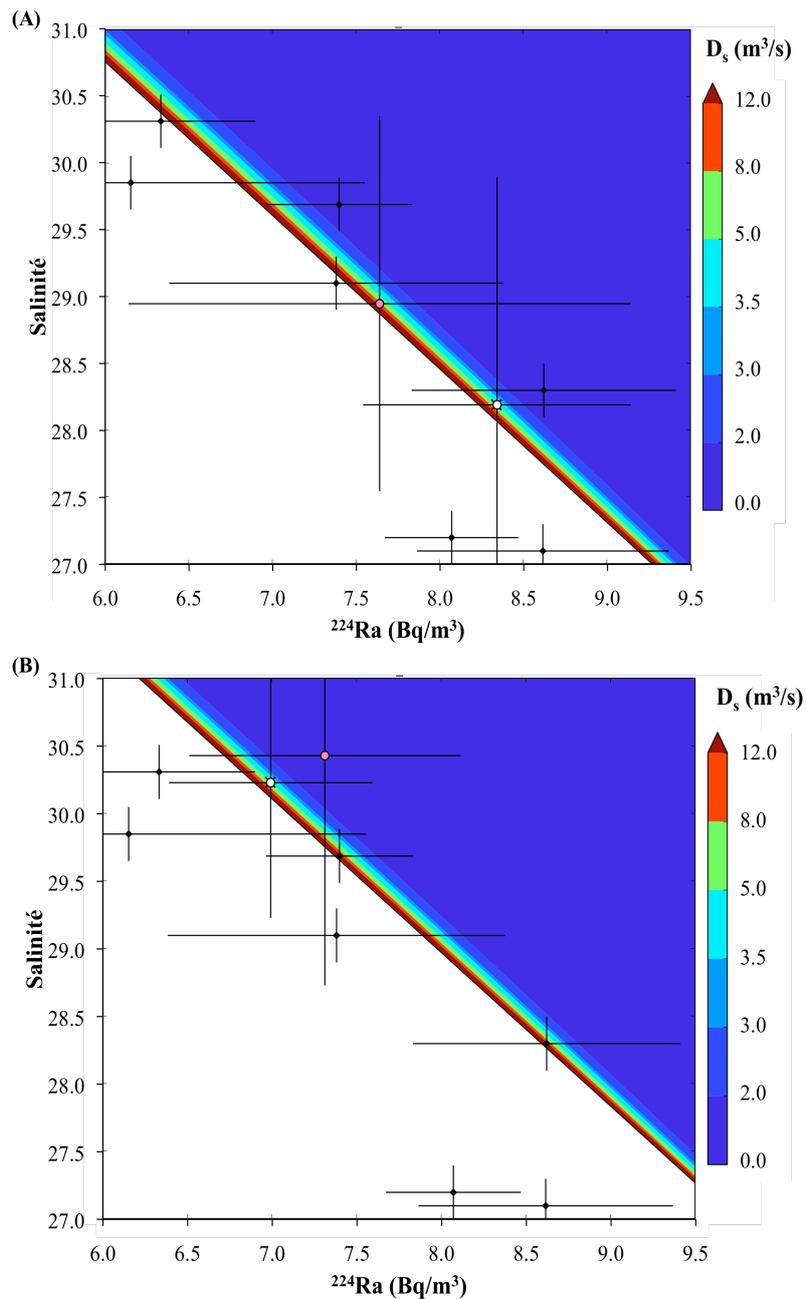


Figure 4.19 : Débit de la source D_s (m^3/s) calculé à partir du système de 3 équations à partir des données de 2012 (A) et de 2014 (B) en faisant varier les valeurs moyennes dans la boîte de la salinité entre 27 et 31 et celle de ^{224}Ra entre 6.0 et 9.5 Bq/m^3 . Les ronds noirs représentent les points de mesures (^{224}Ra , S) dans la calanque, avec leurs barres d'erreurs. Les ronds blancs correspondent aux moyennes pondérées par la surface (^{224}Ra , S) et indiquent donc les positions des débits de la source estimés par le système de 3 équations et les ronds roses correspondent aux moyennes arithmétiques. Les zones blanches correspondent aux domaines dans lesquels la résolution du système de 3 équations donnent un résultat négatif pour la valeur de D_s .

4.8.6. Estimation du débit des griffons pour la campagne de 2014

Le système des 3 bilans a été résolu en utilisant les données intégrées sur toute la boîte, c'est à dire sur la couche de surface de toute la calanque, le débit de la source ainsi estimé correspond en fait au débit de la source plus le débit des griffons situés tout le long de la calanque. Le débit des griffons seuls peut être estimé en réduisant les dimensions de la boîte, en "coupant" la calanque avant la source principale et en ne prenant en compte que les points PM18 à PM26 (Figures 4.6 et 4.18). La surface de la boîte est alors de 59824 m² et la profondeur moyenne de la couche de surface est de 1.7 m. Les valeurs moyennes pondérées par la surface, (qui, comme le montrent les résultats de la partie précédente, sont les meilleures pour estimer les bilans), dans la nouvelle boîte sont de 30.8±1.6 pour la salinité et de 7.4±0.4 Bq/m³ pour le ²²⁴Ra. La résolution du système de 3 équations permet alors d'estimer un débit des griffons de 0.3±1m³/s, qui représente moins de 6% du débit d'eau saumâtre dans la calanque. Le débit de la source principale est alors de : 5.2-0.3 = 4.9 m³/s pour la campagne de 2014.

Cette résolution du système montre que la méthode permet d'estimer également des débits très faibles.

4.9. Conclusion

Dans les systèmes karstiques méditerranéens, l'eau provenant de la source, qui est plus douce et chargée en radio-éléments reste en surface lorsqu'elle sort en mer. Elle ne se mélange que très peu, voire pas du tout avec le reste de la colonne d'eau à cause de l'absence de marée. Il est donc important de définir la profondeur de cette couche de surface afin de pouvoir effectuer des bilans sur le volume approprié et il est alors nécessaire de faire des mesures de salinité et de température en fonction de la profondeur sur toute la colonne d'eau à plusieurs endroits de la zone d'étude. Dans la calanque de Port-Miou, les profils de salinité et de ²²⁴Ra en fonction de la profondeur, ainsi que les diagrammes TS ont permis de mettre en évidence cette couche de surface de 1.5 m.

L'estimation directe du débit d'eau de la source dans la calanque à partir du bilan en radio-éléments n'a pas été possible car les flux d'échanges entre la calanque et la mer ne sont pas connus. En le combinant avec les bilans d'eau et de sel il est possible d'obtenir un système de trois équations que l'on peut résoudre dans lequel il y a trois inconnues, le débit de la source et ceux sortant et entrant dans la boîte par la mer.

Les valeurs moyennes de salinité et en radio-éléments sont nécessaires pour calculer les différents bilans et ces travaux montrent qu'une moyenne pondérée par la surface est plus adéquate. Ces moyennes ne semblent pas très différentes (surtout pour la campagne de 2014, les différentes moyennes sont similaires aux barres d'erreurs près) mais les résultats obtenus après la résolution du système d'équations donnent des débits de la source différents.

La comparaison des débits de la source estimés à partir du système d'équation avec ceux mesurés au barrage par différence de pression permet de dire que les bilans de ^{223}Ra ne permettent pas une bonne estimation du débit. Pour le ^{224}Ra , les calculs utilisant les moyennes pondérées permettent eux d'estimer un débit de la source similaire à celui mesuré et les bilans estimés sur la moitié de la calanque permettent d'estimer le débit des griffons situés le long de la calanque.

Cependant les incertitudes sur ces débits sont très grandes. Ceci est dû au fait que la méthode est très sensible et si un paramètre est mal caractérisé et légèrement différent de la valeur "réelle", le calcul final du débit peut varier énormément. Il est alors important pour pouvoir utiliser cette méthode d'avoir une très bonne estimation de tous les paramètres nécessaires aux calculs des bilans, et en particulier des valeurs moyennes dans la boîte.

Conclusions et perspectives

Les principales conclusions de mes études sont présentées dans cette partie. Après avoir rappelé les résultats des bilans en radio-éléments effectués sur les trois zones d'études, je résume les avancées obtenues sur les flux de radio-éléments aux interfaces eau-sédiment et eau-air : flux diffusif, resuspension et dégazage du radon vers l'atmosphère. Je propose dans ces sections des perspectives d'études concernant l'amélioration de la compréhension, de l'estimation et de l'utilisation de ces flux de radio-éléments. Je présente également un récapitulatif de l'approche méthodologique pour une meilleure caractérisation de la boîte dans laquelle les bilans sont faits : détermination de la profondeur, estimation des valeurs moyennes et choix du end-member (composition de l'eau souterraine).

C.1 Résultats des bilans géochimiques

Les bilans en radio-éléments pour quantifier les apports de SGD ont été faits sur trois zones côtières méditerranéennes de caractéristiques différentes :

- L'étang de Berre : surface de $1.55 \cdot 10^8 \text{ m}^2$, profondeur moyenne de 6 m, salinité moyenne de 25, soumis à des apports de surface importants d'eau douce par le canal EDF et de radio-éléments par la rivière qui draine la nappe alluviale située au Nord-Ouest de l'étang.
- La lagune de Mar Menor, surface de $1.35 \cdot 10^8 \text{ m}^2$, profondeur moyenne de 4.5 m, salinité moyenne de 47, soumise à des apports importants de radio-éléments par la "Rambla" et dont le substratum est composé d'un aquifère quaternaire sableux de 10 mètres d'épaisseur.
- La calanque de Port-Miou, surface de $1.25 \cdot 10^5 \text{ m}^2$, de profondeur croissante jusqu'à 25 m à l'exutoire de la calanque, soumise à des apports d'eaux souterraines de l'ordre de $4 \text{ m}^3/\text{s}$ en moyenne par une source karstique et de nombreux griffons le long de la calanque. Ce type d'apport en surface engendre la création d'un système de deux couches d'eau de densités très contrastées dans la calanque.

Le suivi du radon dans l'étang de Berre et le bilan de masse ont permis de déterminer qu'il n'y avait pas de SGD dans cette zone, en dépit de la présence de la nappe alluviale de l'Arc.

Dans la lagune de Mar Menor, le suivi du ^{222}Rn , ^{223}Ra et ^{224}Ra ont mis en évidence des zones d'apports pour ces radio-éléments. Une caractéristique particulière de ce site est le fait que les apports de surface, bien que très faibles, y sont enrichis en radio-éléments car ils reçoivent des apports par drainage direct des eaux souterraines et des rejets de saumures des usines de dessalement des eaux souterraines. Ces apports, qui sont donc marqués de la même manière que des apports souterrains par de fortes activités en radio-éléments, ont pu être différenciés de ces derniers grâce à une modélisation hydrodynamique de la zone d'étude. Ce modèle a permis d'évaluer la zone sur laquelle les apports de surface pouvaient s'étendre, et par extrapolation vérifier que les autres zones présentant de fortes activités n'étaient pas influencées par eux. Les bilans de masse révèlent des flux de SGD importants,

similaires à la somme de tous les autres apports de radio-éléments, soit des apports 10 à 400 fois plus élevés que ceux des rivières en radio-éléments. Cependant, en comparant ces flux de SGD avec ceux des sorties d'aquifères côtiers estimés à partir de la loi de Darcy et d'un modèle hydrogéologique, il apparaît que 77 à 95 % doivent être produits par de la recirculation d'eau à travers le sédiment. Il s'agit donc très majoritairement de RSGD. Les flux d'eau de SGD estimés sont compris entre $0.4 \pm 0.3 \cdot 10^8$ et $19.0 \pm 8.0 \cdot 10^8$ m³/an selon le radio-élément utilisé et la saison (été ou hiver).

Dans la calanque de Port-Miou, les échanges d'eau entrant et sortant de la boîte n'étant pas connus, le débit de la source n'a pu être estimé qu'en combinant les bilans en radium avec les bilans d'eau et de sel. De cette manière, les flux d'eau de la source ont été estimés à 5.2 m³/s et sont similaires aux débits mesurés, dans le conduit de la source. Le flux d'eau des griffons situés le long de la calanque a également été estimé à 0.3 m³/s.

Pour être plus précisément applicable, la méthode de quantification des flux de SGD par bilans de masse du ²²²Rn, du ²²³Ra et du ²²⁴Ra nécessite que certains flux soient mieux contraints.

C.2 Flux aux interfaces

C.2.1 Flux diffusifs

Les flux de radio-éléments issus de la diffusion sont les termes d'apport les plus importants avec ceux de production dans deux des lagunes étudiées (voir le bilan sur tout l'étang de Berre, chapitre 2 et celui sur la lagune de Mar Menor, chapitre 3). Cette importance doit se vérifier chaque fois que la boîte concerne de grandes surfaces, et son estimation mérite donc d'être la plus précise possible.

Dans la littérature, le flux diffusif du radon est généralement estimé à partir d'une équation basée sur les 1^{ère} et 2^{ème} lois de Fick sur la diffusion. Cette équation prend en compte la constante de désintégration (λ), le coefficient de diffusion effectif (D) et les termes de production et de décroissance radioactive dans l'eau porale. Cependant le terme de production peut être défini de différentes manières selon les auteurs (Martens *et al.* 1980, Cook *et al.* 2008, Stieglitz *et al.* 2013a). Martens *et al.* (1980) estiment que le terme de production dans les sédiments est égal à λC_{eq} avec C_{eq} l'activité dans l'eau porale en équilibre avec les sédiments déterminée à partir des expériences d'équilibration.

Cook *et al.* (2008) prennent en compte la porosité (ϵ) pour estimer les termes de production et de décroissance et ils estiment la production (γ) par la relation : $\gamma = E_m(1-\epsilon)\rho_s\lambda$. E_m est un taux d'émanation obtenu à partir d'expériences d'incubation dans lesquelles des sédiments, de l'huile et de l'eau sont mélangés puis ce taux est estimé à partir de la mesure de l'activité en radon dans l'huile au bout d'un certain temps.

Stieglitz *et al.* (2013a) estiment que le terme de production est égal à $\lambda C_{\text{incubation}} R_{\text{lab}}/R_{\text{field}}$ avec $C_{\text{incubation}}$ l'activité dans l'eau surnageante de bouteilles de manip d'équilibration. R_{lab} et R_{field} sont les rapports volume d'eau/volume de sédiment dans les bouteilles et sur le terrain. Ces auteurs prennent aussi en compte la porosité dans l'estimation du terme de décroissance.

Cette dernière approche consistant à prendre en compte les rapports des volumes eau/sédiment dans les bouteilles des manip d'équilibration et sur le terrain nous a paru la plus judicieuse. En effet dans le chapitre 3 nous avons démontré que lors des expériences, les proportions eau/sédiment dans les bouteilles sont supérieures à celles sur le terrain car il faut aussi prendre en compte le volume de l'eau surnageante. Nous avons donc utilisé cette approche pour estimer l'activité C_{eq} du radon dans l'eau porale en équilibre avec les sédiments afin de déterminer les flux diffusifs du radon au cours de la thèse. Cependant nous avons conservé l'utilisation de la formule de Martens *et al.* (1980) en faisant les bilans dans l'eau porale (et non pas dans le volume eau porale +sédiment) pour estimer les termes de l'équation de diffusion, car la diffusion à l'interface sédiment-eau se fait entre les activités présentes dans l'eau porale et celles dans l'eau surnageante. De plus c'est dans l'eau porale que se passe les phénomènes de décroissance radioactive et les manip d'équilibration permettent d'estimer la production du radon à partir des sédiments qui passe dans l'eau porale (ne prend pas en compte la décroissance du ^{226}Ra en ^{222}Rn à l'intérieur des grains de sédiments)... Cependant il est peut-être nécessaire de prendre en compte le terme de porosité quand on multiplie ce flux diffusif par la surface des sédiments pour avoir le flux sur toute la lagune, ce qui n'a pas été pris en compte pendant la thèse.

Si cette expérience semble concluante, il reste cependant des questions qui n'ont pas pu être traitées. Est ce que un temps d'équilibration de 5 semaines lors des expériences est suffisant par exemple ? Si l'équilibre n'est pas atteint, est ce que l'activité dans l'eau porale sera sous-estimée ? Est ce que le temps d'équilibration varie en fonction du volume d'eau présent dans la bouteille (500 mL ou 5 L par exemple), selon les proportions eau/sédiment dans la bouteille ou bien encore selon la forme de la bouteille (plate et de faible hauteur ou bien en longueur avec une hauteur élevée, ce qui influe sur la surface d'échange entre les sédiments et l'eau surnageante) ?

Pour vérifier ces hypothèses, des tests pourraient être faits avec des contenants de différentes formes, des rapports eau/sédiment ou des temps de repos différents. Il serait également envisageable de rajouter une couche d'huile dans la bouteille de la manip d'équilibration avec le sédiment et l'eau, comme pour l'expérience de Cook et al. (2008) pour estimer le coefficient d'émanation. En effet, l'huile pré-concentre le radon et son analyse avec par exemple un scintillateur alpha peut permettre d'obtenir l'activité en radon dans la bouteille.

En ce qui concerne le flux diffusif du radium, il existe différentes formules dans la littérature. Au cours de cette thèse nous avons choisi de l'estimer en utilisant la même formule et méthode que pour le radon. Cette approche diffère de celles utilisées dans la littérature car elle est basée sur des équations théoriques et nous a donc semblé plus pertinente.

Les résultats des flux diffusifs du radium, estimés à partir de la formule de Martens *et al.* (1980) et en utilisant le terme de production décrit par Stieglitz *et al.* (2013a) à partir des manip d'équilibration (chapitre 3) ont été comparés à des estimations faites à partir d'équations proposées dans la littérature pour d'autres sites d'étude. Ils tombent tous dans la même gamme, ce qui laisse penser que notre approche est valide.

Nous avons également testé une nouvelle approche pour estimer l'activité dans l'eau porale (C_{eq}) afin d'estimer le flux diffusif du radon : le prélèvement d'eau porale directement avec le préleveur et suivi d'une analyse avec le RAD H₂O. Cette technique n'est clairement pas optimale, les activités en ²²²Rn estimées dans l'eau porale dans l'étang de Berre variant entre 100 et 4600 Bq/m³. Des pertes de radon par dégazage peuvent avoir lieu lors du transfert d'eau entre le contenant associé au préleveur et la bouteille l'analyse, pertes qui peuvent être amplifiées par le fait que 3 prélèvements successifs ont dû être réalisés pour pouvoir remplir la bouteille, laissant l'eau porale déjà prélevée en contact avec l'air. Le volume d'eau de 250 mL à prélever pour l'analyse est également trop important pour de l'eau porale, le préleveur pouvant aspirer de l'eau présente au dessus des sédiments et donc diluer le signal.

Une première solution serait de fixer la bouteille d'analyse du RAD-7 directement sur le préleveur (avec un système sur le bouchon par exemple) pour éviter de transférer l'eau porale. Une seconde solution serait de prélever dans une bouteille de 40 mL et de faire les analyses au RAD H₂O avec les protocole WAT-40. Ceci limiterait la possibilité de pomper l'eau surnageante et donc de diluer l'activité en radon de l'eau porale, mais la précision analytique serait probablement trop faible. Une troisième solution serait de prélever une quantité encore plus petite et d'analyser le radon avec un compteur à scintillation alpha, qui nécessite seulement 20 à 30 mL d'eau. Ce type d'analyse était initialement prévu mais n'a pas pu être mis en place au CEREGE, les tests de comparaison entre compteur à scintillation et RAD-7 ayant été non concluants.

Il faut noter que dans les deux cas d'études (Mar Menor et Berre), les flux diffusifs en radon estimés à partir de l'équation de Martens *et al.* (1980; avec la manip d'équilibration ou le préleveur d'eau porale) sont similaires à ceux estimés par la formule empirique proposée par Burnett *et al.* (2003b) qui relie le flux diffusif du radon à l'activité en ^{226}Ra dans les sédiments. Stieglitz *et al.* (2013a) ont aussi comparé leur estimation du flux diffusif à partir de l'équation de Cook et al (2008) et leur propre estimation du taux de production avec l'équation de Burnett *et al.* (2003b) et trouvent des résultats similaires. Il semble donc que les différentes méthodes se valent. Cependant l'équation empirique définie par Burnett *et al.* (2003b) n'est basée que sur 11 mesures et les flux diffusifs ont été établis à partir de l'équation de Martens *et al.* (1980).

Perspectives d'étude :

En utilisant l'équation de Martens *et al.* (1980) et l'une des deux méthodes de quantification de l'activité dans l'eau porale, seul le flux diffusif physique à travers les sédiments est estimé. Or d'autres processus biologiques ont lieu à l'interface et entraînent un flux d'eau vers la colonne d'eau : la bioirrigation et la biodiffusion. Certaines formules de la littérature regroupent ces flux avec le flux diffusif physique (Moore *et al.* 2011). Dans cette thèse, ces termes n'ont pas été pris en compte puisque le flux diffusif est estimé à partir de valeurs d'eau porale. Cette approche n'est peut-être pas la bonne, car ces processus biologiques peuvent avoir lieu sur de grandes surfaces en zone côtière ou lagune, et peuvent peut être engendrer des apports de radio-éléments non négligeables.

Le suivi spatial de ^{224}Ra à Long Island Sound par Garcia-Orellana *et al.* (2014) au cours de différentes saisons a ainsi mis en évidence une différence d'un facteur 2 dans l'inventaire de ^{224}Ra dans la colonne d'eau entre le printemps et l'été. Ces auteurs suggèrent que cette variation pourrait être causée par des apports importants de radio-éléments par la bioturbation et la bioirrigation. Stieglitz *et al.* (2013b) ont aussi montré que la recirculation de l'eau à travers les terriers d'animaux dans la forêt de mangrove de Coral Creek pouvait représenter un apport important de radionucléides et d'autres éléments solubles, à l'océan côtier environnant.

Les flux "biologiques" de radio-éléments associés à ces processus doivent donc peut être pris en compte suivant le site d'étude, ce qui impliquera d'adapter la méthodologie.

C.2.2 Flux atmosphérique

Le coefficient de transfert d'un gaz entre l'océan et l'atmosphère est directement lié à la vitesse du vent (Wanninkhof 1992). On trouve cependant des dizaines de formules empiriques pour exprimer ce coefficient dans la littérature. Elles peuvent donner des résultats variant d'un facteur 10 dans le cas de vents élevés (> 10 m/s). Ces équations ont principalement été déterminées à partir d'études de gaz autres que le radon (CO_2 , O_2 , SF_6) et sur des zones de grandes profondeurs d'eau.

Je me suis intéressée à ces différentes équations et j'ai tâché d'en faire un résumé le plus exhaustif possible afin d'utiliser la formule la plus juste pour nos calculs de bilan. J'ai recalculé une formule spécifique pour le radon, en partant de son bilan de masse dans l'étang de Berre, un étang de faible profondeur pouvant être soumis à des conditions de vent très variables (chapitre 2). Les coefficients de transfert obtenus sont dans la gamme de ceux estimés par les formules de la littérature et plus particulièrement, la majorité des coefficients sont situés sur la courbe de l'équation estimée par Kremer *et al.* (2003) ou bien dans son prolongement.

Cependant mes résultats mettent en évidence que le dégazage a lieu également lorsqu'il n'y a pas ou peu de vent, ce qui n'est souvent pas pris en compte dans les équations. Le flux atmosphérique a donc souvent été négligé à tort dans les études précédentes.

J'ai pu établir deux formules à partir des données moyennées sur des tranches horaires de une heure ainsi que sur la journée entière et les résultats conduisent à deux relations très similaires.

La question qui demeure est de savoir si l'approche visant à relier le coefficient de transfert du gaz avec le vent qui a lieu au même moment est la bonne ? Ne serait pas mieux de le relier au vent qui s'est produit une heure, un jour voire une semaine avant ? De plus, s'il y a eu un fort épisode de vent avant la journée de mesure avec un dégazage important du radon, est ce que la colonne d'eau a pu revenir à l'état stationnaire le jour de la mesure ?

Perspectives d'études :

Les mesures que j'ai réalisées ne couvraient peut être pas une durée assez longue, et il faudrait refaire de longues séries de mesures du vent et du radon dans l'eau et l'air pour chercher une tendance avant et après un fort coup de vent. Il faudrait aussi trouver le meilleur lien entre les coefficients obtenus et le pas de temps sur lequel prendre en compte le vent. Le nombre d'heures ou de jours que l'on doit prendre en compte dépend peut-être aussi de la vitesse du vent durant l'évènement : s'il n'y a eu que très peu de vent, il n'est peut être pas nécessaire de prendre en compte les données sur plusieurs jours avant la mesure, mais s'il y a eu des vents violents qui ont eu pour effet de faire dégazer beaucoup de radon, combien de temps faut-il pour que la colonne d'eau soit de nouveau à l'état stationnaire ?

La remise en suspension des sédiments m'a posé des problèmes lors de ces mesures, à cause entre autre de la faible profondeur d'eau (1 m) sur laquelle j'ai travaillé. Cette remise en suspension apporte du radon dans la colonne d'eau et en augmente donc l'inventaire. Si cet apport est mal pris en compte, il peut masquer la perte du radon par dégazage et le flux atmosphérique, et donc entraîner une sous-estimation du coefficient de transfert.

Il faut envisager de faire une étude suivie de la remise en suspension des sédiments et du dégazage pour estimer le coefficient de transfert du gaz sur une lagune de faible profondeur (soumise facilement à la remise en suspension) car ces environnements sont typiques de ceux que l'on trouve sur le littoral français.

Une étude combinant le bilan ^{222}Rn avec du SF_6 injecté dans la colonne d'eau qui ne sera pas affecté par la remise en suspension est peut-être une des solutions.

C.2.3 Apports par la remise en suspension

Le processus de remise en suspension induit deux types d'apports de radio-éléments dans la colonne d'eau : ceux issus du mélange avec l'eau porale, chargée en radio-éléments, et ceux associés à la désorption du radium des particules remises en suspension. J'ai fait une évaluation de ces types d'apports dans le chapitre 3, mais il est apparu que ce terme est négligeable par rapport aux autres flux, 2 à 4 ordres de grandeur plus faible que les autres apports.

Cependant, cette évaluation est directement reliée aux conditions de l'étude, en l'occurrence une lagune fermée, sans marée et avec un temps relativement calme pendant les campagnes : peu de vent, peu de vagues et donc peu de remise en suspension. Sur des lagunes de plus faible profondeur, soumise à de forts vents, comme par exemple les lagunes côtières méditerranéennes, cette remise en suspension n'est peut-être pas si négligeable, surtout si le phénomène se produit sur toute la zone. Dans ces cas là, il est peut-être utile d'étudier plus en détails les apports associés. Il est évident que les bilans en radio-éléments doivent être estimés dans les conditions les plus favorables, c'est-à-dire sans vent, mais ces conditions peuvent être difficiles à obtenir lorsque les études se font à l'étranger et sur une courte fenêtre de temps possible. Il faut dans ce cas être prêt à évaluer l'effet de ce phénomène.

Dans un autre contexte, Rodellas *et al.* (2015b) ont montré que les manoeuvres effectuées par les bateaux dans le port de Mao (Baléares) créent beaucoup de remise en suspension des sédiments qui apporte effectivement beaucoup de radio-éléments dans la colonne d'eau. Pour le ^{224}Ra , cela représente entre 30 % et 90 % (selon la saison) des apports au système.

Cependant, ce phénomène soulève plusieurs questions. Lorsque le sédiment est remis en suspension créant un mélange entre l'eau porale, chargée en radio-éléments, et la colonne d'eau, cela constitue un apport ponctuel et non continu dans la colonne d'eau. Comment ceci doit être pris en compte dans l'évaluation des flux de radio-éléments ? De la même manière, si pendant une période de mesure il n'y a pas de remise en suspension, mais qu'il y ait eu de tels apports avant, il y aura des radio-éléments en excès dans la colonne d'eau et le système ne sera pas à l'état d'équilibre.

Perspectives d'études :

S'il était possible de bien quantifier l'apport de radio-éléments par la remise en suspension des sédiments, en faisant par exemple un suivi d'inventaire dans la colonne d'eau avant, pendant et après un épisode de remise en suspension, ceci pourrait être utilisé pour quantifier des apports de nutriments et ou de contaminants par ce même processus. Ces éléments stockés dans le sédiment peuvent être en effet ré-injectés dans la colonne d'eau par le phénomène de remise en suspension et participer à sa dégradation (en favorisant des blooms algaires par exemple). L'intérêt des radio-éléments pour évaluer ces flux est lié à la forte différence d'activité entre l'eau porale et la colonne d'eau, qui doit créer un contraste fort entre avant et après l'évènement.

C.3 Approche méthodologique : caractérisation de la boîte

Pour quantifier le flux de SGD à partir des radio-éléments, il est nécessaire de bien définir les limites de la boîte ainsi que les valeurs moyennes à utiliser dans cette boîte. En effet, la valeur moyenne des activités est utilisée dans le calcul de plusieurs termes du bilan : la décroissance radioactive, qui est le terme puits le plus important ; la perte par advection latérale ; le dégazage atmosphérique pour le radon et la diffusion à travers les sédiments. De plus il est également nécessaire de déterminer une valeur moyenne du radio-élément père pour estimer les apports par production. Une mauvaise estimation de ces moyennes ou une imprécision trop grande peut fausser le bilan total et la quantification des SGD.

Les conditions aux limites doivent aussi être bien caractérisées : les valeurs des end-members doivent être choisies avec soin et l'étendue/panache des apports de surface dans la boîte doit être bien définie.

Les sources karstiques en Méditerranée peuvent former des apports locaux importants d'eau d'une densité plus faible que celle de la mer ce qui implique qu'elle reste en surface et n'est pas ou très

peu mélangée avec le reste de la colonne d'eau. Dans la calanque de Port-Miou (chapitre 4), les profils verticaux de température, salinité et de ^{224}Ra ont montré que cette couche était d'en moyenne 1.5 m dans la calanque. La calanque étant abritée de la mer, il est probable que de telles couches soient plus fines par ailleurs, comme pour le site karstique de Badum (Espagne) où la couche de surface est de 40 cm (Garcia-Solsona *et al.* 2010a). Les activités en radio-éléments et la salinité dans la boîte sont hétérogènes horizontalement avec des zones plus ou moins soumises aux apports par la source et les griffons. J'ai montré dans le chapitre 4 que les valeurs moyennes dans la boîte, calculées en pondérant les valeurs de chaque point par les surfaces délimitées par les polygones de Voronoï sont plus adaptées que les valeurs moyennées de façon arithmétique pour effectuer les bilans.

Une fois que la boîte est bien définie, il faut aussi faire attention à bien déterminer le panache des apports de surface pour ne pas qu'ils soient pris pour des apports par les SGD. Les eaux de surface peuvent en effet contenir des activités suffisamment élevées par rapport à l'eau de mer et qui viennent fausser les calculs de SGD. C'est ce qui se produit dans la lagune de Mar Menor, et que Gattacceca *et al.* (2011) ont aussi observé sur la lagune de Venise. Sur Mar Menor, nous avons combiné pour la première fois les suivis en radio-éléments avec des modélisations hydrodynamiques des courants dans la lagune afin de suivre le panache des apports de surface. Cette combinaison s'est révélée très utile et a permis de différencier les zones enrichies en radio-éléments par les apports de surface de celles où seuls les apports par SGD pouvaient expliquer des valeurs plus élevées.

Un dernier point important dans le calcul du bilan est le choix de la valeur du "pôle souterrain", c'est à dire celle que l'on divise aux F_{SGD} estimé à partir du bilan de masse en radio-élément pour le convertir en flux d'eau. Les différents types d'apports advectifs possibles impliquent que ce pôle peut correspondre à l'eau des aquifères adjacents à la zone, à l'eau porale des sédiments ou à n'importe quel mélange entre ces deux pôles.

Dans le chapitre 4, dans la calanque de Port-Miou, les valeurs (Salinité, ^{224}Ra , ^{223}Ra) du end-member qui ont été utilisées sont les données mesurées dans le conduit karstique et donc dans l'eau souterraine car dans un système karstique les SGD sont essentiellement des FSGD. Ce end-member semble homogène et facile à estimer. Pourtant, la dispersion analytique des activités ^{223}Ra que l'on y a mesuré fait qu'il n'a pas été possible d'obtenir une valeur cohérente du débit de la source, similaire à la valeur mesurée, en résolvant le système de 3 équations. Cet isotope est toujours plus difficile à utiliser que les autres à cause de ces très faibles activités, mais ce problème souligne la nécessité de s'assurer de la stabilité des activités des end-members dans le temps.

Dans le chapitre 3, nous avons mis en évidence que le temps de résidence de l'eau souterraine continentale dans les sédiments sous la lagune de Mar Menor devait être plus élevé que la durée nécessaire pour que les radionucléides présents dans cette eau s'équilibrent avec le sédiment et donc atteignent la valeur de l'activité dans l'eau porale. Le choix d'utiliser les activités estimées dans l'eau

souterraine continentale à partir des prélèvements dans les piézomètres a alors été écarté. Les activités du end-member pour les calculs des flux d'eau de SGD ont donc été prises comme étant celles des activités dans l'eau porale, en équilibre avec les sédiments et déterminées à partir des expériences d'équilibration. Cependant, il est possible que ces activités soient supérieures à celles de l'eau recirculée à travers les sédiments si le temps de résidence de l'eau de la lagune qui recircule à travers les sédiments est inférieur à la durée nécessaire pour atteindre la valeur d'équilibre avec les sédiments (et donc l'activité de l'eau porale).

L'idéal lorsqu'on veut faire un bilan de masse de radionucléides pour quantifier les flux de SGD est donc de faire des prélèvements dans plusieurs piézomètres pour obtenir les activités dans les eaux souterraines continentales ainsi que plusieurs prélèvements de sédiments à différents endroits pour réaliser des expériences d'équilibration afin d'estimer les activités dans l'eau porale.

C.4 Recommandation pour appréhender un nouveau site d'étude

Tout d'abord, il est nécessaire de définir les limites de la boîte dans laquelle le bilan sera effectué. Pour cela, un suivi de la salinité et de la température en surface offre une première approximation de l'étendue des apports d'eau souterraine et ou de surface. Effectuer des profils verticaux de température et de salinité ainsi que quelques profils verticaux en radio-éléments permet de déterminer si la colonne d'eau est homogène verticalement ou bien si c'est un système multi-couches. Ces profils peuvent ainsi permettre de définir les profondeurs des différentes couches. Une fois les limites de la boîte définies, effectuer des prélèvements en quadrillage permettra d'estimer des valeurs moyennes bien représentatives de la boîte et de suivre l'étendue d'un éventuel apport de surface ou souterrain.

Il est nécessaire de prélever dans les apports de surface (rivières, canaux...) pour mesurer la salinité et les activités en radio-éléments afin de déterminer leur influence sur la zone d'étude car ils peuvent être chargés en radio-éléments. Des mesures de salinité et de radio-éléments doivent de même être effectuées en dehors de la boîte afin de déterminer les flux entrants.

Il est recommandé de prélever l'eau souterraine dans plusieurs piézomètres à différents endroits de l'aquifère supposé se décharger dans la zone d'étude afin d'obtenir une valeur moyenne de leurs activités qui peuvent varier spatialement. De même, effectuer des prélèvements des sédiments à plusieurs endroits dans la zone d'étude permet d'estimer par des expériences d'équilibration des activités dans l'eau porale. Ces activités sont utiles pour estimer les flux diffusifs et pour représenter le

end-member lors des phénomènes de RSGD et dans certains cas de FSGD diffus. Les sédiments peuvent être analysés par spectrométrie gamma afin d'estimer les activités dans les sédiments.

Dans le cas des études de SGD par des bilans en radon, il faut bien mesurer les activités dans l'air afin de calculer le flux atmosphérique. Pour estimer ce dernier, il est recommandé d'obtenir les données de vitesse du vent à 10 m sur la zone d'étude pendant et avant la campagne de mesure du radon (jusqu'à une semaine avant si la zone d'étude est régulièrement soumise à des vents importants). Ce type de données est cependant rarement disponible.

De plus, si la zone d'étude est régulièrement soumise à des phénomènes de remise en suspension, il faut prévoir de mesurer la turbidité afin de déterminer la quantité de sédiment resuspendu pendant la campagne et à partir des mesures du sédiment et de l'eau porale, estimer le flux de resuspension.

Bibliographie

- Abril G., Commarieu M.-V., Sottolichio A., Bretel P., Guérin F., 2009. Turbidity Limits Gas Exchange in a Large Macrotidal Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 83 (3): 342–48. doi:10.1016/j.ecss.2009.03.006.
- Alekseenko E., Roux B., Sukhinov A., Kotarba R., Fougere D., 2013. Nonlinear hydrodynamics in a Mediterranean lagoon. *Nonlin. Processes Geophys.* 20, 189-198.
- Arévalo L., 1988. El Mar Menor como sistema forzado por el Mediterráneo. Control hidráulico y agentes fuerza. *Boletín del Instituto Español de Oceanografía* 5(1), 63-95.
- Barwell V.K., Lee DR., 1981. Determination of horizontal-to-vertical hydraulic conductivity ratios from seepage measurements on lake beds. *Water Resource Research* 17: 565–70.
- Baudron P., Alonso-Sarría F., García-Aróstegui J.L., Cánovas-García F., Martínez-Vicente D., Moreno-Brotóns J., 2013a. Identifying the origin of groundwater samples in a multi-layer aquifer system with Random Forest classification. *Journal of Hydrology* 499, 303–315.
- Baudron P., Barbecot F., Gillon M., García-Aróstegui J.L., Travi Y., Leduc C., Gomariz Castillo F., Martínez-Vicente D., 2013b. Assessing Groundwater Residence Time in a Highly Anthropized Unconfined Aquifer Using Bomb Peak C-14 and Reconstructed Irrigation Water H-3. *Radiocarbon* 55, 993–1006.
- Baudron P., Barbecot F., Aróstegui J.L.G., Leduc C., Travi Y., Martínez-Vicente D., 2014. Impacts of human activities on recharge in a multilayered semiarid aquifer (Campo de Cartagena, SE Spain). *Hydrological Processes* 28, 2223–2236.
- Baudron P., Cockenpot S., López Castejón F., Radakovitch O., Gilabert J., Mayer A., García Aróstegui J.-L., Martínez-Vicente D., Leduc C., Claude C., 2015. Combining Radon, short-lived Radium isotopes and hydrodynamic modeling to assess submarine groundwater discharge from an anthropized semiarid watershed to a Mediterranean lagoon (Mar Menor, SE Spain). *Journal of Hydrology* 525: 55-71.
- Beck A.J., Rapaglia J.P., Cochran J.K., Bokuniewicz H.J., 2007. Radium mass-balance in Jamaica Bay, NY: Evidence for a substantial flux of submarine groundwater. *Marine Chemistry* 106, 419–441.
- Beck A.J., Rapaglia J.P., Cochran J.K., Bokuniewicz H.J., Yang S., 2008. Submarine groundwater discharge to Great South Bay, NY, estimated using Ra isotopes. *Marine Chemistry* 109, 279-291.
- Blanco A. C., Watanabe A., Nadaoka K., Motooka S., Herrera E. C., Yamamoto T., 2011. Estimation of Nearshore Groundwater Discharge and Its Potential Effects on a Fringing Coral Reef. *Marine Pollution Bulletin* 62 (4): 770–85. doi:10.1016/j.marpolbul.2011.01.005.
- Blavoux B., Gilli E., and Rousset C., 2004. Alimentation et origine de la salinité de la source sous-marine de Port-Miou (Marseille–Cassis). Principale émergence d’un réseau karstique hérité du Messinien. *Comptes Rendus Geoscience* 336 (6): 523–33. doi:10.1016/j.crte.2003.10.027.
- Borges A., Delille B., Schiettecatte L.-S., Gazeau F., Abril G., Frankignoulle M., 2004. Gas Transfer Velocities of CO₂ in Three European Estuaries (Randers Fjord, Scheldt and Thames). *Limnology & Oceanography* 49 (5). <http://orbi.ulg.ac.be/handle/2268/2695>.
- Burnett W.C., Bokuniewicz H., Huettel M., Moore W.S., Taniguchi M., 2003a. Groundwater and porewater inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry* 66, 3-33.

- Burnett W.C., Cable J.E., and Corbett D.R., 2003b. Radon Tracing of Submarine Groundwater Discharge in Coastal Environments. In *Land and Marine Hydrogeology*, edited by M. Taniguchi, K. Wang, and T. Gamo, Elsevier, 25–42.
- Burnett W.C., and Dulaiova H., 2003. Estimating the Dynamics of Groundwater Input into the Coastal Zone via Continuous Radon-222 Measurements. *Journal of Environmental Radioactivity* 69 (1-2): 21–35. doi:10.1016/S0265-931X(03)00084-5.
- Burnett W.C., and Dulaiova H., 2006. Radon as a tracer of submarine groundwater discharge into a boat basin in Donnalucata, Sicily. *Continental Shelf Research* 26, 862–873.
- Burnett W.C., Aggarwal P.K., Aureli A., Bokuniewicz H., Cable J.E., Charette M.A., Kontar E., *et al.*, 2006. Quantifying Submarine Groundwater Discharge in the Coastal Zone via Multiple Methods. *Science of The Total Environment* 367 (2-3): 498–543. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.05.009.
- Burnett W.C., Santos I.R., Weinstein Y., Swarzenski P.W., Herut P.W., 2007. Remaining Uncertainties in the Use of Rn-222 as a Quantitative Tracer of Submarine Groundwater Discharge. In *A New Focus on Groundwater-Seawater Interactions*, IAHS Publ. 312, 109–18. Perugia, Italy: Sanford, W., Langevin, C., Polemio, M., Povinec, P.
- Burnett W.C., Peterson R., Moore W.S., de Oliveira J., 2008. Radon and Radium Isotopes as Tracers of Submarine Groundwater Discharge – Results from the Ubatuba, Brazil SGD Assessment Intercomparison. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 76 (3): 501–11. doi:10.1016/j.ecss.2007.07.027.
- Cabezas, F., 2009. Balance hídrico del Mar Menor (Murcia), in: *El Mar Menor: Estado Actual Del Conocimiento Científico*. Publications of the IEA Foundation. Murcia, 167–206.
- Cable J.E., Burnett W.C., Chanton J. P., Weatherly G.L., 1996. Estimating Groundwater Discharge into Northeastern Gulf of Mexico Using Radon₂₂₂. *Earth and Planetary Science Letters* 144: 591–604.
- Cable J.E. and Martin J.B., 2008. In situ evaluation of nearshore marine and fresh pore water transport into Flamengo Bay, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 71, 473e483.
- Cavalera T., 2007. Etude Du Fonctionnement et Du Bassin D'alimentation de La Source Sous-Marine de Port Miou (Cassis, Bouches-Du-Rhône). Approche Multicritère. Thèse de doctorat. Aix-Marseille Université.
- Charette M.A., Moore W.S., Burnett W.C., 2008. Uranium- and Thorium-Series Nuclides as Tracers of Submarine Groundwater Discharge (in U-Th Series Nuclides in Aquatic Systems), in: *Radioactivity in the Environment, Radioactivity in the Environment*. Elsevier, 155–191. doi:10.1016/S1569-4860(07)00005-8
- Chen Y.-T., Tung T.-H., Wang L.-C., Lu C.-J., 2014. Field study of using naturally occurring radon to assess the dense non- aqueous phase liquid distribution in saturated zone. *Journal of Environmental Radioactivity* 128, 75-83
- Clark J.F., Schlosser P., Simpson H. J., Stute M., Wanninkhof R., Ho D.T., 1995. Relationship Between Gas Transfer Velocities and Wind Speeds in the Tidal Hudson River Determined by the Dual Tracer Technique. *Air-water Gas Transfer*, 785–800.

- Cockenpot S., Claude C. and Radakovitch O., 2015. Estimation of air-water gas exchange coefficient in a shallow lagoon based on ^{222}Rn mass balance. *Journal of Environmental Radioactivity* 143, 58–69.
- Cole J.J., and Caraco N.F., 1998. Atmospheric Exchange of Carbon Dioxide in a Low-wind Oligotrophic Lake Measured by the Addition of SF_6 . *Limnology and Oceanography* 43: 647–56.
- Cook P.G., Wood C., White T., Simmons C.T., Fass T., Brunner P., 2008. Groundwater Inflow to a Shallow, Poorly-Mixed Wetland Estimated from a Mass Balance of Radon. *Journal of Hydrology* 354 (1-4): 213–26. doi:10.1016/j.jhydrol.2008.03.016.
- Corbett D.R., Burnett W.C., Cable P.H., Clark S.B., 1997. Radon Tracing of Groundwater Input into Par Pond, Savannah River Site. *Journal of Hydrology* 203 (1): 209–27.
- Corbett D.R., Burnett W.C., Cable P.H., Clark S.B., 1998. A Multiple Approach to the Determination of Radon Fluxes from Sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 236 (1): 247–53.
- Corbett D.R., Dillon K., Burnett W.C., Chanton J., 2000. Estimating the Groundwater Contribution into Florida Bay via Natural Tracers, ^{222}Rn and CH_4 . *Limnology and Oceanography* 45 (7): 1546–57.
- Cortes J.M., Antoranz A., Menvielle S., Ratsimandresy A., Cisneros J., Ramos S., Cabrera M.C., Serrano V., Mateu J., 2000. La intrusion marina en el sistema de cuevas Moraig-Toix. Un estudio para la recuperacion del acuífero de la depresion de Benissa (Marina Alta - Alicante). Ve Congreso Geologico de Espana. Alicante: 26p.
- Crusius J., and Wanninkhof R., 2003. Gas Transfer Velocities Measured at Low Wind Speed over a Lake. *Limnology and Oceanography* 48 (3): 1010–17.
- Cyronak T., Santos I.R., Erler D.V., Eyre B.D., 2013. Groundwater and Porewater as Major Sources of Alkalinity to a Fringing Coral Reef Lagoon (Muri Lagoon, Cook Islands). *Biogeosciences* 10 (4): 2467–80. doi:10.5194/bg-10-2467-2013.
- Deacon E.L., 1977. Gas Transfer to and Across an Air-water Interface. *Tellus* 29 (4): 363–74.
- Debreu L., Marchesiello P., Penven P., Cambon G., 2012. Two-way nesting in split-explicit ocean models: Algorithms, implementation and validation. *Ocean Model.* 49-50, 1–21.
- Diersch H.G., 1996. Interactive, Graphics-Based Finite Element Simulation System FEFLOW For Modeling Groundwater Flow, Contaminant Mass and Heat Transport. WASY Institute for Water Resource Planning and System Research Ltd., Berlin, Germany.
- Dulaiova H., Peterson R., Burnett W.C., Lane-Smith D., 2005. A Multi-detector Continuous Monitor for Assessment of ^{222}Rn in the Coastal Ocean. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 263 (2): 361–63.
- Dulaiova H., and Burnett W.C., 2006. Radon Loss Across the Water-air Interface (Gulf of Thailand) Estimated Experimentally from ^{222}Rn - ^{224}Ra . *Geophysical Research Letters* 33 (5). doi:10.1029/2005GL025023.
- Dulaiova H., Burnett W.C., Chanton J.P., Moore W.S., Bokuniewicz H.J., Charrette M.A., Sholkovitz E., 2006. Assessment of Groundwater Discharges into West Neck Bay, New York, via Natural Tracers. *Continental Shelf Research* 26 (16): 1971–1983.

- Dulaiova H., Gonnee M.E., Henderson P.B., Charette M.A., 2008. Geochemical and physical sources of radon variation in a subterranean estuary - Implications for groundwater radon activities in submarine groundwater discharge studies. *Marine Chemistry*, 110(1-2), 120-127.
- Dulaiova H., and Burnett W.C., 2008. Evaluation of the Flushing Rates of Apalachicola Bay, Florida via Natural Geochemical Tracers. *Marine Chemistry* 109 (3-4): 395–408. doi:10.1016/j.marchem.2007.09.001.
- Edson J.B., Fairall C.W., Bariteau L., Zappa C.J., 2011. Direct covariance measurement of CO₂ gas transfer velocity during the 2008 Southern Ocean Gas Exchange Experiment: Wind speed dependency. *Journal of Geophysical Research* 116 [http:// dx.doi.org/10.1029/2011JC007022](http://dx.doi.org/10.1029/2011JC007022).
- Emery W.J. and Thomson R.E., 2001. Data analysis methods in physical oceanography. 2nd ed. Elsevier. Amsterdam. 639 pp.
- Ferrarin C., Rapaglia J., Zaggia L., Umgiesser G., Zuppi G.M., 2008. Coincident application of a mass balance of radium and a hydrodynamic model for the seasonal quantification of groundwater flux into the Venice Lagoon, Italy. *Marine Chemistry* 112, 179–188.
- Fleury P., Bakalowicz M. and De Marsily G., 2007. Submarine springs and coastal karst aquifers: A review. *Journal of Hydrology*, 339: 79-92.
- Fournillon A., 2012. Modélisation géologique 3D et hydrodynamique appliquées aux réservoirs carbonatés karstiques : caractérisation des ressources en eau souterraine de l'Unité du Beausset (Var et Bouches-du-Rhône, SE France). Thèse de doctorat. Aix-Marseille Université.
- Frankignoulle M., Gattuso J.P., Biondo R., Bourge I., Copin-Montégut G., Pichon M., 1996. Carbon Fluxes in Coral Reefs. II. Eulerian Study of Inorganic Carbon Dynamics and Measurement of Air-sea CO₂ Exchanges. *Marine Ecology Progress Series* 145: 123–32.
- García-Aróstegui J.L., Jiménez-Martínez J., Baudron P., Martínez-Vicente D., Guerra J., 2012. Geometría del Campo de Cartagena e implicaciones en el funcionamiento hidrogeológico, in: Nuevas Aportaciones Al Conocimiento De Los Acuíferos Costeros, *Serie Hidrogeología y Aguas Subterráneas*. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, pp. 439–449.
- García-Orellana J., Cochran J.K., Bokuniewicz H., Daniel J.W.R., Rodellas V., Heilbrun C., 2014. Evaluation of ²²⁴Ra as a tracer for submarine groundwater discharge in Long Island Sound (NY). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 141, 314–330. doi:10.1016/j.gca.2014.05.009
- García-Pintado J., Martínez-Mena M., Barberá G.G., Albaladejo J., Castillo V.M., 2007. Anthropogenic nutrient sources and loads from a Mediterranean catchment into a coastal lagoon: Mar Menor, Spain. *Science of the Total Environment* 373, 220–239.
- García-Solsona E., 2009. Submarine Groundwater Discharge in coastal Mediterranean areas by using radium isotopes: Venice lagoon, Minorca and Castello. Facultat de Ciències, Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals.
- García-Solsona E., Masqué P., García-Orellana J., Rapaglia J., Beck A.J., Cochran J.K., Bokuniewicz H.J., Zaggia L., Collavini F., 2008a. Estimating Submarine Groundwater Discharge around Isola La Cura, Northern Venice Lagoon (Italy), by Using the Radium Quartet. *Marine Chemistry* 109 (3-4): 292–306. doi:10.1016/j.marchem.2008.02.007.
- García-Solsona E., García-Orellana J., Masqué P., Dulaiova H., 2008b. Uncertainties Associated with ²²³Ra and ²²⁴Ra Measurements in Water via a Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). *Marine Chemistry* 109 (3-4): 198–219. doi:10.1016/j.marchem.2007.11.006.

- Garcia-Solsona E., Garcia-Orellana J., Masqué P., Garcés E., Radakovitch O., Mayer A., Estradé S., Basterretxea G., 2010a. An assessment of karstic submarine groundwater and associated nutrient discharge to a Mediterranean coastal area (Balearic Islands, Spain) using radium isotopes. *Biogeochemistry* 97, 211–229.
- Garcia-Solsona E., Garcia-Orellana J., Masqué P., Rodellas V., Mejías M., Ballesteros B., Domínguez J.A., 2010b. Groundwater and Nutrient Discharge through Karstic Coastal Springs Castelló, Spain). *Biogeosciences* 7 (9): 2625–38. doi:10.5194/bg-7-2625-2010.
- Gattacceca J.C., Mayer A., Cucco A., Claude C., Radakovitch O., Vallet-Coulomb C., Hamelin B., 2011. Submarine groundwater discharge in a subsiding coastal lowland: A 226Ra and 222Rn investigation in the Southern Venice lagoon. *Applied Geochemistry* 26, 907–920.
- Giffin C., Kaufman A., and Broecker W., 1963. Delayed Coincidence Counter for the Assay of Actinon and Thoron. *Journal of Geophysical Research* 68 (6): 1749–57.
- Gilli E., 2001. Compilation d'anciennes mesures de débit à Port Miou. Apport à l'hydrogéologie de la Basse Provence. Proc. of: 7ème colloque d'hydrologie en pays calcaire et en milieu fissuré. Besançon, 20-22 septembre 2001. *Sciences et techniques de l'environnement*, mém. H.S. 2: 157- 160.
- Gilli E., 2002. Etude préalable sur le drainage des karsts littoraux. *Rapport d'étude*, Agence de l'eau RMC, Janvier 2002: 83 pp.
- Gilli E. *et al.*, 2009. Localisation des émergences karstiques des Calanques de Cassis et de la Baie de la Ciotat. *Centre d'Etude du Karst – projet KarstEAU*, avec la collaboration de A. Fournillon, A.Tassy et B. Arfib, 49 pp.
- Godoy J.M., Souza T.A., Godoy M.L.D.P., Moreira I., Carvalho Z.L., Lacerda L.D., Fernandes F.C., 2013. Groundwater and Surface Water Quality in a Coastal Bay with Negligible Fresh Groundwater Discharge: Arraial Do Cabo, Brazil. *Marine Chemistry* 156 (October): 85–97. doi:10.1016/j.marchem.2013.05.004.
- Gonnee M.E., Morris P.J., Dulaiova H., Charrette M.A., 2008. New Perspectives on Radium Behavior within a Subterranean Estuary. *Marine Chemistry* 109 (3-4): 250–67. doi:10.1016/j.marchem.2007.12.002.
- Gruebel K.A., and Martens C.S., 1984. Radon-222 Tracing of Sediment-Water Chemical Transport in an Estuarine Sediment. *Limnology and Oceanography* 29 (3): 587–97.
- Gwak Y.-S., Kim S.-H., Lee Y.-W., Khim B.-K., Hamm S.-Y., Kim S.-W., 2014. Estimation of Submarine Groundwater Discharge in the Il-Gwang Watershed Using Water Budget Analysis and ²²²Rn Mass Balance: ESTIMATION OF SUBMARINE GROUNDWATER. *Hydrological Processes* 28 (11): 3761–75. doi:10.1002/hyp.9927.
- Hancock G.J., Webster I.T., and Stieglitz T.C., 2006. Horizontal Mixing of Great Barrier Reef Waters: Offshore Diffusivity Determined from Radium Isotope Distribution. *Journal of Geophysical Research* 111 (C12019).
- Hartman B., and Hammond D.E., 1985. Gas Exchange in San Francisco Bay. In *Temporal Dynamics of an Estuary: San Francisco Bay*, 59–68. Springer. http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-009-5528-8_4.

- Ho D.T., Law C.S., Smith M.J., Schlosser P., Harvey M., Hill P., 2006. Measurements of Air-sea Gas Exchange at High Wind Speeds in the Southern Ocean: Implications for Global Parameterizations. *Geophysical Research Letters* 33 (16). doi:10.1029/2006GL026817.
- Huettel M, Ziebis W, Forester S., 1996. Flow-induced uptake of particulate matter in permeable sediments. *Limnology & Oceanography* 41:309–22.
- IEA Foundation, 2011. Modelación hidrológica en zonas semiáridas - Subproyecto Modelización Hidrogeológica. Final report. Fundación Instituto Euromediterráneo del Agua, Murcia. 470pp.
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME), 1983. Campaña de prospección geofísica en el Campo de Cartagena (Murcia). Sondeos Eléctricos Verticales. Technical report. Madrid (Spain), *Geological Survey of Spain*, unpublished, 50pp
- Irie M., Al-Assad A., 2002. Basic Study of the Submarine Springs in Bassiya Gulf, Ministry of Irrigation, Water Research Center, Japan International Cooperation Agency, Japan Overseas Cooperation Volunteers, 83p.
- Jiménez-Martínez J., Candela L., García-Aróstegui J.L., Aragón R., 2012. A 3D geological model of Campo de Cartagena, SE Spain: Hydrogeological implications. *Geologica Acta* 10, 49–62.
- Kawabata H., Narita H., Harada K., Tsunogai S., Kusakabe M., 2003. Air-sea Gas Transfer Velocity in Stormy Winter Estimated from Radon Deficiency. *Journal of Oceanography* 59 (5): 651–61.
- Kholouiski S., 1995. Radon-222 Transfer Coefficients in Atlantic and Pacific Oceans. The Influence of Temperature and Wind. *Airwater Gas Transfer*, Edited by: Jahne, B. and Monahan, E, 713–22.
- Kim G., Lee K.-K., Park K.S., Hwang D.W., Yang H.S., 2003. Large submarine groundwater discharge (SGD) from a volcanic island. *Geophysical Research Letters* 30 (21).
- Kluge T., von Rohden C., Sonntag P., Lorenz S., Wieser M., Aeschbach-Hertig W., Ilmberger J., 2012. Localising and Quantifying Groundwater Inflow into Lakes Using High-precision 222Rn Profiles. *Journal of Hydrology* 450-451: 70–81. doi:10.1016/j.jhydrol.2012.05.026.
- Knee K.L. and Paytan A., 2011. Submarine Groundwater Discharge: A Source of Nutrients, Metals, and Pollutants to the Coastal Ocean, in: Wolanski, E., McLusky, D. (Eds.), *Treatise on Estuarine and Coastal Science*. Elsevier, pp. 205–233. doi:10.1016/B978-0-12-374711-2.00410-1
- Kohout, 1966. Submarine springs. *The Encyclopedia of Oceanology*, New York: 878-883.
- Kremer J. N., Reischauer A., and D'Avanzo C., 2003. Estuary-specific Variation in the Air-water Gas Exchange Coefficient for Oxygen. *Estuaries* 26 (4): 829–36.
- Krest J.M., Moore W.S., *et al.*, 1999. 226Ra and 228Ra in the Mixing Zones of the Mississippi and Atchafalaya Rivers: Indicators of Groundwater Input. *Marine Chemistry* 64 (3): 129–52.
- Lee DR., 1977. A device for measuring seepage flux in lakes and estuaries. *Limnology & Oceanography* 22:140–7
- Lee Y.-W. and Kim G., 2007. Linking groundwater-borne nutrients and dinoflagellate red-tide outbreaks in the southern sea of Korea using a Ra tracer. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 71, 309–317. doi:10.1016/j.ecss.2006.08.004

- Lee Y., Kim G., Lim W., Hwang D., 2010. A relationship between submarine-groundwater borne nutrients traced by Ra isotopes and the intensity of dinoflagellate red-tides occurring in the southern sea. *Limnology & Oceanography* 55, 1–10.
- Lee E., Hyun Y., and Lee K.K., 2013. Sea Level Periodic Change and Its Impact on Submarine Groundwater Discharge Rate in Coastal Aquifer. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 121-122 (April): 51–60. doi:10.1016/j.ecss.2013.02.011.
- Lefebvre K., Barbecot F., Ghaleb B., Larocque C., Gagné S., 2013. Full range determination of ^{222}Rn at the watershed scale by liquid scintillation counting. *Applied Radiation and Isotopes* 75, 71–76.
- Li Y.-H. and Gregory S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 703–714.
- Lillo Carpio M., 1978. Geomorfología litoral del Mar Menor. Universidad de Murcia. *Papeles del Departamento de Geografía* 8, 9–48.
- Liss P.S., 1983. Gas Transfer: Experiments and Geochemical Implications. In *Air-Sea Exchange of Gases and Particles*, edited by P. S. Liss and W.G. Slinn, Dordrecht, The Netherlands: Reidel.
- Liss P.S., and Merlivat L., 1986. Air-sea Gas Exchange Rates: Introduction and Synthesis. In *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, edited by P. Buat-Menard, Boston, MA: Reidel, 113–29.
- Lorenzen G., Sprenger C., Baudron P., Gupta D., Pekdeger A., 2012. Origin and dynamics of groundwater salinity in the alluvial plains of western Delhi and adjacent territories of Haryana State, India. *Hydrological Processes* 26, 2333–2345.
- Loveless A.M., Oldham C.E. and Hancock G.J., 2008. Radium isotopes reveal seasonal groundwater inputs to Cockburn Sound, a marine embayment in Western Australia. *Journal of Hydrology* 351, 203–217.
- Macintyre S., Wanninkhof R., and Chanton J.P., 1995. Trace Gas Exchange Across the Air-sea Interface in Freshwater and Coastal Marine Environments. In *Biogenic Trace Gases: Measuring Emissions from Soil and Water*, edited by P.A. Matson and R.C. Harriss, Blackwell Science Ltd, 52–97.
- Martens C.S., Klump J.V., and Kipphut G.W., 1980. Sediment-water Chemical Exchange in the Coastal Zone Traced by in Situ Radon-222 Flux Measurements. *Science* 208 (4441): 285–88.
- Martínez-Alvarez V., Gallego-Elvira B., Maestre-Valero J.F., Tanguy M., 2011. Simultaneous solution for water, heat and salt balances in a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 91, 250–261.
- McCoy C.A., Corbett D.R., Cable J.E., Spruill R.K., 2007. Hydrogeological Characterization of Southeast Coastal Plain Aquifers and Groundwater Discharge to Onslow Bay, North Carolina (USA). *Journal of Hydrology* 339 (3-4): 159–71. doi:10.1016/j.jhydrol.2007.03.008.
- McGillis W.R., Edson J.B., Ware J.D., Dacey J.W.H., Hare J.E., Fairall C.W., Wanninkhof R., 2001. Carbon Dioxide Flux Techniques Performed During GasEx-98. *Marine Chemistry* 75: 267–80.

- Mejías M., Ballesteros B.J., Antón-Pacheco C., Domínguez J.A., Garcia-Orellana J., Garcia-Solsona E., Masqué P., 2012. Methodological study of submarine groundwater discharge from a karstic aquifer in the Western Mediterranean Sea. *Journal of Hydrology* 464–465, 27–40.
- Michael H.A., Mulligan A.E. and Harvey C.F., 2005. Seasonal oscillations in water exchange between aquifers and the coastal ocean. *Nature* 436, 1145e1148. <http://dx.doi.org/10.1038/nature03935>.
- Michael H.A., Charette M.A. and Harvey C.F., 2011. Patterns and variability of groundwater flow and radium activity at the coast: A case study from Waquoit Bay, Massachusetts. *Marine Chemistry* 127, 100–114.
- Moore W.S., 1996. Large Groundwater Inputs to Coastal Waters Revealed by ^{226}Ra Enrichments. *Nature* 380 (612-614).
- Moore W.S., 1999. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water. *Marine Chemistry* 65, 111–125. doi:10.1016/S0304-4203(99)00014-6
- Moore W.S., 2000. Determining Coastal Mixing Rates Using Radium Isotopes. *Continental Shelf Research* 20: 1993–2007.
- Moore W.S., 2007. Radon and Radium Isotopes as Tracers of Coastal Mixing and Submarine Groundwater Discharge. *Water and Environment News* 23: 14–23.
- Moore W.S., 2008. Fifteen years experience in measuring ^{224}Ra and ^{223}Ra by delayed-coincidence counting. *Marine Chemistry* 109, 188–197.
- Moore W.S., and Arnold R., 1996. Measurement of ^{223}Ra and ^{224}Ra in Coastal Waters Using a Delayed Coincidence Counter. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)* 101 (C1): 1321–29.
- Moore W.S., and Krest J.M., 2004. Distribution of ^{223}Ra and ^{224}Ra in the Plumes of the Mississippi and Atchafalaya Rivers and the Gulf of Mexico. *Marine Chemistry* 86: 105–19.
- Moore W.S., Sarmiento J.L., and Key R.M., 2008. Submarine Groundwater Discharge Revealed by ^{228}Ra Distribution in the Upper Atlantic Ocean. *Nature Geoscience* 1 (5): 309–11. doi:10.1038/ngeo183.
- Moore W.S., Beck M., Riedel T., Rutgers van der Loeff M., Dellwig O., Shaw T.J., Schnetger B., Brumsack H.-J., 2011. Radium-based Pore Water Fluxes of Silica, Alkalinity, Manganese, DOC, and Uranium: A Decade of Studies in the German Wadden Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (21): 6535–55. doi:10.1016/j.gca.2011.08.037.
- Moore W.S., and Cai P., 2013. Calibration of RaDeCC Systems for ^{223}Ra Measurements. *Marine Chemistry* 156: 130–37. doi:10.1016/j.marchem.2013.03.002.
- Mulligan A.E., and Charrette M.A., 2006. Intercomparison of Submarine Groundwater Discharge Estimates from a Sandy Unconfined Aquifer. *Journal of Hydrology* 327 (3-4): 411–25. doi:10.1016/j.jhydrol.2005.11.056.
- Nightingale P.D., Malin G, Law C.S., Watson A.J., Liss P.S., Liddicoat M., Boutin J., Upstill-Goddard R., 2000. In Situ Evaluation of Air-sea Gas Exchange Parametrizations Using Novel Conservative and Volatile Tracers. *Global Biogeochemical Cycles* 14 (1): 373–87.

- Null K.A., Corbett D.R., DeMaster D.J., Burkholder J.M., Thomas C.J., Reed R.E., 2011. Porewater Advection of Ammonium into the Neuse River Estuary, North Carolina, USA. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 95 (2-3): 314–25. doi:10.1016/j.ecss.2011.09.016.
- Null K.A., Knee K.L., Crook E.D., de Sieyes N.R., Rebolledo-Vieyra M., Hernández-Terrones L., Paytan A., 2014. Composition and Fluxes of Submarine Groundwater along the Caribbean Coast of the Yucatan Peninsula. *Continental Shelf Research* 77 (April): 38–50. doi:10.1016/j.csr.2014.01.011.
- Oberdorfer J.A., Valentino M.A., and Smith S.V., 1990. Groundwater Contribution to the Nutrient Budget of Tomales Bay, California. *Biogeochemistry* 10 (3): 199–216.
- Ouyang Y., 2012. Estimation of Shallow Groundwater Discharge and Nutrient Load into a River. *Ecological Engineering* 38 (1): 101–104. doi:10.1016/j.ecoleng.2011.10.014.
- Paquier A.-E., Meulé S., Anthony E.J., Bernard G., 2014. Sedimentation and Erosion Patterns in a Low Shoot-density *Zostera Noltii* Meadow in the Fetch-limited Berre Lagoon, Mediterranean France. *Journal of Coastal Research* 70: 563–67. doi:10.2112/SI70-095.1.
- Paulsen R.J., Smith C.F., O'Rourke D., Wong T., 2001. Development and evaluation of an ultrasonic ground water seepage meter. *Ground Water* 39: 904–911.
- Peng T.-H., Takahashi T., and Broecker W.S., 1974. Surface Radon Measurements in the North Pacific Station Papa. *Journal of Geophysical Research* 79: 1772–80.
- Peng T.-H., Broecker W.S., Mathieu G.G., Li Y.-H., 1979. Radon Evasion Rates in the Atlantic and Pacific Oceans as Determined During the GEOSECS Program. *Journal of Geophysical Research* 84 (C5): 2471–86.
- Pérez-Ruzafa A., Fernández A.I., Marcos C., Gilabert J., Quispe J.I., García-Charton J.A., 2005. Spatial and temporal variations of hydrological conditions, nutrients and chlorophyll a in a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, Spain). *Hydrobiologia* 550, 11–27.
- Perni A. and Martínez-Paz J.M., 2013. A participatory approach for selecting cost-effective measures in the WFD context: The Mar Menor (SE Spain). *Science of The Total Environment* 458–460, 303–311.
- Pond S., 1975. The Exchanges of Momentum, Heat and Moisture at the Ocean-atmosphere Interface. In *Numerical Models of Ocean Circulation*, Nat. Acad. Sci., 26–38. Washington.
- Povinec P.P., Aggarwal P.K., Aureli A., Burnett W.C., Kontar E.A., Kulkarni K.M., Moore W.S., *et al.*, 2006. Characterisation of Submarine Groundwater Discharge Offshore South-eastern Sicily. *Journal of Environmental Radioactivity* 89 (1): 81–101. doi:10.1016/j.jenvrad.2006.03.008.
- Povinec P.P., Bokuniewicz H., Burnett W.C., Cable J., Charette M.A., Comanducci J.-F., Kontar E.A., *et al.*, 2008. Isotope Tracing of Submarine Groundwater Discharge Offshore Ubatuba, Brazil: Results of the IAEA–UNESCO SGD Project. *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (10): 1596–1610. doi:10.1016/j.jenvrad.2008.06.010.
- Povinec P.P., Burnett W.C., Beck A., Bokuniewicz H., Charrette M.A., Gonnee M.E., Groening M., *et al.*, 2012. Isotopic, Geophysical and Biogeochemical Investigation of Submarine Groundwater Discharge: IAEA-UNESCO Intercomparison Exercise at Mauritius Island. *Journal of Environmental Radioactivity* 104: 24–45. doi:10.1016/j.jenvrad.2011.09.009.

- Rama and Moore W.S., 1996. Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (23): 4645-4652.
- Rapaglia J., Ferrarin C., Zaggia L., Moore W.S., Umgiesser G., Garcia-Solsona E., Garcia-Orellana J., Masque P., 2010. Investigation of residence time and groundwater flux in Venice Lagoon: comparing radium isotope and hydrodynamical models. *Journal of Environmental Radioactivity* 101, 571–581.
- Raymond P.A., and Cole J.J., 2001. Gas Exchange in Rivers and Estuaries: Choosing a Gas Transfer Velocity. *Estuaries* 24 (2): 312–17.
- Robinson MA., 1996. A finite element model of submarine ground water discharge to tidal estuarine waters. PhD dissertation, Virginia Polytechnic Institute.
- Rodellas V., Garcia-Orellana J., Garcia-Solsona E., Masqué P., Domínguez J.A., Ballesteros B.J., Mejías M., Zarroca M., 2012. Quantifying groundwater discharge from different sources into a Mediterranean wetland by using ^{222}Rn and Ra isotopes. *Journal of Hydrology* 466–467, 11–22.
- Rodellas V., Garcia-Orellana J., Masqué P., Feldman M., Weinstein Y., 2015a. Submarine Groundwater Discharge as a Major Source of Nutrients to the Mediterranean Sea. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112 (13): 3926–30. doi:10.1073/pnas.1419049112.
- Rodellas V., Garcia-Orellana J., Masqué P., Font-Muñoz J.S., 2015b. The Influence of Sediment Sources on Radium-Derived Estimates of Submarine Groundwater Discharge. *Marine Chemistry* 171 (April): 107–17. doi:10.1016/j.marchem.2015.02.010
- Rodriguez Estrella T., 2004. Decisive influence of neotectonics of the water connection between the Mediterranean Sea, Mar Menor and the Campo de Cartagena aquifers (South-East of Spain). In: Groundwater and saline intrusion: selected papers from the 18th Salt Water Intrusion Meeting, 18 SWIM, Cartagena (Spain). IGME. Madrid.
- Santos I.R., Niencheski F., Burnett W.C., Peterson R., Chanton J., Andrade C.F.F., Milani I.B., Schmidt A., Knoeller K., 2008. Tracing anthropogenically driven groundwater discharge into a coastal lagoon from southern Brazil. *Journal of Hydrology* 353, 275–293.
- Santos I.R., Burnett W.C., Dittmar T., Suryaputra I.G.N.A., Chanton J., 2009a. Tidal pumping drives nutrient and dissolved organic matter dynamics in a Gulf of Mexico subterranean estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 1325–1339.
- Santos I.R., Dimova N., Peterson R.N., Mwashote B., Chanton J., Burnett W.C., 2009b. Extended time series measurements of submarine groundwater discharge tracers (^{222}Rn and CH_4) at a coastal site in Florida. *Marine Chemistry* 113, 137–147.
- Santos I.R., Burnett W.C., Chanton J., Dimova N., Peterson R.N., 2009c. Land or ocean?: Assessing the driving forces of submarine groundwater discharge at a coastal site in the Gulf of Mexico. *Journal of Geophysical Research* 114, C04012.
- Santos I.R. and Eyre B.D., 2011. Radon tracing of groundwater discharge into an Australian estuary surrounded by coastal acid sulphate soils. *Journal of Hydrology* 396, 246–257.
- Santos I.R., Lechuga-Deveze C., Peterson R.N., Burnett W.C., 2011. Tracing Submarine Hydrothermal Inputs into a Coastal Bay in Baja California Using Radon. *Chemical Geology* 282 (1-2): 1–10. doi:10.1016/j.chemgeo.2010.12.024.

- Santos I.R., Eyre B.D., and Huettel M., 2012. The Driving Forces of Porewater and Groundwater Flow in Permeable Coastal Sediments: A Review. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 98: 1–15. doi:10.1016/j.ecss.2011.10.024.
- Schiavo M.A., Hauser S. and Povinec P.P., 2009. Stable isotopes of water as a tool to study groundwater–seawater interactions in coastal south-eastern Sicily. *Journal of Hydrology* 364, 40–49.
- Scholten J.C., Khanh Pham M., Blinova O., Charette M.A., Dulaiova H., Eriksson M., 2010. Preparation of Mn-fiber Standards for the Efficiency Calibration of the Delayed Coincidence Counting System (RaDeCC). *Marine Chemistry* 121 (1-4): 206–14. doi:10.1016/j.marchem.2010.04.009.
- Schubert M., Freyer K., Treutler H.C., Weiss H., 2001. Using soil gas radon as an indicator for ground contamination by non-aqueous phase-liquids. *J. Soils Sed.* 1, 217e222.
- Schubert M., Balcazar M., Lopez A., Peña P., Flores J.H., Knöller K., 2007a. Combination of radon and stable isotope analysis as a tool for decision support concerning the remediation of NAPL-contaminated sites. *Isotopes Environ. Heal. Stud.* 43 (3), 215e226.
- Schubert M., Lehmann K. and Paschke A., 2007b. Determination of radon partition coefficients between water and organic liquids and their utilization for the assessment of subsurface NAPL contamination. *Sci. Total Environ.* 376, 306e316.
- Schubert M., Paschke A., Lau S., Geyer W., Knöller K., 2007c. Radon as a naturally occurring tracer for the assessment of residual NAPL contamination of aquifers. *Environ. Pollut.* 145 (3), 920e927.
- Schubert M., Paschke A., Lieberman E., Burnett W.C., 2012. Air–Water Partitioning of ²²²Rn and Its Dependence on Water Temperature and Salinity. *Environmental Science & Technology* 46 (7): 3905–11. doi:10.1021/es204680n.
- Sellinger, 1995. Groundwater flux into a portion of eastern Lake Michigan. *J Great Lakes Res.* 21:53–63.
- Senent M., Martínez-Vicente D., Cabezas F., García-Aróstegui J.L., Baudron P., 2009. Aproximación mediante modelización matemática a la evaluación de las descargas del acuífero cuaternario del Campo de Cartagena al Mar Menor (Murcia), in: *El Mar Menor: Estado Actual Del Conocimiento Científico*. Murcia, pp. 109–130.
- Sharif A., Tessier E., Bouchet S., Monperrus M., Pinaly H., Amouroux D., 2013. Comparison of Different Air–Water Gas Exchange Models to Determine Gaseous Mercury Evasion from Different European Coastal Lagoons and Estuaries. *Water, Air, & Soil Pollution* 224 (7). doi:10.1007/s11270-013-1606-1.
- Sholkovitz E., Herbold C., and Charrette M.A., 2003. An Automated Dye-Dilution Based Seepage Meter for the Time-Series Measurement of Submarine Groundwater Discharge. *Limnology and Oceanography: Methods* 1 (1): 16–28.
- Simonneau J., 1973. Mar Menor. Evolution sédimentologique et géochimique récente du remplissage. Ph. D. Thesis. Paul Sabatier University. Toulouse.

- Slomp C.P. and Van Cappellen P., 2004. Nutrient inputs to the coastal ocean through submarine groundwater discharge: controls and potential impact. *Journal of Hydrology* 295, 64–86. doi:10.1016/j.jhydrol.2004.02.018
- Smith A.J., 2004. Mixed convection and density-dependent seawater circulation in coastal aquifers. *Water Resources Research* 40, W08309.
- Smith L., and Zawadzki W., 2003. A Hydrogeologic Model of Submarine Groundwater Discharge: Florida Intercomparison Experiment. *Biogeochemistry* 66 (1-2): 95–110.
- Stefanon A. and Cotecchia F., 1969. Prime notizie sulle caratteristiche di efflusso e sulle modalita di investigazione delle sorgenti subacquee aifini di una loro captazione. *La Ricerca Scientifica*, 58: 165-195.
- Stieglitz T.C., 2005. Submarine Groundwater Discharge into the Near-shore Zone of the Great Barrier Reef, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 51 (1-4): 51–59. doi:10.1016/j.marpolbul.2004.10.055.
- Stieglitz T.C., Cook P.G., and Burnett W.C., 2010. Inferring Coastal Processes from Regional-scale Mapping of ²²²Rn and Salinity: Examples from the Great Barrier Reef, Australia. *Journal of Environmental Radioactivity* 101 (7): 544–52. doi:10.1016/j.jenvrad.2009.11.012.
- Stieglitz T.C., van Beek P., Souhaut M., Cook P.G., 2013a. Karstic Groundwater Discharge and Seawater Recirculation through Sediments in Shallow Coastal Mediterranean Lagoons, Determined from Water, Salt and Radon Budgets. *Marine Chemistry* 156: 73–84. doi:10.1016/j.marchem.2013.05.005.
- Stieglitz T.C., Clark J. F. and Hancock G. J., 2013b. The mangrove pump: The tidal flushing of animal burrows in a tropical mangrove forest determined from radionuclide budgets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 102, 12–22.
- Su N., Burnett W.C., MacIntyre H.L., Liefer J.D., Peterson R.N., Viso R., 2013. Natural Radon and Radium Isotopes for Assessing Groundwater Discharge into Little Lagoon, AL: Implications for Harmful Algal Blooms. *Estuaries and Coasts* 1–18. doi:10.1007/s12237-013-9734-9
- Sun Y. and Torgersen T., 1998. The effects of water content and Mn-fiber surface conditions on ²²⁴Ra measurement by ²²⁰Rn emanation. *Marine Chemistry* 62, 299–306.
- Sweeney C, Gloor E., Jacobson A.R., Key R.M., McKinley G., Sarmiento J.L., Wanninkhof R., 2007. Constraining Global Air-sea Gas Exchange for CO₂ with Recent Bomb ¹⁴C Measurements. *Global Biogeochemical Cycles* 21 (2): n/a–n/a. doi:10.1029/2006GB002784.
- Taniguchi M., 1995. Change in groundwater seepage rate into Lake Biwa, Japan. *Japan Journal of Limnology* ;56:261–7.
- Taniguchi M., and Fukuo Y., 1993. Continuous Measurements of Ground-Water Seepage Using an Automatic Seepage Meter. *Ground Water*, sec. 31 (4).
- Taniguchi M., and Iwakawa H., 2001. Measurements of Submarine Groundwater Discharge Rates by a Continuous Heat-Type Automated Seepage Meter in Osaka Bay, Japan. *Journal of Groundwater Hydrology*, sec. 43 (4).
- Taniguchi M., Burnett W.C., Cable J.E., Turner J.V., 2002. Investigation of Submarine Groundwater Discharge. *Hydrological Processes* 16 (11): 2115–29. doi:10.1002/hyp.1145.

- Taniguchi M., Ishitobi T., Shimada J., 2006. Dynamics of submarine groundwater discharge and freshwater-seawater interface. *Journal of Geophysical Research* 111, C01008.
- Taniguchi M., Stieglitz T., Ishitobi T., 2008. Temporal variability of water quality of submarine groundwater discharge in Ubatuba, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 76 (3), 484e492.
- Tassy A., 2012. Karsts Côtiers et Canyons Sous-Marins de La Marge Provençale Au Cénozoïque: Contrôle Géodynamique, Eustatique, Hydrologique et Structural. Aix-Marseille Université. <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-00830299/>.
- Tassy A., Maxwell M., Borgomano J., Arfib B., Fournier F., Gilli E., Guglielmi Y., 2014. Electrical Resistivity Tomography (ERT) of a Coastal Carbonate Aquifer (Port-Miou, SE France). *Environmental Earth Sciences* 71 (2): 601–8. doi:10.1007/s12665-013-2802-4.
- Teatini P., Tosi L., Viezzoli A., Baradello L., Zecchin M., Silvestri S., 2011. Understanding the hydrogeology of the Venice Lagoon subsurface with airborne electromagnetics. *Journal of Hydrology* 411, 342–354.
- Turner S.M., Malin G., Nightingale P.D., Liss P.S., 1996. Seasonal Variation of Dimethyl Sulphide in the North Sea and an Assessment of Fluxes to the Atmosphere. *Marine Chemistry* 54 (3): 245–62.
- Tse K.C. and Jiao J.J., 2008. Estimation of submarine groundwater discharge in Plover Cove, Tolo Harbour, Hong Kong by 222Rn. *Marine Chemistry* 111, 160–170. doi:10.1016/j.marchem.2008.04.012
- Uddameri V., Singaraju S., and Hernandez E.A., 2014. Temporal Variability of Freshwater and Pore Water Recirculation Components of Submarine Groundwater Discharges at Baffin Bay, Texas. *Environmental Earth Sciences* 71 (6): 2517–33. doi:10.1007/s12665-013-2902-1.
- Ullman W.J., and Aller R.C., 1982. Diffusion Coefficients in Nearshore Marine Sediments. *Limnology and Oceanography* 27 (3): 552–56.
- UNESCO: Submarine groundwater discharge, Management implications, measurements and effects, Paris, United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization IHP-VI, Series on Groundwater, 5, 2004.
- Upstill-Goddard R.C., 2006. Air–sea Gas Exchange in the Coastal Zone. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 70 (3): 388–404. doi:10.1016/j.ecss.2006.05.043.
- Vachon D., and Prairie Y.T. 2013. The Ecosystem Size and Shape Dependence of Gas Transfer Velocity Versus Wind Speed Relationships in Lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 70 (12): 1757–64. doi:10.1139/cjfas-2013-0241.
- Velasco J., Lloret J., Millan A., Marin A., Barahona J., Abellan P., Sanchez-Fernandez D., 2006. Nutrient and particulate inputs into the Mar Menor Lagoon (SE Spain) from an intensive agricultural watershed. *Water, Air, & Soil Pollution* 176, 37–56.
- Wängberg I., Schmolke S., Schager P., Munthe J., Ebinghaus R., Iverfeldt., 2001. Estimates of Air-sea Exchange of Mercury in the Baltic Sea. *Atmospheric Environment* 35 (32): 5477–84.
- Wanninkhof R., 1992. Relationship Between Wind Speed and Gas Exchange over the Ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans (1978–2012)* 97 (C5): 7373–82.

Wanninkhof R., 2014. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnology and Oceanography: Methods* 12, 351-362.

Wanninkhof R., Ledwell J.R., and Broecker W.S., 1985. Gas Exchange-Wind Speed Relation Measured with Sulfur Hexafluoride on a Lake. *Science* 227 (4691): 1224–26. doi:10.1126/science.227.4691.1224.

Wanninkhof R., Asher W.E., Ho D.T., Sweeney C., McGillis W.R., 2009. Advances in Quantifying Air-Sea Gas Exchange and Environmental Forcing. *Annual Review of Marine Science* 1 (1): 213–44. doi:10.1146/annurev.marine.010908.163742.

Weinstein Y., Burnett W.C., Swarzenski P.W., Shalem Y., Yechieli Y., Herut B., 2007. Role of aquifer heterogeneity in fresh groundwater discharge and seawater recycling: An example from the Carmel coast, Israel. *Journal of Geophysical Research* 112, C12016.

Weinstein Y., Yechieli Y., Shalem Y., Burnett W.C, Swarzenski P.W., Herut B., 2011. What Is the Role of Fresh Groundwater and Recirculated Seawater in Conveying Nutrients to the Coastal Ocean? *Environmental Science & Technology* 45 (12): 5195–5200. doi:10.1021/es104394r.

Aminot A. et K erouel R. "Hydrologie des écosystèmes marins ; paramètres et analyses". IFREMER.
<http://envlit.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/dossiers/prelevementhydro/chapitre8.html>

DURRIDGE : www.durridge.com/

GraphText, LHA : <http://www.lha.univ-avignon.fr/>

MERMEX : http://mermex.pytheas.univ-amu.fr/?page_id=62

MISTRALS : <http://www.mistrals-home.org/spip/?lang=fr>

SICMED : <http://www.sicmed.net/>

Résumé : La notion d'apports d'eaux souterraines en zone côtière, appelés SGD pour "Submarine Groundwater Discharge", désigne l'ensemble des flux d'eau qui circulent à travers le plancher océanique et rejoignent la colonne d'eau marine. De nombreuses études ont montré que ces SGD pouvaient constituer des apports considérables d'eau ainsi que de nutriments ou de contaminants. Au contact de la roche et des sédiments, les eaux souterraines s'enrichissent en radioéléments, tels que le radon-222 (^{222}Rn) et les isotopes 223 et 224 du radium (^{223}Ra et ^{224}Ra). Le suivi de ces radioéléments en zone côtière permet de tracer les apports de SGD et leurs bilans de masse permettent de quantifier leurs flux. Cette méthode est utilisée depuis plusieurs années, mais les termes des bilans qui correspondent aux interfaces "sédiment-eau" et "air-eau" restent difficiles à appréhender. L'objectif de cette thèse est d'apporter, à partir de l'étude de trois zones côtières Méditerranéennes, des précisions sur ces termes afin de permettre une meilleure quantification des flux de SGD. Pour l'interface air-eau, les flux de dégazage vers l'atmosphère et les coefficients de transfert du gaz radon ont été estimés pour différentes conditions de vent sur l'étang de Berre (Bouches-du-Rhône). Deux équations empiriques reliant ce coefficient et la vitesse du vent ont été établies et ont mis en évidence un dégazage permanent, même en l'absence de vent. Ce résultat est important car l'équation du flux atmosphérique du radon utilisée dans les calculs de bilan de la littérature ne prend généralement pas en compte ce terme de dégazage lorsqu'il n'y a pas de vent. Les bilans peuvent donc être faussés. Pour l'interface sédiment-eau, l'étude de la lagune de Mar Menor (Espagne) a permis d'évaluer comment la remise en suspension des sédiments et les flux diffusifs de radioéléments depuis le sédiment peuvent affecter leur bilan de masse. Nous décrivons dans ces travaux une méthode de calcul et d'évaluation en laboratoire pour chacun de ces flux et proposons une nouvelle approche pour estimer le flux diffusif du radium. Le bilan des apports en eaux souterraines a été estimé pour ces deux sites (étang de Berre et Mar Menor) et pour le système karstique côtier de la Calanque de Port-Miou (Bouches-du-Rhône). Si aucun apport souterrain n'a été détecté dans l'étang de Berre, les flux de SGD estimés dans Mar Menor représentent des flux d'eau 5 à 200 fois plus élevés que les apports par les rivières. Nous avons montré que les apports directs depuis l'aquifère ne représentent que 2 à 23 % de ces SGD, qui sont majoritairement causés par de la recirculation d'eau à travers les sédiments sous l'effet du pompage par la marée. Les suivis de radioéléments dans la lagune ont été pour la première fois combinés à un modèle hydrodynamique qui a permis de localiser précisément les apports de l'aquifère par SGD. A Port-Miou, l'apport d'eau saumâtre par la source karstique se fait en surface et l'absence de mélange vertical induit un système bi-couche de la colonne d'eau. Le modèle en boîte permettant d'estimer les bilans doit alors absolument en tenir compte et la profondeur de la boîte doit être définie à partir de profils verticaux de salinité. Nous avons également démontré qu'une bonne estimation de la valeur moyenne des radioéléments et de la salinité constituait un paramètre important pour l'estimation du bilan, et permet d'en minimiser les erreurs. La combinaison des bilans en radioéléments avec ceux d'eau et de sel nous a permis d'estimer un débit de la source d'environ $5 \text{ m}^3/\text{s}$. Cette valeur est très proche de celle mesurée dans la source par différence de pression et atteste ainsi de la fiabilité de cette méthode pour les systèmes karstiques.

Mots-clés : Apports d'eaux souterraines, Radon, Radium, Flux diffusif, Flux atmosphérique, Zone côtière.

Abstract: Submarine Groundwater Discharges usually named SGD refer to all water flux moving through the sea floor and reaching the marine water column. Many studies have showed that SGD may represent important inputs of water, nutrients as well as contaminants to the coastal zone. In contact with rocks and sediments, groundwater is enriched in radionuclides, such as radon-222 (^{222}Rn) and radium isotopes 223 and 224 (^{223}Ra and ^{224}Ra). Monitoring these radionuclides in coastal areas allows to trace SGD inputs while their fluxes may be quantified through their mass balances. This method has been used for many years, even though the terms from the mass balance related to sediment-water and air-water interfaces remain difficult to manage. The objective of this thesis is to develop methods to better describe and evaluate these terms, in order to get a better quantification of SGD fluxes. Studies were conducted on three contrasted Mediterranean coastal areas. For the air-water interface, the atmospheric flux and the gas transfer coefficient of radon have been estimated for different wind conditions on the Berre lagoon (Bouches-du-Rhône). Two empirical equations linking this coefficient to wind speed have been established. They highlight a permanent flux, even without wind. This result is important because the equation of radon atmospheric flux used in mass balance calculations in the literature do not take into account this degassing term for no wind conditions, and this may induce error in the estimation of mass balances. For the sediment-water interface, the study of the Mar Menor lagoon (Spain) allows us to evaluate the influence on the mass balances of sediment resuspension and diffusive flux of radionuclides across the sea floor. New methods are proposed here in order to calculate and evaluate each of these fluxes, as well as a new approach for estimating the diffusive flux of radium. Submarine groundwater discharges have been estimated for these two sites as well as for the coastal karstic system of Port-Miou (Bouches-du-Rhône, France). If no SGD inputs were detected in Berre lagoon, they are 5 to 200 times higher than river inputs in the Mar Menor. In this case, the direct inputs from the aquifer represent only 2 to 23 % of total SGD fluxes, which are predominantly caused by lagoon water recirculation through sediments forced by tidal pumping. For the first time, the monitoring of radionuclides in this lagoon was combined to a hydrodynamic model, allowing to locate precisely the SGD inputs from the aquifer. In Port-Miou, the brackish water input from a karstic spring remains at the sea surface, creating a two-layer system in the water column because of the absence of vertical mixing. The box model used to estimate mass balances must take this into account, and its depth has to be defined from salinity vertical profiles. We also demonstrated that a good estimation of radionuclides and salinity mean values is important for the estimation of the mass balance with minimal error. The combination of radionuclides, water and salt mass balances leads to calculate a flux of $5 \text{ m}^3/\text{s}$ from the spring. This value is similar to the one measured by pressure gradient, which confirms the reliability of this method for karstic systems.

Keywords: Submarine groundwater discharges, Radon, Radium, Diffusive flux, Atmospheric flux, Coastal area.

