



**HAL**  
open science

# Expérimentations et modélisation opérationnelle des dépôts secs et humides du chlore 36 sous forme gazeuse et particulaire sur une prairie

Deo-Gratias Sourabie

► **To cite this version:**

Deo-Gratias Sourabie. Expérimentations et modélisation opérationnelle des dépôts secs et humides du chlore 36 sous forme gazeuse et particulaire sur une prairie. Sciences de l'environnement. Aix Marseille Univ., CEREGE, 2023. Français. NNT : 2023AIXM0646 . tel-04815786

**HAL Id: tel-04815786**

**<https://irsn.hal.science/tel-04815786v1>**

Submitted on 3 Dec 2024

**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.

Copyright

# THÈSE DE DOCTORAT

Soutenu à Aix-Marseille Université

le 19 Décembre 2023

par

## Déo-Gratias Kily SOURABIE

### Expérimentations et modélisation opérationnelle des dépôts secs et humides du chlore 36 sous forme gazeuse et particulaire sur une prairie

#### Discipline

Sciences de l'environnement

#### Spécialité

Géosciences de l'environnement

#### École doctorale

ED 251 – Sciences de l'environnement

#### Laboratoire/Partenaires de recherche

Laboratoire Expérimental de Recherche et  
d'expertise sur les Transferts des  
Radionucléides dans le milieu  
Atmosphérique (IRSN/PSE-  
ENV/STAAR/LERTA)

Centre Européen de Recherche et  
d'Enseignement des Géosciences de  
l'Environnement (CEREGE)

Electricité de France - EDF

Composition du jury	
David AMOUROUX	Rapporteur
Directeur de Recherche CNRS, IPREM, Université de Pau et des pays de l'Adour	
Agnès BORBON	Rapporteuse
Directrice de Recherche, LaMP/CNRS/OPGC, Université Clermont Auvergne	
Mélanie BARONI	Examinatrice
Maitre de conférences, CEREGE, Université d'Aix-Marseille	
Philippe CIFFROY	Examineur
Ingénieur-Chercheur, EDF LNHE	
Sylvain DUPONT	Président
Directeur de Recherche, ISPA, INRAE	
Lucilla BENEDETTI	Directrice de thèse
Directrice de Recherche, CEREGE, Université d'Aix-Marseille	
Denis MARO	Co-directeur de thèse
Ingénieur-Chercheur, HDR, IRSN	
Didier HEBERT	Encadrant
Ingénieur de Recherche, IRSN	
Elsa VITORGE	Membre invitée
Ingénieur-Chercheur, EDF/DPNT/DIPDE/DEEE, Service environnement	

# Affidavit

Je soussigné, Déo-Gratias Kily SOURABIE, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Lucilla BENEDETTI et Denis MARO, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Cherbourg-en-cotentin, le 24 octobre 2023



Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la [Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

## Liste de publications et participation aux conférences

### 1) Liste des publications réalisées dans le cadre du projet de thèse :

1. Sourabie, D.-G., Hebert, D., Benedetti, L., Vitorge, E., Lourino-Cabana, B., Guillou, V., Maro, D., 2023. First quantitative constraints on chlorine 36 dry deposition velocities on grassland: Comparing measurements and modelling results. *Journal of Environmental Radioactivity* 268–269, 107264. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2023.107264>

### 2) Participation aux conférences<sup>1</sup> au cours de la période de thèse :

1. Sourabie, D.G.K., Hebert, D., Benedetti, L., Vitorge, E., Hebert, D., Cabana, B.L., Guillou, V., Maro, D., 2022. Dry deposition velocity of chlorine 36 on grassland. Presented at the EGU22, EGU General Assembly 2022. <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu22-666> (*Communication orale*)
2. Sourabie, D.G.K., Hebert, D., Benedetti, L., Vitorge, E., Cabana, B.L., Guillou, V., Maro, D., 2022. Determination of the scavenging coefficients of gaseous and particulate chlorine 36 by rain. Presented at the 5th International Conference on Radioecology & Environmental Radioactivity. <https://hal.science/irsn-03875447v1> (*Communication orale*)
3. Sourabie, D.-G., Hebert, D., Benedetti, L., Vitorge, E., Cabana, B.L., Guillou, V., Maro, D., 2023. Modelling the atmospheric chlorine 36 dry deposition on grass using micrometeorology. Presented at the EGU General Assembly 2023. <https://hal.science/irsn-04145632v1> (*Communication orale*)

---

<sup>1</sup> Le terme « conférence » est générique. Il désigne à la fois « conférence », « congrès », « workshop », « colloques », « rencontres nationales et/ou internationales » ... etc.

Indiquer si vous avez fait une présentation orale ou sous forme de poster.

## Résumé :

Le chlore 36 ( $^{36}\text{Cl}$ ,  $T_{1/2} = 301000$  ans) est un radionucléide d'origine naturelle et artificielle susceptible d'être rejeté sous formes gazeuse ou particulaire lors des opérations de démantèlement de centrales nucléaires ou lors du recyclage des déchets nucléaires. Une fois émis dans l'atmosphère, le  $^{36}\text{Cl}$  peut être transféré vers les écosystèmes terrestres par des dépôts secs et humides. Cependant, du fait des contraintes analytiques, les connaissances sur ces dépôts sont encore très parcellaires. Or, du fait de sa mobilité élevée dans la géosphère et de sa biodisponibilité, le  $^{36}\text{Cl}$  est un radionucléide dont l'étude du devenir dans l'environnement est importante pour les études d'impacts à l'humain ainsi que pour l'évaluation de la sûreté des stockages de déchets radioactifs. Ainsi, cette thèse a pour objectifs la quantification des dépôts secs et humides du  $^{36}\text{Cl}$  sur une prairie suivie d'une modélisation de ces dépôts en fonction de paramètres liés au couvert et à la turbulence atmosphérique. Pour cela, un dispositif de prélèvements (gaz, particules, eau de pluie et herbes) et de mesure des paramètres micrométéorologiques a été installé sur le site de la plateforme technique IRSN La Hague (PTILH) situé à 2 km de l'usine Orano La Hague, rejetant de façon chronique du  $^{36}\text{Cl}$  en faibles quantités. Afin de déterminer les concentrations dans les différents échantillons prélevés, une méthode de radiochimie originale a été développée et validée. A la suite des prélèvements, les échantillons ont subi une extraction du Cl par fusion alcaline suivie d'une préparation chimique spécifique pour la mesure du  $^{36}\text{Cl}$  par spectrométrie de masse par accélérateur (AMS-ASTER) au CEREGE. L'extraction du chlore par fusion alcaline des standards NIST de feuilles a permis de déterminer un rendement d'extraction moyen de  $83 \pm 5\%$  et de valider la méthode. Les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans l'atmosphère et l'eau de pluie sur le site d'étude étaient en moyenne 1 à 2 ordres de grandeur au-dessus du bruit de fond naturel. Le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux représentait en moyenne 72,9% du  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique contre 27,1% pour le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire. Un enrichissement en  $^{36}\text{Cl}$  a été observé dans les échantillons d'herbe traduisant un transfert du  $^{36}\text{Cl}$  de l'atmosphère vers l'herbe durant les campagnes expérimentales sur le site d'étude. Les vitesses de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe ont été déterminées pour la première fois dans cette étude avec des valeurs comprises entre  $1,0 \cdot 10^{-3}$  et  $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . La mesure des flux de dépôt du  $^{36}\text{Cl}$  a montré que le dépôt sec contribuait en moyenne à 51,9% du dépôt total de  $^{36}\text{Cl}$  sur notre site d'étude contre 48,1% pour les dépôts humides. L'étude du flux de dépôt humide a également mis en lumière l'existence d'un phénomène de "rainout" dans le milieu. La modélisation des vitesses de dépôt sec et des flux de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  a été réalisée à partir des données météorologiques et par adaptation des modèles existants. Les valeurs calculées par la modélisation étaient en accord avec les données expérimentales, avec moins d'un facteur 3 de différence pour les vitesses de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  et moins d'un facteur 4 pour les flux de dépôt humide. En unissant le modèle de dépôt sec et le modèle de dépôt humide, il ressort que les dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  sur la PTILH sont dominés par la fraction gazeuse avec une contribution de 91,9% au dépôt total (dépôt sec et dépôt humide par "washout") contre 8,1% pour la fraction particulaire. Concernant les mécanismes de dépôt, il a été calculé que le dépôt sec représente en moyenne 41,6% des dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  contre 15,0% pour le dépôt humide par "washout" et 43,4% pour le dépôt humide par "rainout". Les résultats obtenus et les connaissances acquises au cours de cette étude serviront à l'amélioration de la caractérisation des transferts des radionucléides dans l'environnement et vers l'humain.

**Mots clés :** chlore 36 ; environnement ; expérimentations ; modélisations ; transferts ; SMA

## Abstract :

Chlorine 36 ( $^{36}\text{Cl}$ ,  $T_{1/2} = 301,000$  years) is a radionuclide of both natural and artificial origin that can be released in gaseous or particulate form during the decommissioning of nuclear facilities or the recycling of nuclear waste. Once released into the atmosphere,  $^{36}\text{Cl}$  can be transferred to terrestrial ecosystems through dry and wet deposition. However, due to analytical constraints, knowledge about these deposits remains limited. Given its relatively high mobility in the geosphere and high bioavailability, understanding the behavior of  $^{36}\text{Cl}$  in the environment is crucial for human impact studies and the assessment of the safety of radioactive waste storage. Therefore, the objectives of this thesis are to quantify dry and wet deposits on  $^{36}\text{Cl}$  on grass, followed by modeling these deposits based on parameters related to ground cover and atmospheric turbulence. To achieve this, a sampling system (gas, particles, rainwater, and grass) and micro-meteorological measurement equipment were installed at the IRSN La Hague Technical Platform (PTILH), located 2 km from the Orano La Hague facility, which chronically emits small quantities of  $^{36}\text{Cl}$ . To determine the concentrations in the various samples, an original radiochemistry method was developed and validated. Following the collection of samples, chlorine extraction via alkaline fusion and specific chemical preparation for  $^{36}\text{Cl}$  measurement by Accelerator Mass Spectrometry (AMS-ASTER) at CEREGE were carried out. The alkaline fusion extraction of NIST leaf standards allowed for the determination of an average extraction yield of  $83 \pm 5\%$  and method validation.  $^{36}\text{Cl}$  levels in the atmosphere and rainwater at the study site were on average one to two orders of magnitude above natural background levels. Gaseous  $^{36}\text{Cl}$  represented an average of 72.9% of atmospheric  $^{36}\text{Cl}$ , while 27.1% was in particulate form. Enrichment of  $^{36}\text{Cl}$  was observed in grass samples, indicating the transfer of  $^{36}\text{Cl}$  from the atmosphere to the grass during experimental campaigns at the study site. Dry deposition velocities of  $^{36}\text{Cl}$  on grass were determined for the first time in this study, with values ranging from  $1.0 \times 10^{-3}$  to  $1.1 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Measurements of  $^{36}\text{Cl}$  deposition flux showed that dry deposition contributed on average to 51.9% of the total  $^{36}\text{Cl}$  deposition at our study site, compared to 48.1% for wet deposition. The study of wet deposition flux also highlighted the existence of a "rainout" phenomenon in the environment. Parametrization of dry and wet  $^{36}\text{Cl}$  deposition, both gaseous and particulate, was carried out based on meteorological data and adaptation of existing models. The values calculated by the modeling were in good agreement with experimental data, with less than a threefold difference for dry deposition velocities and less than a fourfold difference for wet deposition flux. Combining the dry deposition model with the wet deposition model revealed that  $^{36}\text{Cl}$  deposits on PTILH are dominated by the gaseous fraction, contributing 91.9% to the total deposition (dry and wet deposition by "washout"), with 8.1% attributed to the particulate fraction. Regarding deposition mechanisms, it was calculated that dry deposition accounts for an average of 41.6% of  $^{36}\text{Cl}$  deposits, compared to 15.0% for wet deposition by "washout" and 43.4% for wet deposition by "rainout". The results obtained and the knowledge acquired during this study will contribute to improving the characterization of the transfer of radionuclides in the environment, including their impact on humans.

**Keywords:** chlorine 36 ; environment ; experiments ; modelling ; transfers ; AMS

*La Terre n'est pas un héritage de nos parents, mais un prêt de nos enfants*

Proverbe mossi – Burkina Faso

## Remerciements :

Cette thèse a été réalisée au sein du service STAAR (Ex-SRTE) et à ce titre je remercie les différents chefs de ce service qui se sont succédé aux cours de cette thèse : François Paquet, Rodolphe Gilbin et Damien Didier. Je remercie également Isabelle Hammad pour son aide concernant les procédures au niveau de l'école doctorale et Olivier Radakovitch qui représente l'ED au niveau du service.

Je voudrais remercier David Amouroux et Agnès Borbon qui ont rapporté ce travail. Merci pour vos suggestions, pour vos pistes d'amélioration et votre appréciation de ce travail. Merci aussi à Sylvain Dupont qui a présidé mon jury de soutenance, Mélanie Baroni et Philippe Ciffroy qui ont été examinateurs de ce travail. Merci particulièrement pour ces discussions passionnantes au cours de la soutenance et l'intérêt que vous avez suscité pour ce sujet.

Je remercie chaleureusement mes deux directeurs de thèse, Lucilla Benedetti et Denis Maro, pour leur bienveillance à mon égard dès nos premiers entretiens. Merci de n'avoir ménagé aucun effort afin que je ne manque de rien dans la réalisation de cette thèse. Merci surtout pour vos conseils, votre soutien, pour ces belles discussions scientifiques et votre disponibilité malgré vos charges. A aucun moment de cette thèse je ne me suis senti livré à moi-même et cela je vous le dois.

Je remercie profondément mon tuteur Didier Hébert. Je pense que durant cette thèse c'est certainement la personne avec laquelle j'ai eu le plus d'interactions. Merci Didier pour ta disponibilité, même en dehors des heures de travail, même quand tu étais en déplacement ou en vacances. Je garderai toujours en souvenir tous ces dispositifs expérimentaux que l'on a bricolé et testé dès les premiers jours de la thèse. Au-delà de nos discussions scientifiques et techniques, merci pour ton investissement dans cette thèse. Merci d'avoir géré tout l'aspect administratif autour de la thèse, merci pour ton aide durant les campagnes expérimentales et le traitement des échantillons. Chaque fois que je suis venu vers toi avec un problème, je suis reparti avec une solution. Merci pour ton accueil, merci pour ta sympathie, merci pour ta bienveillance.

Je tiens également à remercier Elsa Vitorge, Beatriz Lourino-Cabana et Philippe Ciffroy pour la richesse de nos échanges durant les comités techniques du projet. Merci pour vos suggestions, vos conseils et vos pistes d'amélioration qui m'ont été fort utiles lors des différentes étapes de cette thèse.

Merci aux membres de mon comité de suivi de thèse Mélanie Baroni et Béatrice Marticorena pour votre disponibilité, vos conseils et vos suggestions lors des CST.

Je voudrais remercier toute l'équipe du site de l'IRSN à Octeville ; merci à Philippe pour les données d'INOGEV et pour toutes ces belles discussions sur les dépôts humides particulièrement ; merci à Pierre et Olivier Co. pour la documentation et des explications sur les dépôts secs ; merci Marianne L. pour ton aide sur les commandes et toutes les procédures administratives de l'institut ; merci Luc pour les mesures de Plomb 210 ; un profond merci à Johann, Claire G., Claire C., Olivier Ca., Marianne R., Romane A., Karim, Eric, Romane A. et Romane R. pour leur aide lors des campagnes expérimentales, lors de la préparation des échantillons et leurs conseils lors des répétitions de soutenance.

Merci à l'équipe du LN2C-ASTER (Laboratoire National des Nucléides Cosmogéniques) pour votre accueil chaleureux à chacune de mes visites au CEREGE. Merci Georges, Karim et Fawzi pour les mesures sur l'AMS. Merci particulièrement à Valery Guillou qui a cathodé les échantillons préparés au cours de cette thèse. Pour m'être prêté une fois à cet exercice, je sais que ce n'est pas du tout facile et d'ailleurs mon dos s'en souvient encore. Merci aussi Val pour ta disponibilité lors des envois d'échantillons, pour ta sympathie et ton aide.



Je tiens à remercier Oumar avec qui j'ai pris contact avant même mon déménagement à Cherbourg ; merci pour ton aide dans la recherche de logement, merci d'avoir facilité mon installation et merci aussi de m'avoir initié aux modèles de dépôt. Je remercie bien évidemment ma collègue de bureau Hanane Bounouas ; merci pour ces fous rires, pour ces discussions culinaires, pour ces blagues, pour les farces et pour surtout la trêve des farces. Notre bureau était certainement le plus vivant et le plus dynamique du labo lors de ton passage à Cherbourg. Je te souhaite beaucoup de courage pour la suite de la thèse bien que je ne doute pas un instant que tu feras une excellente thèse. Merci également Emmanuel et Coralie pour tous ces moments de rire et nos riches discussions lors de vos séjours à Cherbourg.

Sincères remerciements à Laure Malleret qui m'a initié au monde de la recherche, à mes amis pour leur soutien au cours de cette thèse ; merci à Frédéric, Babatoundé, Efragine, Dieudonné, Flavienne, Mamadou, Cassien, Ludovic, Hermann, Daniel, Sanata, Euphrasie, Arnold, Yves, Florian, Clément, Sylvain et Irène pour vos conseils et encouragements. Je remercie spécialement Osler qui a fait les courses et cuisiné durant toute la semaine des JMJ pendant que je réalisais mes graphiques. On se connaît depuis le lycée et pourtant ta générosité et ta bonté me ne cessent de m'impressionner.

Je ne serais jamais arrivé à ce stade sans le soutien inconditionnel de ma famille. Merci à mes parents qui m'ont inculqué depuis l'enfance le goût pour la lecture et la curiosité scientifique. Merci de n'avoir ménagé aucun effort dans ma formation et pour la réalisation de mes objectifs. Je remercie également ma sœur Ornella qui a toujours su me redonner le sourire et me faire reprendre confiance en moi, merci à mon petit frère Kangnon qui m'a soutenu à sa façon, à mes oncles, tantes et cousins pour leurs encouragements et le témoignage de leur soutien. Merci particulièrement à mon oncle Idrissa et mon cousin Ismaël.

Mes derniers mots vont à ma bien-aimée Sandra. Merci d'avoir été avec moi depuis même la préparation aux auditions. Malgré les milliers de kilomètres qui nous séparent, j'ai senti ta présence à mes côtés chaque jour à travers tes encouragements et ton soutien. Merci d'avoir toujours été là pour moi, dans les victoires et les échecs, et merci de faire partie de ma vie.

*Je dédie ce manuscrit à ma grand-mère,  
qui nous a quittés durant la rédaction de ce dernier.*

# Table des matières

Affidavit .....	2
Liste de publications et participation aux conférences.....	3
Résumé : .....	4
Abstract : .....	5
Remerciements : .....	7
Table des matières .....	10
Liste des figures : .....	14
Liste des tableaux : .....	22
Introduction.....	26
Chapitre I : Revue de connaissances .....	29
I.1. Présentation du chlore et de son isotope radioactif, le chlore 36 .....	30
I.1.1 Généralités sur le chlore.....	30
I.1.2 Généralités sur le chlore 36.....	37
I.2 Dépôts atmosphériques .....	46
I.2.1 Aérosol atmosphérique .....	46
I.2.2 Généralités sur la turbulence atmosphérique.....	50
I.2.3 Mécanismes de dépôt .....	58
I.3 Conclusions.....	102
Chapitre II : Site d'étude, dispositif expérimental et traitement des échantillons pour le calcul des dépôts secs et humides .....	103
II.1 Description des campagnes expérimentales et du site d'étude .....	104
II.1.1 Situation géographique et spécificités du site d'étude .....	104
II.1.2 Dispositifs de prélèvements .....	105
II.1.3 Instrumentation.....	111
II.2 Traitement des échantillons et mesures de <sup>36</sup> Cl .....	115
II.2.1 Collecte des échantillons et préparations physiques.....	115
II.2.2 Extraction du chlore des matrices solides.....	116
II.2.3 Radiochimies du <sup>36</sup> Cl.....	118
II.2.4 Mesure du Cl et du <sup>36</sup> Cl.....	120
II.3 Calculs des dépôts secs et humides de <sup>36</sup> Cl à partir des résultats de la SMA .....	128
II.3.1 Calculs des teneurs environnementales en Cl et <sup>36</sup> Cl .....	128
II.3.2 Quantification des dépôts .....	131
II.4 Conclusions.....	132
Chapitre III : Paramétrisation des dépôts secs et humides du <sup>36</sup> Cl gazeux et particulaire.....	133
III.1 Modélisation des dépôts secs .....	134

III.1.1	Modèle de dépôt sec des gaz .....	134
III.1.2	Modèle de dépôt sec des particules.....	142
III.1.3	Modèle de dépôt sec total .....	145
III.2	Modélisation des dépôts humides .....	149
III.2.1	Modèle de dépôt humide des gaz .....	149
III.2.2	Modèle de dépôt humide des particules .....	150
III.2.3	Modèle de dépôt humide total .....	154
III.3	Conclusions.....	156
Chapitre IV : Quantification expérimentale des teneurs environnementales et des dépôts secs et humides du <sup>36</sup> Cl .....		157
IV.1	Description des données météorologiques et micrométéorologiques .....	158
IV.1.1	Données météorologiques et micrométéorologiques acquises par l'anémomètre ultrasonique .....	158
IV.1.2	Données météorologiques acquises par la station météorologique .....	164
IV.2	Analyse qualité et contrôle .....	170
IV.2.1	Rapports isotopiques des blancs.....	170
IV.2.2	Rendement de l'extraction et de la radiochimie du <sup>36</sup> Cl.....	171
IV.2.3	Comparaison de l'extraction du Cl par fusion alcaline et par hydropyrolyse .....	173
IV.3	Rapports isotopiques et teneurs environnementales en Cl et <sup>36</sup> Cl.....	176
IV.3.1	Compartiment atmosphérique .....	178
IV.3.2	Eaux de pluie .....	194
IV.3.3	Herbes issues des campagnes préliminaires.....	202
IV.3.4	Herbes issues des campagnes de suivi.....	206
IV.4	Quantification des dépôts secs et humides du <sup>36</sup> Cl.....	213
IV.4.1	Dépôts secs de <sup>36</sup> Cl.....	213
IV.4.2	Dépôts humides de <sup>36</sup> Cl.....	219
IV.4.3	Dépôts totaux de <sup>36</sup> Cl .....	223
IV.5	Conclusions .....	227
Chapitre V : Modélisation des dépôts secs et humides du <sup>36</sup> Cl sous forme gazeuse et particulaire ..		228
V.1	Modélisation des dépôts secs .....	229
V.1.1	Modélisation du dépôt sec du <sup>36</sup> Cl particulaire.....	229
V.1.2	Modélisation du dépôt sec du <sup>36</sup> Cl gazeux.....	231
V.1.3	Comparaison modèle-mesure des vitesses de dépôt sec du <sup>36</sup> Cl. ....	242
V.1.4	Contribution du <sup>36</sup> Cl gazeux et du <sup>36</sup> Cl particulaire aux flux de dépôt sec du <sup>36</sup> Cl.....	251
V.1.5	Contribution des dépôts secs aux études géochimiques du <sup>36</sup> Cl .....	253
V.2	Modélisation des dépôts humides .....	255

V.2.1 Modélisation du dépôt humide du $^{36}\text{Cl}$ particulaire .....	255
V.2.2 Modélisation du dépôt humide du $^{36}\text{Cl}$ gazeux.....	261
V.2.3 Flux de dépôt humide du $^{36}\text{Cl}$ calculés par le modèle.....	265
V.2.4 Comparaison modèle-mesure des flux de dépôt humide de $^{36}\text{Cl}$ .....	268
V.3 Synthèse des modèles de dépôt du $^{36}\text{Cl}$ .....	272
V.4 Conclusions .....	273
Chapitre VI : Conclusions générales et perspectives.....	275
VI.1 Conclusions générales.....	276
VI.2 Perspectives .....	279
Bibliographie.....	281
Annexes .....	302
Annexe A : Rejets liquides et gazeux de $^{36}\text{Cl}$ par l'usine Orano La Hague de 1976 à 1996. ....	303
Annexe B : Certificats d'analyses des standards NIST de feuilles de pêcher et de pommier.....	304
Annexe C : Incertitudes relatives.....	314



## Liste des figures :

<b>Figure I.1</b> : Sources, budgets globaux et transferts du chlore réactif dans l'environnement ; les flux sont exprimés en téragrammes ( $10^{12}$ g) de $\text{Cl}\cdot\text{an}^{-1}$ (Graedel and Keene, 1995).....	32
<b>Figure I.2</b> : Schéma récapitulatif du cycle de Cl dans l'environnement forestier (adapté de Pupier, 2015). .....	36
<b>Figure I.3</b> : Voies de production naturelle du chlore $^{36}$ (adapté de Pupier, 2015). ....	38
<b>Figure I.4</b> : Flux de dépôt de chlore $^{36}$ à l'échelle mondiale avec des valeurs mesurées (points) et modélisées (courbe noire) en fonction de la latitude (adapté de Bouchez (2015)). ....	40
<b>Figure I.5</b> : Suivi du flux de dépôt de $^{36}\text{Cl}$ depuis les essais nucléaires atmosphériques en utilisant l'enregistrement temporel des pics de bombes de Dye-3 comme signal d'entrée du $^{36}\text{Cl}$ des bombes moyennant des corrections (facteur 2,5) liées à la latitude et aux effets locaux de précipitations (adapté de Pupier (2015)).....	40
<b>Figure I.6</b> : Répartition spatiale du rapport $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ aux Etats-Unis (Davis et al., 2003) et en Europe (Johnston and McDermott, 2008) ; d'après Bouchez (2015).....	42
<b>Figure I.7</b> : Comportement d'un effluent radioactif rejeté dans l'atmosphère (AIEA, 1981 cité par Maro, 2011).....	46
<b>Figure I.8</b> : Distribution des particules en nombre, en surface et en volume (Leroux, 2014). ....	48
<b>Figure I.9</b> : Les modes granulométriques des particules (NARSTO, 2004).....	48
<b>Figure I.10</b> : Temps de résidence atmosphérique des particules dans l'atmosphère en fonction de leur taille granulométrique (Calec, 2013).....	49
<b>Figure I.11</b> : Transport d'un polluant par grands tourbillons (adapté de (Arya, 1999)). ....	50
<b>Figure I.12</b> : Spectre de Hoven (1957) (adapté par Tuberlin (2000)). ....	51
<b>Figure I.13</b> : Les couches composant la CLA (Tuberlin, 2000).....	53
<b>Figure I.14</b> : Couches d'air composant la couche limite (Stull, 1988) adapté par (Delmas et al., 2005). .....	54
<b>Figure I.15</b> : Longueur de rugosité en fonction de l'inverse de la Longueur de Monin-Obukhov pour différentes classes de Pasquill (adapté de Golder, 1972). ....	57
<b>Figure I.16</b> : Coupe longitudinale d'une feuille (Wikimedia Commons, 2006). ....	60
<b>Figure I.17</b> : Les mécanismes de dépôt sec des particules (adapté de Calec (2013)). ....	61
<b>Figure I.18</b> : Modèle résistif pour la détermination des vitesses de dépôt sec (adapté de Seinfeld and Pandis (2016)).....	65
<b>Figure I.19</b> : Courbe théorique des vitesses de dépôt des particules en fonction de leur diamètre et de la vitesse du vent (Slinn, 1982).....	67
<b>Figure I.20</b> : Vitesse de dépôt sec sur l'herbe des particules en fonction de leur diamètre. ....	67
<b>Figure I.21</b> : Illustration des résistances du modèle "Big-Leaf" (adapté de Zhang et al., 2003). ....	70
<b>Figure I.22</b> : Comparaison des modèles de Slinn et Zhang avec les données expérimentales utilisées pour la paramétrisation du modèle "Damay-Pellerin" ; les courbes de Slinn et Zhang ont été tracées pour $u^* = 0,26 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ; pour le tracé du modèle de Zhang, la surface de dépôt est l'herbe ( $LUC = 6$ ) et la saison définie est l'été avec une végétation luxuriante ( $SC = 1$ ).....	75
<b>Figure I.23</b> : Comparaison des rapports $V_d/u^*$ en conditions instables par rapport aux conditions stables et neutres (Damay, 2010).....	76
<b>Figure I.24</b> : Variation de la vitesse de dépôt des particules ( $0,1 - 0,2 \mu\text{m}$ ) en fonction de la longueur de la rugosité déterminée ; détermination des $V_d$ par Eddy corrélation pour des conditions proches de la neutralité et une gamme de vitesses de frottement équivalente (Gallagher et al., 2002). ....	77
<b>Figure I.25</b> : Les contributions des trois efficacités de collecte qui régissent la résistance de surface et la sédimentation gravitationnelle sont comparées pour la paramétrisation de Zhang et al., (2001) (A) et la paramétrisation révisée (B) d'Emerson et al. (2020) pour les forêts à feuilles persistantes. La	

paramétrisation révisée accorde une plus grande importance à l'interception en se basant sur des preuves observationnelles récemment disponibles. Les modèles considèrent $u^* = 0,4 \text{ m.s}^{-1}$ et supposent une densité de particules de $1500 \text{ kg.m}^{-3}$ . .....	79
<b>Figure I.26</b> : Vitesses de dépôt sec des particules en fonction de leur diamètre présentées pour la prairie. Les observations de la littérature sont indiquées, ainsi que la paramétrisation de Zhang (réglage par défaut actuel dans GEOS-Chem, en vert) et la paramétrisation révisée (en violet). Les deux paramétrisations supposent une densité de particules de $1200 \text{ kg.m}^{-3}$ , une absorption d'eau par les particules correspondant à l'humidité relative ambiante et une valeur $u^*$ de $0,2 \text{ m.s}^{-1}$ , bien que les observations puissent varier par rapport à cette valeur. La plage d'encadrement pour la paramétrisation de Zhang s'étend sur deux ordres de grandeur, tandis qu'Emerson et al. (2020) proposent une plage d'encadrement d'un facteur 5. Les observations sont représentées en rouge (Emerson et al., 2020). .....	80
<b>Figure I.27</b> : Processus et interactions impliqués dans le dépôt humide des gaz et des particules (inspiré de Seinfeld and Pandis (2016)). .....	81
<b>Figure I.28</b> : Les étapes du rabattement par la pluie. ....	81
<b>Figure I.29</b> : Lignes de courant autour de la goutte lors de leur chute ; (A) Coupe schématique (Vendel, 2007) ; (B) Visualisation 3D (Quérel, 2012) ; (C) intensité des vitesses relatives de flux adjacent (Lemaitre, 2021). .....	85
<b>Figure I.30</b> : Les effets de collecte mécaniques (Marchand, 2008). ....	86
<b>Figure I.31</b> : Efficacité du mécanisme d'impaction en fonction de la taille granulométrique des particules (Powers and Burson, 1993). ....	86
<b>Figure I.32</b> : Efficacité de la diffusion brownienne en fonction du diamètre des particules et de celui des gouttes (Marchand, 2008). ....	87
<b>Figure I.33</b> : Principe de la diffusiophorèse avec $\lambda$ étant le libre parcours moyen d'une molécule de gaz fonction de la pression et de la température (adapté de Marchand, 2008). ....	88
<b>Figure I.34</b> : Principe de la thermophorèse avec $\lambda$ étant le libre parcours moyen d'une molécule de gaz fonction de la pression et de la température (adapté de Marchand, 2008). ....	88
<b>Figure I.35</b> : Efficacité de collecte totale des particules en fonction de leur taille granulométrique et de (A) les effets mécaniques de collecte ( $D_r = 0,1 \text{ mm}$ ) ; (B) le diamètre des gouttes (Sportisse, 2007)...	89
<b>Figure I.36</b> : Processus impliqués dans le "rainout" des particules (adapté de Hoose et al., 2008)....	92
<b>Figure I.37</b> : Courbes de Köhler pour des particules d'aérosols de rayon $r_N = 10 \text{ nm}$ et $r_N = 50 \text{ nm}$ , illustration du rayon critique et de la sursaturation critique correspondant aux maxima des courbes (Leporini, 2005). ....	93
<b>Figure II.1</b> : Situation géographique du site d'étude (Google Earth 2022). ....	104
<b>Figure II.2</b> : Préleveur atmosphérique SDEC AS3000. ....	106
<b>Figure II.3</b> : Pluviomètre découvrant (A) avec capot ouvert ; (B) avec capot fermé ; (C) Filtration des MES.....	107
<b>Figure II.4</b> : (A) Unité de pompage quotidien de l'eau de pluie collectée par le pluviomètre avec (B) les tubes de conservation et (C) son système de réfrigération. ....	107
<b>Figure II.5</b> : Étapes de préparation du lysimètre : (A) dépôt de la toile en plastique ; (B) disposition du tuyau d'irrigation ; (C) Disposition des billes d'argiles et (D) installation et découpe du rouleau d'herbe à chaque début de campagne. ....	108
<b>Figure II.6</b> : Dispositif de croissance des herbes sur la PTILH.....	109
<b>Figure II.7</b> : Position et aspect de l'herbe exposée sur le site d'étude. ....	110
<b>Figure II.8</b> : Disposition des rouleaux d'herbe lors de l'installation des parcelles d'herbe protégée et d'herbe exposée.....	110
<b>Figure II.9</b> : Schéma des zones de prélèvement de l'herbe en début de campagne (Blanc d'herbe 1 et 2) et en fin de campagne (échantillons d'herbe 1 et 2). ....	111



<b>Figure II.10</b> : Photographie de la station météorologique Watchdog series 2000 sur le site d'étude.	112
<b>Figure II.11</b> : Photographie de l'anémomètre ultrasonique (Young 81000V) sur le site d'étude.	113
<b>Figure II.12</b> : Schéma de désintégration simplifié du Krypton 85 (Gurriaran et al., 2004).	114
<b>Figure II.13</b> : Compteur Berthold LB123 installé sur la PTILH.	114
<b>Figure II.14</b> : Conservation des prélèvements atmosphériques.	115
<b>Figure II.15</b> : Échantillon d'herbe (A) avant broyage ; (B) après broyage ; (C) conditionné sous vide.	115
<b>Figure II.16</b> : Programmation en température du four pour l'extraction du Cl des matrices solides par fusion alcaline.	116
<b>Figure II.17</b> : Photographies d'un creuset contenant un échantillon d'herbe (A) avant la fusion alcaline ; (B) après la fusion alcaline.	117
<b>Figure II.18</b> : Photographies du résidu sec dissous (A) après filtration des MES ; (B) après ajout du nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) ; (C) après ajout de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ).	118
<b>Figure II.19</b> : Photographie des échantillons (A) après dernière filtration du sulfate de baryum ; (B) après ajout d'acide nitrique et réprécipitation des chlorures en $\text{AgCl}$ ; (C) après refroidissement et agitation de la solution conduisant à une agglomération du précipité.	119
<b>Figure II.20</b> : Schéma récapitulatif de l'extraction et des radiochimies du $^{36}\text{Cl}$ .	119
<b>Figure II.21</b> : Chaîne de chromatographie ionique utilisée pour la mesure du chlore stable des échantillons.	120
<b>Figure II.22</b> : Principe de séparation des éléments d'un échantillon dans une colonne chromatographique (adapté de Goldbio).	121
<b>Figure II.23</b> : Schéma général du système de chromatographie ionique Metrohm compact IC Flex 930.	122
<b>Figure II.24</b> : Chromatogrammes superposés des standards analytiques utilisés pour la quantification des anions dans un échantillon d'eau.	123
<b>Figure II.25</b> : Chromatogrammes superposées des standards analytiques utilisés pour la quantification des anions dans une solution d'ammoniac 10%.	123
<b>Figure II.26</b> : Photographie de l'instrument national ASTER (Pupier, 2015).	125
<b>Figure II.27</b> : Schéma de principe de l'instrument national ASTER (Pupier, 2015).	126
<b>Figure II.28</b> : Cathodage des pastilles d' $\text{AgCl}$ : (A) une étape du cathodage ; (B) Pastille cathodée ; (C) carrousel contenant les cathodes.	126
<b>Figure III.1</b> : Impacteur basse pression et composition d'un plateau d'impaction (Balestrucci and Brandelet, 2013).	143
<b>Figure III.2</b> : Principe de collection des particules de l'impacteur basse pression selon leur diamètre (DEKATI).	144
<b>Figure III.3</b> : Photographies de (A) l'impacteur basse pression lors du prélèvement sur le site d'étude ; (B) de la récupération des feuilles d'impaction à l'issue du prélèvement.	145
<b>Figure III.4</b> : Architecture générale du modèle de dépôt sec pour chaque campagne.	147
<b>Figure III.5</b> : Dispositif de prélèvement atmosphérique pilotée par la teneur atmosphérique en $^{85}\text{Kr}$ sur le site d'étude.	148
<b>Figure III.6</b> : Diagramme de Pourbaix du chlore (uel.unisciel.fr).	149
<b>Figure III.7</b> : Série de désintégration de $^{238}\text{U}$ , montrant les principaux radionucléides concernés par la production de $^{210}\text{Pb}$ et leurs demi-vies radioactives ; les flèches en pointillé indiquent une désintégration par un ou plusieurs radionucléides intermédiaires ; adapté de Yang and Appleby, (2016).	151
<b>Figure III.8</b> : Photographies (A) d'un spectromètre gamma et (B) d'un échantillon d'eau de pluie en comptage.	152

<b>Figure III.9</b> : Spectre gamma avec raie du plomb 210.....	153
<b>Figure III.10</b> : Architecture générale du modèle de dépôt humide pour chaque campagne. ....	155
<b>Figure IV.1</b> : Vitesse de vent (A) moyennes par campagne ; (B) par fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes. ....	158
<b>Figure IV.2</b> : Rose des vents enregistrés sur le site d'étude entre le 02 juin 2021 et le 09 aout 2022. ....	159
<b>Figure IV.3</b> : Fréquence (%) des directions de vent (°) (courbe rouge) reportée sur une rose de vent. ....	159
<b>Figure IV.4</b> : Vitesse de frottement du vent (A) moyenne par campagne ; (B) à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes.....	161
<b>Figure IV.5</b> : Flux de chaleur sensible (A) moyen par campagne ; (B) à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes. ....	162
<b>Figure IV.6</b> : Evolution de la stabilité atmosphérique sur la totalité des campagnes ; les pointillés verts autour de 0 délimitent les conditions neutres.....	163
<b>Figure IV.7</b> : Proportions des classes de stabilité atmosphérique pour chaque campagne. ....	163
<b>Figure IV.8</b> : Températures (A) moyennes par campagne ; (B) à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes. ....	164
<b>Figure IV.9</b> : Températures de point de rosée (A) moyennes par campagne ; (B) à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes.....	165
<b>Figure IV.10</b> : Humidités relatives (A) moyennes par campagne ; (B) à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes. ....	166
<b>Figure IV.11</b> : Le rayonnement solaire (A) moyen par campagne ; (B) à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes. ....	167
<b>Figure IV.12</b> : Pluviométrie (A) par campagne ; (B) à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes.....	168
<b>Figure IV.13</b> : Intensité des précipitations à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes. ....	169
<b>Figure IV.14</b> : Proportions des classes d'intensité de précipitations mesurées sur le site d'étude....	169
<b>Figure IV.15</b> : Rapports isotopiques $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ des blancs chimiques et des blancs des matrices de prélèvement. ....	170
<b>Figure IV.16</b> : Croquis de la ligne d'hydrolyse conçue et développée au CEREGE (Pupier, 2015). ....	174
<b>Figure IV.17</b> : Rapports isotopiques $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ des couches 1 et 2 de charbon actif. ....	178
<b>Figure IV.18</b> : Rapports isotopiques $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ mesurés sur les filtres particuliers.....	181
<b>Figure IV.19</b> : Concentrations moyennes en $^{36}\text{Cl}$ sur les fractions gazeuses et particulières de l'atmosphère pour chaque campagne ainsi que les teneurs moyennes en $^{85}\text{Kr}$ dans l'air sur le site d'étude. ....	183
<b>Figure IV.20</b> : Droites de régression linéaire simple entre le $^{85}\text{Kr}$ et (A) le $^{36}\text{Cl}$ gazeux ; (B) le $^{36}\text{Cl}$ particulaire. ....	183
<b>Figure IV.21</b> : Schéma de recyclage du $^{36}\text{Cl}$ par la biosphère (Lazarev, 2003). ....	185
<b>Figure IV.22</b> : Proportion du $^{36}\text{Cl}$ gazeux et du $^{36}\text{Cl}$ particulaire pour chaque campagne. ....	186
<b>Figure IV.23</b> : Concentration en $^{85}\text{Kr}$ durant la campagne n°14.....	186
<b>Figure IV.24</b> : Rapport $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$ par campagne. ....	187
<b>Figure IV.25</b> : Rapports isotopiques $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ mesurés sur les couches de charbon actif et les filtres particuliers des prélèvements réalisés dans le panache $^{85}\text{Kr}$ .....	188
<b>Figure IV.26</b> : Concentrations moyennes en $^{36}\text{Cl}$ sur les fractions gazeuses et particulières de l'atmosphère et teneurs moyennes en $^{85}\text{Kr}$ dans l'air lors des prélèvements réalisés dans le panache $^{85}\text{Kr}$ . ....	190

<b>Figure IV.27</b> : Comparaison des concentrations moyennes en $^{36}\text{Cl}$ sur les fractions gazeuses et particulaires de l'atmosphère pour des prélèvements réalisés en continu (gris) et exclusivement dans le panache $^{85}\text{Kr}$ (orange) lors des campagnes n°11 à 14. ....	191
<b>Figure IV.28</b> : Rapport $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$ des prélèvements réalisés durant 2 semaines comparé à celui des prélèvements réalisés dans le panache $^{85}\text{Kr}$ . ....	191
<b>Figure IV.29</b> : Rapport $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$ en fonction de la teneur moyenne en krypton 85 avec en (A) la zone d'influence des apports marins sur le rapport $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$ ; (B) la zone d'influence du panache d'Orano La Hague sur le rapport $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$ .....	192
<b>Figure IV.30</b> : Droite de régression linéaire simple entre (A) le krypton 85 et le chlore 36 gazeux ; (B) le krypton 85 et le chlore 36 particulaire. ....	193
<b>Figure IV.31</b> : Concentrations moyennes en Cl gazeux et particulaire sur le site d'étude. ....	194
<b>Figure IV.32</b> : Rapport isotopique $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ mesuré sur les échantillons d'eau de pluie. ....	195
<b>Figure IV.33</b> : Teneurs en $^{36}\text{Cl}$ mesurées dans les échantillons d'eau de pluie et pluviométrie des campagnes correspondantes. ....	197
<b>Figure IV.34</b> : Position du Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg (LRC) par rapport au site d'étude (PTILH) .....	199
<b>Figure IV.35</b> : Teneurs moyennes en Cl dans les échantillons d'eau de pluie sur le site d'étude. ....	200
<b>Figure IV.36</b> : Pluviométrie et composition anioniques des échantillons quotidiens d'eau de pluie sur le site d'étude.....	201
<b>Figure IV.37</b> : Rapports isotopiques $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ obtenus sur les échantillons d'herbes des campagnes préliminaires.....	204
<b>Figure IV.38</b> : Teneurs en $^{36}\text{Cl}$ mesurées dans les échantillons d'herbe (campagnes préliminaires). ....	205
<b>Figure IV.39</b> : Teneurs en Cl mesurées dans les échantillons d'herbe (campagnes préliminaires). ...	205
<b>Figure IV.40</b> : Rapports isotopiques $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ obtenus sur les échantillons d'herbes.....	206
<b>Figure IV.41</b> : Teneurs en $^{36}\text{Cl}$ mesurées dans les échantillons d'herbe. ....	209
<b>Figure IV.42</b> : Retrotrajectoires du vent (du 16 au 22 Octobre 2021) sur le site de croissance des herbes (HYSPLIT).....	210
<b>Figure IV.43</b> : Rapport $^{36}\text{Cl}_{\text{HL}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{BH}}$ pour chaque campagne.....	211
<b>Figure IV.44</b> : Teneurs en Cl mesurées dans les échantillons d'herbe.....	212
<b>Figure IV.45</b> : Rapport $\text{Cl}_{\text{HL}} / \text{Cl}_{\text{BH}}$ pour chaque campagne.....	212
<b>Figure IV.46</b> : Flux de dépôt sec du $^{36}\text{Cl}$ sur l'herbe pour chaque campagne. ....	213
<b>Figure IV.47</b> : Flux de dépôt sec du $^{36}\text{Cl}$ sur l'herbe et teneur en $^{36}\text{Cl}$ atmosphérique (fraction gazeuse et fraction particulaire) pour chaque campagne. ....	214
<b>Figure IV.48</b> : Droites de régression linéaire simple entre les flux de dépôt sec du $^{36}\text{Cl}$ et les teneurs atmosphériques en $^{36}\text{Cl}$ pour les 4 saisons.....	215
<b>Figure IV.49</b> : Vitesses de dépôt sec du $^{36}\text{Cl}$ sur l'herbe pour chaque campagne.....	216
<b>Figure IV.50</b> : Droites de régression linéaire simple des $V_d$ du $^{36}\text{Cl}$ en fonction des paramètres météorologiques (T, SR, HR) et micrométéorologiques ( $u^*$ ). ....	217
<b>Figure IV.51</b> : Vitesses moyennes de dépôt sec du $^{36}\text{Cl}$ et d' $^{129}\text{I}$ sur l'herbe du site d'étude en fonction des saisons (données d'iode 129 issues de Bah (2021)).....	218
<b>Figure IV.52</b> : Flux de dépôt humide du $^{36}\text{Cl}$ et du Cl pour chaque campagne. ....	220
<b>Figure IV.53</b> : Coefficient de corrélation et droite de régression linéaire (A) du flux de dépôt humide du $^{36}\text{Cl}$ en fonction des précipitations ; (B) du flux de dépôt humide du Cl en fonction des précipitations. ....	220
<b>Figure IV.54</b> : Dispersion marine du tritium dans le golfe Normand Breton (calculé par le modèle MARS-2D) (Fiévet et al., 2020) .....	221
<b>Figure IV.55</b> : Mécanismes de dépôts humides de $^{36}\text{Cl}$ sur le site d'étude.....	222

<b>Figure IV.56</b> : Flux de dépôt humide du $^{36}\text{Cl}$ sur la durée des précipitations en comparaison du flux de dépôt de $^{36}\text{Cl}$ sur la durée de la campagne. ....	223
<b>Figure IV.57</b> : Flux de dépôt total (sec et humide) de $^{36}\text{Cl}$ sur le site d'étude pour chaque campagne. ....	224
<b>Figure IV.58</b> : Pourcentage (A) de présence/absence de précipitations sur la durée de chaque campagne ; (B) de la contribution du dépôt sec et du dépôt humide au dépôt total de $^{36}\text{Cl}$ pour chaque campagne ; les campagnes marquées d'un * indiquent celles où l'eau de pluie n'a pu être prélevée. ....	225
<b>Figure IV.59</b> : Mesures des flux de dépôt du $^{36}\text{Cl}$ depuis les essais nucléaires atmosphériques. ....	226
<b>Figure V.1</b> : Vitesses de dépôt sec moyennes du $^{36}\text{Cl}$ particulaire calculées par le modèle pour chacune des campagnes. ....	229
<b>Figure V.2</b> : Vitesses de dépôt sec du $^{36}\text{Cl}$ particulaire calculées par le modèle à fréquence de 30 minutes pour la totalité des campagnes. ....	229
<b>Figure V.3</b> : Boite à moustache illustrant la distribution des $V_d$ du $^{36}\text{Cl}$ particulaire calculées par le modèle. ....	230
<b>Figure V.4</b> : Régression linéaire (A) des $V_d$ moyennes du $^{36}\text{Cl}$ particulaire calculées par campagne en fonction des $u^*$ moyens par campagne ; (B) des $V_d$ calculées à fréquence de 30 minutes du $^{36}\text{Cl}$ particulaire en fonction des $u^*$ à la même fréquence. ....	230
<b>Figure V.5</b> : $V_d$ sec des particules sur l'herbe calculées par diverses paramétrisations et expérimentations (Giardina and Buffa, 2018). ....	231
<b>Figure V.6</b> : Résistance aérodynamique moyenne par campagne. ....	232
<b>Figure V.7</b> : Résistances aérodynamiques à fréquence de 30 minutes calculées pour la totalité des campagnes expérimentales. ....	232
<b>Figure V.8</b> : Droite de régression linéaire de la $R_a$ moyenne par campagne en fonction du $u^*$ moyen par campagne. ....	233
<b>Figure V.9</b> : Résistance quasi-laminaire moyenne par campagne. ....	233
<b>Figure V.10</b> : Résistances quasi-laminaires à fréquence de 30 minutes calculées pour la totalité des campagnes expérimentales. ....	234
<b>Figure V.11</b> : Droite de régression linéaire de la $R_b$ moyenne par campagne en fonction du $u^*$ moyen par campagne. ....	234
<b>Figure V.12</b> : Résistance stomatique moyenne par campagne. ....	235
<b>Figure V.13</b> : Résistances stomatiques à fréquence de 30 minutes calculées pour la totalité des campagnes expérimentales. ....	235
<b>Figure V.14</b> : Résistances stomatiques à fréquence de 30 minutes du 17 au 18 Juillet (48 heures). .	236
<b>Figure V.15</b> : Indice de surface foliaire (LAI) pour chaque campagne. ....	236
<b>Figure V.16</b> : Résistance aérodynamique de canopée moyenne par campagne. ....	237
<b>Figure V.17</b> : Droite de régression linéaire de la $R_{ac}$ moyenne par campagne en fonction du $u^*$ moyen par campagne. ....	237
<b>Figure V.18</b> : Résistances de canopée moyennes par campagne en comparaison des résistances aérodynamiques et quasi-laminaires. ....	240
<b>Figure V.19</b> : Droites de régression linéaire de (A) $R_{c2}$ moyenne par campagne en fonction du $u^*$ moyen par campagne ; (B) $R_{c3}$ moyenne par campagne en fonction du $u^*$ moyen par campagne. ....	241
<b>Figure V.20</b> : Vitesses de dépôt sec moyennes du $^{36}\text{Cl}$ gazeux pour chaque campagne. ....	242
<b>Figure V.21</b> : Concentrations atmosphériques en $^{85}\text{Kr}$ à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes. ....	243
<b>Figure V.22</b> : Concentrations atmosphériques recalculées du $^{36}\text{Cl}$ gazeux à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes. ....	243

<b>Figure V.23</b> : Concentrations atmosphériques recalculées du <sup>36</sup> Cl particulaire à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes.....	244
<b>Figure V.24</b> : Droites de régression linéaire du <sup>36</sup> Cl gazeux en fonction du <sup>85</sup> Kr (pour les campagnes sans rabattement de panache). .....	244
<b>Figure V.25</b> : Droites de régression linéaire du <sup>36</sup> Cl particulaire en fonction du <sup>85</sup> Kr (pour les campagnes sans rabattement de panache). .....	245
<b>Figure V.26</b> : Vitesse de dépôt sec expérimentales du <sup>36</sup> Cl en comparaison des vitesses de dépôt calculées par le modèle (A) en utilisant $V_{dg1}$ pour le <sup>36</sup> Cl gazeux ; (B) en utilisant $V_{dg2}$ pour le <sup>36</sup> Cl gazeux ; (C) en utilisant $V_{dg3}$ pour le <sup>36</sup> Cl gazeux. ....	247
<b>Figure V.27</b> : Vitesse de dépôt sec expérimentales du <sup>36</sup> Cl en comparaison des vitesses de dépôt calculées (A) à partir du modèle par saison ; (B) à partir du modèle mécaniste. ....	249
<b>Figure V.28</b> : Rapports $V_d \text{ expérimentale} / V_d \text{ modèle}$ par campagne (A) pour le modèle par saison ; (B) pour le modèle mécaniste. ....	250
<b>Figure V.29</b> : Proportion de <sup>36</sup> Cl gazeux et de <sup>36</sup> Cl particulaire déposée pour chacune des campagnes (proportion calculée (A) à partir du modèle par saison ; (B) à partir du modèle mécaniste). ....	252
<b>Figure V.30</b> : Contribution de chaque mécanisme au dépôt total de <sup>36</sup> Cl sur la PTILH (hors influence des rejets chroniques de l'usine). ....	255
<b>Figure V.31</b> : Intensité des précipitations ( $P_o$ ) sur toute la durée des prélèvements du projet INOGEV. ....	256
<b>Figure V.32</b> : Flux de dépôt humide de <sup>210</sup> Pb (INOGEV). ....	257
<b>Figure V.33</b> : Coefficients de rabattement du <sup>210</sup> Pb (paramétrisation de Sparmacher et al. (1993)).	257
<b>Figure V.34</b> : Coefficients de rabattement du <sup>210</sup> Pb (paramétrisation de Baklanov and Sørensen (2001)). ....	258
<b>Figure V.35</b> : Coefficients de rabattement du <sup>210</sup> Pb (paramétrisation de Jylhä (1991)). ....	258
<b>Figure V.36</b> : Flux de dépôt humide du <sup>210</sup> Pb calculés par les trois paramétrisations testées en comparaison des flux de dépôt expérimentaux.....	259
<b>Figure V.37</b> : Coefficient de rabattement du <sup>36</sup> Cl particulaire en fonction de l'intensité des précipitations ; les points correspondent aux intensités de précipitations rencontrées lors des campagnes sur la PTILH.....	260
<b>Figure V.38</b> : Diamètre représentatif des gouttes de pluie en fonction de l'intensité des précipitations. ....	261
<b>Figure V.39</b> : Vitesse terminale de chute des gouttes de pluie en fonction (A) de l'intensité des précipitations ; (B) du diamètre représentatif des gouttes.....	262
<b>Figure V.40</b> : Coefficient de transfert de masse en fonction (A) de l'intensité de la pluie ; (B) du diamètre représentatif des gouttes ; (C) de la vitesse terminale de chute des gouttes. ....	263
<b>Figure V.41</b> : Coefficient de rabattement du <sup>36</sup> Cl gazeux en fonction de l'intensité des précipitations ; les points correspondent aux intensités de précipitation rencontrées lors des campagnes sur la PTILH. ....	264
<b>Figure V.42</b> : Flux de dépôt humide moyens du chlore 36 particulaire par campagne (calculé par le modèle). ....	265
<b>Figure V.43</b> : Pourcentage d'évènements pluvieux sur la durée de présence du panache de krypton 85 sur le site d'étude. ....	266
<b>Figure V.44</b> : Flux de dépôt humide moyens du chlore 36 gazeux par campagne (calculé par le modèle). ....	266
<b>Figure V.45</b> : Flux de dépôt humide moyens du chlore 36 par campagne (calculé par le modèle)....	267
<b>Figure V.46</b> : Proportion en chlore 36 gazeux et en chlore 36 particulaire rabattue pour chaque campagne (calculé à partir du modèle).....	268

<b>Figure V.47</b> : Flux de dépôt humide du chlore 36 calculés par le modèle en comparaison des flux de dépôt expérimentaux pour chaque campagne. ....	269
<b>Figure V.48</b> : Flux de dépôt humide du chlore 36 ("washout" et "rainout") calculés par le modèle en comparaison des flux de dépôt expérimentaux pour chaque campagne.....	270
<b>Figure V.49</b> : Rapports $F_{\text{expérimental}} / F_{\text{modélisé}}$ pour chacune des campagnes.....	271
<b>Figure V.50</b> : Proportion des dépôts humides par "washout" et "rainout" pour chacune des campagnes (calculé par le modèle). ....	271
<b>Figure V.51</b> : Contribution du $^{36}\text{Cl}$ gazeux et du $^{36}\text{Cl}$ particulaire aux dépôts de $^{36}\text{Cl}$ (dépôt sec et "washout") pour chaque campagne (calculé par le modèle).....	272
<b>Figure V.52</b> : Contribution du dépôt sec, du "washout" et du "rainout" au dépôt total de $^{36}\text{Cl}$ (calculé par le modèle). ....	273
<b>Figure A.1</b> : Activités annuelles des rejets gazeux et liquides de $^{36}\text{Cl}$ par l'usine Orano La Hague de 1976 à 1996 (GRNC, 1999). ....	303

## Liste des tableaux :

<b>Tableau I.1</b> : Espèces gazeuses réactives les plus présentes dans l’atmosphère (Graedel and Keene, 1995 ; Khalil, 1999).	31
<b>Tableau I.2</b> : Budget en chlore dans différents réservoirs (Graedel and Keene, 1995 ; Tamponnet, 2006).	35
<b>Tableau I.3</b> : Propriétés radiologiques du chlore 36 (Tamponnet, 2006).	37
<b>Tableau I.4</b> : Revue de littérature des teneurs environnementales de <sup>36</sup> Cl dans les matrices solides environnementales (sols et biote) exprimées en nombre d’atomes de <sup>36</sup> Cl par g sec de biomasse ou de sol.	44
<b>Tableau I.5</b> : Revue de littérature des teneurs environnementales de <sup>36</sup> Cl dans les matrices liquides environnementales (eaux de pluie, de surface, de mer et neige) exprimées en nombre d’atomes de <sup>36</sup> Cl par litre d’eau ou de glace fondue.	45
<b>Tableau I.6</b> : Différences entre la couche limite atmosphérique et l’atmosphère libre (Stull, 1988).	52
<b>Tableau I.7</b> : Longueurs de rugosité selon la surface ou le couvert (Wilson, 2016).	55
<b>Tableau I.8</b> : Facteurs influençant les dépôts secs (Sehmel (1984), adapté par Arya (1999)).	59
<b>Tableau I.9</b> : Vitesses de dépôt sec des espèces chlorées dans la littérature.	66
<b>Tableau I.10</b> : Valeurs de A et de B en fonction du diamètre aérodynamique des particules $d_p$ pour la paramétrisation de $V_d/u^*$ (Damay, 2010).	75
<b>Tableau I.11</b> : Estimation du coefficient de rabatement $\Lambda$ pour un rabatement irréversible dans une atmosphère homogène (intensité de pluie $P_o = 1 \text{ mm.h}^{-1}$ ) (Seinfeld and Pandis, 2016).	84
<b>Tableau I.12</b> : Formation des gouttes à partir d’aérosol solubles.	93
<b>Tableau I.13</b> : Paramétrisation du diamètre représentatif des gouttes $D_r$ (m) sous la forme $A \times P_o^B$ avec $P_o$ l’intensité de la pluie ( $\text{mm.h}^{-1}$ ).	96
<b>Tableau I.14</b> : Paramètres A, $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ définis par divers auteurs pour la distribution en taille des gouttes de pluie suivant les lois gammas et exponentielles ( $\alpha = 0$ ; $\gamma = 1$ ) ; $P_o$ est l’intensité de pluie ( $\text{mm.h}^{-1}$ ).	97
<b>Tableau I.15</b> : Paramétrisations extraites de la littérature pour la détermination de la vitesse terminale de chute des gouttes (Duhanyan and Roustan, 2011 ; Sportisse, 2007).	98
<b>Tableau I.16</b> : Paramétrisations extraites de la littérature pour le calcul du $\Lambda$ des gaz.	99
<b>Tableau I.17</b> : Paramétrisations extraites de la littérature pour le calcul du $\Lambda$ des gaz à partir de l’intensité de pluie ( $P_o$ ) uniquement.	100
<b>Tableau I.18</b> : Paramétrisation sous la forme $A + (P_o \times B)$ du $\Lambda$ de différents types d’aérosol (Mircea et al., 2000).	100
<b>Tableau I.19</b> : Paramétrisation sous la forme $A \times P_o^B$ du $\Lambda$ des aérosols en fonction de leur type. ...	101
<b>Tableau I.20</b> : Paramétrisation sous la forme $A \times P_o^B$ du $\Lambda$ des aérosols en fonction du diamètre des particules.	102
<b>Tableau II.1</b> : Récapitulatif des campagnes expérimentales sur le site d’étude.	105
<b>Tableau II.2</b> : Gamme de mesure et précision sur les mesures de quelques variables météorologiques par la station météo Spectrum Watchdog series 2000 (Spectrum).	112
<b>Tableau II.3</b> : Gamme de mesure, résolution et précision sur les mesures des variables météorologiques permettant le calcul des variables micrométéorologiques par l’anémomètre ultrasonique Young 81000V (Young).	113
<b>Tableau II.4</b> : Temps de rétention des anions mesurés.	123
<b>Tableau II.5</b> : Conditions analytiques des mesures de Cl stable par chromatographie ionique.	124
<b>Tableau II.6</b> : Caractéristiques de la solution d’enrichissement isotopique $\text{Na}^{35}\text{Cl}$ .	128
<b>Tableau III.1</b> : Valeurs de $r_i$ définies pour les dépôts de gaz sur divers types de couvert (Wesely, 1989).	136

<b>Tableau III.2</b> : Récapitulatif des différents paramètres et variables utilisés pour calculer $R_a$ , $R_b$ , $R_{st}$ et $R_m$	137
<b>Tableau III.3</b> : Valeurs de $R_{cutd}$ et $R_{gd}$ estimées pour $Cl_2$ pour à partir de celles de $O_3$ (Zhang et al., 2002b)	141
<b>Tableau III.4</b> : Valeurs de $R_{g0}$ et $R_{cut0}$ pour canopées sèche et humide déterminées expérimentalement pour l’ozone et l’iode.	142
<b>Tableau III.5</b> : Diamètres de coupure des différents plateaux de l’impacteur basse pression.....	144
<b>Tableau III.6</b> : Valeurs de A et B issues de la littérature pour la paramétrisation du rabattement des particules sous la forme $A \times P_o^B$ .	150
<b>Tableau III.7</b> : Données du projet de recherche INOGEV utilisées pour la validation de la paramétrisation du rabattement des particules.	154
<b>Tableau IV.1</b> : Fréquence (%) des directions de vent pour chacune des campagnes.....	160
<b>Tableau IV.2</b> : Statistiques descriptives des rapports isotopiques $^{36}Cl/^{35}Cl$ des blancs (avec un niveau de confiance de 95%).	171
<b>Tableau IV.3</b> : Rendement d’extraction du chlore des matrices solides par la fusion alcaline.	171
<b>Tableau IV.4</b> : Masse de Cl, rapport isotopique $^{36}Cl/^{35}Cl$ et nombre d’atomes de $^{36}Cl$ des échantillons d’herbes de référence.	172
<b>Tableau IV.5</b> : Teneurs massiques en $^{36}Cl$ et Cl pour les échantillons d’herbes de référence.....	172
<b>Tableau IV.6</b> : Rendement d’extraction du Cl de 2 standards GSJ de roches (Blackwell et al., 1997).	175
<b>Tableau IV.7</b> : Teneurs en Cl et $^{36}Cl$ mesurées dans l’herbe de référence après fusion alcaline (moyenne des 4 mesures) et hydrolyse (1 mesure).	175
<b>Tableau IV.8</b> : Masses d’herbe prélevées lors des campagnes préliminaires (campagnes n° 1 à 3).	176
<b>Tableau IV.9</b> : Echantillons prélevés à l’issue de chaque campagne expérimentale, pluviométrie et présence de $^{85}Kr$ sur le site d’étude.	177
<b>Tableau IV.10</b> : Rapports isotopiques, nombre d’atomes de $^{36}Cl$ , masses de spike et de Cl des échantillons gazeux.	179
<b>Tableau IV.11</b> : Rapports isotopiques, nombre d’atomes de $^{36}Cl$ , masses de spike et de Cl des filtres particuliers.....	182
<b>Tableau IV.12</b> : Rapports isotopiques, nombre d’atomes de $^{36}Cl$ , masses de spike et de Cl des couches de charbon actif et les filtres particuliers des prélèvements réalisés dans le panache $^{85}Kr$ .	189
<b>Tableau IV.13</b> : Rapports isotopiques, nombre d’atomes de $^{36}Cl$ , masses de spike et de Cl des échantillons d’eau de pluie.	196
<b>Tableau IV.14</b> : Comparaison des teneurs en $^{36}Cl$ dans l’eau de pluie prélevée sur le site d’étude (PTILH) et au Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg (LRC).	199
<b>Tableau IV.15</b> : Statistiques descriptives des concentrations en chlorures, bromures, nitrates, sulfates et phosphates dans les échantillons quotidiens d’eau de pluie issus du site d’étude.....	202
<b>Tableau IV.16</b> : Rapports isotopiques, nombre d’atomes de $^{36}Cl$ , masses de spike et de Cl des échantillons d’herbes issus des campagnes préliminaires.....	203
<b>Tableau IV.17</b> : Rapports isotopiques, nombre d’atomes de $^{36}Cl$ , masses de spike et de Cl des échantillons d’herbes (blancs d’herbes et herbes du lysimètre).	207
<b>Tableau V.1</b> : Valeurs moyennes par campagne de $R_{cut}$ , $R_{ns}$ et $R_c$ calculées en utilisant les deux méthodes de détermination du $R_{cut}$ .	239
<b>Tableau V.2</b> : Statistiques descriptives des valeurs de $R_{c1}$ , $R_{c2}$ et $R_{c3}$ .	240
<b>Tableau V.3</b> : Statistiques descriptives des valeurs de $V_{dg1}$ , $V_{dg2}$ et $V_{dg3}$ .	241
<b>Tableau V.4</b> : Concentrations théoriques en $^{36}Cl$ gazeux et particulaire (pour les campagnes avec rabattement du panache) en comparaison des concentrations mesurées.	246
<b>Tableau V.5</b> : Statistiques descriptives des 3 paramétrisations de $V_d$ sec du $^{36}Cl$ .	248



<b>Tableau V.6</b> : Estimation semi-empirique des valeurs de $R_{cut}$ et $R_g$ par saisons (canopée sèche) pour le $^{36}Cl$ gazeux à partir des $V_d$ expérimentales du $^{36}Cl$ .....	248
<b>Tableau V.7</b> : Teneurs en $^{36}Cl$ atmosphérique et flux de dépôt sec et humide de $^{36}Cl$ (hors influence des rejets chroniques de l'usine). .....	254
<b>Tableau C.1</b> : Valeurs des incertitudes relatives. ....	314



## Introduction

Principalement utilisé pour la datation des eaux souterraines, le chlore  $^{36}\text{Cl}$  ( $T_{1/2} = 301\,000$  ans) est un radionucléide d'origine cosmogénique et anthropique (Phillips, 2000). Il est produit naturellement dans l'atmosphère suite à la spallation de l'argon  $^{36}\text{Ar}$  par les rayons cosmiques, mais également dans les roches par des interactions entre le rayonnement cosmique et le chlore (Cl), le calcium (Ca) et le potassium (K) (Bastviken et al., 2013 ; Blinov et al., 2000 ; Stone et al., 1996 ; Van den Hoof and Thiry, 2012 ; White and Broadley, 2001). Le  $^{36}\text{Cl}$  a été massivement introduit de façon anthropique dans l'environnement par les essais nucléaires réalisés dans l'hémisphère nord durant les années 1950-1960 (Green et al., 2004 ; White and Broadley, 2001). Le pic de  $^{36}\text{Cl}$  généré par ces tests dépassait la production naturelle d'environ trois ordres de grandeur (Heikkilä et al., 2009 ; Pivot et al., 2019). Cependant, depuis les années 1980, les flux de  $^{36}\text{Cl}$  induits par ces essais sont redescendus aux niveaux connus avant le pic (Heikkilä et al., 2009 ; Lazarev, 2003). De nos jours, le  $^{36}\text{Cl}$  anthropique est produit par activation neutronique du Cl stable présent comme impureté dans le combustible nucléaire (Calmet et al., 2001 ; Petrov and Pokhitonov, 2020 ; Sheppard et al., 1996 ; Van den Hoof and Thiry, 2012). Il est donc susceptible d'être rejeté dans l'atmosphère sous forme d'effluents gazeux lors du démantèlement des centrales nucléaires ou lors du recyclage des combustibles nucléaires usés. Dans des situations anormales ou accidentelles (les filtres sont supposés inefficaces), le  $^{36}\text{Cl}$  est aussi susceptible d'être rejeté dans l'atmosphère sous forme d'aérosols (Le Dizès and Gonze, 2019 ; Rodríguez et al., 2006 ; Van den Hoof and Thiry, 2012). Même émis sous forme gazeuse, le  $^{36}\text{Cl}$  peut une fois dans l'atmosphère former des particules ultrafines par nucléation ou se condenser sur l'aérosol atmosphérique présent dans le milieu (Budyka, 2000). On retrouve aussi le  $^{36}\text{Cl}$  dans les déchets radioactifs de faible activité à vie longue (FA-VL) et de haute activité à vie longue (HA-VL) (Le Dizès and Gonze, 2019).

Après son émission dans l'atmosphère, le  $^{36}\text{Cl}$  (gazeux et particulaire) peut être transféré au sol et au couvert végétal par des dépôts secs et humides (Hurtevent et al., 2013 ; Scheffel et al., 1999 ; Sportisse, 2007). En effet, ces deux mécanismes sont les principales voies par lesquelles les gaz et les particules sont éliminés de l'atmosphère.

Les dépôts secs sont, à proprement parler, le transport des gaz et particules depuis l'atmosphère vers les surfaces en absence de précipitations. Les facteurs influençant le dépôt sec d'un gaz ou d'une particule sont le degré de turbulence de l'atmosphère, les propriétés physico-chimiques du gaz ou des particules, et la nature de la surface de dépôt (Hewitt and Jackson, 2008 ; Seinfeld and Pandis, 2016). Les dépôts secs sont généralement décrits à travers la vitesse de dépôt sec ( $V_d$ ) (Wesely and Hicks, 2000).

Les dépôts humides se réfèrent au processus naturel par lequel les éléments (gaz solubles et particules) sont rabattus par les hydrométéores atmosphériques (nuages et brouillard, précipitations et neige) et sont conséquemment déposés à la surface de la terre ou plus globalement sur les écosystèmes terrestres (Seinfeld and Pandis, 2016). Les dépôts humides d'un élément peuvent être décrits à partir du coefficient de rabattement ( $\Delta$ ). Ce dernier traduit la quantité d'éléments (gaz ou particules) apportée au sol par les hydrométéores atmosphériques.

N'étant pas rejeté lors du fonctionnement normal des centrales nucléaires, le  $^{36}\text{Cl}$  n'est pas suivi par la surveillance de routine mise en place et il existe donc peu de mesures disponibles sur ses niveaux dans l'environnement. De plus, du fait des contraintes analytiques, les études sur les dépôts du  $^{36}\text{Cl}$  sont très rares et de ce fait, il n'existe pas de modélisation robuste des processus qui contrôlent ces dépôts. En effet, les niveaux de  $^{36}\text{Cl}$  dans l'environnement sont très faibles et la spectrométrie de masse par accélérateur (SMA) est la seule technique capable de détecter et de quantifier ces niveaux (Bouchez

et al., 2015 ; Finkel et al., 1980 ; Nakata and Hasegawa, 2011 ; Poghosyan and Sturchio, 2015 ; Sheppard and Herod, 2012 ; Tosaki et al., 2012). Par ailleurs, la majorité des études sur les dépôts du  $^{36}\text{Cl}$  se sont focalisées sur les dépôts humides considérés comme plus prépondérants (Blinov et al., 2000 ; Keywood et al., 1998 ; Pupier et al., 2016 ; Schaeffer et al., 1960 ; Scheffel et al., 1999). Les dépôts secs du  $^{36}\text{Cl}$  sont donc peu documentés et les rares études sur ce sujet ne portent pas sur des couverts végétaux.

Or, en raison de sa mobilité relativement élevée dans la géosphère et de sa grande biodisponibilité, le  $^{36}\text{Cl}$  est un radionucléide dont l'étude du devenir dans l'environnement constitue un enjeu pour les études d'impacts à l'humain ainsi que pour l'évaluation de la sûreté à long terme des stockages de déchets radioactifs (Le Dizès and Gonze, 2019 ; Pupier, 2015 ; Shaw et al., 2004 ; Sheppard et al., 1996 ; Van den Hoof and Thiry, 2012 ; White and Broadley, 2001).

Les objectifs de cette thèse sont donc :

- la mise au point d'un protocole expérimental de prélèvement et de traitement permettant la mesure de  $^{36}\text{Cl}$  par SMA dans les échantillons de l'environnement (gaz, aérosols, eau de pluie, herbe) ;
- la détermination des teneurs environnementales en  $^{36}\text{Cl}$  dans l'air (fraction gazeuse et particulaire), dans l'eau de pluie ainsi que dans l'herbe (représentative des prairies) sur le site d'étude de la plateforme technique IRSN La Hague (PTILH) placée sous les vents dominants de l'usine de traitement des combustibles nucléaires usés Orano La Hague ;
- la détermination expérimentale des vitesses de dépôt et des flux de dépôt sec sur l'herbe ainsi que les flux de dépôt humide ;
- la modélisation des vitesses de dépôt du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire sur l'herbe par adaptation des modèles existants dans la littérature et à partir des données météorologiques et micrométéorologiques acquises ;
- la modélisation des dépôts humides du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire à travers la paramétrisation de leurs coefficients de rabattement respectifs ;
- l'amélioration des modèles développés par confrontation avec les mesures expérimentales afin qu'ils soient utilisables sur tous types de sites moyennant de caractériser la météorologie et le couvert végétal.

Les objectifs de cette thèse s'inscrivent pleinement dans l'agenda stratégique de recherche (SRA) préparé par le consortium européen faisant référence en radioécologie : *European Radioecology Alliance*, en particulier dans son premier défi scientifique "prédire l'exposition des humains, de la faune et de la flore sauvage de manière robuste en quantifiant les processus clés qui influencent les transferts et l'exposition aux radionucléides", dont l'ambition est "qu'au cours des 20 prochaines années, la radioécologie soit parvenue à une conceptualisation mécaniste approfondie des processus de transfert de radionucléides au sein des principaux écosystèmes (terrestres, aquatiques, urbains), et qu'elle soit capable de prédire avec précision l'exposition des humains, de la faune et de la flore sauvage en intégrant une compréhension plus profonde des processus environnementaux" (STAR, 2016). Plus précisément, cette thèse contribue directement à apporter des réponses à la deuxième ligne de recherche "acquérir les données nécessaires pour paramétrer les processus clés qui contrôlent le transfert des radionucléides" de ce premier défi scientifique.

Le choix de l'herbe comme surface de dépôt n'est pas aléatoire, car cette dernière est un maillon de la chaîne alimentaire des humains notamment via le lait de vache (Levchuk et al., 2008). De plus, comme souligné par Hosker and Lindberg (1982), la végétation est un réceptacle important pour les polluants atmosphériques provenant de sources naturelles et anthropogéniques.

Afin de répondre aux objectifs fixés, cette thèse s'articulera en cinq chapitres.

Le chapitre I présente une synthèse bibliographique se divisant en deux parties. La première partie présente le Cl et le  $^{36}\text{Cl}$  dans l'environnement à travers leurs sources et leurs cycles biogéochimiques. Une synthèse des teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans différents compartiments de l'environnement est aussi proposée. La deuxième partie porte sur les dépôts atmosphériques en abordant les généralités sur la turbulence atmosphérique, les mécanismes de dépôts secs et de dépôts humides des gaz et des particules ainsi que les modèles de dépôts existants dans la littérature.

Le chapitre II décrit dans un premier temps la PTILH (site d'étude) ainsi que le dispositif expérimental qui y a été installé afin de prélever le  $^{36}\text{Cl}$  dans l'atmosphère (fraction gazeuse et fraction particulaire), dans l'eau de pluie et dans l'herbe. L'instrumentation d'acquisition des données météorologiques et micrométéorologiques est ensuite présentée. Le protocole de préparation chimique des échantillons à la suite des prélèvements (extraction du Cl et radiochimie) est également présenté de façon exhaustive. Enfin, la mesure du Cl et du  $^{36}\text{Cl}$  par spectrométrie de masse par accélérateur (SMA) est abordée.

Le chapitre III est consacré aux paramétrisations des modèles de dépôt sec et de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire. Il présente l'ensemble des paramètres d'entrée ainsi que l'architecture des modèles.

Le chapitre IV présente les résultats expérimentaux de cette thèse. Il aborde dans un premier temps le rendement de l'extraction du Cl des matrices solides par fusion alcaline et propose une comparaison avec celui de l'hydrolyse. Il présente et discute ensuite des teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans les blancs analytiques, dans les échantillons atmosphériques (fraction gazeuse et fraction particulaire), dans l'eau de pluie et dans l'herbe. Les vitesses et les flux de dépôt sec ( $V_d$ ) du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe sont ensuite présentés suivis des flux de dépôt humide expérimentaux. Une comparaison des flux de dépôt sec et des flux de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  sur notre site d'étude est ensuite réalisée.

Enfin, le chapitre V présente les résultats issus des modèles de dépôts secs et humides du  $^{36}\text{Cl}$  ainsi que la validation de ces modèles par confrontation avec les mesures expérimentales. A partir des modèles, il aborde ensuite la contribution de chaque fraction (gazeuse ou particulaire) et de chaque mécanisme (dépôt sec et dépôt humide) au dépôt total de  $^{36}\text{Cl}$  sur notre site d'étude.

## Chapitre I : Revue de connaissances

---

## I.1. Présentation du chlore et de son isotope radioactif, le chlore 36

Le chlore (Cl) est le 20<sup>ème</sup> élément le plus abondant sur la terre (Winterton, 2000). On sait aujourd'hui qu'environ 2000 composés de chlore, tant inorganiques qu'organiques sont produits, transformés, transportés et dégradés dans le cadre de divers processus géologiques, chimiques ou biochimiques naturels prenant place dans la plupart des compartiments environnementaux de la terre.

En effet, le Cl est l'élément dissous le plus répandu dans l'océan. Dans les sols, il constitue entre 0,01 % et 0,5 % de la masse de la matière organique, ce qui en fait l'un des éléments les plus fréquents des molécules organiques. En tant qu'halogène le plus biodisponible pour les organismes vivants, le Cl peut être aussi présent que le soufre dans les cellules vivantes et il est l'ion chargé négativement le plus abondant (Barnum and Coates, 2022).

Même à l'état de traces dans l'atmosphère, le Cl réactif revêt une grande importance à diverses échelles. Dans les régions éloignées, il joue un rôle significatif dans la détermination de l'acidité des précipitations lorsqu'il est sous forme de chlorure d'hydrogène. On le considère comme un intermédiaire clé dans les réactions d'oxydation qui se produisent dans la troposphère marine. De plus, il joue un rôle important dans la corrosion atmosphérique des métaux et des alliages ; et peut être toxique pour les végétaux à forte dose (Graedel and Keene, 1995 ; Spicer, 2022). En résumé, dans tous les environnements de la Terre, la vie et le Cl interagissent (Barnum and Coates, 2022).

Dans la nature, le Cl est présent principalement sous la forme de deux isotopes stables : le chlore 35 (<sup>35</sup>Cl, environ 76% du Cl total) et le chlore 37 (<sup>37</sup>Cl, environ 24% du Cl total). Outre ces isotopes, il existe douze isotopes non stables ou radioactifs, dont le chlore 36 (<sup>36</sup>Cl) qui a une demi-vie très longue de 301000 ans (Colle and Adam, 2002). Les demi-vies des onze autres isotopes radioactifs du Cl étant inférieures à une heure ; ces isotopes ne présentent donc pas d'intérêt dans les études du cycle du Cl dans l'environnement (Bastviken et al., 2013). Du fait de sa durée de vie et de ses propriétés physico-chimiques, le <sup>36</sup>Cl quant à lui est un radionucléide dont l'étude du devenir environnemental constitue un enjeu pour les études d'impacts sur l'homme et l'environnement des rejets d'installations nucléaires en situation accidentelle (Pupier et al., 2016 ; Van den Hoof and Thiry, 2012).

On ne compte plus dans la littérature le nombre d'articles portant sur les polluants organiques persistants à base d'atomes de Cl, de leur persistance et de leurs effets sur l'environnement et la santé. Toutefois, cette partie se focalisera uniquement sur le Cl naturel (Cl stable et <sup>36</sup>Cl) à travers leurs origines et leur devenir dans l'environnement.

### I.1.1 Généralités sur le chlore

Le chlore (Cl) est un élément chimique appartenant à la famille des halogènes (Groupe VII). Il est représenté par le symbole Cl, possède le numéro atomique 17 avec une masse atomique de 35,453 g.mol<sup>-1</sup> (White and Broadley, 2001). Le Cl a une affinité pour les électrons et une électronégativité élevée, ce qui fait du chlore moléculaire (Cl<sub>2</sub>) un puissant oxydant. Par conséquent, le Cl moléculaire est rare dans la nature et c'est l'ion inorganique Cl<sup>-</sup>, très soluble dans l'eau, qui domine généralement dans l'hydrosphère et dans les minéraux (Bastviken et al., 2013). Il existe de nombreuses espèces chlorées pouvant être classées en fonction de leur composition physico-chimique, de leur réactivité ou de leur source.

#### I.1.1.1 Espèces chlorées

Les espèces chlorées sont généralement libérées dans un premier temps dans l'atmosphère puis sont transférées vers les autres compartiments où des réactions peuvent conduire à la production de nouvelles espèces chlorées. Sur un plan physique, on distinguera déjà le Cl particulaire du Cl gazeux. Le chlore particulaire étant un sel formé par des ions chlorures liés à des cations ( $K^+$  ;  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^{2+}$ , ...) (Graedel and Keene, 1995). Selon Khalil (1999), sur un plan chimique, les espèces gazeuses chlorées peuvent être classées selon leur réactivité en 3 groupes :

- les espèces réactives (24% des espèces chlorées) ayant une durée de vie atmosphérique inférieure à 1 an ;
- les espèces modérément réactives (12% des espèces chlorées) avec une durée de vie comprise entre 1 et 10 ans ;
- les espèces non réactives (64% des espèces chlorées) avec une durée de vie supérieure à 10 ans.

Les espèces réactives sont celles qui sont transférées de l'atmosphère vers les autres compartiments et celles intervenant donc dans le cycle général du Cl (Winterton, 2000).

Les espèces chlorées réactives peuvent être divisées selon leur composition en Cl gazeux inorganique et en Cl gazeux organique. Les mesures de Cl gazeux dans l'atmosphère ont montré que le Cl organique est la fraction majoritairement présente dans l'atmosphère (avec le chlorométhane comptant pour plus de la moitié des espèces gazeuses chlorées réactives). Le Tableau I.1 présente les principales espèces réactives retrouvées dans l'atmosphère.

**Tableau I.1** : Espèces gazeuses réactives les plus présentes dans l'atmosphère (Graedel and Keene, 1995 ; Khalil, 1999).

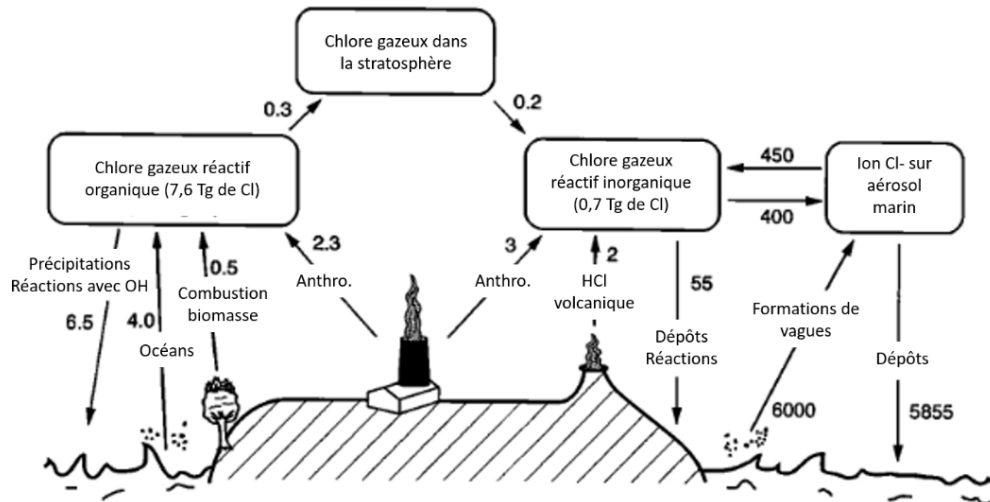
Formule	Nom	Concentration moyenne troposphérique (pptv)	Durée de vie*
$CH_3Cl$	Chlorométhane	600	1,3 an
$CHCl_3$	Chloroforme	15 - 18	0,5 an
$CH_2Cl_2$	Dichlorométhane	25	10 mois
$C_2HCl_3$	Trichloro-éthylène	0,7 - 3	6 jours
$C_2Cl_4$	Perchloro-éthylène	3 - 17	150 jours
HCl	Acide chlorhydrique	100 - 300	1-2 jours
$Cl_2$	Dichlore	100 - 150	Quelques dizaines de minutes

\*la durée de vie fait référence à la durée au bout de laquelle la molécule aura été éliminée de l'atmosphère par dépôt ou par réaction avec d'autres composés atmosphériques.

#### I.1.1.2 Sources de chlore

Les espèces chlorées dans l'environnement proviennent de diverses sources pouvant être classées en deux catégories : les sources naturelles et les sources anthropiques (Figure I.1).





**Figure I.1 :** Sources, budgets globaux et transferts du chlore réactif dans l'environnement ; les flux sont exprimés en téragrammes ( $10^{12}$  g) de  $\text{Cl}\cdot\text{an}^{-1}$  (Graedel and Keene, 1995).

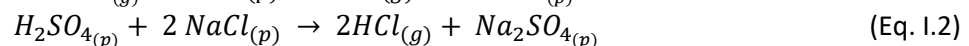
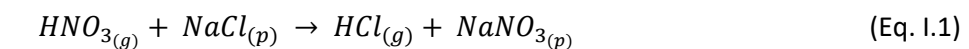
#### I.1.1.2.1 Sources naturelles

##### I.1.1.2.1.1 Sels marins

Les embruns marins générés par les vagues sont une source importante de Cl dans l'environnement particulièrement dans les zones côtières. En effet, l'éclatement des bulles à la surface de l'eau libère de multiples gouttelettes qui s'évaporent dans l'air et produisent du Cl particulaire (Duce et al., 1965). Une étude ayant porté sur les divers processus de formation de bulles a conclu qu'en général les bulles formées par les vagues déferlantes étaient les plus importantes en termes de quantité, mais que les bulles formées par les chutes de pluie ou de neige pouvaient également avoir une importance locale. Il reste toutefois certain que la quasi-totalité du Cl présent dans l'air maritime entre dans l'atmosphère par le processus de rupture des bulles (Blanchard and Woodcock, 1957). Cependant, 97% du chlore libéré par ce processus est presque immédiatement redéposé dans la mer (Graedel and Keene, 1995; Wang et al., 2019). Le Cl particulaire produit par ce processus est compris à 16% dans la fraction granulométrique dite fine ( $0,1$  à  $1 \mu\text{m}$ ) et 84% dans la fraction granulométrique dite grossière ( $1$  à  $8 \mu\text{m}$ ) (Wang et al., 2019). Cependant, les aérosols marins grossiers ont une durée de vie atmosphérique relativement courte et les concentrations troposphériques en Cl particulaire diminuent rapidement au-dessus des continents en fonction de la distance à la côte et sont généralement assez faibles à l'intérieur des terres (Graedel and Keene, 1995).

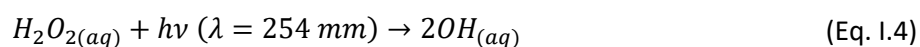
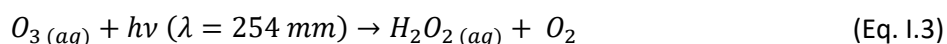
La présence du Cl gazeux dans l'atmosphère est en partie liée aux sels marins. Junge (1957) a en effet montré qu'à Hawaii, environ 50 % du Cl présent dans l'air existait sous forme gazeuse suggérant qu'une réaction a eu lieu avec le Cl particulaire pour libérer du Cl gazeux. Il a en effet été montré qu'en présence d'acides organiques dans l'atmosphère, le Cl gazeux (chlorure d'hydrogène, HCl) peut être produit à partir du Cl particulaire.

Ce processus est réalisé selon les équations (Eq. I.1) et (Eq. I.2) suivantes :



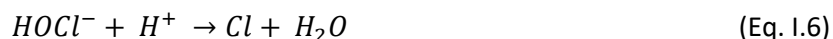
où (g) et (p) désignent respectivement les espèces présentes en phase gazeuse et particulaire.

Des études ont également mis en lumière la formation du Cl gazeux sous forme de chlore moléculaire ( $Cl_2$ ) dans l'atmosphère marine (Finlayson-Pitts, 1993 ; Knipping and Dabdub, 2002 ; Pzenny et al., 1993 ; Singh et al., 1996 ; Spicer et al., 1998). A partir d'expériences en laboratoire, Oum et al. (1998) ont montré que le  $Cl_2$  est formé dans l'atmosphère marine par suite de la photolyse de l'ozone ( $O_3$ ) en présence de particules de sel marin au-dessus de leur point de déliquescence. Les radicaux hydroxyde (OH) sont dans un premier temps générés par la photolyse en phase aqueuse de l'ozone dissous (Eq. I.3 et Eq. I.4) :



Avec  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière.

Ensuite, le  $Cl_2$  est formé par oxydation en phase aqueuse (Eq. I.5 à Eq. I.7) :



Bien que ce phénomène ait été montré uniquement pour les sels marins déliquescents, ce processus pourrait également se produire dans la couche superficielle de l'océan.

Il faut cependant noter que le Cl gazeux libéré peut à nouveau se fixer sur l'embrun marin. D'après les travaux de Berg and Winchester (1977), ces processus ont principalement lieu entre le Cl inorganique et les particules dans l'atmosphère ; le Cl organique n'est relativement pas concerné.

#### *1.1.1.2.1.2 Activité volcanique*

Les éruptions volcaniques sont des sources prolifiques de HCl, certainement parce que l'eau de mer qui pénètre dans les chambres magmatiques subit des réactions chimiques et est émise avec d'autres gaz et particules lors des éruptions explosives. Le nombre et l'ampleur extrêmement sporadiques des éruptions volcaniques rendent cette source très ponctuelle. Toutefois, des études ont montré que la source volcanique dépasse largement toutes les autres sources connues de HCl, à l'exception de la volatilisation des sels marins. Bien que de nombreux autres gaz contenant du Cl soient émis par les volcans, leur formation dans des conditions de chambre magmatique n'est pas favorisée et leurs flux peuvent être ignorés (Graedel and Keene, 1995).

#### *1.1.1.2.1.3 Processus biologiques*

Les processus biologiques sont des sources importantes d'émissions de composés chlorés organiques et plus particulièrement le chlorométhane ( $CH_3Cl$ ) (Bastviken et al., 2013 ; Clarke et al., 2009 ; Redon et al., 2013). Cette source a longtemps fait l'objet de discussions scientifiques, car l'on considérait que la production de composés chlorés n'était possible que pour de très rares organismes vivants (Öberg,

2002). Cependant, la biosynthèse et l'émission subséquente d'organochlorés ont été démontrées pour les champignons et les algues marines (Graedel and Keene, 1995). La réaction de diverses chloroperoxydases avec le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) dans une variété d'organismes (y compris les bactéries, les champignons, le phytoplancton et les macroalgues) semble générer des acides hypochloreux (HOCl), qui sont ensuite excrétés. Des réactions ultérieures avec des hydrocarbures ont montré qu'elles génèrent une variété de produits halogénés volatils, dont le chloroforme ( $CHCl_3$ ) (Abrahamson et al., 1994 cité par Graedel and Keene, 1995). Les algues marines sont également connues pour produire un certain nombre de composés  $CH_xCl_yBr_z$  (Gribble, 1992), mais à des taux trop faibles pour être significatifs du point de vue du budget et du cycle.

#### I.1.1.2.2 Sources anthropiques

##### *I.1.1.2.2.1 Combustibles fossiles*

Les combustibles fossiles contiennent du Cl, et ce Cl est libéré sous forme de HCl lors de la combustion du combustible. Dans le cas du charbon, la concentration moyenne de Cl est d'environ 0,1 % en masse. La combustion du pétrole est également une source mineure de Cl, mais les concentrations de Cl dans le pétrole étant faibles, on estime que le flux d'émission de cette source n'est pas significatif (Graedel and Keene, 1995).

##### *I.1.1.2.2.2 Combustion de biomasse*

Toute la biomasse contient du Cl. Lors de la combustion de cette biomasse, une partie du Cl est libérée principalement sous forme de  $CH_3Cl$ . À l'échelle mondiale, cette source représente environ 20 % des émissions totales de  $CH_3Cl$  (Graedel and Keene, 1995 ; Khalil, 1999 ; Palmer, 1976).

##### *I.1.1.2.2.3 Incinérations des déchets*

L'incinération des déchets municipaux et industriels produit du HCl et du  $CH_3Cl$  (Palmer, 1976). Le HCl est également un produit de l'incinération des boues d'épuration. La source de Cl pour ces émissions est la présence de plastiques combustibles, en particulier le polychlorure de vinyle (PVC), qui génèrent facilement des gaz chlorés. Par rapport aux autres sources anthropiques, ce flux est important à l'échelle mondiale (du même ordre de grandeur que les émissions des volcans). Cette source peut évidemment expliquer de fortes concentrations de Cl en zone urbaine, particulièrement lorsqu'elle se trouve loin de la mer (Graedel and Keene, 1995).

##### *I.1.1.2.2.4 Activités industrielles et commerciales*

Diverses activités du quotidien libèrent des composés gazeux chlorés dans l'environnement notamment les industries chimiques utilisant de grandes quantités de solvants (Gribble, 1994). De plus, le Cl intervient dans la production d'additifs utilisés dans l'agriculture (pesticides et insecticides), comme retardateurs de flammes, ou pour la désinfection des milieux aqueux. Bien qu'il ne semble pas possible de faire une estimation fiable des émissions mondiales de chlore gazeux réactif provenant des procédés industriels, les estimations à l'échelle locale et régionale suggèrent que les flux sont généralement trop faibles pour être significatifs par rapport au flux d'émission des autres sources (Graedel and Keene, 1995).

#### I.1.1.3 Chlore dans l'environnement

Comme présenté précédemment, le Cl est présent dans tous les compartiments de l'environnement dans des proportions et des compositions chimiques diverses (Tableau I.2). Les plus grands réservoirs de chlore à la surface de la Terre sont la croûte terrestre et l'océan avec une dominance de l'ion chlorure ( $Cl^-$ ) qui domine de loin ces réservoirs. Les estimations pour les autres réservoirs sont également largement basées sur des mesures de concentration en  $Cl^-$  (Bastviken et al., 2013).

**Tableau I.2 :** Budget en chlore dans différents réservoirs (Graedel and Keene, 1995 ; Tamponnet, 2006).

Réservoir	Masse de chlore (g)	Forme chimique prépondérante
Manteau terrestre	22,0.10 <sup>24</sup>	Minérale
Croûte	60,0.10 <sup>21</sup>	Minérale
Océans	26,0.10 <sup>21</sup>	Ionique
Eaux douces	320,0.10 <sup>15</sup>	Ionique
Pédosphère	24,0.10 <sup>15</sup>	Minérale
Cryosphère	0,5.10 <sup>9</sup>	Ionique
Troposphère	5,3.10 <sup>12</sup>	Aérosol
Stratosphère	0,4.10 <sup>12</sup>	Gazeuse

Dans l'atmosphère, le Cl est majoritairement présent sous forme d'aérosols de sel marin, tandis que les contributions mineures comprennent le HCl provenant de l'activité volcanique, les aérosols minéraux et les organochlorés volatils (COV) d'origine naturelle tels que le CH<sub>3</sub>Cl ou anthropique. Pendant des années, le Cl gazeux peu réactif était impliqué dans la dégradation catalytique de l'ozone stratosphérique mais ces composés sont désormais soumis au protocole de Montréal (accords internationaux visant à éliminer progressivement la production mondiale de composés susceptibles d'appauvrir la couche d'ozone stratosphérique) et ne sont conséquemment plus produits.

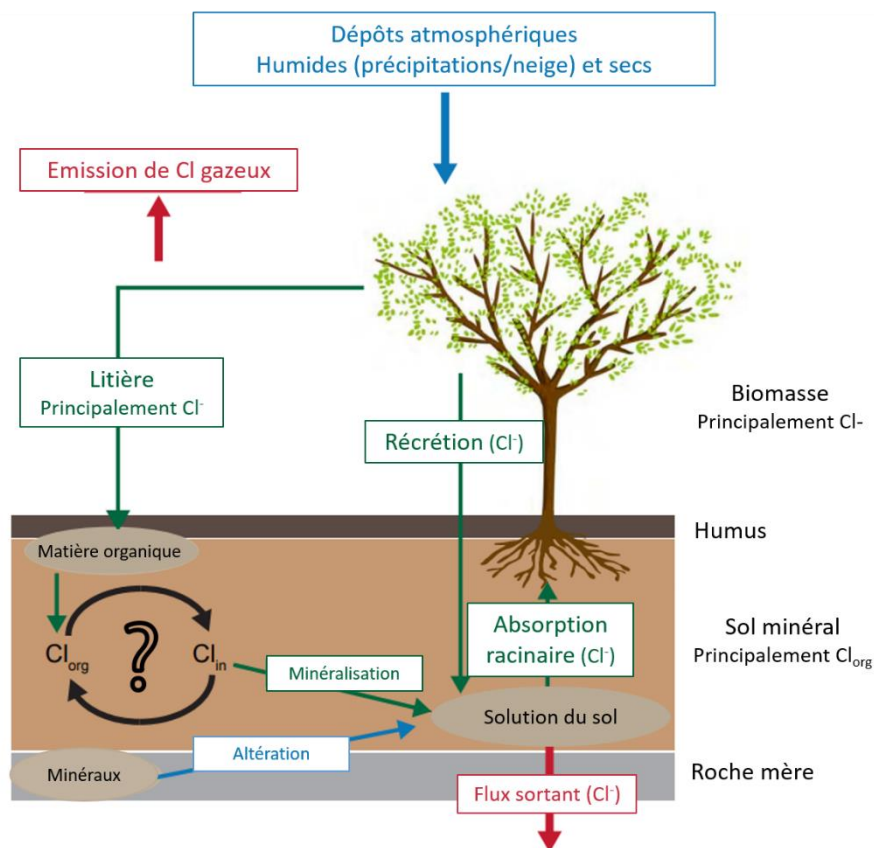
L'étude de la spéciation du Cl réalisée sur des écosystèmes forestiers a permis de mettre en évidence que cet élément était majoritairement présent sous forme organique dans le sol, avec des concentrations évoluant de la même manière que la teneur en matière organique (MO), surtout pour les premiers centimètres de sol ; et sous forme inorganique dans la végétation (feuilles et litière) (Pupier, 2015). Il a en effet été démontré que les niveaux de Cl<sub>org</sub> varient de 11% à près de 100% du stock total de Cl pour une large gamme de types de sols (Le Dizès and Gonze, 2019 ; Öberg, 2003 ; Redon et al., 2013 ; Tamponnet, 2006). Cela s'explique par le fait que le Cl<sup>-</sup> peut être converti naturellement en Cl organique (Cl<sub>org</sub>) par l'activité microbienne dans la couche aérobie du sol. Ainsi, le Cl organique se retrouve dans tous les sols, principalement via ces processus biotiques (Bastviken et al., 2013 ; Winterton, 2000).

Tous les êtres vivants contiennent du Cl (sous forme de Cl<sup>-</sup>) servant surtout comme variable d'ajustement de la force ionique et de la turgescence (dans le cas des plantes) (Tamponnet, 2006). Le Cl est en effet un micronutriment essentiel aux plantes. A titre d'exemple, la croissance des plantes céréalières requiert au minimum 1 mg.kg<sup>-1</sup> sec de concentration en Cl (White and Broadley, 2001). De façon générale, on estime la valeur moyenne de la concentration en Cl à 9 mg.g<sup>-1</sup> mais elle peut varier de 0,03 mg.g<sup>-1</sup> dans certains tissus végétaux particulièrement déficients à 20-40 mg.g<sup>-1</sup> pour des végétaux poussant dans des marais salants (Tamponnet, 2006). Vu cette variabilité importante, les interpolations entre espèces et localités sont hautement incertaines (Bastviken et al., 2013). White and Broadley (2001) ont aussi montré que les plus fortes concentrations de chlore dans les végétaux étaient retrouvées au niveau de feuilles (35% du Cl total dans le cas des arbres). Les tissus végétaux contiennent aussi du Cl organique. En effet, de nombreuses espèces végétales contiennent des métabolites chlorés. Leur concentration totale varie entre 0,01 et 0,1 mg Cl<sub>org</sub>.g<sup>-1</sup> sec de plantes. Cette variation est à la fois spécifique mais aussi temporelle et tissulaire. De ce fait, on associe la teneur en Cl organique dans les plantes à leur teneur en carbone (C), en appliquant un ratio de 0,1 mg Cl<sub>org</sub> par g de C. Cependant, la concentration en Cl<sub>org</sub> dans les végétaux, très faible, est généralement négligée par

rapport à la forme inorganique. Cette forme est par ailleurs relativement peu documentée (Le Dizès and Gonze, 2019).

#### I.1.1.4 Cycle biogéochimique du chlore

Le cycle géochimique du Cl est commandé à la fois par des forces physiques (vent, eau et feu) et chimiques (lessivages, précipitations, échanges d'ions). Il a fait l'objet de plusieurs études alors que le cycle biogéochimique, beaucoup plus complexe, comprenant la formation, la dégradation et le cycle des composés chlorés inorganiques et organiques n'est devenu un centre d'intérêt que récemment. En conséquence, le cycle biogéochimique du Cl est beaucoup moins connu que son cycle géochimique (Tamponnet, 2006). Plusieurs raisons peuvent expliquer ce manque de connaissances sur le cycle biogéochimique du Cl. La première est attribuée au cloisonnement des différentes disciplines étudiant le Cl et au manque de communication des avancées d'une discipline à une autre. La deuxième est due au manque de données très restreintes dans le temps et l'espace conduisant à une extrapolation des flux de Cl à l'échelle de l'écosystème. La dernière est que les processus contrôlant le cycle du Cl, c'est-à-dire la formation et la dégradation du  $Cl_{org}$  ainsi que les conditions contrôlant ces processus, ne sont toujours pas compris (Bastviken et al., 2013 ; Pupier, 2015). Toutefois, les études ayant porté sur le cycle de Cl dans les écosystèmes forestiers ont apporté de nombreuses connaissances sur son cycle biogéochimique (Pupier et al., 2016 ; Svensson et al., 2021, 2012 ; Van den Hoof and Thiry, 2012). La Figure I.2 illustre l'état des connaissances sur le cycle biogéochimique du Cl au sein des écosystèmes terrestres.



**Figure I.2 :** Schéma récapitulatif du cycle de Cl dans l'environnement forestier (adapté de Pupier, 2015).

On sait désormais que sous forme d'embruns, les ions chlorures sont transportés des océans vers la troposphère et peuvent se déposer sur les sols et eaux de surface par dépôt sec ou dépôt humide (Tamponnet, 2006). La mesure directe du dépôt sec est rare et ardue, contrairement à celle du dépôt humide. Le dépôt sec peut soit atteindre directement le sol, soit être déposé à la surface des feuilles d'où il sera ensuite lessivé par la pluie. Si aucune absorption ou récrétion significative (échange d'ions  $\text{Cl}^-$  entre la pluie incidente et ceux des vacuoles des cellules végétales) n'est observée, les pluvio-lessivats (eau percolant à travers le feuillage) permettent de fournir une bonne indication du dépôt sec. Il a ainsi été estimé que le dépôt humide et le dépôt sec sont en quantité équivalente (Svensson et al., 2012). Le dépôt humide de Cl dépend principalement de la distance à la mer (source) et de la direction dominante des vents. Il peut être estimé comme le produit de la quantité de précipitation par la concentration moyenne en  $\text{Cl}^-$  dans les eaux de pluie. Celle-ci varie entre 0 et 20  $\text{mg Cl.l}^{-1}$ , avec une moyenne de 0,1  $\text{mg Cl.l}^{-1}$  pour les sites éloignés de la mer et des valeurs maximales sur des sites côtiers (Eriksson, 1960). On retrouve aussi le  $\text{Cl}_{\text{org}}$  dans les dépôts secs et humides. On estime que la concentration moyenne est de 10  $\mu\text{g de Cl}_{\text{org.l}}^{-1}$  de précipitation (dépôt humide) et varie de 2 à 30  $\mu\text{g de Cl}_{\text{org.l}}^{-1}$  de précipitation (Tamponnet, 2006).

Dans les zones irriguées, les plantes puisent leur Cl soit par absorption racinaire du Cl contenu dans l'eau interstitielle du sol, soit par transfert foliaire du Cl apporté dans l'eau d'irrigation (par aspersion) (Le Dizès and Gonze, 2019). Comme le Cl est très mobile dans le sol et se trouve surtout sous forme de  $\text{Cl}^-$  dans la phase liquide du sol, il est très disponible et son absorption racinaire se fait de façon active (White and Broadley, 2001). L'absorption racinaire est quantitativement équivalente au dépôt atmosphérique, l'excès de  $\text{Cl}^-$  étant rendu au sol principalement par récrétion et pluvio-lessivage (Pupier, 2015). Les facteurs de transfert sol-plante varient de 9 à 400  $\text{kg sec de sol.kg}^{-1} \text{ sec de végétal}$ , selon le type de sol et la catégorie végétale (Le Dizès and Gonze, 2019). Lorsque le transfert racinaire est restreint, le transfert foliaire de Cl aux plantes est observé pour le Cl inorganique. Cependant, il n'existe pas de données chiffrées du transfert foliaire de Cl aux plantes et ce phénomène ne concerne pas le  $\text{Cl}_{\text{org}}$ .

### I.1.2 Généralités sur le chlore 36

D'origine naturelle et anthropique, le chlore 36 ( $^{36}\text{Cl}$ ) est un isotope radioactif (ou radionucléide) du Cl ayant une durée de vie de l'ordre de  $3,01 \pm 0,02 \cdot 10^5$  ans (Phillips, 2000). C'est un émetteur bêta pur, de faible énergie et de faible radiotoxicité (Tableau I.3) (Bastviken et al., 2013 ; Pupier, 2015).

**Tableau I.3** : Propriétés radiologiques du chlore 36 (Tamponnet, 2006).

Espèce	Période radioactive	Activité massique	Emission principale
$^{36}\text{Cl}$	$3,01 \cdot 10^5$ ans	$1,22 \cdot 10^9 \text{ Bq.g}^{-1}$	Désintégration $\beta^-$ $E_{\text{max}} = 710 \text{ KeV (98\%)}$

#### I.1.2.1 Sources de chlore 36

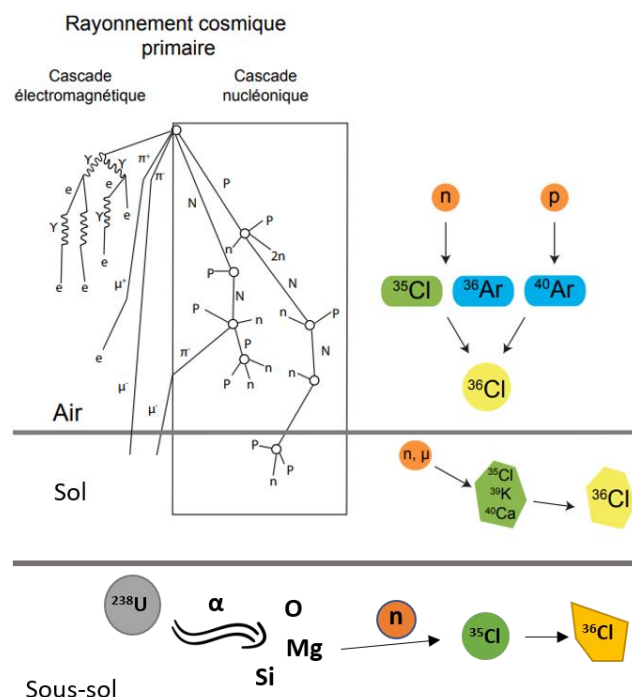
##### I.1.2.1.1 Sources naturelles

Le  $^{36}\text{Cl}$  est un radionucléide cosmogénique, ce qui signifie qu'il est naturellement formé lors d'interactions nucléaires entre les particules primaires et secondaires du rayonnement cosmique avec certains éléments cibles constituants de l'environnement terrestre (Pupier, 2015). Dans l'atmosphère et la couche superficielle du globe, il est principalement produit par suite des réactions de spallation entre les particules du rayonnement cosmique et l'argon 40 ( $^{40}\text{Ar}$ ) et dans une moindre mesure par activation neutronique de  $^{36}\text{Ar}$  et du  $^{35}\text{Cl}$  (Huggle et al., 1996 ; Webber et al., 2007). Le taux global de production estimé varie entre 18 et 33  $\text{at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  avec une moyenne à 25  $\text{at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  et environ deux tiers

de cette production prenant place au sein de la stratosphère. La production atmosphérique de  $^{36}\text{Cl}$  est fortement dépendante de la latitude et de l'altitude. En effet, la production de  $^{36}\text{Cl}$  est cinq fois supérieure aux pôles géomagnétiques (moyenne :  $56 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) comparativement à l'équateur (moyenne :  $8,3 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) et est bien plus importante à haute altitude du fait d'un flux de particules efficaces plus important (Masarik and Beer, 1999 ; Poluianov et al., 2016). La production du  $^{36}\text{Cl}$  dans la stratosphère par les rayonnements cosmiques est plus forte près des pôles géomagnétiques puisque les rayons cosmiques y sont beaucoup moins déviés par le champ magnétique terrestre (Bouchez, 2015).

Le  $^{36}\text{Cl}$  peut également être produit lors de réactions nucléaires entre des particules issues du rayonnement cosmique et des éléments cibles constitutifs des roches de la croûte terrestre tels que le calcium 40 ( $^{40}\text{Ca}$ ), le potassium 39 ( $^{39}\text{K}$ ) et le  $^{35}\text{Cl}$  (Stone et al., 1996). Cette production dépend du temps d'exposition, de la latitude, de l'altitude et de la quantité d'éléments cibles dans le milieu (Figure I.3). De plus, la production de  $^{36}\text{Cl}$  par ce processus est d'environ  $0,3 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  donc deux ordres de grandeur en dessous de la production atmosphérique (Blinov et al., 2000 ; Scheffel et al., 1999 ; White and Broadley, 2001). Cette production est donc généralement négligée.

Dans le sous-sol, à des profondeurs supérieures à 100 m, la fission spontanée de l'uranium 238 ( $^{238}\text{U}$ ) induit également une irradiation par des particules alpha des éléments tels que l'oxygène, le sodium, le magnésium, l'aluminium, le silicium avec une libération de neutrons, ce qui peut entraîner la production de  $^{36}\text{Cl}$  par activation neutronique dans le milieu (Figure I.3). Cependant, cette production est aussi négligeable car même dans les zones avec des teneurs en uranium élevées, le  $^{36}\text{Cl}$  dans les eaux souterraines est principalement attribué aux rayonnements cosmogéniques (Lazarev, 2003 ; White and Broadley, 2001).



**Figure I.3 :** Voies de production naturelle du chlore 36 (adapté de Pupier, 2015).

#### I.1.2.1.2 Sources anthropiques

A la fin de la seconde guerre mondiale et dans un contexte de guerre froide, une course aux armes nucléaires commença entre les nouvelles superpuissances émergentes. Entre 1955 et 1989, chaque

année vit une moyenne de 55 essais nucléaires atmosphériques. C'est à la fin des années 50 et au début des années 60 que les essais nucléaires ont atteint leur sommet (UN, 2012). Durant cette décennie, le  $^{36}\text{Cl}$  a été massivement introduit dans l'environnement par activation neutronique du  $^{35}\text{Cl}$  présent dans la mer. Cette introduction massive de  $^{36}\text{Cl}$  est aisément observable dans les mesures du  $^{36}\text{Cl}$  des carottes glaciaires et la quantité de  $^{36}\text{Cl}$  générée à la suite de ces tests est estimée à 1000 années de production naturelle (Green et al., 2004 ; Heikkilä et al., 2009). La forte densité de l'énergie libérée par ces essais a provoqué d'importants flux d'air ascendants, qui ont apporté une partie du  $^{36}\text{Cl}$  produit dans l'atmosphère. Le  $^{36}\text{Cl}$  a été ensuite transporté sur de grandes distances avant de retomber à la surface de la Terre constituant ainsi un bruit de fond global (Lazarev, 2003).

Le  $^{36}\text{Cl}$  est aussi produit dans le cœur des réacteurs nucléaires par activation du Cl stable présent à l'état d'impuretés dans le combustible. Plus précisément, pendant les phases de démantèlement des installations nucléaires et les opérations de retraitement du combustible, le  $^{36}\text{Cl}$  est susceptible d'être rejeté dans l'atmosphère sous forme d'effluents gazeux - chlore moléculaire ( $\text{Cl}_2$ ) et acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ), lesquels réagissent assez rapidement avec l'humidité de l'air pour former des ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) ; et cela en fonctionnement normal des installations (Le Dizès and Gonze, 2019 ; Llopart-Babot et al., 2022 ; Petrov and Pokhitonov, 2020 ; Sheppard et al., 1996). Hors de ce domaine de fonctionnement (supposant l'inefficacité des filtres Très Haute Efficacité), le  $^{36}\text{Cl}$  est susceptible d'être rejeté à l'atmosphère sous forme d'aérosols (Le Dizès and Gonze, 2019).

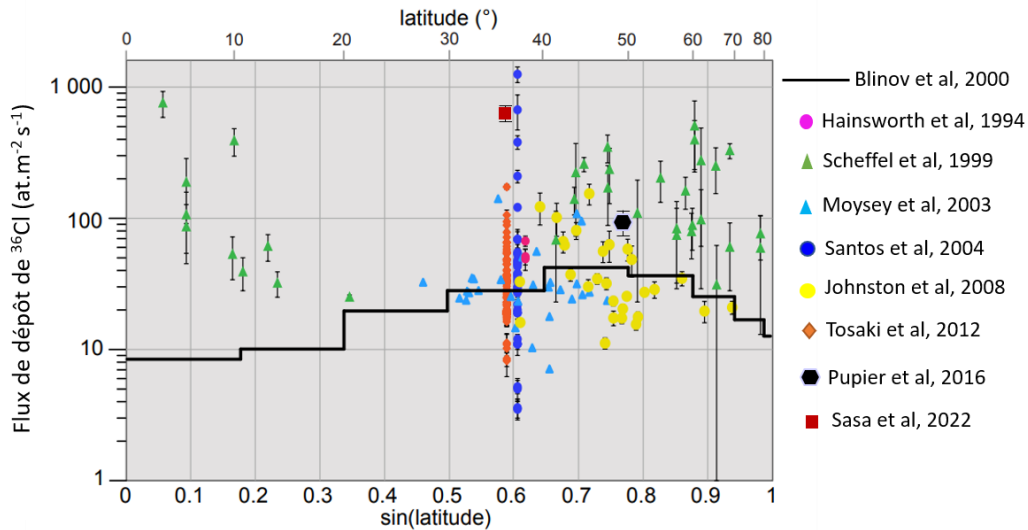
Le  $^{36}\text{Cl}$  est également retrouvé dans les déchets radioactifs de faible activité à vie longue (FA-VL) et de haute activité à vie longue (HA-VL) (Le Dizès and Gonze, 2019).

Enfin, le  $^{36}\text{Cl}$  peut être émis dans l'atmosphère par suite d'un accident nucléaire [exemple de Tchernobyl (Lazarev, 2003; Scheffel et al., 1999) et Fukushima (Sasa et al., 2022)] ou, à plus petite échelle, par suite de la combustion d'une biomasse contaminée par les rejets des industries nucléaires (White and Broadley, 2001).

#### I.1.2.2 Flux et transferts du chlore $^{36}\text{Cl}$

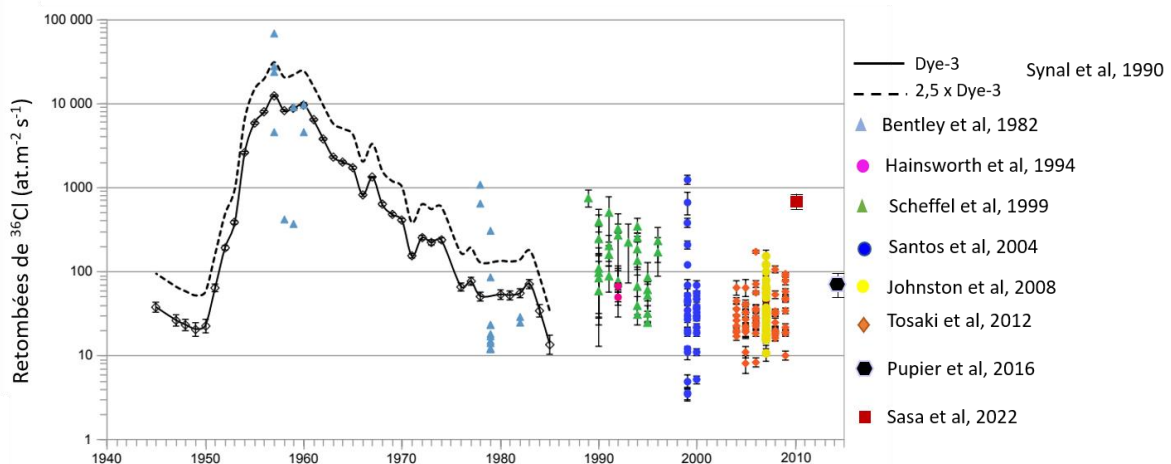
Le  $^{36}\text{Cl}$  produit naturellement ou anthropiquement est rapidement éliminé de l'atmosphère en quelques semaines par les précipitations ou par dépôt sec (Phillips et al., 1988 ; Scheffel et al., 1999). Un modèle des flux de dépôt de  $^{36}\text{Cl}$  en fonction des latitudes a été proposé par Blinov et al. (2000) et rend compte du gradient latitudinal. Des mesures expérimentales de flux de dépôt opérées par de nombreux auteurs à travers le monde complètent cette modélisation. Ces flux ont été principalement calculés à partir du  $^{36}\text{Cl}$  mesuré dans les eaux de pluie (Figure I.4). Il est en effet communément admis que les dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  sont majoritairement dus aux précipitations. Cependant, la rareté des mesures expérimentales du dépôt sec de  $^{36}\text{Cl}$  nuance cette affirmation.





**Figure I.4 :** Flux de dépôt de chlore 36 à l'échelle mondiale avec des valeurs mesurées (points) et modélisées (courbe noire) en fonction de la latitude (adapté de Bouchez (2015)).

A titre de comparaison, le flux de dépôt de  $^{36}\text{Cl}$  engendré par les essais nucléaires atteignait  $1.10^4 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  au milieu de la décennie 1950-1960 (Figure I.5).



**Figure I.5 :** Suivi du flux de dépôt de  $^{36}\text{Cl}$  depuis les essais nucléaires atmosphériques en utilisant l'enregistrement temporel des pics de bombes de Dye-3 comme signal d'entrée du  $^{36}\text{Cl}$  des bombes moyennant des corrections (facteur 2,5) liées à la latitude et aux effets locaux de précipitations (adapté de Pupier (2015)).

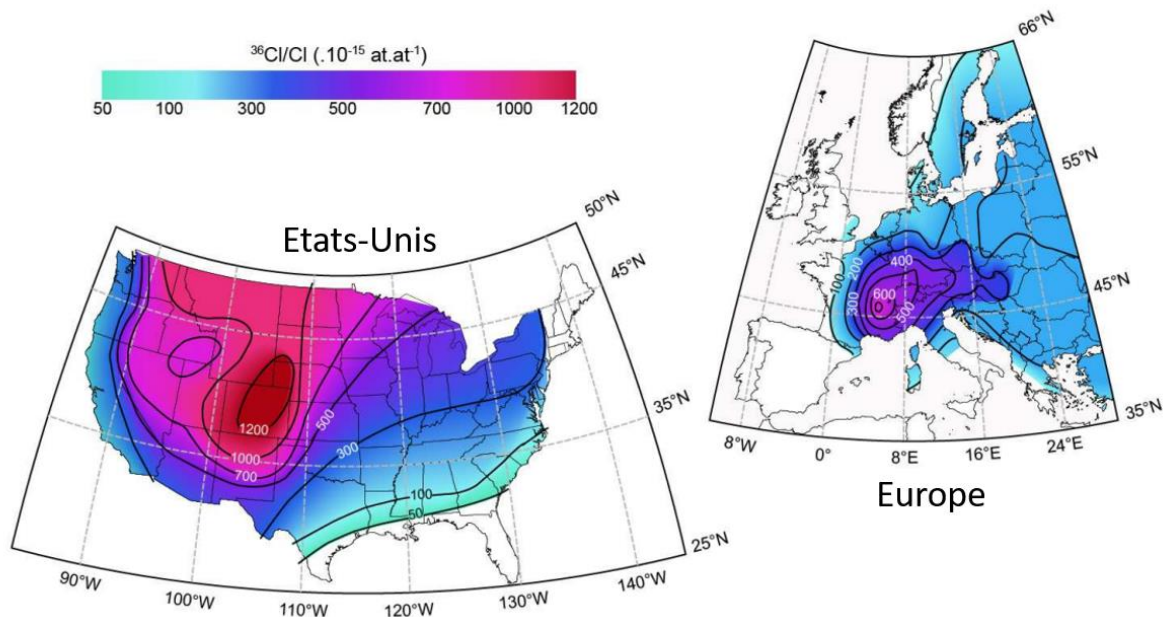
Bien que le flux induit par les essais nucléaires soit redescendu aux valeurs d'avant le pic (au milieu des années 1980-1990), on observe toutefois des flux mesurés généralement supérieurs à la production naturelle pré-bombes (Figures I.4 et I.5). La première hypothèse à cet écart était liée au rejet d'une grande quantité de  $^{36}\text{Cl}$  par suite de l'accident de Tchernobyl en 1986 ; cependant, les rejets de  $^{36}\text{Cl}$  à la suite de cet accident étaient localisés à l'échelle européenne et ne peuvent expliquer les flux mesurés loin du terme source (Keyword et al., 1998 ; Scheffel et al., 1999). L'hypothèse d'un recyclage du  $^{36}\text{Cl}$  des bombes par les plantes a donc été proposée (J. C. D. Milton et al., 1994). Une partie du  $^{36}\text{Cl}$

issu des bombes aurait donc été stockée dans la biosphère et réintroduite dans l'atmosphère après un temps de résidence de plusieurs dizaines d'années, augmentant ainsi les flux de dépôt mesurés. On le sait déjà, les végétaux utilisent le Cl inorganique comme nutriment et peuvent métaboliser du Cl organique principalement sous forme de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (Bastviken et al., 2013 ; Svensson et al., 2021 ; White and Broadley, 2001). Lorsque ce recyclage d'origine biologique est pris en considération dans les modèles de distribution latitudinale des dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  (Blinov et al., 2000), on observe des retombées particulièrement importantes dans la zone des tropiques ce qui est totalement en accord avec les mesures réalisées dans les pluies autour des années 2000 (Scheffel et al., 1999). Ce phénomène a également été prouvé expérimentalement suite aux travaux de Lazarev (2003) avec un flux d'émission moyen pouvant atteindre  $70 \text{ at}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  sur le site expérimental de Kranzberg, en Allemagne. Le recyclage de  $^{36}\text{Cl}$  par les plantes et l'émission biogénique du Cl sous forme de  $\text{CH}_3^{36}\text{Cl}$  explique donc l'écart entre les flux mesurés et la production naturelle atmosphérique. Toutefois, l'étude des retombées de  $^{36}\text{Cl}$  européennes conduite par Johnston and McDermott (2008) au printemps 2007 semble indiquer que ces dernières ont des valeurs correspondant au niveau pré-bombes. Néanmoins, cela met bien en évidence l'importance de la végétation dans la l'étude du devenir du  $^{36}\text{Cl}$  dans l'environnement.

Les données relatives au transfert de  $^{36}\text{Cl}$  vers les plantes sont encore rares et fragmentaires, et ont été obtenues essentiellement sur écosystèmes forestiers (Grapeloup, 2023 ; Pupier, 2015). Or, tout comme le Cl stable, la libération du  $^{36}\text{Cl}$  dans l'environnement (atmosphère, sols ou eaux) présente un grand potentiel de contamination de la biosphère. Il a en effet été montré que plus de la moitié de l'activité en  $^{36}\text{Cl}$  dans la couche arable de sol à proximité de Tchernobyl fût transférée dans les légumes (radis, laitue) ou les parties aériennes de blé au cours d'une seule période de végétation (Kashparov et al., 2005).

#### I.1.2.3 Teneurs environnementales en chlore $^{36}\text{Cl}$

Dans l'environnement, les niveaux en  $^{36}\text{Cl}$  sont généralement présentés en rapport isotopique chlore 36 sur Cl total ( $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ) ; le Cl total étant surtout constitué de Cl stable ( $^{35}\text{Cl} + ^{37}\text{Cl}$ ). Dans l'atmosphère, ce rapport a été estimé à  $7\cdot 10^{-13} \text{ at}\cdot\text{at}^{-1}$  par H. W. Bentley et al. (1986) tandis que Lazarev (2003) a mesuré un rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  atmosphérique de  $3\cdot 10^{-12} \text{ at}\cdot\text{at}^{-1}$ . En effet, ce rapport naturel  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  varie selon les positions géographiques et se situe entre  $10^{-15}$  et  $10^{-12}$  (Bastviken et al., 2013 ; Daillant et al., 2009). Il peut donc varier de plusieurs ordres de grandeur entre les zones côtières et intérieures en raison de la variation spatiale du dépôt de  $^{36}\text{Cl}$  mais aussi de la variation spatiale de la concentration en  $\text{Cl}^-$  des eaux de pluie. Le Cl des précipitations étant principalement d'origine marine, une diminution de la concentration en  $\text{Cl}^-$  dans les pluies avec l'augmentation de la distance à la côte est observée sur les grands bassins versants. La combinaison des deux variables mène donc à une distribution au sein des continents dominée par une augmentation du rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  vers l'intérieur des terres comme l'illustre la Figure I.6 (Bouchez, 2015).



**Figure I.6** : Répartition spatiale du rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  aux Etats-Unis (Davis et al., 2003) et en Europe (Johnston and McDermott, 2008) ; d'après Bouchez (2015).

En ce qui concerne les concentrations environnementales en  $^{36}\text{Cl}$ , les données existantes sont assez rares et généralement relatives au milieu aquatique et aux mesures dans l'eau de pluie.

En effet, le  $^{36}\text{Cl}$  est largement utilisé comme un traceur géochimique du fait de sa durée de vie et de sa conservation sous forme ionique (Harold W. Bentley et al., 1986 ; Bouchez, 2015 ; Carlson et al., 1990 ; Nakata and Hasegawa, 2011 ; Phillips, 2013 ; Phillips et al., 1988, 1986 ; Torgersen et al., 1991 ; Tosaki, 2008). Quant aux mesures dans l'eau de pluie, elles servent à la détermination des flux de dépôt expérimentaux du  $^{36}\text{Cl}$  (Bentley et al., 1982 ; Hainsworth et al., 1994 ; Johnston and McDermott, 2008 ; Moysey et al., 2003 ; Pupier et al., 2016 ; Santos et al., 2004 ; Sasa et al., 2022 ; Scheffel et al., 1999 ; Synal et al., 1990 ; Tosaki et al., 2012).

Le manque de données dans les autres compartiments de l'environnement s'explique d'une part par le fait que les teneurs de  $^{36}\text{Cl}$  dans l'environnement sont très faibles et d'autre part par des contraintes analytiques (Phillips, 2000). En effet, la spectrométrie de masse par accélérateur (SMA) est la seule technique capable de détecter et quantifier les teneurs environnementales de  $^{36}\text{Cl}$ . Les progrès de la SMA permettent aujourd'hui de mesurer le  $^{36}\text{Cl}$  à de très bas niveaux ( $^{36}\text{Cl}/\text{Cl} = 10^{-15}$ ) même si la mesure du  $^{36}\text{Cl}$  contenu dans l'eau de mer (où le rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  est estimé à  $10^{-16}$ ) demeure un challenge (Argento et al., 2010 ; Bouchez et al., 2015 ; Braucher et al., 2018 ; Finkel et al., 2013 ; Merchel et al., 2011).

A ce jour les mesures du bruit de fond naturel de  $^{36}\text{Cl}$  dans l'atmosphère, les sols et les plantes restent rares (Le Dizès and Gonze, 2019). Toutefois, les Tableaux I.4 et I.5 présentent quelques teneurs environnementales de  $^{36}\text{Cl}$  dans les matrices solides et liquides respectivement, extraites de la littérature. On peut aisément y voir l'évolution des concentrations en  $^{36}\text{Cl}$  dans divers compartiments et sur des sites de prélèvement répartis à travers le globe. A titre d'exemple, les concentration en  $^{36}\text{Cl}$  dans les eaux de pluie durant les essais nucléaires pouvaient atteindre  $10^{10} \text{ at.l}^{-1}$  alors qu'elles sont plutôt de l'ordre de  $10^5\text{-}10^8 \text{ at.l}^{-1}$  avant cette période et après les années 1980 (Bentley et al., 1982 ; Pupier et al., 2016 ; Santos et al., 2004 ; Schaeffer et al., 1960 ; Tosaki, 2008).

Dans le cadre de leur étude sur la mesure des flux de dépôt de  $^{36}\text{Cl}$ , Hainsworth et al. (1994) ont utilisé un pluviomètre classique et un pluviomètre découvrant ; le pluviomètre découvrant ne s'ouvrait que lors des épisodes de pluie tandis que le pluviomètre classique était ouvert par tout temps. La comparaison des flux de dépôt calculés sur ces deux pluviomètres a montré que le  $^{36}\text{Cl}$  collecté par le pluviomètre classique ( $0,6 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) était supérieur à celui mesuré dans le pluviomètre découvrant ( $0,44 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ). Ils ont donc conclu que le dépôt sec de  $^{36}\text{Cl}$  comptait pour 25% des dépôts totaux. Il faut toutefois savoir que le dépôt sec dépend fortement de la surface de dépôt et son estimation à partir de pluviolessivats reste approximative. Néanmoins, tout comme le Cl stable, les dépôts secs et humides du  $^{36}\text{Cl}$  pourraient bien être équivalents dans certains milieux (Le Dizès and Gonze, 2019 ; Svensson et al., 2012).

Les dépôts secs et humides étant les principales voies d'élimination du  $^{36}\text{Cl}$  dans l'atmosphère, l'étude du devenir du  $^{36}\text{Cl}$  dans l'environnement implique donc la compréhension des mécanismes de dépôts et les paramètres influençant ces dépôts.

Les prochains paragraphes aborderont donc les notions relatives à la turbulence atmosphérique, aux mécanismes de dépôt et aux paramétrisations existantes pour calculer ces dépôts.

**Tableau I.4** : Revue de littérature des teneurs environnementales de  $^{36}\text{Cl}$  dans les matrices solides environnementales (sols et biote) exprimées en nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$  par g sec de biomasse ou de sol.

Date de prélèvement	Site	Nature	Nombre d'échantillons	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ( $10^{-15}$ )	$10^6$ at $^{36}\text{Cl}\cdot\text{g}^{-1}$ sec	Source	
1998	Nièvre, France	Lichens	3	96-159	0,5-0,9	(Daillant et al., 2009)	
1999	Bord de mer, La Hague, France	Lichens	1	45	0,7		
1999	2,5 km d'Orano, La Hague, France	Lichens	1	702	3,5		
1984	Réfuge sauvage naturel, Etats-Unis	Carotte de sol	15 (0 -> 503 cm de profondeur)	17000 -> 280	0,7 -> 0,1	(Phillips et al., 1988)	
1982	Réfuge sauvage naturel, Etats-Unis	Carotte de sol	16 (0 ->220 cm de profondeur)	1500 -> 740	0,01 -> 1,6		
1985	Ranch, Etats-Unis	Carotte de sol	17 (0 -> 500 cm de profondeur)	19900 -> 465	1,4 -> 0,28		
1999	La Hague, France	Porc	1	86	0,55	(Calmet et al., 2001)	
1999	Saint Briec, France	Porc	1	15	0,14		
1999	La Hague, France	Œufs	1	646	25,6		
1999	Saint Briec, France	Œufs	1	67	4,93		
1999	La Hague, France	Légumes	1	95	2,47		
1999	Saint Briec, France	Légumes	1	29	0,82		
1999	La Hague, France	Herbes	1	2515	75,8		
1999	Saint Briec, France	Herbes	1	26	0,69		
1999	La Hague, France	Avoine	1	1044	10,6		
1999	La Hague, France	Orge	1	346	7,81		
1999	La Hague, France	Blé	1	911	8,5		
1995	Ontario, Canada	Mousse	1	5610	25		(Milton et al., 2003)
1995	Ontario, Canada	Fougères	1	7897	228		
1995	Ontario, Canada	Herbes sauvages	1	7753	109		
1995	Ontario, Canada	Sapin baumier	1	6310	38		
1995	Ontario, Canada	Petit cèdre (~ 1m)	1	10978	38		
1995	Ontario, Canada	Petit cèdre (~ 10m)	1	15230	72		
2012	Montiers, France	Carotte de sol	5 (0 -> 50 cm de profondeur)	974 -> 662	0,4 -> 0,1	(Grapeloup et al., 2023)	
2012	Montiers, France	Litière	1	164	0,4		

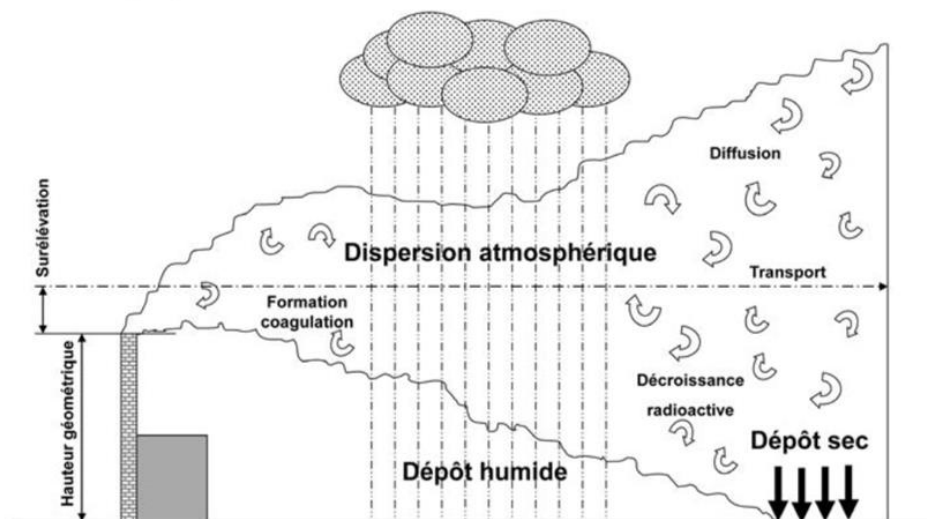
**Tableau I.5** : Revue de littérature des teneurs environnementales de  $^{36}\text{Cl}$  dans les matrices liquides environnementales (eaux de pluie, de surface, de mer et neige) exprimées en nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$  par litre d'eau ou de glace fondue.

Date de prélèvement	Site	Nature	Nombre d'échantillons	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ( $10^{-15}$ )	$10^6$ at $^{36}\text{Cl.l}^{-1}$	Source
2004	Tsukuba, Japon	Eaux souterraines	6	100-1166	6-154	(Tosaki, 2008)
2004 - 2007	Tsukuba, Japon	Eau de pluie	40	13-116	0,28-1,76	
1999 - 2000	Seville, Espagne	Eau de pluie	32	4,2-300	0,12-22,7	(Santos et al., 2004)
2012-2014	Montiers, France	Eau de pluie	26	40-900	0,8 - 8,9	(Pupier et al., 2016)
1998-2000	Alpes (11 sites)	Lac	11	300-2200	31-70	(Lazarev, 2003)
1999-2000	Russie (4 sites)	Lac	4	210-2600	66 -120	
2001	Afrique (3 sites)	Lac	4	80-470	6 à 30	
1998 et 2001	Asie (4 sites)	Lac	4	110-6600	22-2100	
nr	Rivière Milk, Canada	Eaux souterraines	43	4-538	20-500,3	(Phillips et al., 1986)
1978-1979	Mont Hills, Antarctique	Glaciers	4 (10-20 cm de profondeur)	65-233	2,6-7,5	(Finkel et al., 1980)
1978-1980	Station Siple, Antarctique	Neige	1 (à 1 m de profondeur)	126	8,7	
1979	La Jolla, Etats-Unis	Eau de pluie	1	58	2,5	
1979	Station 14 GEOSECS, Groenland	Eau de mer	1 (à 6 m de profondeur)	nr	< 4,2	
1957 - 1960	Long Island, Etats-Unis	Eau de pluie	5	11000 – 150000*	10,2 - 1830	(Schaeffer et al., 1960)
1958 - 1960	Etats-Unis (3 sites)	Eau de surface	3		35 - 640	
1982-1985	Australie (40 sites)	Eaux souterraines	40	5 - 250	1,4 - 564,1	(Torgersen et al., 1991)
1991-1992	Comté St. Mary, Etats-Unis	Eau de pluie	23	3,8 - 568	1,23 (moyenne)	(Hainsworth et al., 1994)
Avant 1953	Arizona, Etats-Unis (6 sites)	Eau de pluie	6	nr	65 - 117	(Bentley et al., 1982)
Avant 1953	Texas, Etats-Unis (3 sites)	Eau de pluie	3	nr	56 - 71	
Avant 1953	Madrid, Espagne	Eau de pluie	1	nr	29	
1999	La Hague, France	Lait	1	737	4260	(Calmet et al., 2001)
1999	Saint Brieuc, France	Lait	1	456	1810	

nr : donnée non renseignée ; \*cité par Santos et al. (2004)

## 1.2 Dépôts atmosphériques

En situation de rejets chroniques ou accidentels de polluants dans l'atmosphère, leur devenir est régi par leurs propriétés physiques et celles de l'atmosphère dans laquelle ils sont rejetés (AIEA, 1981 cité par Maro, 2011). Les effluents pénètrent dans l'atmosphère avec une vitesse et une température qui diffèrent généralement de celles de l'air ambiant, et provoquent ainsi une surélévation thermocinétique du panache. Cette surélévation modifie la hauteur effective du point de rejet et entraîne une modification de l'impact des polluants au sol. La présence d'obstacles de différentes hauteurs influence également le trajet de l'effluent (Figure I.7). Le mouvement de l'effluent avec le vent, pendant et après la surélévation du panache, correspond au transport. La turbulence de l'atmosphère, induite par le frottement du vent sur le sol (turbulence mécanique) ou par les effets indirects du soleil (turbulence thermique) provoque des mouvements désordonnés de l'effluent qui entraînent progressivement sa diffusion (Maro, 2011).



**Figure I.7 :** Comportement d'un effluent radioactif rejeté dans l'atmosphère (AIEA, 1981 cité par Maro, 2011).

Dans le cas d'un accident nucléaire ou lors des rejets chroniques, les radionucléides peuvent être libérés dans l'atmosphère sous forme gazeuse ou sous forme particulaire (Baklanov and Sørensen, 2001). Toutefois, même si des radionucléides sont libérés sous forme gazeuse, ils peuvent par la suite former des particules ultrafines par nucléation ou se condenser sur l'aérosol atmosphérique présent dans le milieu (Budyka, 2000). Il est donc primordial dans un premier temps de définir ce qu'est l'aérosol atmosphérique et comment il est formé dans l'atmosphère afin de comprendre les processus de dépôt des radionucléides sous forme particulaire. Ensuite, les notions de turbulence et de couche limite atmosphérique seront abordées suivies des mécanismes de dépôt.

### 1.2.1 Aérosol atmosphérique

#### 1.2.1.1 Définition

L'aérosol se définit comme une particule solide ou liquide, de taille comprise entre quelques nanomètres à 100  $\mu\text{m}$ , ayant une vitesse de chute négligeable et en suspension dans un gaz.

Cependant, ce terme est communément utilisé pour définir les particules solides (Seinfeld and Pandis, 2016). On fera toutefois la distinction avec la phase condensée de l'eau dans l'atmosphère (cristaux de glace, goutte de nuage ou de pluie) (Sportisse, 2008).

#### *1.2.1.2 Sources*

Les aérosols atmosphériques sont d'origine naturelle (volcanisme, embruns marins, pollens...) ou issus des activités humaines. Les sources anthropiques d'aérosols peuvent être variées (industrie, trafic routier, maritime et aérien, chauffage domestique...) et les caractéristiques physiques et chimiques de ces aérosols sont directement liées à leurs sources. Ils peuvent donc être vecteurs des polluants résultant de ces activités humaines (Roupsard, 2013).

#### *1.2.1.3 Aérosols dans l'atmosphère*

Les aérosols sont donc des éléments majeurs en étude de l'atmosphère autant que les polluants gazeux (Kouadio, 2021). Ils interviennent en effet dans la formation des nuages, peuvent avoir un impact sanitaire (particules ultrafines), et interagissent avec la phase gazeuse notamment par des processus de condensation et d'évaporation (Sportisse, 2008). Ces dernières décennies, de nombreuses études ont mis en lumière les incertitudes énormes induites par les aérosols dans la compréhension des changements climatiques (Emerson et al., 2020 ; Farmer et al., 2021 ; Hewitt and Jackson, 2008). De même, le devenir de la radioactivité atmosphérique est intimement lié à la dynamique de l'aérosol. En effet, les radionucléides naturels, comme le radon et le thoron, sont émis sous forme volatile et se fixent rapidement sur l'aérosol atmosphérique. Dans le cas du rejet accidentel de Tchernobyl, les radionucléides comme le césium (134 ou 137), l'iode 131 ou le ruthénium 103, volatils à leur émission, se sont fixés préférentiellement à l'aérosol atmosphérique et ont été transportés à l'échelle continentale (Baklanov and Sørensen, 2001 ; Ogorodnikov et al., 1994). Il est aussi important de noter que le comportement des radionucléides anthropiques émis lors de rejets accidentels est le même que l'aérosol atmosphérique (Petroff, 2005). Cela a été notamment mis en évidence par les mesures faites suite aux accidents des Centres Nucléaires de Production d'Electricité de Tchernobyl (CNPE-T) et de Fukushima Daiichi (CNPE-FD), respectivement en 1986 et 2011 (Dépée, 2019). De plus, les particules radioactives créées lors d'un rejet de radionucléides vont adopter, loin de leurs sources d'émission, la distribution granulométrique typique des particules atmosphériques (Quérel, 2012).

Bien que la durée de vie atmosphérique d'un gaz puisse aller de moins d'une seconde à des centaines d'années, celle des particules varie seulement de quelques jours à quelques semaines (Seinfeld and Pandis, 2016). Ces derniers sont en effets éliminés de l'atmosphère par des dépôts secs ou humides (Baklanov and Sørensen, 2001 ; Maro, 2011).

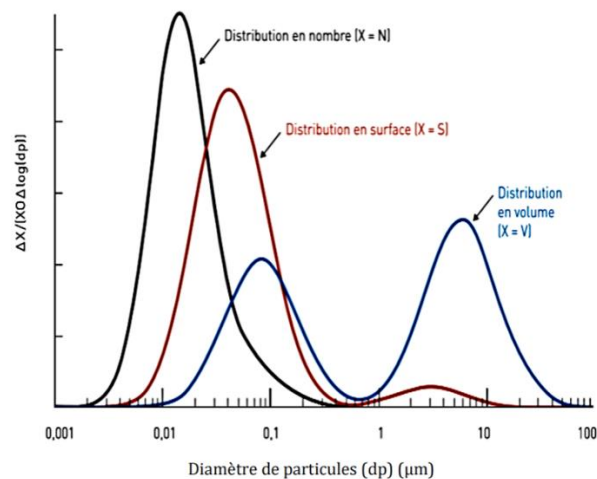
#### *1.2.1.4 Classification des aérosols*

Il existe diverses classifications des aérosols atmosphériques selon les sources, la distribution granulométrique, la composition chimique, etc. Les aérosols généralement rencontrés dans l'environnement sont composés de particules de diamètres ( $d_p$ ) différents. Ils sont définis par leur distribution granulométrique, c'est-à-dire une distribution du nombre ( $N$ ) de particules [ou de leur surface ( $S$ ), de leur volume ( $V$ ), de leur masse ( $M$ )] en fonction de leur diamètre ( $d_p$ ) (Figure I.8). Cette fonction peut prendre la forme de l'équation (Eq. I.8) pour une distribution en nombre de particules :

$$dN = N d_p dd_p \quad (\text{Eq. I.8})$$

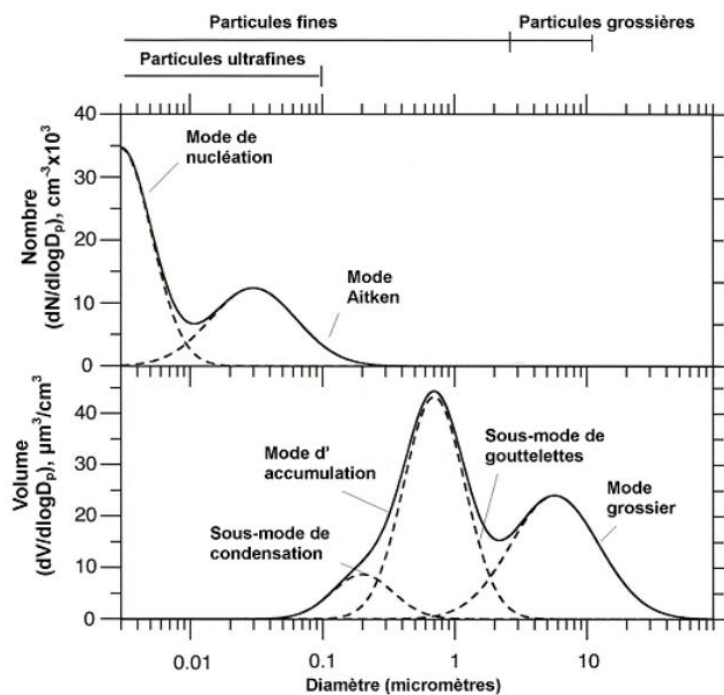


Avec  $N(d_p)$  le nombre de particules de diamètres compris entre  $d_p$  et  $d_p + dd_p$



**Figure I.8** : Distribution des particules en nombre, en surface et en volume (Leroux, 2014).

La connaissance de la granulométrie d'une population de particules est une information importante pour caractériser le comportement des aérosols. La majorité des propriétés des aérosols dépend de la taille des particules. De plus, l'information sur la taille des particules permet d'émettre des hypothèses sur leur origine et leur nature. La description d'une distribution granulométrique nécessite de disposer du nombre total de particules sur chacun des intervalles de diamètres. Sur une gamme de taille d'aérosols allant de quelques nanomètres à quelques micromètres il apparaît plusieurs modes (Damay, 2010). Globalement ces modes se partagent en mode grossier et mode fin. Plus finement, Whitby (1978) définit trois modes granulométriques associés à leurs mécanismes de formation: le mode de nucléation, le mode d'accumulation et le mode des grosses particules (Figure I.9).



**Figure I.9** : Les modes granulométriques des particules (NARSTO, 2004).

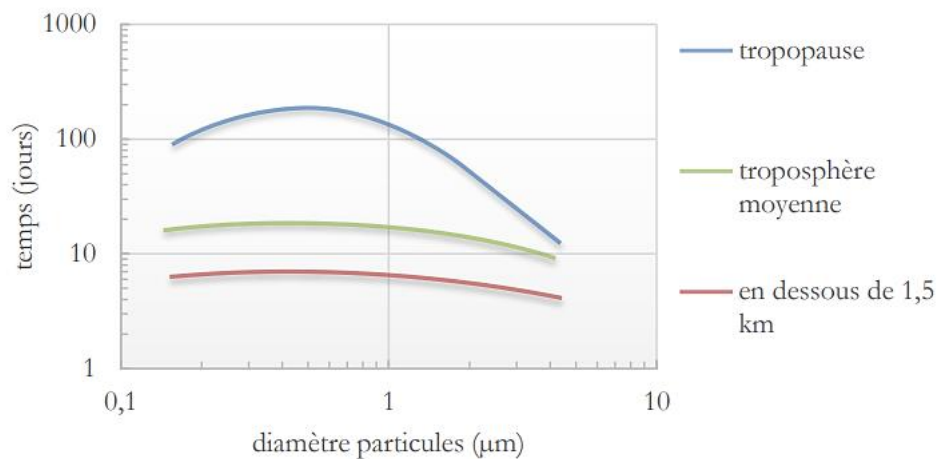
Le mode "nucléation" correspond aux particules ultrafines avec  $d_p < 0,1 \mu m$ . Dans la littérature, ce mode est parfois divisé en deux catégories de particules issues de deux processus distincts (Kulmala et al., 2004) :

- les particules issues de la nucléation homogène (conversion gaz/particules), parfois appelé mode des particules ultrafines ( $d_p < 0,015 \mu m$ ), dont le temps de vie est très court (quelques minutes à quelques heures) ;
- les particules de "Aitken" ( $0,015 \mu m < d_p < 0,1 \mu m$ ) produite par condensation et coagulation des particules ultrafines (Renoux and Boulaud, 1998).

Le mode "accumulation" est celui des particules fines avec  $0,1 \mu m < d_p < 2,5 \mu m$ . Ce sont les particules qui résident le plus longtemps dans l'atmosphère où elles peuvent rester entre une dizaine de jours et plusieurs semaines, parcourir l'ensemble du globe et se déposer à plusieurs milliers de kilomètres de leur point d'émission initial. Ces particules peuvent provenir du grossissement de noyaux de condensation ou de coagulation de particules du mode nucléation (Jaenicke, 1988 ; Renoux and Boulaud, 1998).

Le mode des grosses particules est celui des particules grossières avec  $2,5 \mu m < d_p < 100 \mu m$ . Les particules de ce mode sont générées mécaniquement par des mécanismes tels que l'érosion éolienne ou la production d'embruns. Du fait de leur taille, la durée de vie de ces particules dans l'atmosphère reste faible (de quelques heures à quelques jours).

Les processus de formation des particules atmosphériques favorisent les diamètres de particules liés aux modes nucléation, accumulation et grossier qui sont les plus souvent rencontrés (Delmas et al., 2005). La durée de vie des particules d'aérosols atmosphériques dépend de leur nature chimique, de leur taille et de leur altitude (Figure I.10).



**Figure I.10** : Temps de résidence atmosphérique des particules dans l'atmosphère en fonction de leur taille granulométrique (Calec, 2013).

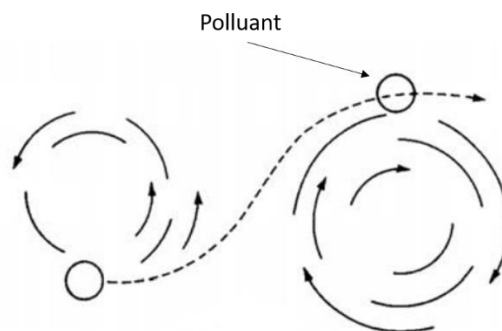
Les particules plus petites sont éliminées efficacement par diffusion brownienne et les grosses particules par sédimentation, tandis que les particules du mode d'accumulation ne sont éliminées efficacement que par dépôt humide, et là encore elles sont les moins rabattues. Il en résulte donc un temps de résidence atmosphérique plus élevé pour les particules de ce mode. D'ailleurs, les polluants chimiques et les radionucléides relâchés puis mesurés dans l'atmosphère sont généralement fixés aux particules du mode "accumulation". Ce mode "accumulation" est en effet représentatif de la distribution en surface des aérosols (Papastefanou, 2008 cité par Rousard, 2013).

## 1.2.2 Généralités sur la turbulence atmosphérique

Les polluants chimiques et radionucléides rejetés dans l'atmosphère sont entraînés dans la direction du vent et dispersés dans la masse d'air sous l'action des phénomènes naturels de brassage atmosphérique : le transport et la diffusion. Ces deux processus sont liés aux mouvements atmosphériques plus particulièrement à la turbulence atmosphérique (Maro, 2011). La turbulence est une notion permettant de comprendre les échanges verticaux d'énergie ou de constituants, plus communément appelés flux turbulents. Qu'ils s'agissent d'émission ou de dépôt, les processus d'échange biosphère-atmosphère sont essentiellement contraints par le transport turbulent (Damay, 2010).

### 1.2.2.1 Définition de la turbulence atmosphérique

La turbulence peut être décrite comme un ensemble de tourbillons de différentes tailles (Sportisse, 2008). L'origine de la turbulence est multiple mais généralement liée à des forçages en surface comme le réchauffement radiatif du sol (turbulence thermique), les cisaillements de vent créés par le frottement de l'air sur la surface du sol, par le sillage d'obstacles ou par de forts gradients de vent (turbulence mécanique) (Damay, 2010). Les tourbillons produits directement par les forçages évoqués ci-dessus sont les plus intenses (plus grands tourbillons) (Figure I.11). Il existe des tourbillons de plus petites tailles. Ces derniers sont reconnaissables dans les tourbillons des feuilles et dans les mouvements ondulés de l'herbe par exemple. Ces tourbillons se nourrissent des plus gros. Les plus petits tourbillons sont de l'ordre de quelques millimètres (Arya, 1999 ; Stull, 1988).



**Figure I.11** : Transport d'un polluant par grands tourbillons (adapté de (Arya, 1999)).

Suivant le postulat de Reynolds, une variable atmosphérique  $X$  peut être décomposée en une valeur moyenne  $\bar{X}$  et une fluctuation turbulente  $X'$  selon la relation (Eq. I.9) :

$$X = \bar{X} + X' \quad (\text{Eq. I.9})$$

Les trois composantes du vent ( $u$ ,  $v$ , et  $w$ ) et d'autres grandeurs scalaires telles que la température ( $T$ ) ou la concentration d'un élément (gaz ou aérosol) par exemple peuvent être aussi décrite par (Eq. I.9).

Les outils statistiques tels que la variance et la covariance permettent de quantifier la turbulence :

- la variance sert à la quantification de l'intensité de la turbulence (Eq. I.10) :

$$\text{Var}(X') = \overline{X'^2} \quad (\text{Eq. I.10})$$

- la covariance, qui est le lien entre deux variables X et Y, permet de calculer les flux turbulents ( $F$ ) (Eq. I.11) :

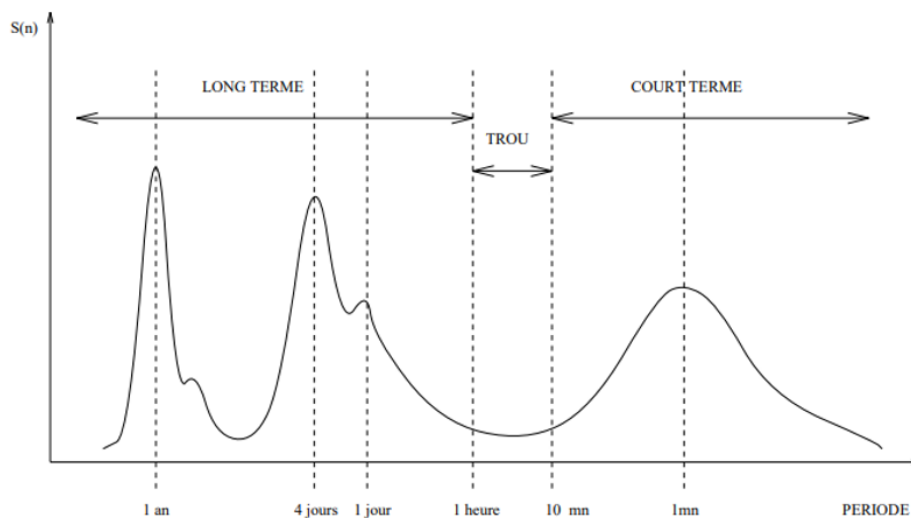
$$F = CoVar(XY) = \overline{X'Y'} \quad (\text{Eq. I.11})$$

### 1.2.2.2 Echelles de turbulence

Les écoulements atmosphériques dans la troposphère sont le chevauchement de déplacements d'air ayant différentes échelles temporelles et spatiales (Damay, 2010). En effet, chaque phénomène atmosphérique est identifié par son extension horizontale et par sa durée de vie (ces deux paramètres sont fortement corrélés). On distingue 3 grands groupes :

- les mouvements à grandes échelles (échelles synoptiques ou planétaires) qui ont une taille supérieure à la centaine de kilomètres et une durée de vie allant de plusieurs jours à plusieurs semaines ;
- les mouvements à petites échelles qui ont une taille inférieure au kilomètre et une durée de vie de quelques minutes au maximum (micro-échelle) ;
- les mouvements de tailles intermédiaires (mésos-échelle) assurant la transition entre les précédents (Tuberlin, 2000).

La troposphère représente cette partie de la couche atmosphérique où les principaux phénomènes météorologiques prennent leur place. Elle correspond donc à la partie de l'atmosphère qui est directement influencée par la présence de la surface terrestre. La formation de tourbillons, donc de la turbulence est une conséquence de cette influence (Pellerin, 2017). Les mouvements turbulents sont irréguliers et aléatoires, ils sont donc généralement décrits de façon statistique et représentés sous la forme de spectres d'énergie c'est-à-dire par la distinction de l'apport d'énergie au mouvement global de chacune des fréquences qui les constituent (Damay, 2010 ; Maro, 2011). A ce propos, Van der Hoven (1957) a réalisé une représentation du spectre d'énergie associé aux mouvements horizontaux de l'atmosphère (Figure I.12).



**Figure I.12** : Spectre de Hoven (1957) (adapté par Tuberlin (2000)).

L'étendue du spectre est considérable puisque la période des tourbillons va de quelques secondes à 1 an. Ainsi, pour les variations à long terme, l'énergie est principalement concentrée près des périodes de 1 an (variations saisonnières, cycle annuel du climat), 4 jours (variations climatiques associées aux perturbations qui traversent une région donnée) et 24 heures (variations journalières, phénomènes thermiques jour-nuit). Les périodes supérieures à 1 heure correspondent à des mouvements atmosphériques de grandes et méso-échelles ou des mouvements non stationnaires liés aux instabilités de l'écoulement moyen. On observe une absence d'énergie des tourbillons ou "trou d'énergie" pour les périodes comprises entre 10 minutes et 1 heure tandis que pour les variations à court terme, l'énergie est concentrée autour des périodes de l'ordre de la minute. Ces périodes de l'ordre de la minute sont celles de la turbulence générée par la rugosité des sols et par les obstacles de la surface terrestre. A cette échelle, le vent est un écoulement d'air turbulent, constitué d'une multitude de tourbillons de tailles différentes, emportées par le mouvement d'ensemble (Tuberlin, 2000).

Les périodes de 30 minutes correspondent à celles de la turbulence et les périodes supérieures celles pour le cycle diurne et les processus météorologiques (Mestayer, 2007). De ce fait, l'échelle de temps des calculs de moyennes des mesures de turbulence sera alors de l'ordre de 30 minutes à 1 heure au maximum (Bah, 2021 ; Maro, 2011).

#### 1.2.2.3 Couche limite atmosphérique

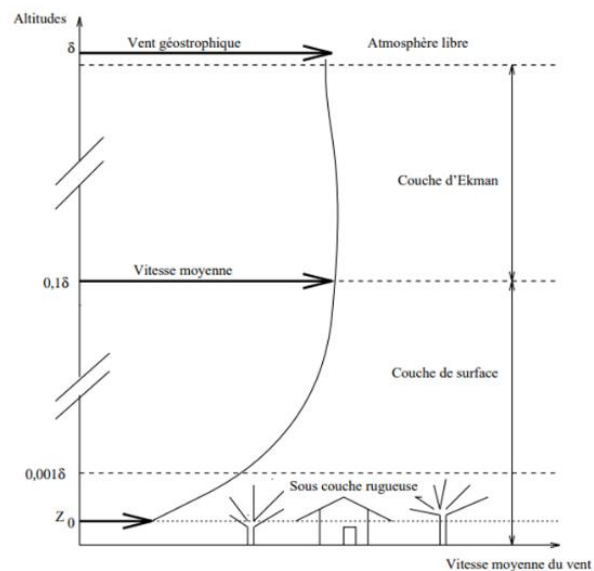
L'atmosphère est divisée en plusieurs couches dont la plus basse est la troposphère comprise entre 0 et 11 km d'altitude (Météo France, 2020). La couche limite atmosphérique (CLA) peut être définie comme la partie de la troposphère qui est directement soumise aux effets de la surface terrestre (continentale ou océanique) et qui répond aux forçages de surface avec une échelle de temps d'environ une heure ou moins (CNRM, 2014 ; Sportisse, 2008). De nombreuses autres définitions de la CLA ont été proposées selon les aspects, dynamiques, thermodynamiques ou microphysiques, qui étaient privilégiés, d'autant que la frontière entre la CLA et la troposphère libre n'est pas toujours physiquement qualifiable ou observable. On rapproche généralement cette frontière de la (ou les) transition(s) dans le profil vertical de la température, de la vitesse du vent ou de la composante verticale de ses fluctuations (Maro, 2011). Mais, comme le montre le Tableau I.6, les différences majeures entre la couche limite et l'atmosphère libre sont d'une part la présence de turbulence dans la CLA et d'autre part, les échelles de temps de réaction au forçage terrestre (Stull, 1988).

**Tableau I.6** : Différences entre la couche limite atmosphérique et l'atmosphère libre (Stull, 1988).

Propriétés	Couche limite atmosphérique	Atmosphère libre
Turbulence	Presque continue sur toute sa profondeur	Dans les nuages convectifs
Frottement	Forte traînée contre la surface de la Terre Grande dissipation d'énergie	Faible dissipation visqueuse
Dispersion	Rapide mélange turbulent verticalement et horizontalement	Diffusion de petites molécules Transport horizontal souvent rapide par le vent moyen
Vents	Profil logarithmique proche de la vitesse du vent dans la couche de surface. Flux subgéostrophique et isobare commun	Vents presque géostrophiques
Transport vertical	Domination des turbulences	Vent moyen dominant
Epaisseur	Varie entre 100 m et 3 km dans le temps et l'espace Oscillations diurnes	Varie peu (8-18km) Lentes variations temporelles

Comme illustrée en Figure I.13, la CLA peut être divisée en 3 couches possédant chacune leurs propres caractéristiques :

- **la couche de transition d'Ekman**, dans la partie supérieure, à l'intérieur de laquelle les effets du frottement sur le sol et de Coriolis s'équilibrent ; la force de Coriolis est celle directement liée à la rotation de la Terre et dévie, en altitude, les trajectoires de ces masses d'air ;
- **la couche de surface**, dans la partie la plus proche du sol. Elle est définie comme la région où la température diminue rapidement avec l'altitude pendant la journée, et où les flux de quantité de mouvement, de chaleur sensible et latente sont conservatifs et égaux à ceux du sol (couche à flux constante). Les propriétés dynamiques et turbulentes y sont homogènes horizontalement, et la force de Coriolis négligeable devant les forces de frottement dues au sol ;
- **la couche de rugosité ou dite de canopée**, zone dans laquelle l'effet individuel des obstacles (microrelief, bâtiments, arbres) peut être mis en avant (Tuberlin, 2000 ; Vendel, 2011).



**Figure I.13** : Les couches composant la CLA (Tuberlin, 2000).

La CLA est un milieu particulièrement complexe en raison des effets de surface (effets de relief, propriétés radiatives du sol, etc.) (Sportisse, 2008). Par exemple, les effets du relief et des obstacles génèrent l'apparition de perturbations qui peuvent se propager jusque dans l'atmosphère libre. La présence du sol impose aussi la création de phénomènes thermiques (échanges de chaleur entre le sol et l'air) pouvant entraîner la formation d'écoulements locaux tels que les brises de mer ou de montagne par exemple (Vendel, 2011). La turbulence joue donc un rôle essentiel au sein de la CLA en favorisant les échanges verticaux, ce qui permet la dilution des polluants émis (Sportisse, 2008). C'est donc au niveau de la CLA qu'à lieu les échanges de masse, de quantité de mouvement, de chaleur et d'humidité entre l'atmosphère et la biosphère (Bah, 2021). Ainsi, la CLA devient la partie privilégiée de l'atmosphère lorsque l'on s'intéresse aux interactions entre cette dernière et les activités humaines (Vendel, 2011).

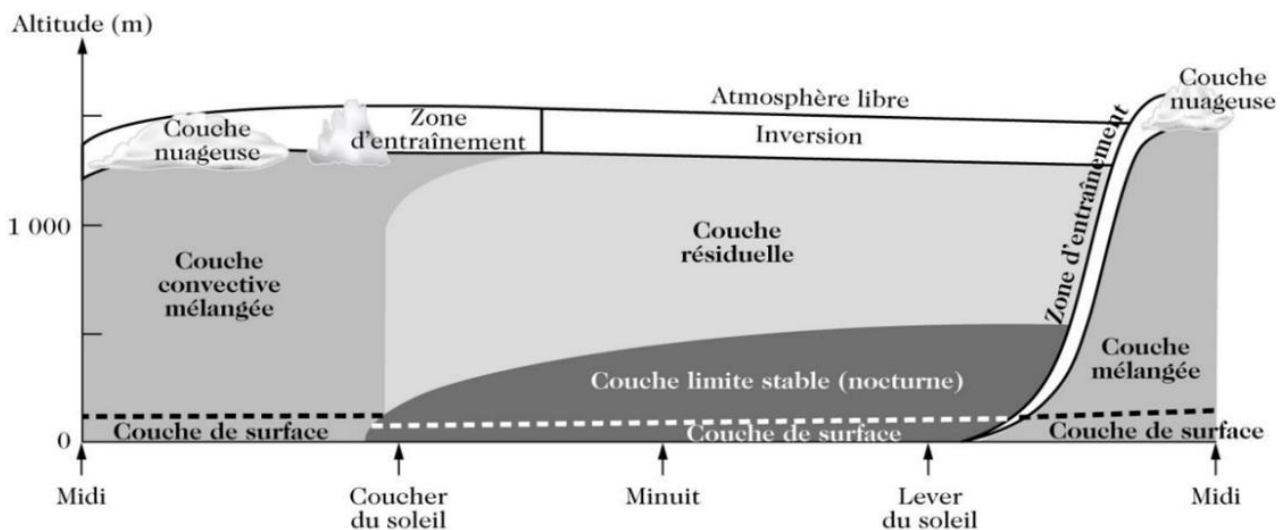
L'épaisseur de la CLA peut varier de quelques centaines de mètres à deux kilomètres de hauteur, en lien avec les cycles journaliers de réchauffement diurne et de refroidissement nocturne de la surface terrestre, et aussi en lien avec la nature de la surface au sol et de la topographie (Figure I.14).

Au sein de la couche de surface de la CLA, la stabilité atmosphérique est un paramètre qui permet de définir l'état turbulent de l'atmosphère et donc sa capacité de mélange. Trois cas de stabilité sont distingués : le cas instable, le cas neutre et le cas stable (Delmas et al., 2005).

**Les conditions instables** (ou convectives) sont observées principalement de jour en l'absence de nuages (nébulosité faible) et par vent faible (moins de  $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  à 10 m d'altitude). La surface terrestre est alors plus chaude que l'air surplombant et le flux de chaleur associé est ascendant : la couche d'air proche du sol est entraînée par des mouvements convectifs (turbulence thermique). Le flux de chaleur devient la principale source d'instabilité et les polluants sont mélangés suivant la verticale, sur toute la hauteur de la couche limite appelée alors couche convective mélangée.

Lorsque le vent augmente ainsi que la nébulosité, l'atmosphère est en condition de **stabilité neutre**. La turbulence mécanique générée par le cisaillement entre le sol et le vent augmente alors l'intensité des transferts. En s'opposant à la formation de courants de convection, la turbulence mécanique a également pour effet de favoriser le transport horizontal (advection) des polluants.

**Les conditions stables (ou stratifiées)** se produisent lorsque les effets thermiques, près du sol, conduisent à faire disparaître la turbulence. La turbulence résiduelle devient alors faible et les flux turbulents aussi. De nuit, le sol est plus froid que l'air, le gradient de température s'inverse, ce qui limite le développement de la turbulence dynamique et les échanges verticaux. Les polluants émis à la surface ont alors tendance à rester près du sol (Affre, 1997).



**Figure I.14** : Couches d'air composant la couche limite (Stull, 1988) adapté par (Delmas et al., 2005).

#### 1.2.2.4 Couche de surface

Encore appelée couche à flux constant, la couche de surface représente environ 5 à 10% de la CLA (Figure I.13). Son épaisseur est de l'ordre de 50 à 100 m. Durant le jour, elle est incluse dans la couche mélangée (Wilson, 2016). Dans la couche de surface, la turbulence ne dépend pas de chaque élément de rugosité mais d'une rugosité globale. De plus les flux turbulents varient de moins de 10 % et sont considérés comme conservatifs (indépendants de la hauteur) (Kotroni and Lagouvardos, 1994). La couche de surface est donc la couche au sein de laquelle les polluants en champ proche de la source vont se disperser et celle dans laquelle le dépôt sec a lieu (Sportisse, 2008 ; Vendel, 2011).

Le profil vertical des composantes horizontales de vitesse du vent est un bon indicateur pour déterminer la profondeur de la couche de surface : le gradient de vitesse varie fortement dans cette couche de l'atmosphère alors qu'au-delà il varie peu.

En condition neutre, le profil vertical du vent horizontal suit une loi logarithmique qui dépend de la rugosité de la surface (Eq. I.12) :

$$u(z) = \frac{u^*}{k} \ln \left( \frac{z-d}{z_0} \right) \quad (\text{Eq. I.12})$$

Avec  $u(z)$  la vitesse horizontale du vent ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $k$  la constante de Van Karman (0,4),  $z$  la hauteur de mesure (m),  $d$  la hauteur de déplacement de la longueur de rugosité (m),  $z_0$  la longueur de rugosité (m) et  $u^*$  vitesse de frottement du vent ( $\text{m.s}^{-1}$ ) (Damay, 2010).

La longueur de rugosité  $z_0$  peut être définie comme la hauteur à laquelle le vent s'annule lorsque la hauteur de déplacement est négligeable. Bien que cette hauteur ne soit pas égale à la hauteur des irrégularités du terrain, il y a une dépendance entre ces deux grandeurs. En d'autres termes, une fois la longueur de rugosité déterminée pour un terrain donné, celle-ci ne change pas suivant la vitesse du vent, la stabilité statique ou la tension visqueuse (Tableau I.7) (Wilson, 2016).

Pour la végétation, Shaw and Pereira, (1982) ont montré que  $z_0/h$  et  $d/h$  dépendent de la répartition verticale des surfaces et de l'indice foliaire. Dans certaines études, sont prises arbitrairement  $z_0/h = 0,1$  et  $d/h = 0,75$ , pour des prairies et des couverts agricoles (Raupach, 1994).

Théoriquement, la vitesse du vent s'annule à l'altitude  $z = z_0 + d$ . On prend généralement  $d$  égal à 0 dans les cas des couverts de quelques centimètres de hauteur. En réalité, à proximité de la surface le profil de vitesse ne suit plus une loi logarithmique (Maro, 2011).

**Tableau I.7** : Longueurs de rugosité selon la surface ou le couvert (Wilson, 2016).

$z_0$ (m)	Types de terrain
$2.10^{-3}$	Eau : mers, lacs
$2,4.10^{-3}$	Terrains découverts avec surfaces nues (béton, pistes d'atterrissage, gazon tondu, etc.)
$3.10^{-3}$	Terrains agricoles découverts, sans clôtures ni haies, etc. avec des constructions éparpillées et des collines peu profilées.
$5,5.10^{-3}$	Terrains agricoles avec quelques bâtiments et des haies de 8 m de hauteur distantes de plus de 1 km
0,1	Terrains agricoles avec quelques bâtiments et des haies de 8 m de hauteur distantes d'environ 500 m
0,2	Terrains agricoles avec de nombreux bâtiments, des buissons et des plantes ou des haies de 8 m de hauteur distantes d'environ 250 m
0,4	Villages, petites villes, terrains agricoles avec de nombreuses haies ou de hauts arbres, forêts, terrains très accidentés
0,6	Grandes villes avec de hauts bâtiments
1,6	Grandes villes avec de hauts bâtiments et des gratte-ciels
3-70	Moyenne à haute montagne



Dans la couche de surface, les grandeurs caractéristiques de la turbulence sont décrites par la théorie de similitude de Monin and Obukhov (1954). L'hypothèse générale de cette théorie est que la variabilité de structure de la couche de surface peut se traduire par une variation de l'échelle des phénomènes. Les phénomènes sont alors identiques s'ils peuvent être représentés sous forme adimensionnelle. Les paramètres qui caractérisent la couche de surface sont l'altitude  $z$ , les flux au sol (conservatifs dans la couche de surface d'après Stull (1988)), le paramètre de flottabilité  $\frac{g}{T_0}$  rapport entre  $g$  l'accélération de la pesanteur ( $m.s^{-2}$ ) et la température de référence  $T_0$  (K), et la masse volumique de l'air ( $\rho$ ). Pour adimensionner les grandeurs, on définit les échelles de vitesse, de température (ou de scalaire) et de longueur :

- l'échelle de vitesse,  $u^*$  ou vitesse de frottement du vent, qui est directement reliée au flux de quantité de mouvement à la surface et à la contrainte de cisaillement turbulent  $\tau_0$ , avec (Eq. I.13) :

$$u^* = \left(\frac{\tau_0}{\rho}\right)^{1/2} = \left(\frac{\rho \overline{u'w'}}{\rho}\right)^{1/2} = \sqrt{-\overline{u'w'}} \quad (\text{Eq. I.13})$$

Où  $u'$  et  $w'$  correspondent aux fluctuations turbulentes des composantes horizontales et verticales du vecteur vitesse (Eq. I.9) ;

- l'échelle de température ( $T^*$ ), caractérisant la production de turbulence par flottabilité, qui est reliée au flux de chaleur sensible à la surface ( $H$ ) (Eq. I.14) :

$$T^* = -\frac{H}{\rho C_p u^*} \text{ et } H = \rho C_p \overline{w'T'} \quad (\text{Eq. I.14})$$

Avec  $C_p$  la chaleur spécifique de l'air à pression constante ;  $T'$  la fluctuation de température (Eq. I.9).

On définit également deux échelles de longueur :

- $z$ , la hauteur de mesure ;
- $L$ , appelée longueur de Monin-Obukhov (m), qui établit une relation entre les processus dynamiques, thermiques et de flottabilité, et est proportionnelle à la hauteur de la couche de surface (Foken and Wichura, 1996).  $L$  s'exprime de la façon suivante (Eq. I.15) :

$$L = \frac{u^{*2}}{K \left(\frac{g}{T_0}\right) T^*} = \frac{-u^{*3}}{K \left(\frac{g}{T_0}\right) \overline{w'T'}} \quad (\text{Eq. I.15})$$

Avec  $\left(\frac{g}{T_0}\right)$  le paramètre de flottabilité.

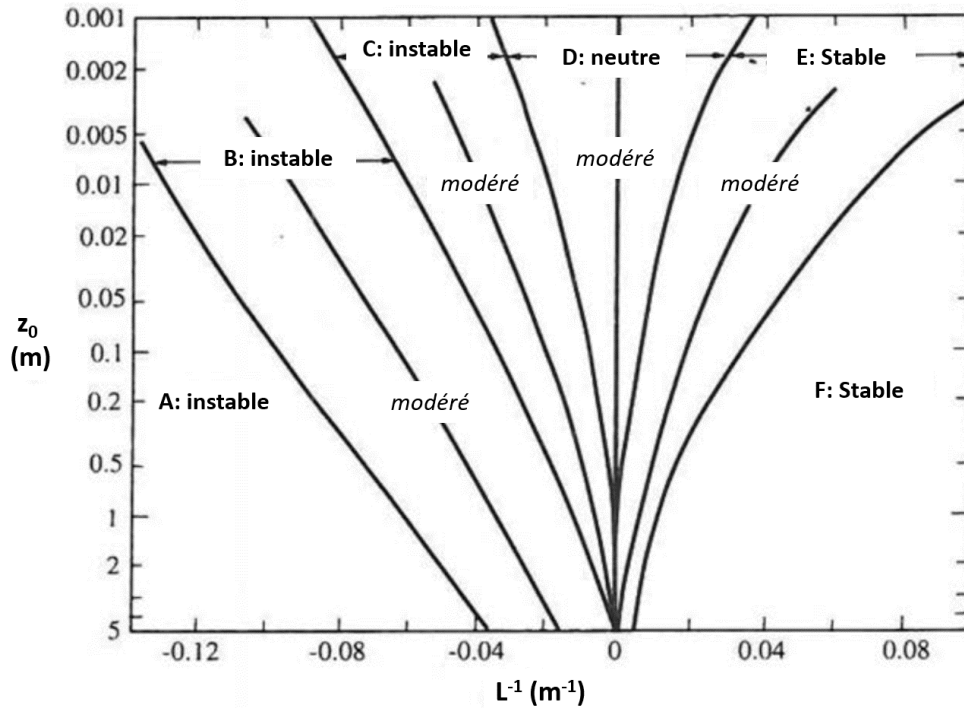
$L$  est positive pour un flux de chaleur dirigé vers le bas correspondant à une stratification stable, négative pour une atmosphère convective.

Pour  $H = 0$  (cas neutre)  $L \rightarrow \infty$ .  $|L|$  représente l'épaisseur de la couche d'influence dynamique près de la surface où les effets de la contrainte de cisaillement sont prépondérants.

Les effets de flottabilité sont dominants pour  $z > |L|$  : le rapport  $\zeta = z/L$  est un paramètre mesurant l'importance relative des forces de flottabilité par rapport aux contraintes de cisaillement dans une couche limite stratifiée (Mestayer, 2007).

### 1.2.2.5 Classes de stabilité de l'atmosphère

La longueur de Monin-Obukhov ( $L$ ) s'interprète comme la hauteur en dessous de laquelle les termes de production/dissipation de l'énergie cinétique turbulente par les effets convectifs prévalent sur les termes de production/dissipation de turbulence dus au cisaillement. Ainsi,  $L$  et par conséquent celui de  $\zeta$  (parfois appelé paramètre de stabilité), indique l'état de stabilité atmosphérique (Vendel, 2011).



**Figure I.15** : Longueur de rugosité en fonction de l'inverse de la Longueur de Monin-Obukhov pour différentes classes de Pasquill (adapté de Golder, 1972).

La Figure I.15 illustre la relation entre la Longueur de Monin-Obukhov ( $L$ ) et  $z_0$  la longueur de rugosité pour différentes classes de Pasquill (Golder, 1972). Pasquill distingue six classes de stabilité atmosphérique, définies à partir de la mesure de la vitesse du vent à 10 m, de l'ensoleillement le jour et de la nébulosité la nuit, la stabilité agissant à la fois sur la diffusion verticale et la diffusion horizontale.

Les six classes s'échelonnent entre les très fortes et les très faibles turbulences atmosphériques : **A** très instable, **B** modérément instable, **C** légèrement instable, **D** neutre, **E** stable et **F** très stable (Figure I.15).

D'autres échelles peuvent être définies lorsque d'autres scalaires  $C^*$  sont étudiés, comme les concentrations de gaz ( $\text{CO}_2$ , ozone, chlore...) ou d'aérosols (Eq. I.16) :

$$C^* = -\frac{\overline{w'C'}}{u^*} \quad (\text{Eq. I.16})$$

D'après Monin and Obukhov (1954), les flux adimensionnés sont des fonctions du paramètre  $\zeta$  (paramètre de stabilité souvent utilisé). Pour  $\zeta < 0$ , l'atmosphère est instable, lorsque  $\zeta > 0$ , l'atmosphère est stable. La neutralité est atteinte à  $\zeta = 0$ . Les flux adimensionnés de la vitesse horizontale du vent, de la température et de tout scalaire passif  $C$  (n'ayant pas de vitesse de chute propre) s'écrivant de façon générale (Eq. I.17 à Eq. I.19) :

$$\varphi_m(\zeta) = K_m \times \frac{(z-d)}{u^*} \frac{\partial U}{\partial z} \quad (\text{Eq. I.17})$$

$$\varphi_h(\zeta) = K_h \times \frac{(z-d)}{T^*} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (\text{Eq. I.18})$$

$$\varphi_c(\zeta) = K_c \times \frac{(z-d)}{C^*} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{Eq. I.19})$$

Les fonctions  $\varphi$  sont appelées fonctions flux-profil : elles sont supposées universelles pour toutes les couches de surface. Elles ont été établies et vérifiées empiriquement à partir d'un grand nombre de mesures réalisées sur des surfaces planes et homogènes (Dyer, 1974 ; Kaimal and Finnigan, 1994).

### 1.2.3 Mécanismes de dépôt

La surface de la Terre constitue par excellence un puits pour de nombreux gaz et particules formés dans l'atmosphère (Hewitt and Jackson, 2008). Les dépôts secs et humides sont les principales voies par lesquelles les gaz et les particules sont éliminés de l'atmosphère. L'importance relative des dépôts secs comparés aux dépôts humides pour l'élimination des espèces atmosphériques dépend de plusieurs facteurs notamment :

- la nature physico-chimique de l'élément considéré ;
- la solubilité de l'espèce dans l'eau ;
- les conditions météorologiques notamment la présence de précipitations ;
- le terrain ou la nature de la surface de dépôt.

#### 1.2.3.1 Dépôts secs

##### 1.2.3.1.1 Généralités sur les dépôts secs

Les dépôts secs sont, à proprement parler, le transport des gaz et particules depuis l'atmosphère vers les surfaces en absence de précipitations. Les facteurs influençant le dépôt d'un gaz ou d'une particule sont le degré de turbulence de l'atmosphère, les propriétés chimiques du gaz ou des particules, et la nature de la surface de dépôt (Tableau I.8). Le degré de turbulence dans l'atmosphère plus particulièrement celui à proximité de la surface agit sur la vitesse à laquelle seront déposées les espèces. Pour les gaz, la solubilité et la réactivité chimique influenceront leur absorption par les plantes. La forme et le diamètre des particules peuvent infléchir leurs dépôts. Une surface de dépôt inerte peut limiter l'absorption ou l'adsorption de certains gaz ; une surface trop lisse peut faire rebondir les particules. Les surfaces naturelles telles que les végétaux, bien que très différentes et difficiles à décrire théoriquement, favorisent généralement les dépôts secs (Hewitt and Jackson, 2008 ; Seinfeld and Pandis, 2016).

**Tableau I.8** : Facteurs influençant les dépôts secs (Sehmel (1984), adapté par Arya (1999)).

Paramètres micrométéorologiques	Propriétés des éléments		Paramètres liés à la surface de dépôt
	Particules	Gaz	
Vitesse du vent à 10 m	Taille (diamètre)	Réactivité chimique	Rugosité aérodynamique
Vitesse de frottement du vent	Forme	Diffusivité moléculaire	Humidité
Stabilité atmosphérique	Densité	Pression partielle	Hauteur de canopée
Turbulences	Coefficient de diffusion	Solubilité	Structure de canopée
Température de l'air	Hygroscopicité		Absorbance
Humidité relative	Solubilité		Porosité
Flux de chaleur sensible	Effets électrostatiques		Propriétés électrostatiques
	Impaction		Topographie
	Interception		

En raison de la réactivité de sa grande surface, le feuillage des couverts végétaux est un récepteur très efficace pour les gaz et particules atmosphériques. Les feuilles des plantes vertes absorbent sans distinction de nombreuses substances gazeuses, soit sous forme de nutriments, soit sous leur forme de polluants atmosphériques. Le feuillage fournit également une surface d'interaction pour les particules qui peuvent être biologiquement toxiques ou essentielles aux processus vitaux. Si elles sont modifiées chimiquement par la plante, les substances recyclées peuvent être détoxifiées ou même utilisées comme nutriments. De telles modifications des propriétés chimiques des polluants atmosphériques par les plantes (par complexation, précipitation ou oxydo-réduction) peuvent affecter leur disponibilité ultérieure pour le biote et, en particulier, leur métabolisme par l'homme (Hill, 1971 ; Hosker and Lindberg, 1982 ; O'Dell et al., 1977).

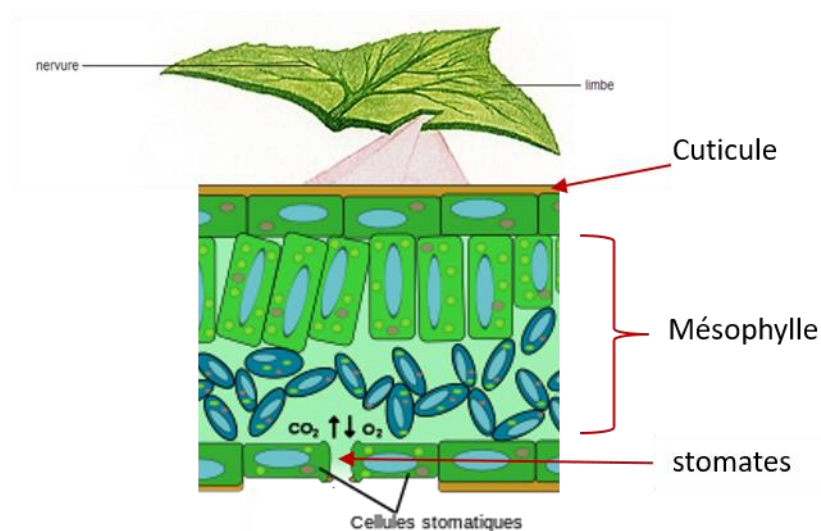
Le dépôt sec des gaz et particules sur le couvert végétal est généralement divisé en 3 étapes :

- la première étape est appelée la composante aérodynamique de transfert. Elle implique la turbulence de la couche de surface qui consiste au transport du matériau à travers la couche superficielle atmosphérique jusqu'au voisinage immédiat de la surface ;
- la deuxième étape implique le transfert du matériau à travers la sous-couche moléculaire autrement appelé sous-couche quasi-laminaire. Elle tire son nom du fait qu'un écoulement laminaire lisse et profilé ne peut s'établir sur une surface aérodynamiquement rugueuse irrégulière ;
- la dernière étape, appelée le composant de transfert de substrat, implique l'absorption réelle des molécules par les végétaux et leur élimination par des processus physiques, chimiques et biologiques.

Bien que la première et la seconde étape soit propre aux gaz et aux particules, la dernière fait quant à elle intervenir des processus propres aux gaz.

#### 1.2.3.1.2 Dépôt sec des gaz

Les gaz réagissent avec les différents types de surfaces que l'on trouve dans les couverts végétaux, en particulier les feuilles, qui constituent une grande surface exposée pendant la saison de croissance (Figure I.16). Il faut déjà noter que les gaz non réactifs tels que l'argon, l'hélium et le krypton ne sont pas concernés par ces processus de dépôt (Arya, 1999). Pour les gaz réactifs (par exemple  $O_3$ ,  $I_2$ ,  $Cl_2$ ,...), il existe un nombre fini de sites réactifs à la surface des feuilles (Bennett and Hill (1973) cité par Hosker and Lindberg (1982)).



**Figure I.16** : Coupe longitudinale d'une feuille (Wikimedia Commons, 2006).

Le contrôle par les stomates de la diffusion des gaz vers la feuille est un facteur majeur influençant l'échange de polluants gazeux avec les tissus internes (Fowler et al., 1997). Le fonctionnement des stomates est contrôlé par les processus physiologiques des plantes. A mesure que les stomates se ferment, la résistance à la diffusion des molécules de gaz augmente et les échanges gazeux sont inhibés ; inversement, la résistance des stomates diminue à mesure que les pores s'ouvrent. Les facteurs environnementaux et physiologiques peuvent provoquer des fluctuations importantes dans les ouvertures des stomates. En examinant les processus qui influencent le transfert turbulent vers les couverts végétaux, Wesely and Hicks (2000, 1977) ont noté l'importance des variations diurnes et spatiales des résistances à l'intérieur du couvert (y compris les stomates) influençant le dépôt de gaz.

Dans certains cas, les substances atmosphériques peuvent pénétrer dans la plante directement à travers la cuticule, en contournant les stomates. Les substances qui pénètrent dans les tissus du mésophylle peuvent réagir avec les surfaces cellulaires ou pénétrer plus avant dans les sites de réaction intracellulaires. De façon générale, les taux d'absorption des polluants gazeux, à quelques exceptions près, sont en corrélation avec leur solubilité. De plus, les résistances internes sont généralement faibles pour la diffusion des gaz dans les cellules, en particulier pour les tissus sains et non stressés (Hosker and Lindberg, 1982 ; Omasa et al., 2002).

Certaines substances toxiques qui réagissent avec la membrane cellulaire peuvent endommager la cellule (Oksanen and Kontunen-Soppela, 2021 ; Omasa et al., 2002). En effet, une fois à l'intérieur de la cellule, le polluant peut interagir avec de nombreux réactifs intracellulaires et enzymes. Et par la

suite, des conversions biochimiques pouvant fixer et modifier les métabolites de la plante peuvent se produire. La capacité et l'efficacité d'élimination des polluants atmosphériques par les plantes dépendent donc des effets de ces polluants sur leur structure et leurs fonctions cellulaires.

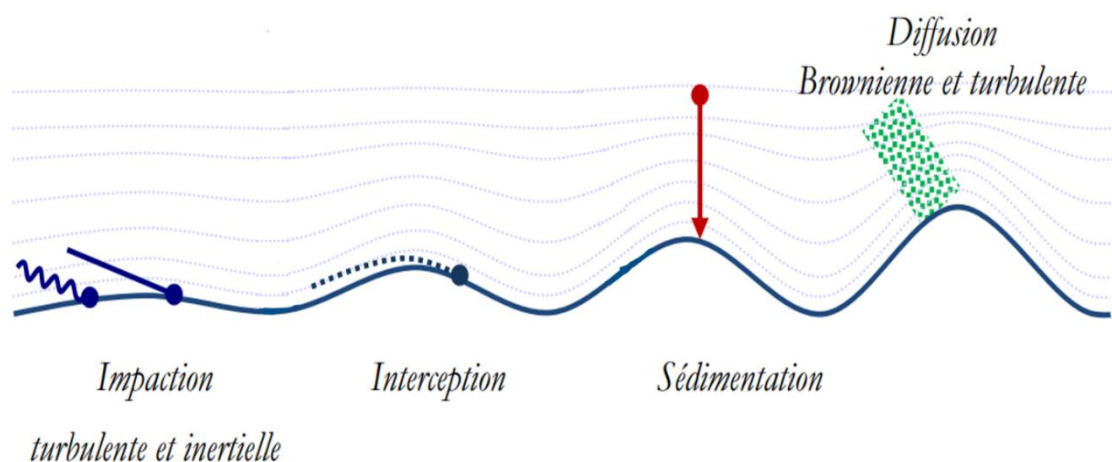
En dehors des antécédents d'exposition à un polluant gazeux, la réponse d'une plante à un même polluant dépend également de la cinétique de la dose (Taylor Jr, 1978). Les feuilles émettent en effet des composés volatils tels que les terpènes, qui peuvent réagir avec les molécules de gaz et modifier la concentration effective de polluants.

Il est important de retenir que les facteurs environnementaux conditionnent l'activité physiologique et métabolique des plantes. Il convient de tenir compte de l'état nutritionnel et de l'âge des plantes, des interactions gazeuses et des différences entre les espèces et les variétés. Il est recommandé que les relations dose-réponse des matières absorbées soient incorporées dans les études d'absorption des plantes lorsque cela est possible (Hosker and Lindberg, 1982).

#### I.2.3.1.3 Dépôt sec des particules

Le transport et la diffusion turbulente provoquent, lorsque les aérosols sont proches du couvert végétal, une interaction des particules avec la surface des plantes (Maro, 2011). La spéciation chimique et physique et l'emplacement des groupes fonctionnels dans ou sur les particules sont importants pour leur mobilité et leurs effets biologiques, bien qu'ils n'affectent pas nécessairement le transport aérodynamique (Hosker and Lindberg, 1982). Les composés solubles provenant des particules déposées à la surface des feuilles peuvent migrer vers les cellules et être incorporés dans les tissus végétaux. Les composants mobilisés de l'aérosol ont un certain nombre de voies d'entrée dans la feuille, notamment la pénétration à travers les ruptures cuticulaires et les pores épidermiques, les trichomes et les blessures. Le passage d'aérosols submicroniques à travers les pores des stomates avec impact sur les surfaces sous-stomatiques est théoriquement possible mais peu probable. La pénétration cuticulaire directe est également possible, les taux d'absorption dépendant de la concentration du polluant, de l'épaisseur et de l'hydratation de la cuticule, ainsi que de l'affinité des composés cuticulaires pour les solutés concernés (Hosker and Lindberg, 1982).

Selon leur taille et leur masse volumique, les particules sont soumises à différents mécanismes de dépôt dont les principaux sont la diffusion brownienne, l'interception, l'impaction et la sédimentation (Figure I.17) (Damay, 2010 ; Petroff, 2005 ; Petroff et al., 2008 ; Sportisse, 2007).



**Figure I.17** : Les mécanismes de dépôt sec des particules (adapté de Calec (2013)).

#### *1.2.3.1.3.1 Diffusion brownienne*

Les particules très fines (typiquement des particules de taille inférieure au centième de micromètre) sont mises en mouvement par les molécules du gaz porteur soumises à l'agitation thermique. A plus grande échelle, le phénomène est décrit par une loi de diffusion. Ainsi les particules diffusent vers la surface de l'obstacle. Le facteur limitant cette forme de dépôt est le transfert à travers la couche limite entourant l'obstacle.

#### *1.2.3.1.3.2 Interception*

Ce processus intervient lorsque les particules sont de faible inertie mécanique, elles suivent parfaitement les lignes de courant de l'écoulement moyen, passent à proximité d'un obstacle et sont retenues. L'importance de l'interception est liée au rapport de la taille des particules et de la taille de l'obstacle.

#### *1.2.3.1.3.3 Impaction*

Un aérosol, transporté par un écoulement qui se dirige sur un obstacle, peut lorsque son inertie est trop grande, ne pas suivre les changements de direction de l'écoulement à proximité de l'obstacle et ainsi l'impacter. L'influence de l'inertie de la particule se fait sentir lorsque la taille des aérosols est proche du micromètre.

#### *1.2.3.1.3.4 Sédimentation*

Une particule en chute libre est soumise à la gravité et à la force de traînée. Lorsque l'équilibre de ces forces est atteint, la vitesse limite de la particule est nommée vitesse terminale de chute ou vitesse de sédimentation.

#### *1.2.3.1.4 Méthodes de mesures du dépôt sec*

Les mesures de dépôt sec abondent dans la littérature. Elles sont issues soit d'études dédiées à la qualité de l'air, soit d'évaluations radiologiques post-accidentelles, comme lors de l'accident de Tchernobyl. Le problème est que, parmi cette pléthore de mesures, peu sont suffisamment complètes (Clifton et al., 2020 ; Dolske and Gatz, 1985 ; Farmer et al., 2021 ; Foken et al., 1995 ; Fowler et al., 1997 ; Gallagher et al., 1997 ; GröNholm et al., 2007 ; Petroff et al., 2008 ; Pryor et al., 2008 ; Seimel, 1980 ; Seinfeld and Pandis, 2016 ; Wesely and Hicks, 2000). En pratique, l'estimation du dépôt sec passe par la détermination d'un flux de dépôt sec. Le flux de dépôt traduit la quantité d'un élément déposé par unité de surface et de temps (Seinfeld and Pandis, 2016). Il peut être exprimé sous différentes expressions, en masse ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et/ou en nombre ( $\#\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (Kouadio, 2021 ; Rouspard, 2013).

Suivant la nature des espèces chimiques et la complexité du terrain, l'applicabilité à différentes échelles spatiales et temporelles d'une technique est privilégiée par rapport à une autre. On peut toutefois classer ces méthodes de mesure en 2 groupes : les méthodes directes et les méthodes indirectes (Petroff et al., 2008 ; Seinfeld and Pandis, 2016).

#### *1.2.3.1.4.1 Méthodes directes*

Souvent utilisée à titre de comparaison et/ou pour contraindre des modèles de dépôt sec, les méthodes directes consistent à déterminer de façon explicite le flux de matière (gaz ou particules) vers la surface soit en collectant la matière déposée sur la surface elle-même ou en mesurant le flux vertical dans l'air près de la surface (Bah, 2021 ; Rouspard, 2013). Elles impliquent moins d'hypothèses mais exigent plus d'efforts et d'instruments sophistiqués pour l'acquisition des données

micrométéorologiques (Seinfeld and Pandis, 2016). Parmi ces méthodes on distingue non exhaustivement les mesures par accumulation, par Eddy corrélation et par Eddy accumulation. D'autres méthodes telles que les chambres de dépôt ou la méthode par traçage sont présentées dans la littérature (Damay, 2010 ; Petroff, 2005 ; Petroff et al., 2008 ; Roupsard, 2013 ; Seinfeld and Pandis, 2016).

#### *1.2.3.1.4.1.1 Mesure par accumulation*

Pour cette méthode, l'élément d'intérêt est déjà présent dans l'environnement et se dépose sur un substrat artificiel ou naturel. Les surfaces de collectes utilisées pour quantifier l'espèce déposée peuvent être artificielles ou naturelles. En ce qui concerne les aérosols, l'utilisation des surfaces artificielles facilite l'extraction des composés pour leur analyse. Cependant, les flux mesurés sur ces dernières ne correspondent pas forcément à ceux qu'on pourrait trouver sur des surfaces naturelles à cause de leur représentativité (forme, rugosité) qui peut être différente de celle des substrats artificiels (Zhang and Vet, 2006). De plus, les périodes de prélèvement sont souvent assez longues et limitent les possibilités d'étude de la dynamique du dépôt (Petroff, 2005).

#### *1.2.3.1.4.1.2 Mesure par Eddy covariance*

Encore appelée méthode par corrélation turbulente ou Eddy correlation, c'est l'une des techniques les plus utilisées lorsque l'on dispose d'instruments de mesure des paramètres micrométéorologiques à haute fréquence (Bah, 2021 ; Seinfeld and Pandis, 2016 ; Wesely et al., 1982). Elle est basée sur les mesures des fluctuations du vent et des concentrations de l'espèce étudiée afin d'obtenir les valeurs des flux verticaux associés. Pour cela, l'échantillonnage de la vitesse verticale instantanée du vent ( $w$ ) et de la concentration instantanée du composé ( $C$ ) sont effectuées de façon rapide, c'est-à-dire à des vitesses supérieures à 1 Hz (Businger, 1986). Ces mesures doivent être effectuées dans le respect des conditions de stationnarité de la vitesse verticale du vent et de la concentration du composé sur la période d'échantillonnage (Damay, 2010 ; Pearson and Stedman, 1980). Elles doivent être faites sur des surfaces planes et homogènes pour chaque couvert (Damay, 2010 ; Petroff et al., 2008 ; Pryor et al., 2008). La covariance de la vitesse verticale du vent ( $w'$ ) et la concentration instantanée du composé ( $C'$ ) issues de ces mesures sont ensuite utilisées pour calculer le flux turbulent vertical moyenné dans le temps ( $F$ ) suivant (Eq. 1.20) :

$$F = \overline{w'C'} \quad (\text{Eq. 1.20})$$

Un flux négatif correspond à un dépôt sec, à l'inverse on parle d'émission (Damay, 2010 ; Petroff, 2005).

#### *1.2.3.1.4.1.3 Mesure par Eddy accumulation*

Reposant sur les mêmes conditions que l'Eddy corrélation, la méthode par Eddy Accumulation permet d'estimer le flux de dépôt en mesurant la différence de concentration d'un élément entre l'air en mouvement ascendant et l'air descendant (Seinfeld and Pandis, 2016 ; Wesely and Hicks, 2000). Pour cela, un échantillonnage d'air est effectué proportionnellement à la vitesse du courant ascendant et descendant. En ce qui concerne les aérosols, l'air est collecté sur deux filtres séparés verticalement (ou dans des conteneurs) pour que suivant la vitesse verticale, un filtre collecte l'air pour les vitesses verticales positives et l'autre filtre collecte l'air pour les vitesses verticales négatives. A partir des données accumulées au fil du temps, la concentration moyenne de courant ascendant est soustraite de la concentration moyenne descendante et les résultats sont utilisés pour calculer le flux net (Bah, 2021 ; Hewitt and Jackson, 2008).



#### 1.2.3.1.4.2 Méthodes indirectes

Les méthodes indirectes quant à elles passent par des mesures de grandeurs secondaires, telles que la concentration moyenne ou des gradients verticaux de la concentration moyenne du composé déposé pour ensuite relier ces quantités au flux (Bah, 2021). Parmi ces méthodes, on peut citer la méthode du gradient et la méthode inférentielle (Seinfeld and Pandis, 2016).

##### 1.2.3.1.4.2.1 Méthode du gradient

La méthode de gradient permet d'estimer le flux turbulent en mesurant le gradient vertical au-dessus de la surface de dépôt. Pour cela, la concentration du composé ( $C$ ) est déterminé à deux hauteurs différentes, un niveau haut et un niveau bas. Le choix de ces hauteurs est très important pour avoir des valeurs de  $C$  relativement précises parce que si la vitesse de dépôt est faible, la différence entre ces valeurs peut être très faible. Par exemple, pour une vitesse de dépôt de  $0,2 \text{ cm.s}^{-1}$  et une vitesse de frottement de  $0,4 \text{ m.s}^{-1}$ , les concentrations à 2 m et 4 m au-dessus de la surface ne différeront que de 1 % dans les conditions neutres. Dans cette méthode, le flux turbulent ( $F$ ) est ensuite déduit en faisant intervenir la concentration ( $C$ ) du composé à la hauteur de prélèvement ( $z$ ) et un coefficient de diffusion turbulente ( $D_T$ ) (Panofsky and Dutton (1984) cité par Bah (2021)) selon (Eq. I.21) :

$$F = -D_T \frac{dC}{dz} \quad (\text{Eq. I.21})$$

La précision des valeurs de  $C$  aux différentes hauteurs étant nécessaire, l'utilisation d'au moins deux détecteurs identiques pour la substance étudiée au moment de l'échantillonnage de l'air est recommandée.

##### 1.2.3.1.4.2.2 Méthode inférentielle

D'après Seinfeld and Pandis (2016), la méthode inférentielle permet de calculer le flux de dépôt sec d'une substance en impliquant les concentrations ambiantes de cette dernière à une hauteur de référence ( $C_z$ ) particulière et sa vitesse de dépôt ( $V_d$ ) supposée représentative de la surface locale (Eq. I.22) :

$$F = -V_d \times C_z \quad (\text{Eq. I.22})$$

Cette équation fait intervenir l'un des paramètres les plus importants dans l'étude des dépôts secs à savoir la vitesse de dépôt ( $V_d$ ).

#### 1.2.3.1.5 Modélisation des dépôts secs

##### 1.2.3.1.5.1 Vitesse de dépôt

Définie la première fois par Chamberlain et Chadwick (1953), la vitesse de dépôt sec d'un élément ( $V_d$ ) est le rapport du flux de dépôt de cet élément  $F$  sur sa concentration  $C$  à une hauteur  $z$  (Eq. I.23) :

$$V_d = \frac{-F}{C_z} \quad (\text{Eq. I.23})$$

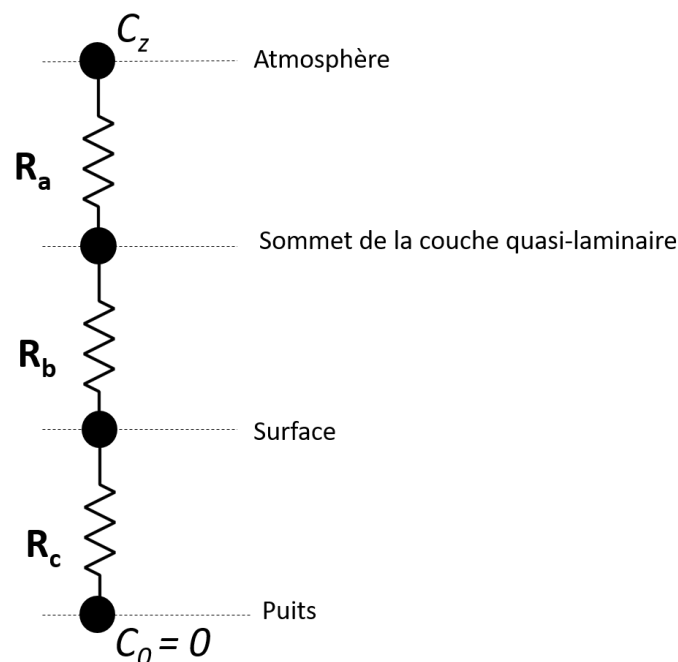
Conventionnellement, un flux ascendant étant positif, la vitesse de dépôt est positive pour une substance en dépôt (Arya, 1999 ; Sehmel, 1980 ; Seinfeld and Pandis, 2016). Il faut cependant noter que l'équation (Eq. I.23) repose sur l'assertion que le flux est constant jusqu'à la hauteur  $z$  à laquelle la concentration  $C$  de l'élément est spécifiée.

L'avantage d'utiliser la vitesse de dépôt est qu'elle intègre toute la complexité du dépôt sec en un seul paramètre, et facilite ainsi les comparaisons. Cependant, du fait des processus physico-chimiques intervenant lors du dépôt sec, il reste un paramètre difficile à déterminer avec précision (Hewitt and Jackson, 2008 ; Seinfeld and Pandis, 2016).

Dans le cas d'un substrat de type rural, la vitesse de dépôt pour les gaz et les particules est souvent donnée par une formulation dite "résistive" (Figure I.18). La vitesse de dépôt est alors définie comme l'inverse de la somme des résistances au dépôt du gaz ou des particules sur le couvert végétal (Eq. I.24) :

$$V_d = \frac{1}{\sum R} = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \quad (\text{Eq. I.24})$$

Avec  $R_a$ ,  $R_b$  et  $R_c$  la résistance aérodynamique, quasi-laminaire et de canopée respectivement.



**Figure I.18** : Modèle résistif pour la détermination des vitesses de dépôt sec (adapté de Seinfeld and Pandis (2016)).

#### I.2.3.1.5.1.1 Vitesses de dépôt sec du chlore

Les dépôts de Cl sont généralement exprimés en flux de dépôt et il existe très peu de données sur les dépôts secs. Toutefois, certains auteurs ont estimé les vitesses de dépôts des espèces chlorées sur divers substrats (Tableau I.9).

**Tableau I.9** : Vitesses de dépôt sec des espèces chlorées dans la littérature.

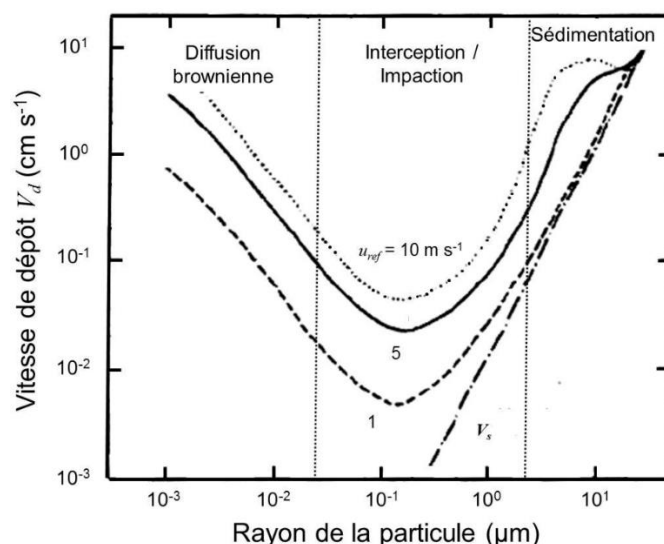
Nature	Vitesse de dépôt (cm.s <sup>-1</sup> )	Surface de dépôt	Source
HCl <sup>G</sup>	0,34-0,61	Savane sèche	(Spicer and Fox, 2020)*
	0,3-3,2	Prairies	
	0,61-2,1	Herbes ; forêts	
	1,0-4,7	Prairies	
	1,2-11,7	Forêts	
Cl <sub>2</sub> <sup>G</sup>	1,8-2,1	Luzerne	(Sehmel, 1980)
	0,2-6,3	Sol	
HCl <sup>G</sup>	0,43-2	Prairie	(Harrison et al., 1989)
Dioxines/ Furanés <sup>G,P</sup>	0,031-0,546	Urbain et rural	(Mi et al., 2012)
PCBs <sup>G,P</sup>	0,069-3,38	Sols	
PCBs <sup>P</sup>	0,01-0,1	Urbain	(Holsen et al., 1991)
Dioxines/Furanés <sup>G</sup>	0,32-0,52	Région tropicale	(Shih et al., 2006)
PCB <sup>P</sup>	4,2	Préleveur de surface	(Tasdemir and Holsen, 2005)
Dioxines <sup>G</sup>	0,48-0,91	Rural	(Huang et al., 2011)
PCB <sup>P</sup>	0,09-0,58	Urbain	(Lee et al., 1996)
Dioxines / Furanés <sup>P</sup>	0,04	Urbain	(Moon et al., 2005)
PCB <sup>P</sup>	5,2	Urbain	(Tasdemir et al., 2004)

<sup>G</sup> phase gazeuse ; <sup>P</sup> phase particulaire ; \* valeurs estimées à partir des dépôts secs de l'acide nitrique

Le manque de données sur les vitesses de dépôt sec du Cl moléculaire met bien en évidence la nécessité de réaliser plus d'études dans ce sens.

#### I.2.3.1.5.1.2 Vitesse de dépôt générique des aérosols

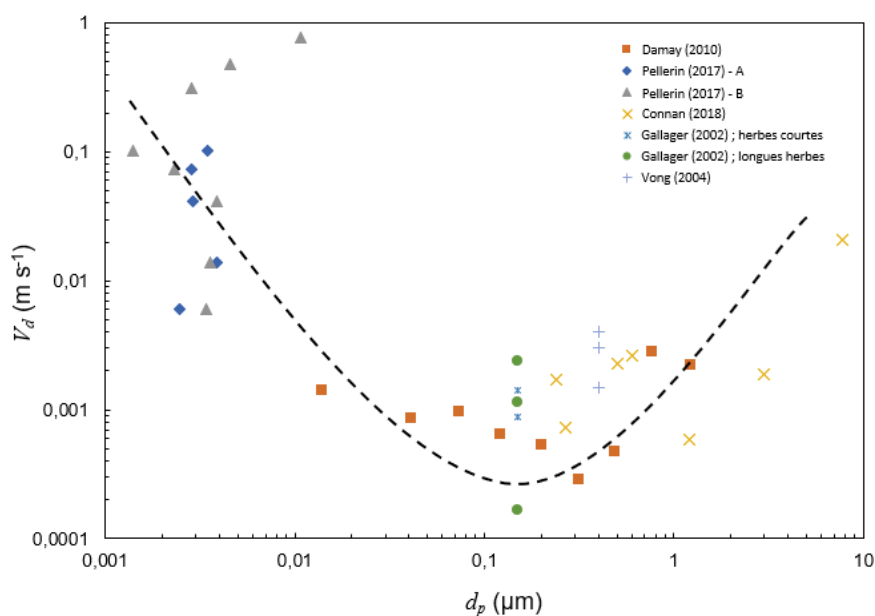
Comme énoncé plus haut dans les mécanismes de dépôt sec des aérosols, la taille des particules conditionne le comportement des aérosols dans l'air et au voisinage du substrat. Les aérosols de quelques nanomètres de diamètre sont régis par la diffusion Brownienne, les aérosols ayant un diamètre de plusieurs micromètres sont sous l'effet de la sédimentation, tandis que les processus d'impaction et d'interception gouvernent le dépôt des tailles intermédiaires (Damay, 2010). Les vitesses de dépôt des aérosols suivent donc une courbe théorique en  $V$  définie par Slinn avec trois régions de prédominance pour les différents mécanismes de dépôt (Figure I.19).



**Figure I.19** : Courbe théorique des vitesses de dépôt des particules en fonction de leur diamètre et de la vitesse du vent (Slinn, 1982).

#### I.2.3.1.5.1.3 Vitesses de dépôt expérimentales des particules sur l'herbe

Les vitesses de dépôt sec mesurées sur les couverts naturels ont d'abord été mesurées par traçage puis ensuite plus largement grâce aux méthodes indirectes. Ces dépôts ont été mesurés sur des prairies, des forêts, de la neige, du désert et des étendues d'eau. Les variables micrométéorologiques associées à ces vitesses de dépôt sont généralement bien quantifiées (Roupsard, 2013). Ces dépôts secs de particules sur les surfaces naturelles ont fait l'objet de plusieurs revues de littérature (Gallagher et al., 2002 ; Petroff et al., 2008 ; Saylor et al., 2019 ; Sehmel, 1980). La Figure I.20 illustre quelques  $V_d$  obtenues expérimentalement sur l'herbe pour diverses tailles de particules et diverses conditions environnementales. On peut aisément y observer la tendance théorique en  $V$  des  $V_d$  (courbe en pointillés sur la Figure I.20).



**Figure I.20** : Vitesse de dépôt sec sur l'herbe des particules en fonction de leur diamètre.

### 1.2.3.1.5.2 Paramétrisation du dépôt sec des gaz

La plupart des modèles de dépôt sec répertoriés dans la littérature utilisent l'approche de la résistance multiple pour paramétrer la vitesse de dépôt sur la végétation et d'autres surfaces (Wesely and Hicks, 2000 ; Zhang et al., 2003). L'un des plus connus est le modèle "Big-leaf" définissant la vitesse de dépôt sec comme l'inverse de la somme des résistances au dépôt des gaz (Eq. 1.24) ; les résistances aérodynamiques ( $R_a$ ), quasi-laminaire ( $R_b$ ) et de canopée ( $R_c$ ) étant liées aux propriétés générales de la basse atmosphère ou de la surface et devant elles même être paramétrées (Hewitt and Jackson, 2008 ; Seinfeld and Pandis, 2016 ; Sportisse, 2007). Ce modèle, défini par Wesely (1989) a par la suite été repris et adapté par de nombreux auteurs pour différentes surfaces de dépôt et différentes molécules gazeuses. Bien que cette paramétrisation soit relativement simple et pratique, elle peut toutefois conduire à une simplification excessive des propriétés physiques, chimiques et biologiques de l'atmosphère ou de la surface influant ainsi sur le dépôt (Wesely and Hicks, 2000).

#### 1.2.3.1.5.2.1 Résistance aérodynamique

Le transport turbulent est le mécanisme par lequel les gaz sont transportés au voisinage du couvert. Il permet ainsi la détermination de la résistance aérodynamique ( $R_a$ ). L'intensité de la turbulence dépend principalement de la stabilité atmosphérique et peut être déterminée à partir de mesures micrométéorologiques et des caractéristiques de surface telles que la vitesse du vent, la température, le rayonnement et la longueur de rugosité de surface (Eq. 1.25 et Eq. 1.26). Pendant les conditions diurnes, l'intensité de la turbulence est généralement importante sur une couche raisonnablement épaisse (c'est-à-dire la couche de mélange), exposant ainsi un réservoir de gaz suffisamment important à un potentiel dépôt de surface. Pendant la nuit, la stratification stable de l'atmosphère près de la surface réduit souvent l'intensité et l'étendue verticale de la turbulence, diminuant efficacement le flux global de dépôt sec. La résistance aérodynamique est indépendante de l'espèce ou de l'implication d'un gaz ou d'une particule. La composante aérodynamique de la résistance globale au dépôt sec est généralement basée sur la théorie du transport par gradient (Stull, 1988) et celle de la similarité de Monin-Obukov (Kaimal and Finnigan, 1994).

$$R_a = \frac{1}{k u^*} \left[ 0,74 \ln \left( \frac{z}{z_0} \right) - \Psi_H \right] \quad (\text{Eq. 1.25})$$

Avec,

$$\Psi_H = \begin{cases} -4,7 \frac{z}{L} & (\text{atmosphère stable}) \\ 2 * 0,74 \ln \left[ \frac{(1+y)}{2} \right], \quad y = \left( 1 - 9 \frac{z}{L} \right)^{\frac{1}{2}} & (\text{atmosphère instable}) \end{cases} \quad (\text{Eq. 1.26})$$

$u^*$  étant la vitesse de frottement de l'air ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $K$  la constante de Von Karman,  $z$  la hauteur de l'anémomètre (m),  $z_0$  la longueur de rugosité (m),  $\Psi_H$  la fonction de correction de stabilité pour la chaleur et  $L$  la longueur de Monin-Obukhov.

En somme, la résistance aérodynamique fait référence à la composante aérodynamique du transfert régie par la microturbulence et correspond donc à la résistance au transfert vertical vers les surfaces au voisinage immédiat du gaz à travers la couche de surface atmosphérique. Parmi les paramètres

micrométéorologiques qui influencent la résistance aérodynamique, la vitesse de frottement du vent et la stabilité atmosphérique sont les plus importants (Bah, 2021).

#### 1.2.3.1.5.2.2 Résistance quasi-laminaire

Le modèle "Big-Leaf" postule qu'à proximité de la surface existe une couche quasi-laminaire, à travers laquelle la résistance au transfert dépend des propriétés moléculaires de la substance et des caractéristiques de surface. Cette couche correspond rarement à une couche limite laminaire au sens classique ; elle est plutôt la conséquence de nombreuses couches visqueuses adjacentes aux obstacles constituant la surface effective globale vue par l'atmosphère. La profondeur de cette couche change constamment en réponse aux contraintes de cisaillement turbulentes adjacentes à la surface ou aux éléments de surface. En fait, la couche n'existe de façon intermittente que sur des surfaces telles que des feuilles de plantes, qui sont souvent en mouvement continu. L'existence physique d'une couche quasi-laminaire dépend de la rugosité et de la forme de la surface ou des éléments de surface et, dans une certaine mesure, de la variabilité de la turbulence proche de la surface, mais, en termes de théorie, on considère qu'elle existe (Seinfeld and Pandis, 2016). Le flux à travers cette couche limite se produit par diffusion moléculaire pour les gaz et par mouvement brownien pour les particules. Ces processus se produisent indépendamment de la direction (la diffusion peut se produire des deux côtés d'une feuille (Hewitt and Jackson, 2008). Elle est relativement insensible à la longueur de rugosité du couvert et diminue avec l'augmentation de la vitesse du vent (Bah, 2021). Son expression est donnée par les équations (Eq. 1.27 à Eq. 1.29) :

$$R_b = \frac{z}{k u^*} \left( \frac{\nu}{D_i} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{Eq. 1.27})$$

Avec,

$$D_i = \frac{k_B T C_u}{6 \pi \mu D_p} \quad (\text{Eq. 1.28})$$

Et,

$$C_u = 1 + \frac{\lambda}{D_p} \left( 2,54 + 0,8 \exp \left( - \frac{0,55 D_p}{\lambda} \right) \right) \quad (\text{Eq. 1.29})$$

$\nu$  étant la viscosité cinématique de l'air,  $D_i$  la diffusivité moléculaire de l'espèce considérée dans l'air,  $k_B$  la constante de Boltzman,  $T$  la température en degré Kelvin,  $C_u$  la correction de Cunningham pour les molécules ayant un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$ ,  $\mu$  le coefficient de viscosité dynamique de l'air,  $D_p$  le diamètre de la molécule.

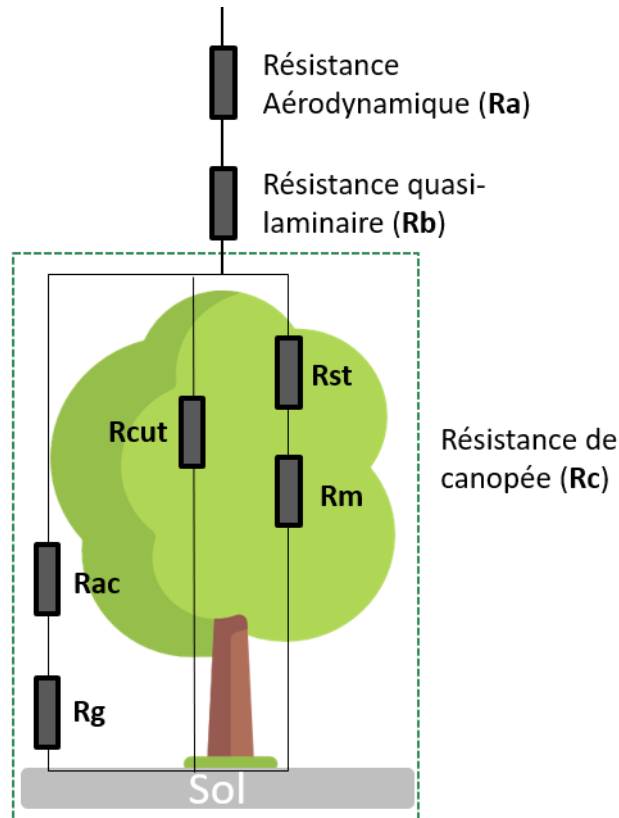
Les résistances aérodynamiques et quasi-laminaire sont affectées par la vitesse de vent, la hauteur de canopée, la taille des feuilles et la stabilité atmosphérique. En général,  $R_a + R_b$  décroît avec l'augmentation de la vitesse de vent et la hauteur de la végétation. Ainsi des résistances plus faibles et donc des taux de dépôt plus élevés sont attendus sur les forêts que sur les herbes courtes. De plus, des résistances plus faibles sont attendues dans des conditions instables par rapport aux des conditions stables et neutres (Seinfeld and Pandis, 2016). Les résistances  $R_a$  et  $R_b$  sont assez similaires sur les surfaces végétales et la vitesse maximale théorique de dépôt d'un gaz peut être mesuré comme étant l'inverse de la somme de ces 2 résistances (Eq. 1.30) :

$$V_{d\max} = \frac{1}{R_a + R_b} \quad (\text{Eq. I.30})$$

#### I.2.3.1.5.2.3 Résistance de surface ou de canopée

Considéré comme le facteur déterminant du dépôt sec des gaz, la résistance de surface ( $R_c$ ) est la plus difficile des trois à évaluer en raison de la complexité des surfaces végétaives (Seinfeld and Pandis, 2016). L'absorption au niveau des surfaces végétales est fonction de la facilité avec laquelle le gaz peut atteindre les surfaces réactives ou l'intérieur des cellules végétales où les réactions ont lieu (Hewitt and Jackson, 2008). La résistance de canopée peut donc être définie comme la résistance totale au transfert du gaz au niveau des feuilles (Bah, 2021). Pour rappel, les principales zones impliquées dans l'absorption à la surface des plantes comprennent la zone cuticulaire (peau cireuse de certaines feuilles), les pores des feuilles (stomates) et le mésophylle (tissu végétal dans la cavité stomatique) (Figure I.16). La réaction au sol offrant une voie parallèle de dépôt, la résistance de surface est exprimée comme la somme parallèle de la résistance foliaire et de la résistance du sol (Hewitt and Jackson, 2008).

La résistance de surface ( $R_c$ ) est divisée en résistances composantes que sont la résistance stomatique ( $R_{st}$ ), la résistance du mésophylle ( $R_m$ ) et la résistance non stomatique ( $R_{ns}$ ) (Figure I.21). La résistance non stomatique est la résultante de la résistance aérodynamique de canopée ( $R_{ac}$ ), la résistance de cuticule ( $R_{cut}$ ) et la résistance de sol ( $R_g$ ) (Seinfeld and Pandis, 2016).



**Figure I.21** : Illustration des résistances du modèle "Big-Leaf" (adapté de Zhang et al., 2003).

Il existe un nombre considérable de travaux consacrés à l'estimation de  $R_c$ , en fonction des espèces chimiques, du type de couvert et des conditions météorologiques (Wesely and Hicks, 2000; Zhang et al., 2002b, 2003). Les valeurs de  $R_c$  sont généralement déterminées par extrapolation à partir des

vitesse de dépôt sec expérimentales observées et du calcul des résistances aérodynamique et quasi-laminaire. Elle peut toutefois être calculée par (Eq. I.31) :

$$\frac{1}{R_c} = \frac{1 - W_{st}}{R_{st} + R_m} + \frac{1}{R_{ns}} \quad (\text{Eq. I.31})$$

Avec  $W_{st}$  la fraction de blocage stomatique,  $R_{st}$  la résistance stomatique ( $s.m^{-1}$ ),  $R_m$  la résistance du mésophylle ( $s.m^{-1}$ ) et  $R_{ns}$  la résistance non stomatique ( $s.m^{-1}$ ). Les expressions de chacun de ces paramètres sont présentées de façon exhaustive par Zhang et al. (2003).

Le dépôt sur les surfaces végétales étant un important processus d'élimination des espèces atmosphériques, la résistance de surface traduit bien souvent l'efficacité de cette élimination (Hewitt and Jackson, 2008).

#### I.2.3.1.5.2.4 Paramètres influençant la vitesse de dépôt

Pour les gaz, la solubilité et la réactivité sont les principaux facteurs physico-chimiques influençant la résistance de surface et de ce fait les vitesses de dépôt. Ces facteurs sont toutefois intégrés dans le calcul des résistances de surface notamment la résistance cuticulaire. En dehors de la turbulence atmosphérique et des paramètres météorologiques, certaines conditions environnementales influencent la vitesse de dépôt notamment l'humidité de la surface et de son épaisseur. Pour les gaz modérément solubles, l'humidité de la surface de dépôt peut améliorer ou limiter son dépôt. Dans le cas des gaz fortement solubles tels que les acides organiques, le dépôt est rapide et irréversible sur n'importe quelle partie de la surface (Seinfeld and Pandis, 2016).

#### I.2.3.1.5.2.5 Limites du modèle "Big-Leaf"

Il y a deux aspects de l'approche des résistances qui pourraient conduire à des divergences lors de la comparaison des résultats du modèle aux observations. Premièrement, la résistance aérodynamique est généralement dérivée de la théorie du transport par gradient, théorie qui ne s'applique pas souvent dans les couverts végétaux. Ainsi, les expressions de la résistance aérodynamique, telles que Eq.18, peuvent ne pas décrire de manière fiable le transport de matière de l'atmosphère de masse vers la couche quasi-laminaire. Deuxièmement, cette approche suppose que la distribution verticale des sources/puits, comme les feuilles, peut être décrite en un seul terme ( $R_c$ ), qui est souvent exprimé comme une somme parallèle (c'est-à-dire verticale) de résistances accordant essentiellement un poids égal à la distribution verticale des résistances, ce qui implique que le profil de concentration est constant avec l'altitude (Figure I.21). En présence d'une source/puits, cela ne peut être vrai. Malgré ces lacunes, les modèles développés suivant cette approche donnent souvent de bons résultats par rapport aux observations. Ceci est dû en partie au fait que  $R_c$  est souvent la résistance dominante, et les expressions pour  $R_c$  ont été largement basées sur des observations du terme résiduel ( $V_d^{-1} - R_a - R_b$ ). Ainsi, les lacunes de ces théories sont effectivement "calibrées" dans le terme  $R_c$  (Hewitt and Jackson, 2008). Les modèles multicouches ont été particulièrement utiles pour explorer les facteurs qui influencent la résistance de surface, tels que l'indice de surface foliaire (LAI) et l'architecture de la canopée, conduisant à des améliorations de la paramétrisation de  $R_c$  (Meyers et al., 1998 ; Saylor et al., 2014).

Tandis que le flux de dépôt de la plupart des gaz est unidimensionnel, certaines espèces tels que l'ammonium ( $NH_3$ ), le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) et les oxydes d'azote ( $NO_x$ ) sont soumises au dépôt sec mais aussi à l'émission par les feuilles des plantes. Il est possible dans certains cas de spécifier un taux d'émission dans le modèle. Cependant pour certaines espèces tels que  $NO_2$ , la complexité va au-delà du simple ajout du taux d'émission de surface au modèle de dépôt. En effet, presque 50% du  $NO_2$



éliminé par dépôt sec sur la surface peut être émis sous forme de NO par ladite surface (Seinfeld and Pandis, 2016).

En conclusion, l'approche des résistances permet une paramétrisation relativement simple du dépôt sec des gaz et permet une meilleure estimation des vitesses de dépôt que certains modèles plus sophistiqués (Zhang et al., 2002b). Il doit toutefois être adapté dans certaines situations pour mieux décrire certains phénomènes (Hewitt and Jackson, 2008).

#### 1.2.3.1.5.3 Paramétrisation du dépôt sec des particules

La modélisation du dépôt sec des particules est similaire à celle des gaz à la différence que les particules sont soumises à la sédimentation en plus des 3 résistances en série (Figure I.18). Ce flux de sédimentation est égal à la vitesse de sédimentation des particules ( $V_s$ ) multipliée par leur concentration. Il est généralement considéré que les particules adhèrent aux surfaces dès leur contact ; la résistance de canopée est donc considérée comme nulle (Eq. I.32). Toutefois, sur une surface plane, les particules solides peuvent rebondir tandis que des particules liquides adhèrent plus facilement (Seinfeld and Pandis, 2016).

$$V_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_a R_b V_s} + V_s \quad (\text{Eq. I.32})$$

Avec  $V_s$  la vitesse de sédimentation des particules.

Le dépôt sec des particules est fortement lié à leur diamètre et dans une moindre mesure à leur forme/épaisseur. En effet le diamètre des particules intervient dans le mécanisme de dépôt mis en jeu et influence donc la vitesse de dépôt (Figure I.19). Parmi les paramétrisations des vitesses de dépôt sec des particules, celle de Slinn (1982) et celle de Zhang (2001) sont sans doute les plus connues.

Dans Eq. I.32, la vitesse de sédimentation est prise en compte comme une résistance en parallèle et la résistance  $R_a R_b V_s$  est un artefact de calcul mathématique et non une vraie résistance physique. Les modèles de Slinn et de Zhang utilisent cette approche et sont développés pour modéliser le dépôt sur plusieurs types de couverts naturels avec une paramétrisation simplifiée. Dans ces modèles, la vitesse de dépôt  $V_d$  est calculée selon l'équation (Eq. I.33) :

$$V_d = V_s + \frac{1}{R_a + R_{sr}} \quad (\text{Eq. I.33})$$

Avec  $V_s$  la vitesse de sédimentation,  $R_a$  la résistance aérodynamique, modélisant le transfert des particules dans la couche limite, et  $R_{sr}$  la résistance de la sous-couche visqueuse aussi appelée résistance de surface, liée à la rugosité de la surface et modélisant les processus turbulents de dépôt.

Il faut noter que dans cette formulation, une des deux résistances, si elle devient trop forte, peut être un facteur limitant pour le dépôt. Par exemple, une résistance de surface trop forte limitera le dépôt, même si la résistance aérodynamique est faible.

#### 1.2.3.1.5.3.1 Modèle de Slinn (1982)

Dans le modèle de Slinn (1982), la résistance aérodynamique est calculée de la façon suivante (Eq. 1.34) :

$$R_a = \frac{u - u_h}{u^{*2}} \quad (\text{Eq. 1.34})$$

avec  $u$  la vitesse du vent ( $\text{m.s}^{-1}$ ) à la hauteur de référence,  $u_h$  la vitesse du vent ( $\text{m.s}^{-1}$ ) à la hauteur du couvert  $h$  et  $u^*$  la vitesse de frottement ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

La résistance de surface s'exprime en fonction de la vitesse moyenne au sommet du couvert, et la vitesse de frottement (Eq. 1.35) :

$$R_{sr} = \frac{u_h}{u^{*2}} \left( \frac{1 - E}{E + \sqrt{E} \tanh(\alpha \sqrt{E})} \right) \quad (\text{Eq. 1.35})$$

Dans cette expression,  $\alpha$  est un coefficient empirique d'atténuation de la vitesse moyenne au sein du couvert et  $E$  est un coefficient de captation moyenne des particules par le couvert. Il est fonction d'un coefficient de rebond ( $R'$ ) et des efficacités de dépôt par diffusion brownienne, par interception et par impaction inertielle, respectivement notées  $E_b$ ,  $E_{int}$  et  $E_{imp}$  (Eq. 1.36) :

$$E = E_b + E_{int} + E_{imp} \quad (\text{Eq. 1.36})$$

Les expressions mathématiques pour le calcul de ces efficacités de dépôt sont disponibles dans Slinn (1982) et Saylor et al. (2019). Ce modèle a été validé sur les expériences de Chamberlain (1966) menées en soufflerie.

#### 1.2.3.1.5.3.2 Modèle de Zhang et al. (2001)

Dans le modèle de Zhang et al. (2001), la résistance aérodynamique est calculée de la façon suivante (Eq. 1.37) :

$$R_a = \frac{\ln\left(\frac{z}{z_0}\right) - \psi_H}{k u^*} \quad (\text{Eq. 1.37})$$

Avec  $z$  (m) la hauteur à laquelle la vitesse de dépôt est évaluée,  $z_0$  (m) la longueur de rugosité,  $\psi_H$  (#) la fonction de stabilité pour la chaleur,  $k$  la constante de Von Karman et  $u^*$  ( $\text{m.s}^{-1}$ ) la vitesse de frottement dans la couche limite atmosphérique.

Ce modèle inclut des valeurs empiriques des principaux paramètres intervenant dans les efficacités de dépôt en fonction du type de couvert et de la saison. L'approche suit celle de Slinn mais l'expression de la résistance a été simplifiée (Eq. 1.38) :

$$R_{sr} = \frac{1}{\varepsilon_0 u^* R (E_b + E_{int} + E_{imp})} \quad (\text{Eq. 1.38})$$

où  $\varepsilon_0$  est un coefficient empirique et  $R$  le facteur de correction représentant la fraction de particules qui se collent sur la surface.

Les valeurs des paramètres  $E_b$ ,  $E_{int}$  et  $E_{imp}$  sont différentes de celles du modèle de Slinn et sont disponibles dans Zhang et al. (2001) et Saylor et al. (2019). Les efficacités de dépôt sont calculées en fonction de la nature de la surface de dépôt et de la saison.

#### 1.2.3.1.5.3.3 Modèle "Damay-Pellerin"

Le modèle "Damay-Pellerin" issu des travaux de Damay et Pellerin a été développé suite à de nombreuses expérimentations sur le dépôt sec des aérosols (Damay, 2010 ; Damay et al., 2009 ; Pellerin, 2017 ; Pellerin et al., 2017). A travers plusieurs campagnes expérimentales, des vitesses de dépôt sec d'aérosol de diamètres compris entre 2,5 nm et 1,2  $\mu\text{m}$  ont été déterminées à partir de la méthode d'Eddy corrélation et une analyse par cospectre sur divers couverts (champs de maïs, prairies, sol nu et forêt). Damay a montré à travers des expériences réalisées au-dessus de l'herbe que les vitesses de dépôt sec des particules étaient fonction du diamètre aérodynamique des particules ( $d_p$ ), de la vitesse de frottement de l'air ( $u^*$ ) et de la stabilité atmosphérique. A partir de ces conclusions, il a formulé deux équations pour la détermination des vitesses de dépôt sec (Eq. I.39 et Eq. I.40) :

En atmosphère stable ou neutre

$$\frac{v_d}{u^*} = A \quad (\text{Eq. I.39})$$

En atmosphère instable

$$\frac{v_d}{u^*} = A \left( 1 + \left( \frac{B}{L} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \quad (\text{Eq. I.40})$$

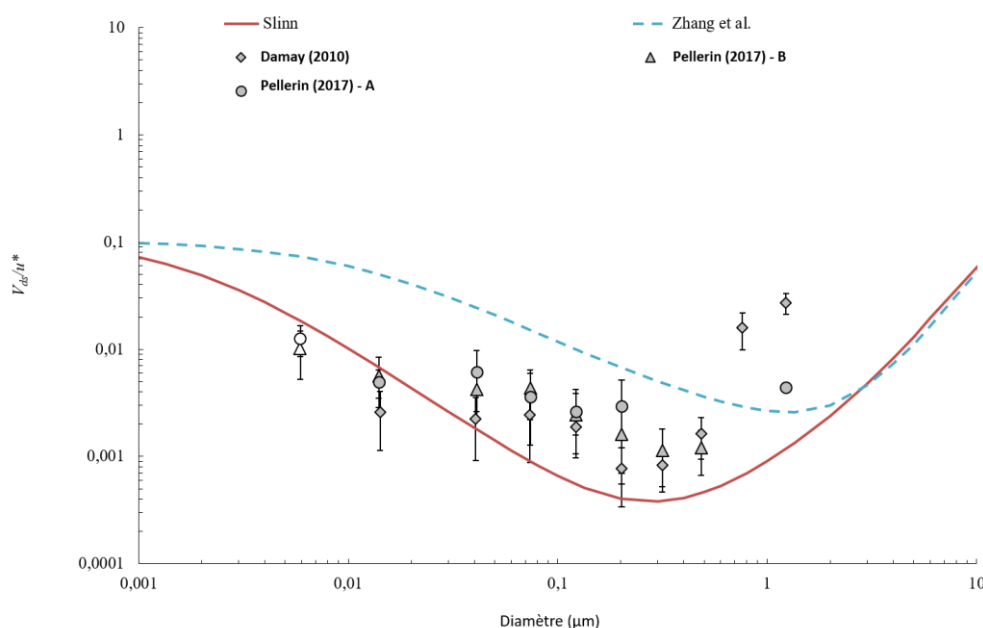
Avec  $u^*$  la vitesse de frottement du vent ( $\text{m.s}^{-1}$ ) ; A est la valeur moyenne du rapport entre la vitesse de dépôt et la vitesse de frottement du vent durant les épisodes stables et neutres ; B est déterminé par la méthode des moindres carrés.

Dans le cadre des expériences menées au-dessus de l'herbe, les valeurs de A et de B trouvées pour la paramétrisation de  $\frac{v_d}{u^*}$  sont données dans le Tableau I.10.

**Tableau I.10** : Valeurs de A et de B en fonction du diamètre aérodynamique des particules  $d_p$  pour la paramétrisation de  $\frac{V_d}{u^*}$  (Damay, 2010).

Etage	$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	A	Nombre de valeurs en conditions stables et neutres	B (m)	Nombre de valeurs en conditions instables	Incertitude (%)
1	$1,4 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-3}$	15	-30,4	41	54
2	$4,06 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-3}$	15	-12,3	35	58
3	$7,38 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-3}$	9	-8,2	44	63
4	$1,22 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-3}$	3	-5,4	15	16
5	$2,02 \times 10^{-1}$	$7,8 \times 10^{-4}$	5	-36,2	12	54
6	$3,16 \times 10^{-1}$	$8,5 \times 10^{-4}$	13	-11,5	12	35
7	$4,84 \times 10^{-1}$	$1,6 \times 10^{-3}$	10	-11	6	39
8	$7,62 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-2}$	3	-15,3	1	29
9	1,23	$1,8 \times 10^{-2}$	3	-15,3	0	16

La Figure I.22 illustre les paramétrisations de Slinn et Zhang ainsi que les mesures expérimentales de dépôt sec sur l'herbe utilisées pour la paramétrisation du modèle "Damay-Pellerin".



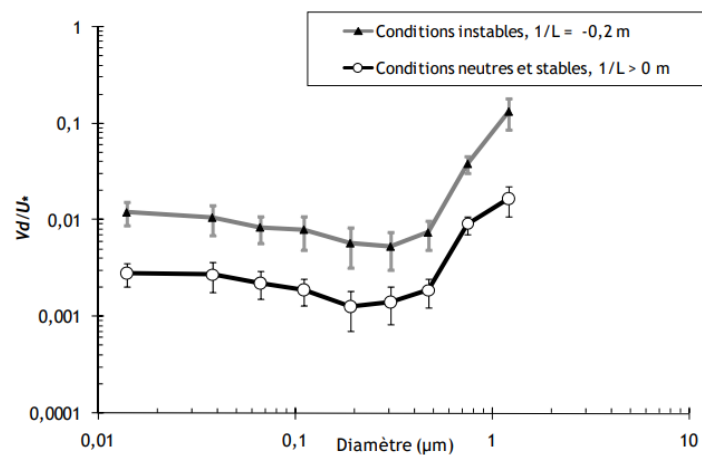
**Figure I.22** : Comparaison des modèles de Slinn et Zhang avec les données expérimentales utilisées pour la paramétrisation du modèle "Damay-Pellerin" ; les courbes de Slinn et Zhang ont été tracées pour  $u^* = 0,26 \text{ m.s}^{-1}$  ; pour le tracé du modèle de Zhang, la surface de dépôt est l'herbe (LUC=6) et la saison définie est l'été avec une végétation luxuriante (SC=1).

On peut observer que le modèle de Zhang est proche de celui de Slinn, mais les valeurs de modélisation pour les interceptions sont beaucoup plus basses ; le modèle de Zhang étant principalement régi par les phénomènes de sédimentation et de diffusion brownienne. De plus, les valeurs minimales expérimentales obtenues par Damay (2010) et Pellerin (2017) sont plus en adéquation avec le modèle

de Slinn (environ  $0,2 \mu\text{m}$ ). Etant donné la divergence entre les modèles et les valeurs expérimentales, les modèles semblent donc sous-estimer les phénomènes d'interception et d'impactions.

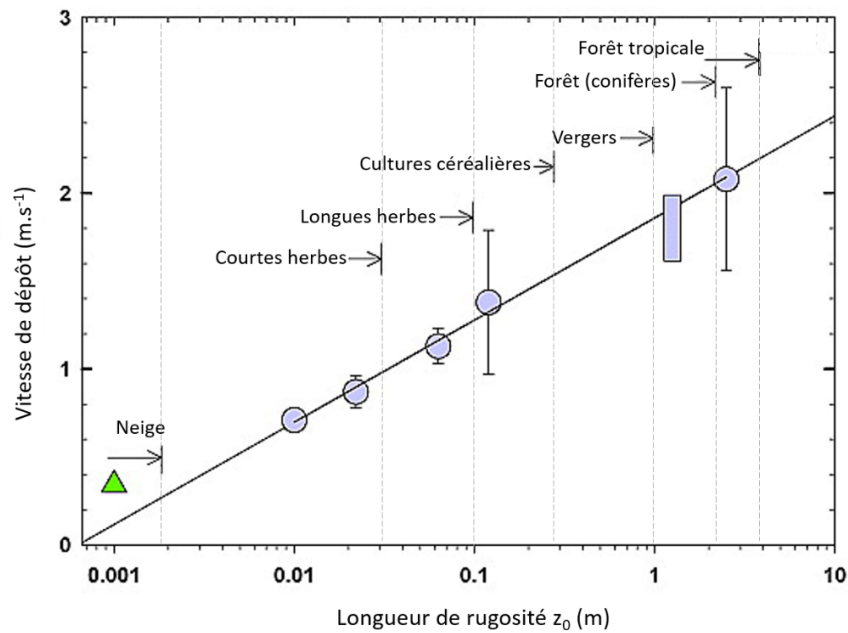
#### I.2.3.1.5.3.4 Paramètres influençant les vitesses de dépôt sec des particules

De façon générale, le dépôt sec des particules dépend de la turbulence atmosphérique, du diamètre des particules et des propriétés de la surface de dépôt (Connan et al., 2018). L'influence de la turbulence sur la vitesse de dépôt a été étudiée par l'intermédiaire de la vitesse de frottement du vent, du flux de chaleur sensible et de la stabilité atmosphérique. Les travaux de Damay (2010) ont montré que pour une taille de particule donnée, les vitesses de dépôt sont influencées par la vitesse de frottement du vent  $u^*$  et les rapports  $\frac{V_d}{u^*}$  augmentaient significativement avec l'instabilité atmosphérique (Figure I.23).



**Figure I.23** : Comparaison des rapports  $V_d/u^*$  en conditions instables par rapport aux conditions stables et neutres (Damay, 2010).

Concernant la surface de dépôt, Gallagher et al. (2002) ont observé différentes vitesses de dépôt sec dues aux différentes surfaces de dépôt. D'après leurs conclusions, les vitesses de dépôt augmentent avec les longueurs de rugosité (Figure I.24). A ce propos, Connan et al. (2018) ont aussi observé des différences entre les vitesses de dépôt sur l'herbe naturelle et celles sur l'herbe synthétique, différences sans doute liées aux différents indices de surface foliaire entre ces deux substrats.



**Figure I.24 :** Variation de la vitesse de dépôt des particules (0,1 - 0,2  $\mu\text{m}$ ) en fonction de la longueur de la rugosité déterminée ; détermination des  $V_d$  par Eddy corrélation pour des conditions proches de la neutralité et une gamme de vitesses de frottement équivalente (Gallagher et al., 2002).

Toutefois, la vitesse de frottement de l'air reste le paramètre expliquant le mieux les dépôts secs. Les autres paramètres liés à la surface tels que l'indice de surface foliaire (LAI) ou les propriétés du couvert végétal (adhérence, microrugosité) ont un impact de second ordre (Pellerin et al., 2017 ; Zhang and He, 2014).

#### I.2.3.1.5.3.5 Autres paramétrisations

Du fait de l'implication des particules dans la qualité de l'air, il existe plusieurs modèles de dépôt sec des particules dans la littérature, la plupart reposant sur l'approche de résistivité et se basant sur les modèles de Slinn et Zhang (Saylor et al., 2019).

Gallagher et al. (2002) ont par exemple proposé une paramétrisation des  $V_d$  reposant sur la relation entre la rugosité de surface ( $z_0$ ) et la vitesse de dépôt des particules à diamètres compris entre 0,1 et 0,2  $\mu\text{m}$  (Eq. I.41) :

$$V_d = 0,581 \log (z_0) + 1,86 \quad (\text{Eq. I.41})$$

A la suite des travaux de Damay (2010) et Pellerin (2017), Connan et al. (2018) ont proposé une nouvelle expression de  $\frac{V_d}{u^*}$ . Cette paramétrisation, applicable aux particules ayant un diamètre compris entre 1,2 et 8  $\mu\text{m}$ , est une fonction linéaire du diamètre des particules (Eq. I.42) :

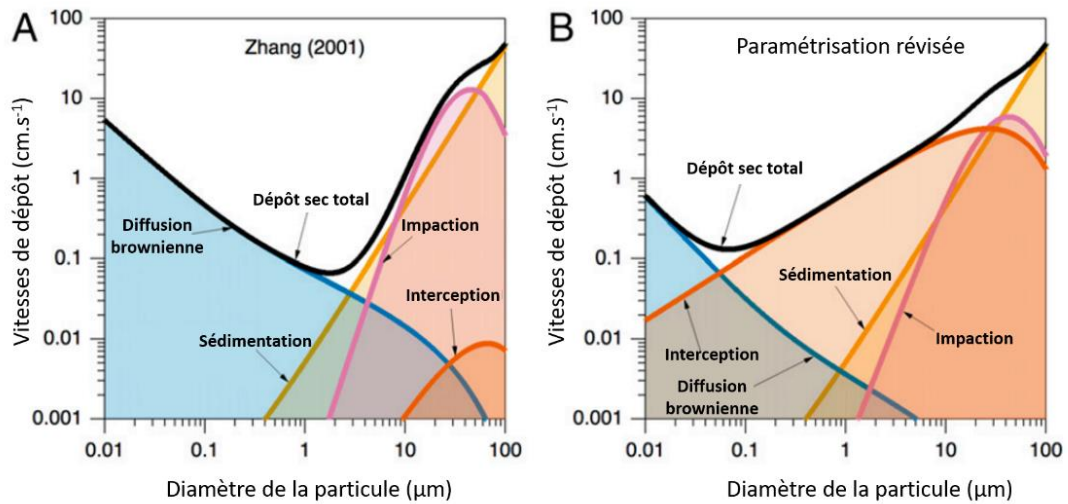
$$\frac{V_d}{u^*} = (0,0082 \times d_p) - 0,0106 \quad (\text{Eq. I.42})$$

Zhang and He (2014) ont développé un algorithme empirique pour calculer la vitesse de dépôt sec des particules fines ( $\text{PM}_{2,5}$  - particules ayant un diamètre  $\leq 2,5 \mu\text{m}$ ), grossières ( $\text{PM}_{2,5-10}$  - particules ayant un diamètre compris entre 2,5 et 10  $\mu\text{m}$ ) et géantes ( $\text{PM}_{10+}$  - particules au diamètre  $> 10 \mu\text{m}$ ). L'algorithme est développé à partir d'un ajustement empirique des données  $V_d$  calculées sur la base de Zhang et al. (2001) avec des distributions en taille lognormales supposées de  $\text{PM}_{2,5}$ ,  $\text{PM}_{2,5-10}$  et  $\text{PM}_{10+}$ .

Dans le nouvel algorithme,  $V_d$  est paramétrée comme une simple fonction linéaire de la vitesse de frottement de l'air  $u^*$  pour les  $PM_{2.5}$  et comme une fonction polynomiale de  $u^*$  pour les  $PM_{2.5-10}$  et les  $PM_{10+}$  sur l'ensemble des 26 catégories d'utilisation des sols (LUC). Cette paramétrisation apparaît comme plus simple pour la surveillance des polluants atmosphériques liés aux particules et les incertitudes sur les  $V_d$  sont similaires à celles des modèles plus sophistiqués.

Giardina and Buffa (2018) ont quant à eux proposé un nouveau modèle pour détermination de  $V_d$ , basé sur l'analogie électrique, et portant sur la modification de la paramétrisation des résistances de la sous-couche laminaire. Les relations sont obtenues en supposant que les résistances qui affectent le flux de particules dans les sous-couches quasi-laminaires peuvent être combinées pour prendre en compte les caractéristiques locales de l'influence mutuelle des processus d'impact inertiel et de la turbulence. La validation de cette nouvelle approche, qui a été menée à l'aide d'un nombre important de données expérimentales recueillies dans la littérature, a permis de prouver l'efficacité de l'approche proposée (Giardina et al., 2017).

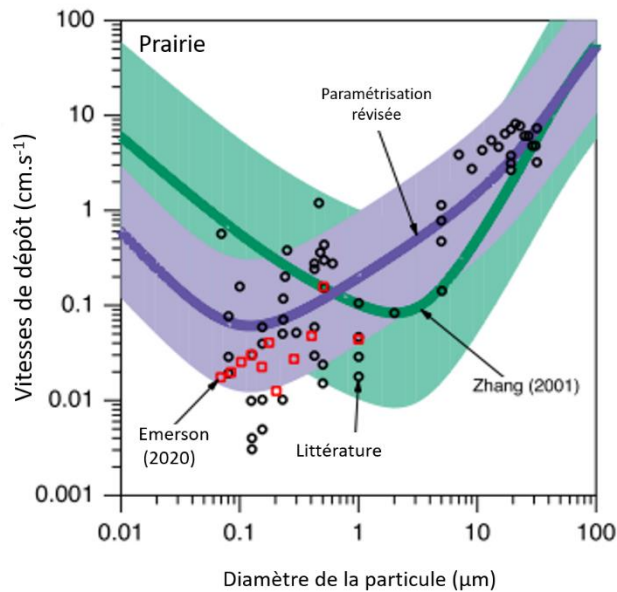
Plus récemment, Emerson et al. (2020) ont proposé une paramétrisation corrigeant le modèle de Zhang et al. (2001). En se basant sur leurs propres observations et celles d'études récentes, ces auteurs ont montré que les modèles usuels (Slinn et Zhang) surestimaient les vitesses de dépôt des particules au diamètre  $\sim 0,1 \mu m$ , à la limite inférieure du mode d'accumulation et d'un ordre de grandeur plus petit que ce que l'on pensait auparavant (Deventer et al., 2015 ; Mammarella et al., 2011). En effet, à l'époque des travaux pionniers de Slinn, il existait peu de mesures des flux de particules sur la biosphère terrestre. Depuis lors, les mesures directes du dépôt de particules ont considérablement progressé. Il faut savoir que les trois mécanismes de dépôt des particules (la sédimentation gravitationnelle, la diffusion brownienne et la collecte par impaction) influencent l'emplacement de la vitesse de dépôt minimale dans la paramétrisation de Zhang et al. (2001). Les  $V_d$  minimales de cette paramétrisation étaient cohérentes avec les mesures de flux disponibles à l'époque, mais ces mesures ont été prises sur des surfaces lisses et non végétalisées, ce qui a moins affecté le dépôt de particules par interception. Cependant, des mesures récentes dans les forêts à feuilles persistantes montrent que l'interception joue un rôle clé dans le dépôt sec de particules, ce qui était sous-estimé dans les paramétrisations initiales (Figure 1.25). Une étude a en effet démontré que le changement dans l'interception peut déplacer la vitesse de dépôt minimale vers des particules plus petites (Petroff and Zhang, 2010).



**Figure I.25** : Les contributions des trois efficacités de collecte qui régissent la résistance de surface et la sédimentation gravitationnelle sont comparées pour la paramétrisation de Zhang et al., (2001) (A) et la paramétrisation révisée (B) d’Emerson et al. (2020) pour les forêts à feuilles persistantes. La paramétrisation révisée accorde une plus grande importance à l’interception en se basant sur des preuves observationnelles récemment disponibles. Les modèles considèrent  $u^* = 0,4 \text{ m.s}^{-1}$  et supposent une densité de particules de  $1500 \text{ kg.m}^{-3}$ .

Par conséquent, Emerson et al. (2020) ont mis en place une paramétrisation simple basée sur des ajustements empiriques de la paramétrisation de Zhang pour quatre surfaces de dépôt (Figure I.26).





**Figure 1.26 :** Vitesses de dépôt sec des particules en fonction de leur diamètre présentées pour la prairie. Les observations de la littérature sont indiquées, ainsi que la paramétrisation de Zhang (réglage par défaut actuel dans GEOS-Chem, en vert) et la paramétrisation révisée (en violet). Les deux paramétrisations supposent une densité de particules de  $1200 \text{ kg.m}^{-3}$ , une absorption d'eau par les particules correspondant à l'humidité relative ambiante et une valeur  $u^*$  de  $0,2 \text{ m.s}^{-1}$ , bien que les observations puissent varier par rapport à cette valeur. La plage d'encadrement pour la paramétrisation de Zhang s'étend sur deux ordres de grandeur, tandis qu'Emerson et al. (2020) proposent une plage d'encadrement d'un facteur 5. Les observations sont représentées en rouge (Emerson et al., 2020).

#### 1.2.3.1.5.3.6 Limites des modèles de dépôt sec des particules

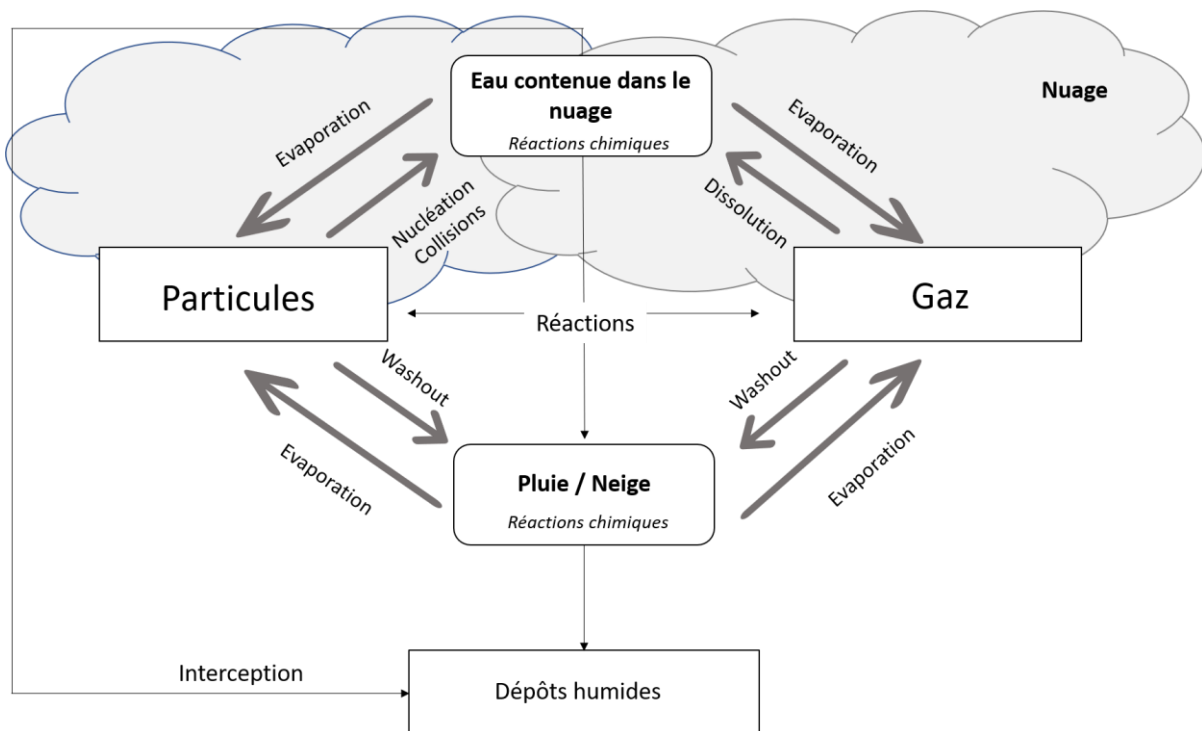
Les limites des modèles résistifs résident dans l'incertitude et la variabilité des données d'entrée du modèle et des paramètres dépendants de l'espèce étudiée. Par conséquent, ces paramètres pouvant donner lieu à des incertitudes importantes dans les résultats de la simulation, il est très important de connaître l'effet de chaque paramètre d'entrée sur la sortie du modèle. Les modèles non linéaires, comme la plupart des modèles de dépôt, peuvent amplifier les incertitudes de certains paramètres et atténuer les autres. Par conséquent, dans de nombreux cas, ces modèles peuvent surestimer ou sous-estimer les flux de dépôt sec par le calcul de la vitesse de dépôt sec (Mariraj Mohan, 2016).

En conclusion, malgré la multitude de paramétrisations existantes dans la littérature, aucune n'est en mesure d'aborder de manière exhaustive la plupart des phénomènes liés au dépôt en raison des nombreux processus complexes impliqués. Un examen des modèles mécanistes existants met en évidence une grande variété de scénarios similaires donnant lieu à de grandes divergences, c'est-à-dire que deux ordres de grandeur de différence sont obtenus pour le même diamètre de particule (Giardina and Buffa, 2018). Comme l'a souligné Sehmel (1980), les mesures de la vitesse de dépôt effectuées par différents laboratoires internationaux en raison de l'hétérogénéité de ces mesures ne permettent pas de tirer des conclusions générales en raison de l'incertitude expérimentale.

### 1.2.3.2 Dépôts humides

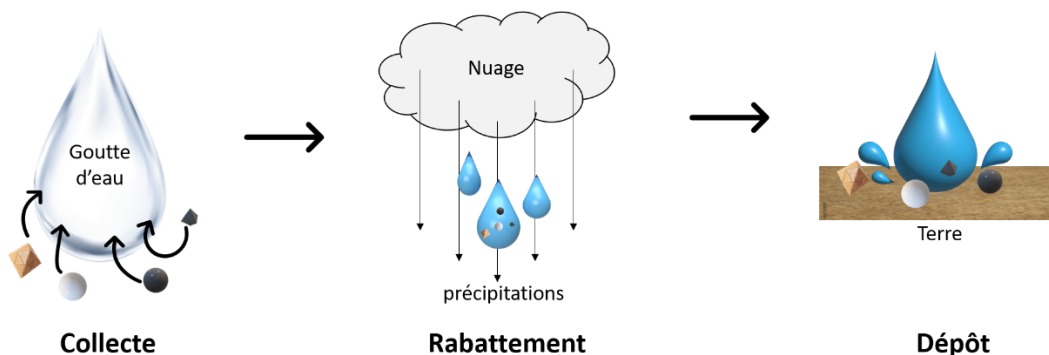
#### 1.2.3.2.1 Généralités sur le rabatement des polluants par les précipitations

Au cours des dernières années, des efforts importants ont été consacrés à l'analyse et à la compréhension du rabatement des contaminants atmosphériques par la pluie (Hales, 1972). En effet, le lessivage ou rabatement joue un rôle-clé dans les processus d'appauvrissement atmosphérique des espèces gazeuses solubles et des particules, dont il explique le faible temps de résidence atmosphérique (Duhanyan and Roustan, 2011 ; Sportisse, 2008). Les dépôts humides se réfèrent au processus naturel par lequel les éléments (gaz solubles et particules) sont rabattus par les hydrométéores atmosphériques (nuages et brouillard, précipitations et neige) et sont conséquemment déposés à la surface de la Terre ou plus globalement sur les écosystèmes terrestres (Seinfeld and Pandis, 2016) (Figure I.27).



**Figure I.27** : Processus et interactions impliqués dans le dépôt humide des gaz et des particules (inspiré de Seinfeld and Pandis (2016)).

Trois étapes sont nécessaires à ce processus : l'élément atmosphérique (gaz ou particule) doit d'abord être incorporé dans un hydrométéore (eau condensée), ensuite rabattue par la chute de l'hydrométéore et enfin déposée sur la surface de la terre (Figure I.28).



**Figure I.28** : Les étapes du rabatement par la pluie.

Les dépôts humides d'un élément peuvent être décrit à partir du coefficient de rabatement ( $\Lambda$ ). Dans le cas d'une atmosphère homogène sans production ou perte, l'évolution de la concentration ( $C$ ) d'un élément au cours du temps ( $t$ ) est liée au coefficient de rabatement ( $\Lambda$ ) par la relation (Eq. I.43) :

$$\frac{dC}{dt} = -\Lambda C \quad (\text{Eq. I.43})$$

Avec  $\Lambda$  ( $s^{-1}$ ) le coefficient de rabatement.

Le coefficient de rabatement traduit donc la quantité de cet élément apportée au sol par les hydrométéores atmosphériques. Ce coefficient de rabatement est lié à la durée des précipitations, à la distribution granulométrique dans le cas des aérosols, à la solubilité dans le cas des gaz et aux caractéristiques inerrantes aux précipitations (Hewitt and Jackson, 2008). S'il est constant dans le temps, la concentration atmosphérique à l'instant  $t$  des éléments rabattus peut être exprimé par Eq. I.44 :

$$C(t) = C_0 e^{-\Lambda t} \quad (\text{Eq. I.44})$$

Avec  $C(t)$  la concentration à l'instant  $t$  ;  $C_0$  la concentration atmosphérique avant le début de la pluie ;  $t$  la durée de pluie et  $\Lambda$  le coefficient de rabatement.

Les processus par lesquels les gaz et particules sont incorporés dans gouttes de pluie puis rabattus impliquent une large gamme d'échelles temporelles et spatiales : de l'échelle moléculaire à celle associée aux orages. Ce problème est exacerbé par l'existence de multiples phases (gaz, eau liquide, flocons de neige), la distribution granulométrique des aérosols et celles des hydrométéores, et les réactions chimiques pouvant avoir lieu (Hewitt and Jackson, 2008) (Figure I.27). Les nitrates par exemple sont présents dans l'air sous forme de vapeur d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), se dissolvent dans les gouttes de pluie et de nuage en prenant une forme ionique, et sont retrouvés sous forme de divers sels dans l'aérosol atmosphérique. Il faut aussi noter que certains processus sont réversibles : c'est notamment le cas des gouttes de pluie rabattant des particules au sol mais dont l'évaporation en génère de nouveaux (Seinfeld and Pandis, 2016).

Lorsque l'on parle des dépôts humides, on pense généralement à deux processus majeurs :

- la collecte de l'élément dans le nuage avant son rabatement au sol ou "*rainout*". Le "*rainout*" est également appelé rabatement dans le nuage ou "*in-cloud scavenging*" ;
- la collecte de l'élément par les hydrométéores lors de leur chute ou "*washout*". Le "*washout*" est également appelé rabatement sous le nuage ou "*below-cloud scavenging*".

Quelques auteurs préconisent toutefois une description des dépôts humides par rapport aux phénomènes mis en jeu. On parlera ainsi de nucléation, de balayage et du piégeage par impaction afin de donner une description plus précise du processus mis en jeu (Seinfeld and Pandis, 2016).

La proportion du rabatement par "*rainout*" ou par "*washout*" varie selon les propriétés de l'espèce considérée. Cependant, dans le cas du rabatement d'un panache, le "*washout*" sera certainement le processus dominant particulièrement en champ proche du terme source.

#### I.2.3.2.2 Rabatement sous nuage ou "*washout*"

Le "*washout*" est généralement considéré comme un processus de premier ordre. En effet, le taux de transfert des éléments (gaz et particules) vers les gouttes de pluie est proportionnel à la concentration de ces éléments dans l'atmosphère (Hewitt and Jackson, 2008).

L'un des paramètres utilisés pour la description des dépôts humides dans le cas du "washout" est le ratio de "washout" ( $W_r$ ). Ce ratio est basé sur la concentration de l'élément dans les précipitations ( $C_{précipitations}$ ) et dans l'atmosphère ( $C_{air}$ ) (Eq. I.45) :

$$W_r = \frac{C_{précipitations}}{C_{air}} \quad (\text{Eq. I.45})$$

Si le ratio de "washout" et la concentration atmosphérique d'un élément sont connus, la concentration dans la précipitation peut être calculée et le flux de dépôt humide peut être déterminé en utilisant l'intensité des précipitations ( $P_o$ ) (Eq. I.46) :

$$F = P_o C_{précipitations} \quad (\text{Eq. I.46})$$

#### I.2.3.2.2.1 Rabattement sous le nuage ou "washout" des gaz

Pendant la pluie, les espèces solubles se trouvant en dessous du nuage se dissolvent au contact des gouttes de pluie tombantes et sont ainsi rabattues (Seinfeld and Pandis, 2016). Ce processus fait intervenir la solubilité de l'espèce gazeuse mais également le coefficient de transfert de masse  $K_c$  du gaz entre l'air et la goutte de pluie. Plus le coefficient de transfert de masse est important, plus l'espèce sera facilement transférée vers la goutte de pluie augmentant de ce fait son coefficient de rabattement. Le coefficient de transfert de masse d'une espèce peut être calculé à partir de la relation (Eq. I.47) :

$$K_c = \frac{D_g}{D_r} \left[ 2 + 0,6 \left( \frac{D_r U_r}{\nu} \right)^{1/2} \left( \frac{\nu}{D_g} \right)^{1/3} \right] \quad (\text{Eq. I.47})$$

Avec  $K_c$  ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) le coefficient de transfert de masse de l'espèce gazeuse,  $D_g$  la diffusivité du gaz dans l'air ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $D_r$  le diamètre des gouttes de pluie (m),  $U_r$  la vitesse terminale de chute ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $\nu$  la viscosité cinématique de l'air ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Dans le cas des espèces très solubles, la dissolution est quasi irréversible (il n'y a pas d'évaporation du gaz) (Sportisse, 2008). C'est notamment le cas des acides présents dans l'atmosphère sous forme gazeuse (acide nitrique, acide sulfurique, acide chlorhydrique,...) et responsables en partie des pluies acides (Seinfeld and Pandis, 2016). Leur coefficient de rabattement  $\Lambda$  ( $\text{s}^{-1}$ ) est défini comme suit (Eq. I.48) :

$$\Lambda = \frac{6 \times 10^{-3} P_o K_c}{U_r \times D_r} \quad (\text{Eq. I.48})$$

Avec  $P_o$  l'intensité des précipitations en  $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Le coefficient de rabattement tel que défini dans Eq. I.48 est donc proportionnel à l'intensité de la pluie. Il est aussi fortement lié au diamètre de la goutte de pluie. Les petites gouttes ont un potentiel de rabattement plus important que les grosses gouttes. De façon générale, les gouttes de pluie ayant un diamètre inférieur à 2 mm ont la plus grande capacité de rabattement (Seinfeld and Pandis, 2016). Cela s'explique par le fait qu'elles ont des vitesses de chute ( $U_r$ ) plus faibles que les grosses gouttes mais aussi des coefficients de transferts de masse ( $K_c$ ) plus importants (Tableau I.11). Il est en effet intéressant de noter que dans le cas d'exemple présenté dans le Tableau I.11, le coefficient de

rabattement varie de 8 ordres de grandeur quand la taille de la goutte de pluie augmente de 3 ordres de grandeur.

**Tableau I.11** : Estimation du coefficient de rabattement  $\Lambda$  pour un rabattement irréversible dans une atmosphère homogène (intensité de pluie  $P_o = 1 \text{ mm.h}^{-1}$ ) (Seinfeld and Pandis, 2016).

$D_r$ <i>m</i>	$U_r$ <i>m.s<sup>-1</sup></i>	$K_c$ <i>cm.s<sup>-1</sup></i>	$\Lambda$ <i>s<sup>-1</sup></i>
$1.10^{-5}$	$3.10^{-3}$	220	122
$1.10^{-4}$	0,2	0,3	$2.10^{-2}$
$1.10^{-3}$	3	0,1	$7.10^{-5}$
$1.10^{-2}$	10	0,06	$1.10^{-6}$

Le coefficient de rabattement des espèces très solubles comme l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) permet un lessivage par seconde d'environ 0,01-0,05% de la teneur atmosphérique. Ainsi, une pluie de 30 minutes est suffisante pour éliminer la quasi-totalité de tels composés de l'atmosphère (Seinfeld and Pandis, 2016).

Pour les autres espèces (modérément ou peu solubles), il faut tenir compte de l'évaporation des gaz. La concentration d'un gaz dans la goutte de pluie ( $C_{aq}$ ) est en effet liée à sa concentration à l'équilibre dans l'air ( $C^{eq}$ ) selon la relation (Eq. I.49) :

$$C^{eq} = \frac{C_a}{H^*} \quad (\text{Eq. I.49})$$

avec  $H^*$  la constante effective de Henry de l'espèce gazeuse.

Ainsi, plus la goutte avance dans sa chute, plus le coefficient de rabattement est réduit (on se rapproche de l'équilibre de dissolution ou saturation). Une fois l'équilibre de dissolution atteint, le transfert de masse n'est plus actif de l'air vers la goutte (Duhanyan and Roustan, 2011 ; Sportisse, 2008). Le calcul du coefficient de rabattement des gaz peu ou modérément solubles évolue donc en intégrant cette saturation et devient (Eq. I.50) :

$$\Lambda = \frac{6 \times 10^{-3} P_o K_c}{U_r \times D_r} \exp\left(-\frac{6K_c z}{D_r U_r H}\right) \quad (\text{Eq. I.50})$$

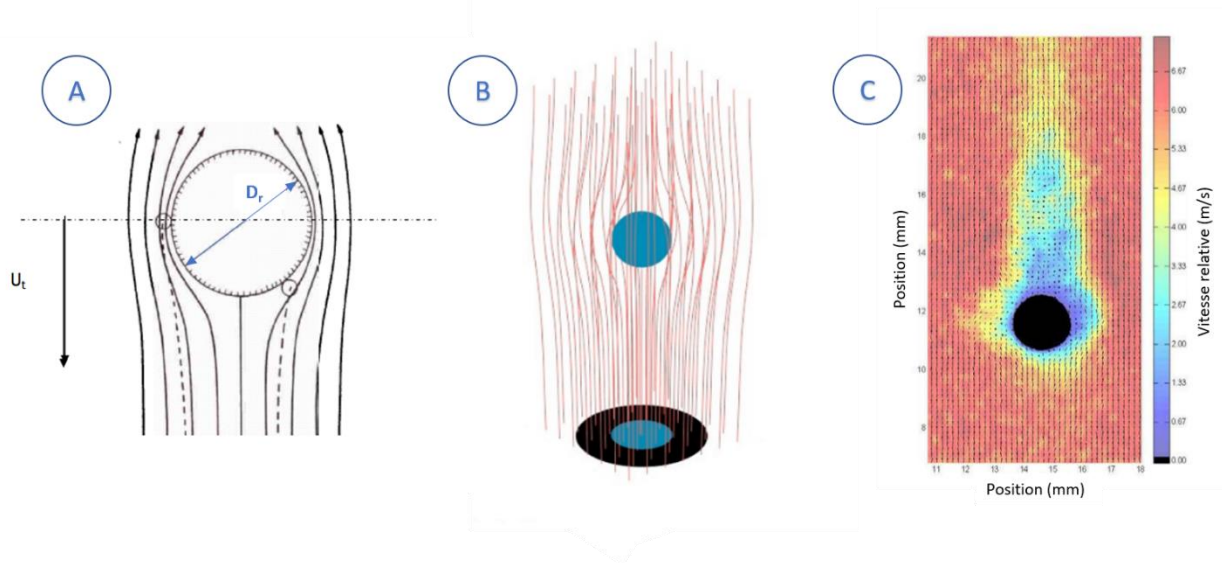
Avec  $z$  la hauteur sous nuage (m) et  $H$  la constante de Henry ( $\text{M.atm}^{-1}$ ).

Il faut toutefois garder à l'esprit que lors d'une évaporation des gouttes de pluie pendant leur chute, les gaz précédemment dissolus seront libérés dans l'air. De même, si la concentration initiale de la goutte de pluie est importante pour une espèce donnée et qu'elle traverse une atmosphère qui est dépourvue de cette espèce, le transfert de masse sera réalisé de la goutte vers l'atmosphère. Enfin, les réactions chimiques pouvant avoir lieu au sein de la goutte peuvent considérablement modifier la capacité de rabattement de ladite goutte (Hewitt and Jackson, 2008). Par exemple, la dissolution de composés acides modifie le  $pH$  de la goutte ce qui impacte la solubilité des autres espèces, favorisant ou limitant la dissolution de ces derniers dans la goutte de pluie.

#### 1.2.3.2.2 Rabattement sous le nuage ou "washout" des particules

Lorsqu'une goutte de pluie traverse un volume d'air lors de sa chute, elle collecte les particules contenues dans ce volume (Hewitt and Jackson, 2008). Durant sa chute, la goutte traverse par unité de temps un volume d'air cylindrique égal à  $\pi D_r^2 U_t / 4$ , avec  $D_r$  le diamètre de la goutte et  $U_t$  sa vitesse de chute. Ainsi, pour qu'il y ait collision puis collecte d'une particule, il faut juste que cette particule se

trouve au centre du cylindre d'air (Seinfeld and Pandis, 2016). Cependant, ce schéma assez simpliste ne reflète pas le mécanisme observé dans la réalité. En effet, la goutte de pluie lors de sa chute perturbe les flux d'air adjacents (Hewitt and Jackson, 2008). Certaines particules suivent alors ces lignes de flux et conséquemment ne sont pas collectées (Figure I.29).



**Figure I.29** : Lignes de courant autour de la goutte lors de leur chute ; (A) Coupe schématique (Vendel, 2007) ; (B) Visualisation 3D (Quérel, 2012) ; (C) intensité des vitesses relatives de flux adjacent (Lemaitre, 2021).

Le fait que des particules de diamètre ( $d_p$ ) soient collectées ou non par les gouttes de pluie peut être décrit par un paramètre, l'efficacité de collecte  $E$  (Hewitt and Jackson, 2008). L'efficacité de collecte des particules dépend de la hauteur de chute, des caractéristiques des gouttes, de celles des aérosols et de l'ensemble des mécanismes participant à la collecte (Lemaitre et al., 2009 ; Vendel, 2007).

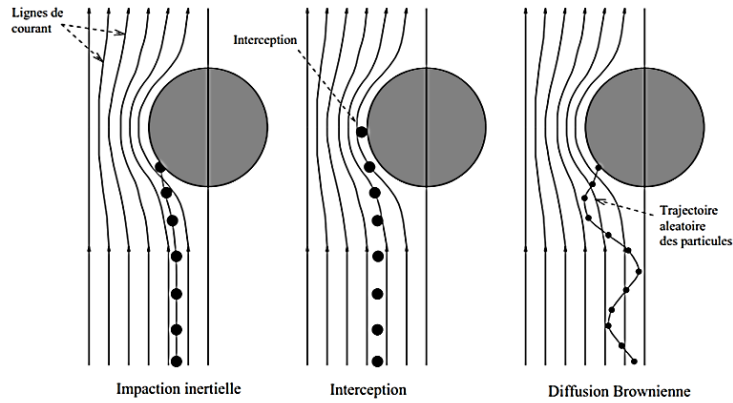
#### I.2.3.2.2.1 Mécanismes de collection

On peut les classer en 3 processus distincts :

- La collecte par effets mécaniques (diffusion brownienne, interception, impaction...)
- La collecte par effets phorétiques (diffusiophorèse et thermophorèse) ;
- La collecte par effets électrostatiques.

##### I.2.3.2.2.1.1 Effets mécaniques

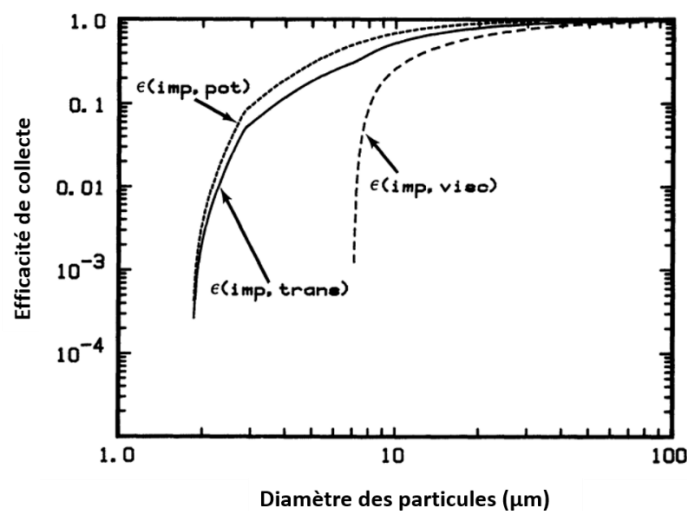
Comme illustrée sur la Figure I.30, elle est liée aux champs de vitesse de l'écoulement autour de la goutte et aux vitesses de glissement des aérosols par rapport au flux (Maro, 2011).



**Figure I.30** : Les effets de collecte mécaniques (Marchand, 2008).

#### I.2.3.2.2.2.1.1.1 Impaction inertielle

La chute des gouttes induit des variations de l'écoulement du fluide gazeux qui entraînent des déformations sur les lignes de courant aux abords des gouttes en développant autour d'elles un contre-écoulement du fluide qui assure la conservation du volume (Lemaitre et al., 2009 ; Marchand, 2008; Vendel, 2007). Les aérosols, alors présents dans le volume balayé par la gouttelette ne seront pas tous capturés par celle-ci du fait de la présence de ce contre-écoulement qui tend à les en éloigner (Figure I.30). Certains d'entre eux suivront les lignes de courant du gaz, tandis que d'autres, trop massifs, avec une trop grande inertie pour répondre à une soudaine accélération due à l'écoulement gazeux à proximité de la gouttelette, quitteront les lignes de courant pour venir impacter la surface de la gouttelette. La collecte par impaction inertielle intervient donc lorsque l'inertie d'une particule d'aérosol est trop grande pour qu'elle suive les lignes de courant induites par la chute d'une goutte de pluie (Depuydt, 2013). Le contact entre la gouttelette et l'aérosol est supposé suffisant pour contraindre la capture de celui-ci du fait des forces de Van der Waals et de la tension de surface de la goutte (Marchand, 2008 ; Powers and Burson, 1993). Comme l'illustre la Figure I.31, l'importance de ce mécanisme de collecte diminue avec le diamètre des particules d'aérosol, mais il est prépondérant pour les particules de diamètre supérieur à 2  $\mu\text{m}$ .



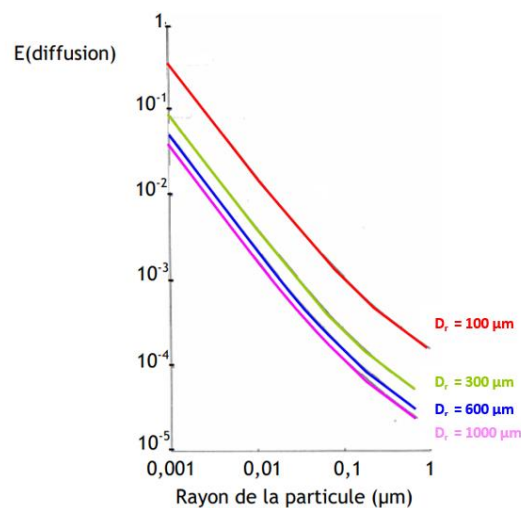
**Figure I.31** : Efficacité du mécanisme d'impaction en fonction de la taille granulométrique des particules (Powers and Burson, 1993).

#### 1.2.3.2.2.1.1.2 Interception

La collecte par interception se produit lorsque la particule suit les lignes de courant autour de la goutte mais passe à une distance de la goutte inférieure au rayon de ladite particule ( $d_p/2$ ) (Figure I.30). On retrouve ce mécanisme de collection pour les particules dont le diamètre ( $d_p$ ) est compris entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ . Le mécanisme d'interception est relativement similaire à l'impaction inertielle, à la différence que l'interception prend en compte la géométrie de la particule d'aérosol tandis que l'impaction inertielle dépend de sa masse. Ce mécanisme est d'autant plus important quand les particules sont non sphériques (Depuydt, 2013 ; Marchand, 2008).

#### 1.2.3.2.2.1.1.3 Diffusion brownienne

Pour des diamètres inférieurs à 0,2  $\mu\text{m}$  (0,1  $\mu\text{m}$  selon les travaux de Plumecocq (1997)), les particules d'aérosol vont suivre un mouvement aléatoire brownien qui peut entraîner leur collecte par les gouttes d'eau (Depuydt, 2013 ; Slinn, 1982). Cette collecte a lieu dans le voisinage immédiat de la surface de la goutte et dans le cas où la distance de transport est petite (Figure I.30). En effet, l'inertie de ces petites particules est très faible ; ainsi elles suivent parfaitement les lignes de courant et se rapprochent considérablement de la goutte. En revanche, ces particules sont très sensibles à l'agitation moléculaire à l'origine du mouvement brownien. Ainsi les fluctuations de vitesses induites par ce mouvement peuvent entraîner la collision entre la goutte et l'aérosol (Lemaitre et al., 2009). Il faut aussi noter que l'efficacité de collecte par diffusion brownienne diminue lorsque le diamètre des gouttes augmente (Figure I.32).



**Figure I.32** : Efficacité de la diffusion brownienne en fonction du diamètre des particules et de celui des gouttes (Marchand, 2008).

#### 1.2.3.2.2.1.1.4 Capture hydrodynamique arrière

D'après les travaux de Pruppacher and Klett (1978), il existe un autre mécanisme de collecte : la capture hydrodynamique arrière. Cet effet a été mis en évidence expérimentalement avec un maximum d'efficacité de collecte pour des valeurs élevées du nombre de Reynolds de goutte (300-400). En effet, aux valeurs élevées du nombre de Reynolds, des tourbillons se forment dans le sillage de la goutte. Les aérosols présents dans ces tourbillons peuvent alors être projetés sur la goutte mais ce phénomène reste marginal (Lemaitre et al., 2009 ; Marchand, 2008 ; Vendel, 2007). Il existe toutefois quelques études à ce sujet dans la littérature (Lemaitre et al., 2017 ; A. Quérel et al., 2014 ; Arnaud Quérel et al., 2014).

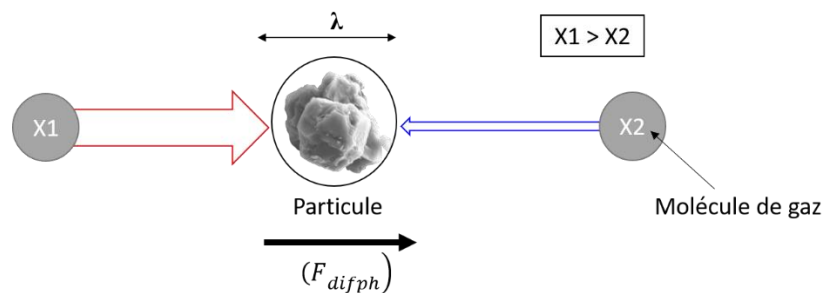


#### 1.2.3.2.2.1.2 Effets phorétiques

La collecte des particules résulte des vitesses de dérive provoquées par un gradient de concentration (diffusiophorèse) ou un gradient de température (thermophorèse) (Maro, 2011). Les travaux de Pilat et Prem (1977) ont montré que ces effets phorétiques étaient perceptibles pour toutes les tailles de gouttelettes d'eau considérées, mais ils sont plus importants pour les grosses gouttelettes d'eau. Cet effet plus important pour les grosses gouttelettes d'eau par rapport aux petites gouttelettes est dû à l'existence plus longue des gradients de température et de concentration de vapeur d'eau entre les gouttelettes d'eau et le gaz environnant (Pilat and Prem, 1977).

##### 1.2.3.2.2.1.2.1 Diffusiophorèse

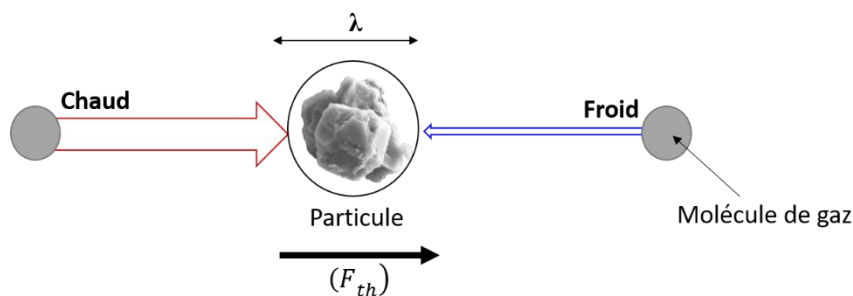
La diffusiophorèse des particules est un phénomène analogue à ce qui se produit en présence d'un gradient de concentration au sein d'un gaz multi composant (Leong, 1984). La collecte par diffusiophorèse intervient lorsque le milieu gazeux dans lequel les particules sont en suspension est isotherme, isobare, mais hétérogène. Sous l'effet des gradients de concentration  $X_i$  des différents constituants du milieu, les particules vont migrer dans la direction du gradient de concentration, indépendamment de leur forme, sous l'effet d'une force appelée force de diffusiophorèse ( $F_{difph}$ ) (Figure I.33) (Depuydt, 2013 ; Leong, 1984 ; Marchand, 2008).



**Figure I.33 :** Principe de la diffusiophorèse avec  $\lambda$  étant le libre parcours moyen d'une molécule de gaz fonction de la pression et de la température (adapté de Marchand, 2008).

##### 1.2.3.2.2.1.2.2 Thermophorèse

La thermophorèse est un mécanisme de collecte qui résulte d'un gradient thermique au sein du gaz autour de la goutte (Leong, 1984 ; Montassier et al., 1991). Les chocs des molécules de gaz sur l'aérosol étant asymétriques, une force, dite de thermophorèse ( $F_{th}$ ), s'exerce sur la particule. Cette dernière est alors repoussée par les gradients thermiques des zones "chaudes" vers des zones "froides" (Figure I.34) (Depuydt, 2013 ; Marchand, 2008). Toutefois, l'effet thermophorétique diminue lorsque le diamètre des particules augmente et est influencé par la forme des particules (Leong, 1984 ; Montassier et al., 1991).



**Figure I.34 :** Principe de la thermophorèse avec  $\lambda$  étant le libre parcours moyen d'une molécule de gaz fonction de la pression et de la température (adapté de Marchand, 2008).

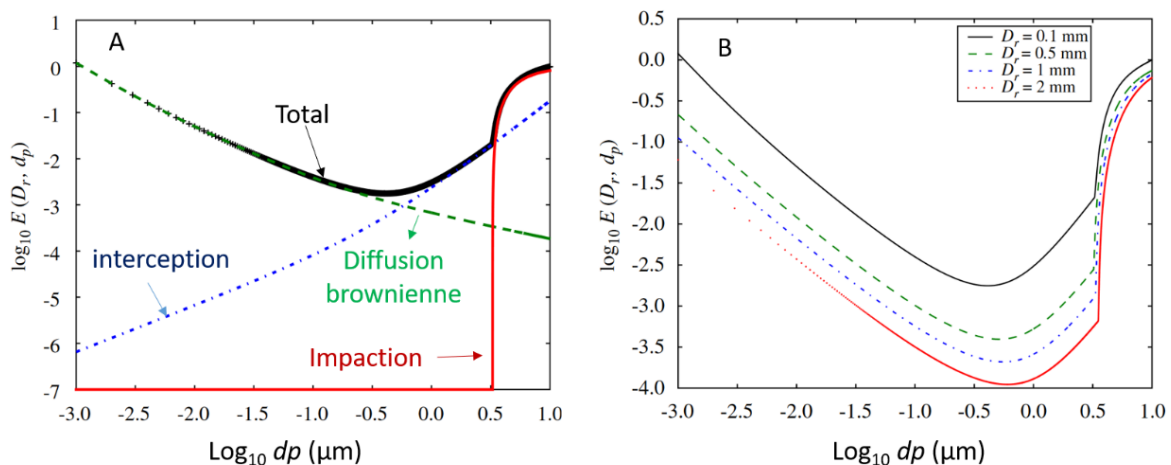
### 1.2.3.2.2.1.3 Effets électrostatiques

Le rabattement des particules par les gouttes de pluie peut être fortement influencé par la présence de charges électriques sur la goutte ou d'un champ électrique environnant (Dépée et al., 2019 ; Pruppacher and Klett, 1978). En effet, la charge moyenne d'une goutte de pluie est très variable et divers mécanismes sont à l'origine de cette électrisation. La charge électrique des gouttes va de quelques charges élémentaires pour les petites goutelettes formant le crachin à plusieurs millions de charges élémentaires pour les grosses formant les averses orageuses (Lemaitre et al., 2009). Quant aux particules d'aérosol, elles peuvent être chargées dans l'atmosphère par ionisation naturelle ou anthropique. Dans la plupart des cas, le rayonnement solaire est à l'origine de ce phénomène (Depuydt, 2013). L'efficacité de collecte augmente donc considérablement lorsque les gouttes de pluie et les particules portent des charges opposées. Ces effets électrostatiques sont discutés de façon exhaustive par (Dépée et al., 2019 ; Pruppacher and Klett, 1978 ; Sow and Lemaitre, 2015).

### 1.2.3.2.2.2 Efficacité de collecte et le coefficient de rabattement

#### 1.2.3.2.2.2.1 Efficacité de collecte

L'efficacité de collecte  $E(D_r, d_p)$  peut être définie comme le ratio du nombre total de collisions entre une goutte de pluie et toutes les particules contenues dans la colonne d'air de sa chute. Une valeur de  $E = 1$  implique donc que la goutte a collecté toutes les particules présentes dans le volume d'air qu'elle a traversé durant sa chute. Généralement, l'efficacité de collecte est inférieure à 1. Toutefois, sa valeur peut excéder 1 sous certaines conditions, notamment lorsque les particules sont électriquement chargées (Pruppacher and Klett, 1978 ; Seinfeld and Pandis, 2016). Comme illustrée en Figure I.35, l'efficacité de collecte dépend de l'ensemble des processus participant à la collision mais elle dépend aussi du diamètre représentatif des gouttes de pluie (Sportisse, 2008).



**Figure I.35 :** Efficacité de collecte totale des particules en fonction de leur taille granulométrique et de (A) les effets mécaniques de collecte ( $D_r = 0,1$  mm) ; (B) le diamètre des gouttes (Sportisse, 2007).

On observe un faible taux de rabattement des particules contenues dans la partie centrale du spectre. Cette partie est habituellement désignée comme le "Greenfield gap" (Greenfield, 1957). En effet, les particules de diamètre compris entre 0,1 et 2  $\mu\text{m}$  sont trop petites pour la collecte par impaction et trop grandes pour la diffusion brownienne. Elles sont donc très peu rabattues ce qui explique qu'elles soient généralement les plus présentes dans l'atmosphère (Hewitt and Jackson, 2008 ; Sportisse, 2008).

En considérant les mécanismes de collecte présentés précédemment comme indépendants les uns des autres, l'efficacité de collecte totale  $E$  est la somme des efficacités de collecte des différents mécanismes à savoir l'impaction ( $\varepsilon_{imp}$ ), l'interception ( $\varepsilon_{int}$ ), la diffusion brownienne ( $\varepsilon_{dif}$ ), la diffusiophorèse ( $\varepsilon_{difth}$ ), la thermophorèse ( $\varepsilon_{th}$ ) et les effets électrostatiques ( $\varepsilon_{elec}$ ) (Eq. I.51) :

$$E = \varepsilon_{imp} + \varepsilon_{int} + \varepsilon_{dif} + \varepsilon_{difth} + \varepsilon_{th} + \varepsilon_{elec} \quad (\text{Eq. I.51})$$

Il faut toutefois noter que cette hypothèse de calcul d'efficacité totale à partir des mécanismes élémentaires peut être discutée en ce qui concerne la diffusion brownienne, la thermophorèse et la diffusiophorèse, car ces trois mécanismes sont liés au mouvement brownien des molécules de gaz (Marchand, 2008).

Quant à Slinn (1983), en se basant sur effets diffusionnels, d'interception et d'impaction, il a défini un modèle de calcul de l'efficacité de collecte. Ainsi, grâce aux nombres adimensionnels de : Reynolds ( $Re$ ), Schmidt ( $Sc$ ), Stokes ( $St$ ), le rapport des diamètres ( $d_p / D_r = \omega$ ) et le rapport des coefficients de viscosité dynamique ( $\mu_{eau} / \mu_{air} = \Phi$ ), il a proposé la corrélation suivante pour déterminer l'efficacité totale de collecte des particules par une goutte d'eau (Eq. I.52) :

$$E = \frac{4}{Re Sc} \underbrace{(1 + 0,4 Re^{1/2} Sc^{1/3} + 0,16 Re^{1/2} Sc^{1/2})}_{\text{Diffusion brownienne}} + \underbrace{4\Phi (\omega^{-1} + (1 + 2 Re^{1/2})\Phi)}_{\text{Interception}} + \underbrace{\left( \frac{St - S^*}{St - S^* + \frac{2}{3}} \right)^{2/3}}_{\text{Impaction}} \quad (\text{Eq. I.52})$$

Avec  $Re = D_r U_t / 2 \mu_{air}$  (Le nombre de Reynold des gouttes de pluie) ;  $Sc = v_{air} / D_{particules}$  (Le nombre de Schmidt des particules collectées) ;  $St = \frac{2 U_{part}}{g} \times \frac{(U_r - U_{part})}{D_r}$  (Le nombre de Stokes des particules collectées) ;  $S^* = \frac{1,2 + \frac{1}{12 \ln(1+Re)}}{1 + \ln(1+Re)}$  (Le nombre critique de Schmidt des gouttes de pluie) ;  $v_{air}$  est le coefficient de viscosité cinématique de l'air ;  $D_{part}$  la diffusivité des particules dans l'air ;  $v_s$  la vitesse de chute des particules.

#### 1.2.3.2.2.2.2 Coefficient de rabatement

Le coefficient de rabatement des particules dans le cas du "washout" est une fonction fortement non linéaire de la taille de la particule ( $d_p$ ) et de celle de la goutte de pluie ( $D_r$ ) (Sportisse, 2008). Pour des précipitations avec une distribution hétérogène des gouttes de pluie, le coefficient du rabatement des particules de diamètre ( $d_p$ ) peut être calculé par l'expression (Eq. I.53) :

$$\Lambda(d_p) = \int_0^{\infty} \frac{\pi}{4} D_r^2 U_r(D_r) E(D_r, d_p) N_r(D_r) dD_r \quad (\text{Eq. I.53})$$

Avec  $N_r(D_r) dD_r$  la distribution en taille des gouttes de pluie ( $m^{-3} \cdot m^{-1}$ ).

Le seul terme dépendant du diamètre des particules dans cette équation est l'efficacité de collecte  $E$ . Cette équation suppose aussi que la vitesse de chute des gouttes de pluie est beaucoup plus grande que la vitesse de sédimentation des aérosols ( $U_r \gg v_s$ ) et que le diamètre représentatif des gouttes de pluie est également beaucoup plus grand que le diamètre des aérosols ( $(D_r + d_p)^2 \cong D_r^2$ ), ce qui est effectivement le cas dans l'atmosphère (Seinfeld and Pandis, 2016 ; Sportisse, 2007).

Dans le cas d'une distribution en taille homogène les gouttes de pluie, Eq. I.53 devient :

$$\Lambda(d_p) = \frac{\pi}{4} D_r^2 U_r(D_r) E(D_r, d_p) n_r(D_r) \quad (\text{Eq. I.54})$$

Avec  $n_r(D_r)$  la densité ou distribution en nombre des gouttes de pluie ( $\#.m^{-3}$ ).

#### I.2.3.2.3 Rabattement dans le nuage ou "rainout"

Les éléments présents dans l'atmosphère peuvent être incorporés dans le nuage et plus précisément à l'intérieur des gouttelettes d'eau formant le nuage : c'est le "rainout" communément appelé "in-cloud scavenging" (Giorgi and Chameides, 1986). Ces éléments sont ensuite éliminés de l'atmosphère lors des précipitations. L'incorporation des éléments dans les gouttes d'eau du nuage définit la teneur initiale de ces éléments dans la goutte d'eau avant la chute de ladite goutte lors des précipitations (Seinfeld and Pandis, 2016).

##### I.2.3.2.3.1 Rabattement dans le nuage ou "rainout" des gaz

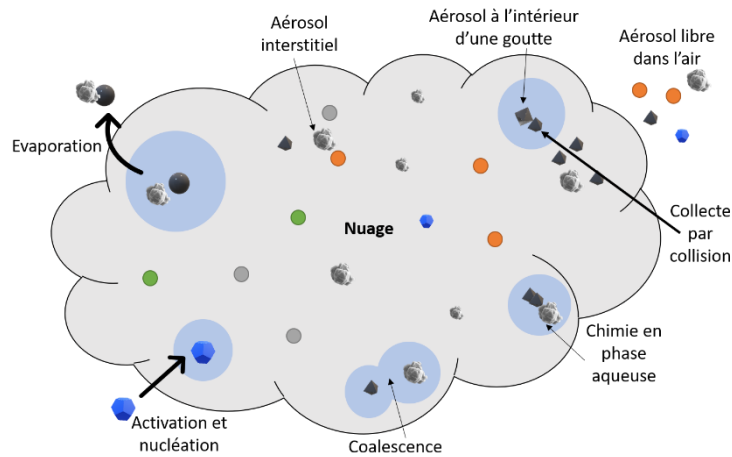
Le transfert des espèces gazeuses contenu dans l'air interstitiel des nuages vers les gouttes d'eau des nuages peut être décrit de la même façon que le processus de captation des gaz par les gouttes de pluie lors de leur chute. Etant donné, que les gouttes d'eau des nuages sont de petites tailles, il en résulte un transfert des gaz vers ces gouttes plus important que celui vers les gouttes de pluie (Hewitt and Jackson, 2008 ; Seinfeld and Pandis, 2016). Tout comme dans le cas du "washout", le "rainout" des gaz dépend de leur solubilité, mais aussi de la dynamique des nuages. Les espèces solubles sont incorporées dans les gouttes d'eau du nuage par dissolution. Cependant, pour les espèces moins solubles, le transfert vers la goutte de pluie ne dépend pas uniquement des propriétés du gaz et de la taille des gouttes d'eau, mais il fait également intervenir d'autres espèces gazeuses impliquées dans des réactions en phase aqueuse ou dans la modification du  $pH$  aqueux (Seinfeld and Pandis, 2016). En termes d'efficacité, le "rainout" est particulièrement dominant pour les espèces peu solubles (Hewitt and Jackson, 2008). En effet, quand ces composés peu solubles sont présents dans l'atmosphère, les gouttes d'eau du nuage en sont vite saturées. L'équilibre est donc atteint pour ces éléments et les gouttes ne les collectent plus ou ne les collectent que très peu à travers l'atmosphère lors de leur chute (Hewitt and Jackson, 2008).

##### I.2.3.2.3.2 Rabattement dans le nuage ou "rainout" des particules

Le processus d'élimination des aérosols atmosphériques par "rainout" est la résultante de deux processus : le rabattement par nucléation ou "nucleation scavenging" (condensation de l'eau autour de la particule qui devient un noyau de condensation) et la collecte d'une fraction d'aérosol par les gouttes de nuage ou "impaction scavenging" (Figure I.36). Le terme de "impaction scavenging" fait référence à tous les processus physiques et dynamiques par lesquels les particules d'aérosol sont capturées au sein du nuage par des gouttelettes déjà formées (Depuydt, 2013 ; Seinfeld and Pandis, 2016). La collecte de l'aérosol interstitiel par les gouttelettes du nuage est un processus lent et donc négligeable en termes de rabattement d'aérosol (Hewitt and Jackson, 2008).

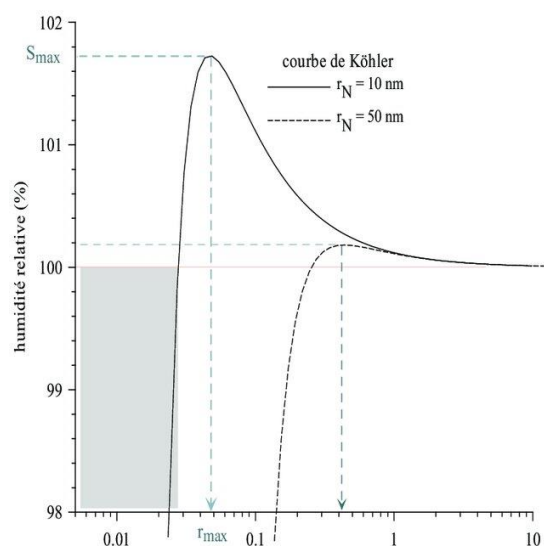
Concernant le rabattement des particules par nucléation, il faut savoir qu'en l'absence de noyau de condensation dans l'atmosphère, des sursaturations de plusieurs centaines de pour cent sont

nécessaires à la formation des gouttes (Pruppacher and Klett, 1978). En effet, les gouttes de nuage ne peuvent se former par nucléation homogène, c'est-à-dire à partir de l'agglomération de molécules d'eau seules. Cependant, ces sursaturations ne sont retrouvées qu'au centre des nuages et restent très élevées par rapport au pourcentage d'humidité rencontré dans l'atmosphère aux altitudes de formation des nuages (de l'ordre de 170-200%) (Leporini, 2005).



**Figure I.36** : Processus impliqués dans le "rainout" des particules (adapté de Hoose et al., 2008).

L'aérosol atmosphérique est donc en majeure partie responsable de la formation des gouttelettes dans le nuage (Pruppacher and Klett, 1978). Les particules d'aérosols restent "sèches" pour des humidités relatives inférieures à 80%, jusqu'à ce qu'elles rencontrent leur point de déliquescence. Les particules sont alors recouvertes d'une fine pellicule d'eau, les sels se dissolvent et une petite gouttelette se forme : c'est une particule d'aérosol humide. A partir de ce moment, la croissance de cette particule humide dépend de l'humidité de l'air et suit les courbes de Köhler (1936) (Figure I.37). En dessous d'une sursaturation critique, en fonction de la composition chimique des aérosols secs et de l'état thermodynamique de l'air, les gouttelettes se trouvent en équilibre thermodynamique stable. Si l'air est suffisamment sursaturé et si cette sursaturation dépasse la sursaturation critique correspondant au maximum de la courbe de Köhler, la gouttelette peut continuer à grossir même si la sursaturation diminue. Les aérosols humides qui dépassent cette sursaturation critique sont dits "activés". Ils vont alors continuer à grossir par condensation de vapeur d'eau jusqu'à un diamètre approximatif de 20  $\mu\text{m}$  (Lemaitre et al., 2009 ; Leporini, 2005). L'importance de la croissance par condensation diminue au fur et à mesure que la gouttelette augmente en taille. D'autres processus microphysiques seront par la suite nécessaires pour faire croître davantage ces gouttelettes jusqu'à atteindre le diamètre critique où elles vont précipiter : ce sont les processus de collision et de coalescence (Pruppacher and Klett, 1978).



**Figure I.37** : Courbes de Köhler pour des particules d'aérosols de rayon  $r_N = 10$  nm et  $r_N = 50$  nm, illustration du rayon critique et de la sursaturation critique correspondant aux maxima des courbes (Leporini, 2005).

Selon la solubilité des espèces formant l'aérosol, le mécanisme de nucléation et le point de déliquescence peuvent différer. La condensation des gouttes d'eau sur les aérosols solubles est pilotée par la physico-chimie des composants solubles formant cet aérosol. Comme présenté dans le Tableau I.12, le taux d'humidité à partir duquel l'eau se condense pour former une gouttelette est bien inférieur à la saturation.

**Tableau I.12** : Formation des gouttes à partir d'aérosol solubles.

Aérosol soluble	Taux de saturation à partir duquel on observe une déliquescence de l'aérosol (20°C) <sup>1</sup>	Solubilité dans l'eau en g pour 100 ml (25°C) <sup>2</sup>
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97,0%	12,0
KCl	86,0%	35,5
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80,0%	43,4
NH <sub>4</sub> Cl	80,0%	39,5
NaCl	75,0-77,0%	36,0
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	56,0%	71,2

<sup>1</sup> (Lemaitre et al., 2009); <sup>2</sup>(<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>)

Ainsi, la croissance des aérosols solubles est liée à l'affinité chimique entre l'eau présente dans les nuages sous forme de vapeur et la composition chimique de l'aérosol (Lemaitre et al., 2009).

Quant à la nucléation des aérosols insolubles, elle est liée au mécanisme de nucléation hétérogène c'est-à-dire à la formation de gouttelettes autour d'un noyau de condensation. Les lois de la thermodynamique décrivant le processus de nucléation hétérogène dans le cas de particules insolubles sont notamment détaillées par Pruppacher and Klett (1978) au chapitre 9.

#### I.2.3.2.4 Impact environnemental des dépôts humides

Comme décrit précédemment, l'effet des précipitations sur les polluants atmosphériques dépend de plusieurs facteurs relatifs à la nature physico-chimique de ces polluants et aux caractéristiques des précipitations. Toutefois, en dehors des apports d'eau pour la végétation, l'impact des précipitations sur les écosystèmes peut être divisé en 2 mécanismes : l'épuration de l'atmosphère et le transfert des polluants.

#### *1.2.3.2.4.1 Epuration de l'atmosphère*

Il fait consensus que les dépôts humides représentent un processus majeur dans l'élimination des polluants atmosphériques (Polkowska et al., 2011 ; Y. Wang et al., 2021). Dans une société de plus en plus industrialisée et urbanisée, les précipitations constituent le processus naturel le plus efficace de réduction de la pollution atmosphérique d'une région (Duhanyan and Roustan, 2011 ; Molina and Molina, 2004). Il a en effet été montré par plusieurs études une diminution significative des teneurs atmosphériques en polluants organiques et particules fines suite à des épisodes de pluie (Guo et al., 2016, 2014 ; Jylhä, 2000 ; Krasovitev et al., 2010 ; Yang et al., 2019). Selon la nature des polluants, une pluie de quelques minutes peut être suffisante pour les éliminer à 90% de l'atmosphère (Hosker and Lindberg, 1982 ; Lemaitre et al., 2009). Du fait de ces capacités de lessivage, l'analyse des pluviollessivats constitue un bon indicateur de l'état physico-chimique de l'atmosphère et peut être utilisée pour étudier les sources de ces substances chimiques (Hales et al., 1973 ; Polkowska et al., 2011).

#### *1.2.3.2.4.2 Transfert de polluants*

Il faut savoir que les précipitations éliminent les polluants présents de l'atmosphère sans les éliminer totalement de l'environnement : Il s'agit en fait d'un transfert de pollution entre différentes matrices. Les polluants collectés par les gouttes de pluie sont transférés vers les écosystèmes terrestres (sol nu, couvert végétal ou milieu aquatique). Par exemple, en France, après la contamination radioactive de l'atmosphère par suite de l'accident de Tchernobyl en 1986, les premières cartes de prévention alors éditées n'ont pas été en mesure de prévoir correctement la contamination des sols. La principale raison de cet échec venait de la sous-évaluation du rôle déterminant des précipitations pour la contamination des sols. En effet, les mesures effectuées après le passage du panache radioactif ont confirmé une très forte corrélation entre le cumul des pluies, la présence du panache et la contamination des sols. C'est ainsi que le lessivage de l'atmosphère par la pluie est apparu comme une composante fondamentale de la pollution des sols par des particules radioactives présentes dans l'atmosphère (Quérel, 2012).

Lorsque les dépôts humides ont lieu sur le couvert végétal, les polluants (gaz et particules) sont apportés sous forme dissoute pour une partie au moins. Cela augmente la possibilité d'absorption par le feuillage. D'autres modes de précipitations tels que la brume, la rosée et/ou du brouillard peuvent créer des conditions à la surface des feuilles conduisant à des concentrations extrêmement élevées de matières potentiellement toxiques en raison des interactions avec les particules et les gaz déposés (Hosker and Lindberg, 1982).

En plus d'apporter des polluants à la surface des plantes, les précipitations peuvent simultanément enlever les substances précédemment déposées, entraînant une redistribution des polluants. Selon les conditions (par exemple la durée et l'intensité des précipitations, les conditions atmosphériques antérieures, ...) et la surface réceptrice concernée (par exemple sa forme, son orientation, sa taille, sa rigidité et sa constitution chimique), l'effet des précipitations peut être d'augmenter ou de diminuer la concentration superficielle d'un polluant particulier sur la plante (Hosker and Lindberg, 1982).

#### *1.2.3.2.5 Modélisation de dépôts humides*

A la vue de l'importance que revêtent les dépôts humides dans l'environnement, divers modèles de dépôts ont été développés pour les gaz et les particules et d'autres pour caractériser les précipitations à partir de données micrométéorologiques et météorologiques. Sachant que cette étude porte sur les dépôts en champ proche par suite d'un rejet sur un réacteur en démantèlement, le "washout" est le principal processus de rabattement et il n'est pas attendu de dépôts par "rainout" dans ces conditions. Cette partie se focalisera donc sur la paramétrisation des coefficients de rabattement sous nuage ou le "washout".

#### 1.2.3.2.5.1 Paramétrisation des précipitations

Dans les formules de calculs du coefficient de rabatement des gaz et des particules, deux paramètres relatifs aux précipitations apparaissent toujours : la distribution granulométrique  $N_r(D_r)$  et la vitesse de chute terminale ( $U_r$ ). Dans la littérature il existe plusieurs paramétrisations pour la détermination de ces deux paramètres. Cependant, tandis que le choix de la vitesse terminale des gouttes de pluie n'a pas beaucoup d'importance, on observe de grandes variations du coefficient de rabatement (plusieurs ordres de grandeur de différence) en fonction des variations de la distribution granulométrique des gouttes. Par conséquent, une grande attention est recommandée dans la détermination de ce paramètre qui est en plus fonction du type de pluie et de la durée d'échantillonnage. Quant à la détermination de la vitesse terminale de chute, il est donc conseillé d'utiliser les formules les plus simples. Il faut toutefois noter que de nombreuses incertitudes subsistent en raison du manque de précision des enregistrements expérimentaux à partir desquels les modélisations de ces paramètres ont été établies ou du faible niveau de précision des modèles théoriques (Duhanyan and Roustan, 2011).

##### 1.2.3.2.5.1.1 Distribution granulométrique des gouttes

Le premier obstacle intervenant dans la description du spectre granulométrique des gouttes de pluie  $N_r(D_r)$  est lié au fait que ces dernières peuvent être suffisamment grosses pour ne plus être complètement caractérisées par une unique dimension, car elles sont déformées du fait des forces aérodynamiques (Lemaitre et al., 2009). En effet, lors de la chute des gouttes de pluie, les travaux de Pruppacher and Beard (1970) ont révélé des changements de forme en fonction de leur diamètre. Les gouttes dont le diamètre est inférieur à 280  $\mu\text{m}$  peuvent être considérées comme parfaitement sphériques ; entre 280  $\mu\text{m}$  et 1 mm elles ressemblent plus à des sphéroïdes ; et enfin, pour des gouttes de diamètre supérieur à 1 mm, les déformations des gouttelettes s'accroissent, elles ressemblent alors plus à des sphéroïdes oblates à base plane. Le second obstacle est lié au type de précipitation et à la durée de prélèvement. Fujiwara (1965) a en effet montré que la distribution granulométrique des gouttes variait selon le type de pluie et restait influencé par l'évènement de pluie en lui-même.

##### 1.2.3.2.5.1.1.1 Types de pluie

Il existe plusieurs classifications de types de pluie selon les auteurs mais Duhanyan and Roustan (2011) propose une classification en 5 catégories :

- les orages caractérisés par du vent, des éclairs et des pluies de forte intensité. Ils sont associés à des cumulonimbus épais et convectifs ;
- les averses ou les pluies chaudes liées à des nuages plus fins avec une activité convective plus faible (cumulus congestus) ;
- les pluies généralisées ou continues dues à des nuages stratiformes (nimbostratus) sans vent ni mouvement convectif ;
- la bruine qui est une pluie très légère avec de très petites gouttelettes et est également associée aux nuages stratiformes (stratus) ;
- et enfin, les pluies orographiques dues à l'élévation de l'air humide le long d'une montagne. L'air est ainsi refroidi et l'eau qu'il contient se condense en pluie.

##### 1.2.3.2.5.1.1.2 Diamètre des gouttes

Par convention et pour faciliter les calculs, un diamètre unique ( $D_r$ ) est souvent considéré comme représentatif de toute une gamme de diamètres de gouttes de pluie. C'est souvent le diamètre moyen présenté en termes de diamètre équivalent à la masse ou au volume de la goutte. Il a en effet été montré que pour des gouttes sphériques, ces deux derniers diamètres étaient identiques (Duhanyan and Roustan, 2011). Il est cependant possible d'utiliser le diamètre médian ou le diamètre modal à la place du diamètre moyen. Il existe plusieurs paramétrisations de ( $D_r$ ) basées sur l'intensité des



précipitations ou pluviométrie ( $P_o$ , mm.h<sup>-1</sup>) (Tableau I.13). Ce paramètre traduit la hauteur de pluie (en millimètre) chutant par unité de temps (heures).

**Tableau I.13** : Paramétrisation du diamètre représentatif des gouttes  $D_r$  (m) sous la forme  $aP_o^b$  avec  $P_o$  l'intensité de la pluie (mm.h<sup>-1</sup>).

Source	a	b
(Pruppacher and Klett, 1978)	$9,76.10^{-4}$	0,21
(Marshall and Palmer, 1948)	$2,43.10^{-4}$	0,21
(Andronache, 2004)	$2,4336.10^{-4}$	0,214
(Loosmore and Cederwall, 2004)	$9,7.10^{-4}$	0,158
(Mircea et al., 2000)	$[6,3 - 7,2].10^{-4}$	0,23
(Underwood, 2001)*	$7.10^{-4}$	0,25
(Laws and Parsons, 1943)	$1,238.10^{-3}$	0,182
(Best, 1950)**	$7,88.10^{-4}$	0,3
(Atlas, 1953)**	$9.10^{-4}$	0,21
(Blanchard, 1953)	$3,97.10^{-4}$	0,37
(Jones, 1956)	$8.10^{-4}$	0,34
(Sekhon and Srivastava, 1971)	$1,3.10^{-3}$	0,14
(Slinn, 1977)	$7.10^{-4}$	0,25
(Ulbrich, 1983)	$1,18.10^{-3}$	0,2 <sup>o</sup>
	$1,06.10^{-3}$	0,16 <sup>b</sup>
	$8,2.10^{-4}$	0,21 <sup>c</sup>
(Willis, 1984)	$9,7.10^{-4}$	0,158
(Azevedo Coutinho and Pereira Tomás, 1995)	$1,16.10^{-3}$	0,227

\* cité par (Sportisse, 2007), \*\*Cité par (Duhanyan and Roustan, 2011) ; Types de pluie : <sup>c</sup> continues ou généralisées, <sup>o</sup> orage, <sup>b</sup> bruine ; <sup>i</sup> Applicable pour  $P_o > 4$  mm.h<sup>-1</sup>

Le diamètre des gouttes varie également en fonction du type de pluie. Il va de quelques dizaines de micromètres pour une pluie du type bruine à 6 mm environ pour les orages (Duhanyan and Roustan, 2011). Au-delà de 6 mm de diamètre, la goutte devient instable et se décompose en de plus petites gouttes (Pruppacher and Klett, 1978). De même, l'efficacité de collection est également réduite lorsque la taille de la goutte augmente (Loosmore and Cederwall, 2004).

#### 1.2.3.2.5.1.1.3 Paramétrisation de la distribution granulométrique des gouttes

La majorité des paramétrisations développées pour la détermination de  $N_r(D_r)$  reposent sur des lois gamma et exponentielles avec pour formule générale :

$$N_r(D_r) = AD_r^\alpha e^{(-\beta D_r^\gamma)}$$

Avec  $N_r(D_r)$  la distribution en taille des gouttes de pluie (m<sup>-1</sup>.m<sup>-3</sup>) et  $D_r$  le diamètre représentatif des gouttes (m).

Les paramètres de ces fonctions gamma et exponentielles (A,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) ont été définis par plusieurs auteurs (Tableau I.14). L'expression la plus couramment utilisée est celle de Marshall and Palmer (1948) basée sur les observations de Laws and Parsons (1943).

**Tableau I.14** : Paramètres A,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  définis par divers auteurs pour la distribution en taille des gouttes de pluie suivant les lois gammas et exponentielles ( $\alpha=0$  ;  $\gamma=1$ ) ;  $P_0$  est l'intensité de pluie ( $\text{mm.h}^{-1}$ ).

Source	A	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Type **
(Marshall and Palmer, 1948)	$8.10^6$	0	$4100 P_0^{-0,21}$	1	c
(Best, 1950)*	$0,9 P_0^{-0,324}$	-1,75	$3,2.10^6 P_0^{-0,522}$	2.25	c
(Joss et al., 1967)*	$1,4.10^6$	0	$3000 P_0^{-0,21}$	1	o
	$7.10^6$	0	$4100 P_0^{-0,21}$	1	c
	$30.10^6$	0	$5700 P_0^{-0,21}$	1	b
(Sekhon and Srivastava, 1971)	$7.10^6 P_0^{-0,37}$	0	$3800 P_0^{-0,14}$	1	o
(Wickers, 1982)*	$6.10^6 P_0^{-0,15}$	0	$3800 P_0^{-0,21}$	1	c, b
(Ulbrich, 1983)*	$5,1.10^6 P_0^{-0,03}$	0	$3800 P_0^{-0,2}$	1	c
	$4,45.10^7$	0,4	$3449 P_0^{-0,2}$	1	o
	$1,37.10^{12}$	1,63	$5000 P_0^{-0,16}$	1	b
	$4,49.10^7$	0,18	$4695 P_0^{-0,21}$	1	c
(Ihara et al., 1984)*	$1,73.10^7 P_0^{-0,16}$	0	$5110 P_0^{-0,253}$	1	c
(Willis and Tattelman, 1989)	$1,06.10^{14} P_0^{-0,0295}$	2,16	$5679 P_0^{-0,153}$	1	h
(Rodriguez and Massambani, 1991)*	$2,91.10^{11} P_0^{-0,0524}$	2	$1,41.10^6 P_0^{-0,287}$	2	-
(Azevedo Coutinho and Pereira Tomás, 1995)* <sup>i</sup>	$[390-1150].10^3$	0	$3720 P_0^{-0,221}$	1	c
(Delrieu et al., 1997)	$5,43.10^6 P_0^{-0,107}$	0	$3990 P_0^{-0,195}$	1	c
(Cerro et al., 1997)	$2,32.10^6 P_0^{-0,22}$	0	$4000 P_0^{-0,1065}$	1	c
(Wolf, 2001)	$1,22.10^{16} P_0^{-0,384}$	2,93	$5380 P_0^{-0,186}$	1	c
(Chapon et al., 2008)	$7,506.10^{18} P_0^{-0,001}$	3,47	$7640 P_0^{-0,214}$	1	c

\*cité par (Duhanyan and Roustan, 2011) ; \*\*les types de précipitation : c = continues ou généralisées, o = orage, b = bruine, h = ouragan ; <sup>i</sup> Applicable pour  $P_0 > 4 \text{ mm.h}^{-1}$

#### 1.2.3.2.5.1.2 Vitesse terminale de chute

Pour la paramétrisation de ce paramètre, on suppose généralement que les gouttes de pluie tombent à leur vitesse terminale quelle que soit leur position (leur hauteur) dans l'atmosphère. La période transitoire pour atteindre cette vitesse est alors totalement négligée (Duhanyan and Roustan, 2011). Plusieurs paramétrisations sont proposées dans la littérature pour la détermination de ( $U_r$ ) en fonction du diamètre représentatif des gouttes (Tableau I.15). La principale difficulté dans

l'établissement de la relation entre la taille d'une gouttelette et sa vitesse terminale de chute était liée au fait que pour des gouttes de diamètre supérieur à 280  $\mu\text{m}$ , la gouttelette se déforme sous l'effet des forces aérodynamiques, ce qu'il fallait prendre en considération dans l'expression de son coefficient de traînée (Lemaitre et al., 2009).

**Tableau I.15** : Paramétrisations extraites de la littérature pour la détermination de la vitesse terminale de chute des gouttes (Duhanyan and Roustan, 2011 ; Sportisse, 2007).

Source	$U_t$ ( $\text{m.s}^{-1}$ )
(Kessler, 1969)	$130 \sqrt{D_r}$
(Andronache, 2004)	$3,778 \times 10^3 D_r^{0,67}$
(Loosmore and Cederwall, 2004)	$4,854 D_r \exp^{(-195 \times 10^{-3} D_r)}$
(Liu and Orville, 1969)	$842 D_r^{0,8}$
(Atlas et al., 1973)	$9,65 - 10,3 \exp^{-(600D_r)}$ pour $D_r > 10^4 \text{ m}$
(Zhao and Zheng, 2006)	$3,075 \times 10^7 D_r^2$ pour $D_r < 10^4 \text{ m}$
-	$3,8 \times 10^7 D_r$ pour $10^4 < D_r < 10^3 \text{ m}$
-	$133,046 \sqrt{D_r}$ pour $D_r < 10^3 \text{ m}$
(Campos et al., 2006)	$(-0,193 + 4,96) 10^3 D_r - (9,04 \times 10^5 D_r^2) + (5,66 \times 10^7 D_r^3)$
(Abel and Shipway, 2007)	$4854,1 D_r \exp^{-(195D_r)} + 446,01 D_r^{0,782} \exp^{-(4085,35 D_r)}$

#### 1.2.3.2.5.2 Paramétrisation du rabattement des gaz

Le temps de résidence atmosphérique des gaz solubles dépend du coefficient de rabattement local, de la fréquence et de la durée des précipitations. Elle dépend également de la nature de la couverture nuageuse et du type de précipitations (Hewitt and Jackson, 2008). Malgré l'importance de ce phénomène pour les sciences atmosphériques et la multitude de travaux sur le rabattement des gaz, ce mécanisme n'est toujours pas totalement compris (Hales, 1972). Tout cela constitue des facteurs de complications complexifiant la modélisation des dépôts humides (Hewitt and Jackson, 2008). En dépit de ces facteurs, plusieurs auteurs ont proposé des modèles de détermination du coefficient de rabattement à partir des propriétés de l'évènement pluvieux et de la constante de Henry des molécules de gaz. Ces paramétrisations reposent cependant sur plusieurs hypothèses notamment :

- la taille des gouttes de pluie est très grande par rapport au libre parcours moyen des molécules de gaz ; ainsi, la forme supposée sphérique de la goutte n'est affectée ni par la dissolution ou l'évaporation des espèces, ni par la condensation ou l'évaporation de l'eau ;
- la concentration initiale du gaz considéré dans la goutte en début de chute est considérée comme négligeable par rapport à la concentration à l'équilibre que la goutte peut atteindre en traversant l'atmosphère ;
- la constante de Henry du gaz considéré reste fixe.

Des paramétrisations génériques de détermination du coefficient de rabattement des gaz sont présentées dans le Tableau I.16.

**Tableau I.16** : Paramétrisations extraites de la littérature pour le calcul du  $\Lambda$  des gaz.

Source	Spécificités	Expression
(Seinfeld and Pandis, 2016)	Expression générique pour gaz solubles	$\Lambda = \frac{6 \times 10^{-3} P_0 K_C}{U_r \times D_r}$
-	Expression générique pour tous les gaz avec diamètre représentatif des gouttes	$\Lambda = \frac{6 \times 10^{-3} P_0 K_C}{U_r \times D_r} \exp\left(-\frac{6 K_C z}{D_r U_r H}\right)$
(Sportisse, 2007)	Expression générique pour tous les gaz avec diamètre représentatif des gouttes	$\frac{6 L D_g S_h}{D_r^2} \exp\left(\frac{6 D_g S_h z}{D_r^2 U_r H R T}\right)$
(Calderón et al., 2008)	Expression générique pour tous les gaz avec distribution hétérogène des gouttes	$\int_0^\infty \pi D_r^2 K_C(D_r) N(D_r) dD_r$
(Duhanyan and Roustan, 2011)	Expression générique pour tous les gaz avec distribution hétérogène des gouttes	$\int_R 2\pi D_g S_h R_r N(R_r) \exp\left(-\frac{3 D_g S_h}{U_r R_r^2 H R T} \times z\right) dR_r$
-	Expression générique pour les gaz fortement solubles avec distribution hétérogène des gouttes	$\frac{3}{2} L \frac{D_g S_h}{R_r^2} \exp\left(\frac{3 D_g S_h}{U_r R_r^2 H R T} \times z\right)$
-	Expression générique pour tous les gaz avec rayon représentatif des gouttes	$\int_{R_r} 2\pi D_g S_h N(R_r) dR_r$
-	Expression générique des gaz fortement solubles avec rayon représentatif des gouttes	$\frac{3}{2} L \frac{D_g S_h}{R_r^2}$

Avec  $P_0$  l'intensité de la pluie ( $\text{mm.h}^{-1}$ ) ;  $K_C$  le coefficient de transfert de masse ( $\text{m.s}^{-1}$ ) ;  $U_r$  la vitesse de chute terminale des gouttes de pluie ( $\text{m.s}^{-1}$ ) ;  $D_r$  le diamètre représentatif des gouttes de pluie (m) ;  $R_r$  le rayon représentatif des gouttes de pluie ( $R_r = \frac{D_r}{2}$ ) ;  $D_g$  la diffusivité du gaz dans l'air ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) ;  $H$  la constante de Henry ( $\text{M.atm}^{-1}$ ) ;  $z$  la hauteur sous nuage (m) ;  $L$  le volume d'eau de pluie par volume d'air ( $\text{m}^3 \text{ eau.m}^{-3} \text{ air}$ ) ;  $R$  la constante des gaz parfait ;  $T$  la température de l'air ( $^\circ\text{K}$ ) ;  $S_h$  le nombre de Sherwood\* ;  $N(D_r)dD_r$  et  $N(R_r)dR_r$  la distribution en taille des gouttes de pluie ( $\text{m}^{-4}$ ).

$$* S_h = 2 + 0,6 \left(\frac{U_r D_r}{v_{air}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{v_{air}}{D_g}\right)^{\frac{1}{3}} \text{ (Le nombre de Sherwood)}$$

D'autres paramétrisations beaucoup plus simplifiées existent aussi dans la littérature (Tableau I.17). Ces dernières permettent de calculer les coefficients des rabattements en n'utilisant que l'intensité de la pluie. Mais, elles ne sont fiables que pour les gaz fortement solubles et peuvent conduire à de fortes incertitudes si les conditions environnementales ne sont pas similaires.

**Tableau I.17** : Paramétrisations extraites de la littérature pour le calcul du  $\Lambda$  des gaz à partir de l'intensité de pluie ( $P_o$ ) uniquement.

Source	Nature du gaz	Expression
(Chang, 1984)	Gaz fortement soluble (HNO <sub>3</sub> )	$0,33 \times 10^{-4} P_o^{0,42} + 10^{-4} P_o^{0,58}$
(Mizak et al., 2005)	Gaz fortement soluble (HNO <sub>3</sub> )	$8,94 \times 10^{-5} P_o^{0,66}$
(Calderón et al., 2008)	Gaz fortement soluble (NH <sub>3</sub> )	$2,277 \times 10^{-5} P_o^{0,0787}$
(Päesler-Sauer, 2003)	Iode élémentaire	$8 \times 10^{-5} P_o^{0,6}$
(Päesler-Sauer, 2003)	Iode organique	$8 \times 10^{-7} P_o^{0,6}$

Il existe peu de données sur les coefficients de rabatement des espèces gazeuses chlorées dans l'environnement. On pourrait cependant supposer qu'elles sont du même ordre de grandeur voire légèrement supérieures à celles de l'iode élémentaire ( $\Lambda = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) et de l'iode organique ( $\Lambda = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) (Sportisse, 2007).

#### 1.2.3.2.5.3 Paramétrisation du rabatement des particules

La modélisation du coefficient de rabatement des particules se base sur le paramétrage microphysique des particules et des gouttes de pluie, ainsi que du paramétrage de leurs interactions (Mircea et al., 2000). Dans la littérature, de nombreuses expérimentations ont porté sur la détermination du coefficient de rabatement des aérosols par la pluie puis à la modélisation de ce paramètre. La multitude d'études à ce sujet s'explique par le fait qu'il existe de fortes incertitudes et divergences plusieurs ordres de grandeur entre les différents modèles (Duhanyan and Roustan, 2011 ; Vendel, 2007). La modélisation du coefficient de rabatement des aérosols par la pluie dépend en premier lieu de leur distribution granulométrique (Sportisse, 2007).

Dans le cas d'une distribution hétérogène, Mircea et al. (2000) ont proposé une paramétrisation du coefficient de rabatement qui est fonction de l'intensité de la pluie :  $\Lambda = A + B \times P_o$ , avec A et B deux constantes définies en fonction de la nature de l'aérosol (Tableau I.18). Les quatre types d'aérosol (continental, rural, marin et urbain) ont été définis par Jaenicke (1993, 1988).

**Tableau I.18** : Paramétrisation sous la forme  $A + (B \times P_o)$  du  $\Lambda$  de différents types d'aérosol (Mircea et al., 2000).

A	B	Type d'aérosol
$2,32.10^{-2} - 4,33.10^{-1}$	$3,68.10^{-3} - 6,27.10^{-2}$	Continental <sup>a-b</sup>
$8,90.10^{-2}$	$1,47.10^{-2}$	Rural
$1,58.10^{-2}$	$2,17.10^{-3}$	Marin
$1,98.10^0$	$3,19.10^{-1}$	Urbain

Classification de <sup>a</sup> Jaenicke (1988) et de <sup>b</sup> Jaenicke (1993).

Selon les conclusions de Mircea et al. (2000), le rabatement des aérosols en milieu urbain est le plus important (les valeurs maximales correspondent à l'aérosol urbain, les valeurs minimales à l'aérosol marin). La principale conclusion est que le rabatement d'un aérosol ayant une distribution

granulométrique hétérogène est beaucoup plus important que celui d'un aérosol à granulométrie homogène (un ordre de grandeur au moins). En outre, les coefficients de rabatement ont montré une faible sensibilité à la distribution des gouttes de pluie.

Dans le cas d'une distribution homogène de la taille des particules et d'un diamètre représentatif des gouttes de pluie ( $D_r$ ), la modélisation communément utilisée pour la détermination du coefficient de rabatement est une fonction suivant la loi puissance  $\Lambda = A P_o^B$  ; avec A et B deux constantes (Sportisse, 2007). Cette paramétrisation définie par (Mircea and Stefan, 1998) repose sur deux hypothèses :

- il existe une fonction ( $\Gamma$ ) pour la distribution des gouttes de pluie et une efficacité de collecte  $N_r(D_r)$  constante ;
- la constante B est fonction de la fonction  $\Gamma$  et de la vitesse terminale de chute des gouttes de pluie ( $U_r$ ).

Cependant, ce modèle de Mircea and Stefan (1998) bien que séduisant du point de vue du modélisateur (car l'expression finale du taux de rabatement est simplifiée) est chargé d'hypothèses très fortes; il est donc primordial d'être conscient de celles-ci avant de l'appliquer (Lemaitre et al., 2009). Néanmoins, en se basant sur cette approche, de nombreux auteurs ont défini les valeurs de A et de B en fonction du type d'aérosol (Tableau I.19) ou de la taille granulométrique (Tableau I.20).

**Tableau I.19** : Paramétrisation sous la forme  $A P_o^B$  du  $\Lambda$  des aérosols en fonction de leur type.

A	B	Type d'aérosol	Référence
$6,90 \cdot 10^{-6}$	0,92	Radionucléides	(Jylhä, 1999)
$7,00 \cdot 10^{-5}$	0,69	$^{131}\text{I}$ particulaire	(Jylhä, 1991)
$1,60 \cdot 10^{-5}$	0,50	$^{133}\text{I}$ particulaire	-
$2,80 \cdot 10^{-5}$	0,51	$^{134}\text{Cs}$ particulaire	-
$3,40 \cdot 10^{-5}$	0,59	$^{137}\text{Cs}$ particulaire	-
$6,67 \cdot 10^{-5}$	0,70	Urbain	(Andronache, 2004)*
$1,25 \cdot 10^{-4}$	0,70	Rural	-
$1,39 \cdot 10^{-4}$	0,70	Marin	-
$1,28 \cdot 10^{-4}$	0,70	Continental	-
$8,33 \cdot 10^{-7}$	0,60	Marin	-
$3,30 \cdot 10^{-8}$	0,59	Marin	-
$2,39 \cdot 10^{-7}$	0,59	Alpin	-
$4,02 \cdot 10^{-5}$	0,20	$\text{NO}_3^-$ particulaire	(Calderón et al., 2008)
$3,31 \cdot 10^{-5}$	0,16	$\text{NO}_3^-$ particulaire	-
$4,98 \cdot 10^{-5}$	0,20	$\text{Na}^+$ particulaire	-
$4,10 \cdot 10^{-5}$	0,16	$\text{Na}^+$ particulaire	-

\*particules grossières de diamètre > 10  $\mu\text{m}$

**Tableau I.20** : Paramétrisation sous la forme  $A P_o^B$  du  $\Lambda$  des aérosols en fonction du diamètre des particules.

A	B	Diamètre des particules ( $\mu\text{m}$ )	Référence
$8,40 \cdot 10^{-5}$	0,79	< 2,80	(Baklanov and Sørensen, 2001)
$2,34 \cdot 10^{-7}$	0,59	0,23	(Sparmacher et al., 1993)
$3,14 \cdot 10^{-7}$	0,60	0,46	-
$2,56 \cdot 10^{-7}$	0,94	0,98	-
$1,72 \cdot 10^{-6}$	0,61	2,16	-

Les valeurs de coefficients de rabatement reportées dans la littérature font état d'un coefficient de rabatement  $\Lambda$  de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  pour les particules submicroniques et de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour les particules grossières (Sportisse, 2007).

### I.3 Conclusions

Le chlore (Cl) est l'un des éléments les plus abondants sur Terre avec environ 2000 composés impliqués dans divers processus biogéochimiques. Il est retrouvé dans tous les compartiments de l'environnement sous diverses formes physico-chimiques. En tant qu'élément biodisponible, il est présent dans les cellules vivantes et joue un rôle majeur dans divers processus environnementaux. D'origine cosmogénique et anthropique, le  $^{36}\text{Cl}$  est l'isotope radioactif du Cl ayant la plus longue période radioactive. Il a été massivement introduit dans l'environnement lors des essais nucléaires des années 1950-1960. De nos jours, il est principalement utilisé pour la datation des eaux souterraines. Cependant, du fait des contraintes analytiques, les niveaux de  $^{36}\text{Cl}$  dans l'environnement sont peu renseignés. Il fait toutefois consensus qu'après son émission dans l'atmosphère, le devenir du  $^{36}\text{Cl}$  est essentiellement régi par la turbulence atmosphérique. Les dépôts secs et humides sont les principales voies par lesquelles les gaz et les particules sont éliminés de l'atmosphère. De ce fait, de nombreuses paramétrisations du dépôt sec et du dépôt humide des gaz et particules ont été développées dans la littérature.

Chapitre II : Site d'étude, dispositif expérimental et  
traitement des échantillons pour le calcul des dépôts  
secs et humides

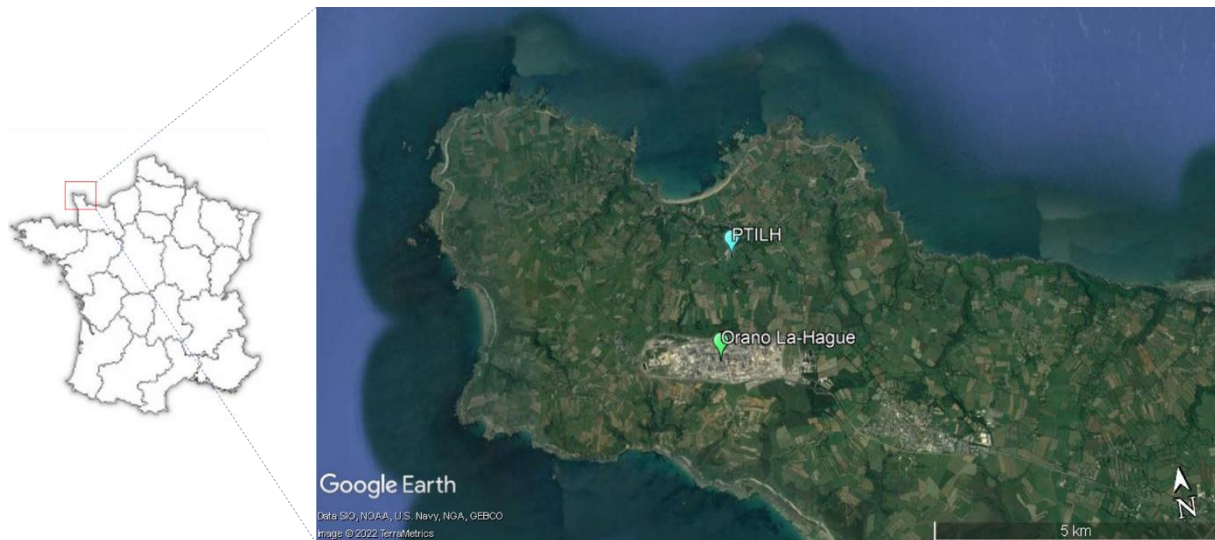
---



## II.1 Description des campagnes expérimentales et du site d'étude

### II.1.1 Situation géographique et spécificités du site d'étude

Le site choisi pour cette étude était la plateforme technique IRSN La Hague (PTILH, 49°41'42.1"N, 1°52'24.2"O). Elle se situe à 2 km au nord de l'usine Orano La Hague (49°40'41.5"N, 1°52'30.7"O) en France. Ce site d'étude est bordé de tous les côtés par la mer de la Manche située à environ 1,5 km au Nord ; 4,5 km au Sud ; 3,5 km à l'Est et 5 km à l'ouest (Figure II.1).



**Figure II.1** : Situation géographique du site d'étude (Google Earth 2022).

Par sa position sous les vents dominants de l'usine Orano La Hague, la PTILH offre l'opportunité d'effectuer diverses expérimentations sur le panache des émissions gazeuses de l'usine. En effet, ce centre de retraitement de combustibles nucléaires libère par des rejets liquides ou gazeux de faibles quantités de radionucléides dans les limites autorisées, dont le  $^{36}\text{Cl}$  dans l'environnement (GRNC, 1999). A titre d'information, les rejets gazeux et liquides du  $^{36}\text{Cl}$  par l'usine Orano La Hague entre 1976 et 1996 sont présentés en Annexe A.

De plus, les rejets gazeux de l'usine contiennent du Krypton 85 ( $^{85}\text{Kr}$ ) qui est détecté en temps réel à pas de temps d'une minute sur la PTILH et peut donc être utilisé comme traceur afin de déterminer les périodes durant lesquelles le site d'étude se trouve dans le panache issu de l'usine. En effet, étant un gaz noble, le  $^{85}\text{Kr}$  est inerte chimiquement et est émis en même temps que le  $^{36}\text{Cl}$  (Smith, 2010). Il a conséquemment été utilisé dans de multiples études de dispersion atmosphérique (Connan et al., 2014 ; El-Quartassy et al., 2022 ; Gurriaran et al., 2004 ; Leroy et al., 2010 ; Maro et al., 2017 ; Smith, 2010).

Au total, 28 campagnes expérimentales ont été effectuées sur ce site sans interruption entre le 02 Juin 2021 et le 09 Août 2022 (Tableau II.1). La durée moyenne de ces campagnes était de 2 semaines exceptée l'une d'entre elles qui a duré 1 mois (9/12/2021 au 18/01/2022). Afin de quantifier les dépôts secs de  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe, des prélèvements des matrices environnementales concernées (air et aérosol, herbes, eau de pluie) ont été réalisés à chaque campagne.

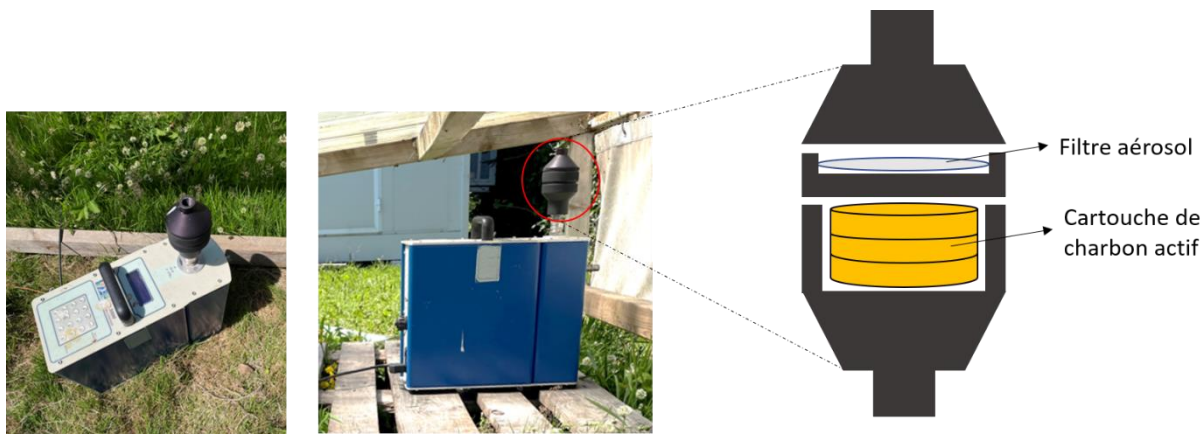
**Tableau II.1** : Récapitulatif des campagnes expérimentales sur le site d'étude.

Campagne	Date de début	Date de fin	Durée (jours)	Saison
C1	02/06/2021 14:00	16/06/2021 09:20	13,81	Printemps
C2	16/06/2021 09:30	30/06/2021 14:00	14,19	
C3	30/06/2021 14:30	16/07/2021 12:30	15,92	
C4	16/07/2021 12:45	28/07/2021 09:00	11,84	Été
C5	28/07/2021 10:00	09/08/2021 12:00	12,08	
C6	09/08/2021 12:30	24/08/2021 08:15	14,82	
C7	24/08/2021 09:15	07/09/2021 13:15	29,03	
C8	07/09/2021 13:30	21/09/2021 12:50	13,97	
C9	21/09/2021 13:35	06/10/2021 12:45	14,97	
C10	06/10/2021 13:45	19/10/2021 12:45	12,96	Automne
C11	19/10/2021 14:00	05/11/2021 13:30	16,98	
C12	05/11/2021 14:20	23/11/2021 14:30	18,01	
C13	23/11/2021 15:00	09/12/2021 12:10	15,88	
C14	09/12/2021 13:51	18/01/2022 12:32	39,95	Hiver
C15	18/01/2022 12:36	04/02/2022 11:06	16,94	
C16	04/02/2022 11:14	22/02/2022 12:44	18,06	
C17	22/02/2022 12:50	08/03/2022 13:58	14,05	
C18	08/03/2022 14:00	18/03/2022 12:34	9,94	
C19	18/03/2022 12:40	05/04/2022 13:06	18,02	
C20	05/04/2022 13:10	20/04/2022 11:50	14,94	
C21	20/04/2022 11:57	03/05/2022 11:45	12,99	Printemps
C22	03/05/2022 11:48	17/05/2022 12:20	14,02	
C23	17/05/2022 12:22	01/06/2022 10:58	14,94	
C24	01/06/2022 12:00	15/06/2022 13:00	14,04	
C25	15/06/2022 13:25	29/06/2022 07:30	13,75	
C26	29/06/2022 08:15	13/07/2022 07:30	13,97	Été
C27	13/07/2022 08:20	26/07/2022 10:20	13,08	
C28	26/07/2022 10:20	09/08/2022 09:00	13,94	

## II.1.2 Dispositifs de prélèvements

### II.1.2.1 Dispositif de prélèvement de l'atmosphère (gaz et particules)

Le  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique a été échantillonné par un préleveur atmosphérique AS3000 (SDEC, France). Le préleveur était équipé d'une cartouche de charbon actif imprégné de TEDA (TC-30 fourni par SDEC, France) pour le prélèvement du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et d'un filtre composite téflon et fibre de verre ( $\varnothing = 50\text{mm}$ , EMFAB TX40H120-WW Pallflex fourni par VWR) pour le prélèvement de la fraction particulaire. Le préleveur se trouvait sous un abri afin d'être protégé de la pluie (Figure II.2). La hauteur à laquelle l'air était prélevé était d'environ 30 cm.



**Figure II.2 :** Préleveur atmosphérique SDEC AS3000.

Les cartouches de charbon actif ont été modifiées de façon à avoir à l'intérieur de la cartouche 3 couches d'environ 8 g de charbon chacune, et séparées par des filtres EMFAB ( $\varnothing = 52\text{mm}$ ). L'intérêt de cette modification était d'évaluer la rétention du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux par le charbon actif à travers son facteur de transfert de la première couche vers les couches inférieures. Cette répartition en plusieurs couches permet aussi d'appliquer un facteur de correction à la quantité totale de  $^{36}\text{Cl}$  gazeux prélevée en tenant compte du facteur de migration.

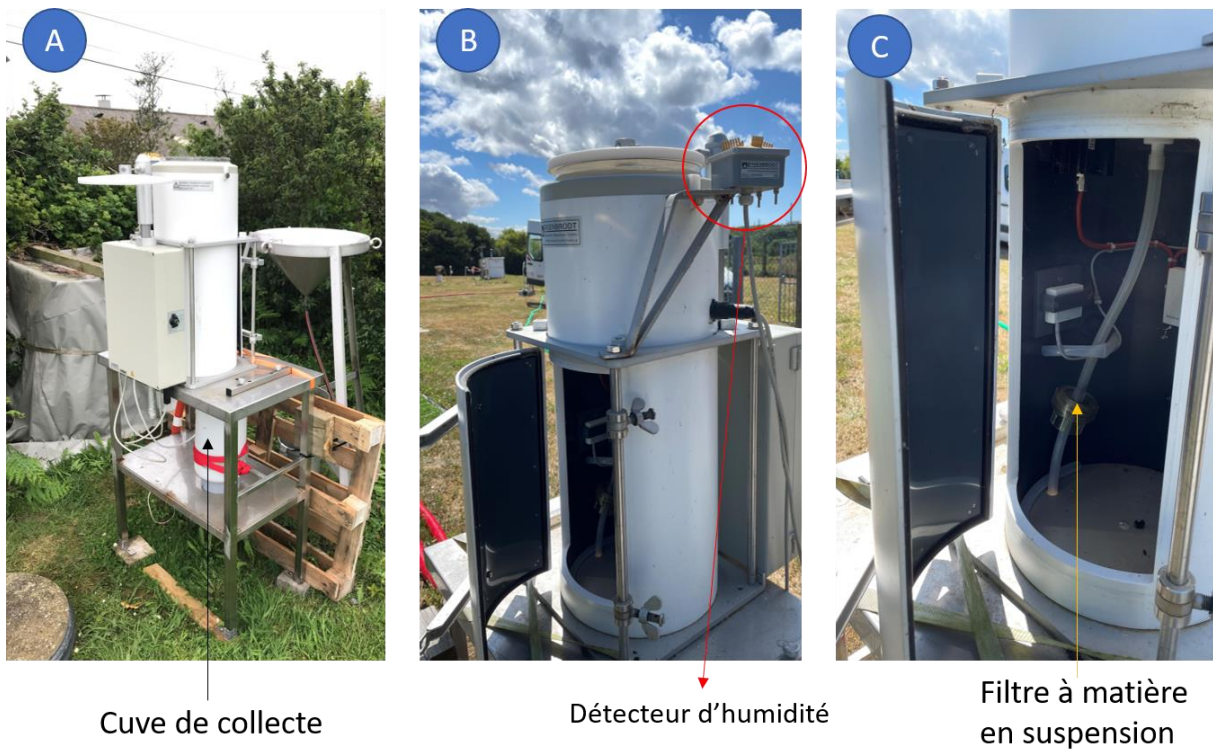
#### *II.1.2.2 Dispositif de prélèvement de l'eau de pluie*

L'eau de pluie sur la PTILH a été collectée à l'aide d'un pluviomètre découvrant (Eigenbrodt). Ce pluviomètre est équipé d'un capteur d'humidité thermostaté qui n'actionne l'ouverture du collecteur d'eau que lors des événements pluvieux. Dès l'arrêt de la pluie, le thermostat permet d'assécher plus vite le capteur d'humidité. Une fois sec, ce dernier actionne la fermeture du collecteur. Ce système permet donc de s'assurer que le  $^{36}\text{Cl}$  mesuré dans l'eau de pluie ne provient que des dépôts humides (Figure II.3).

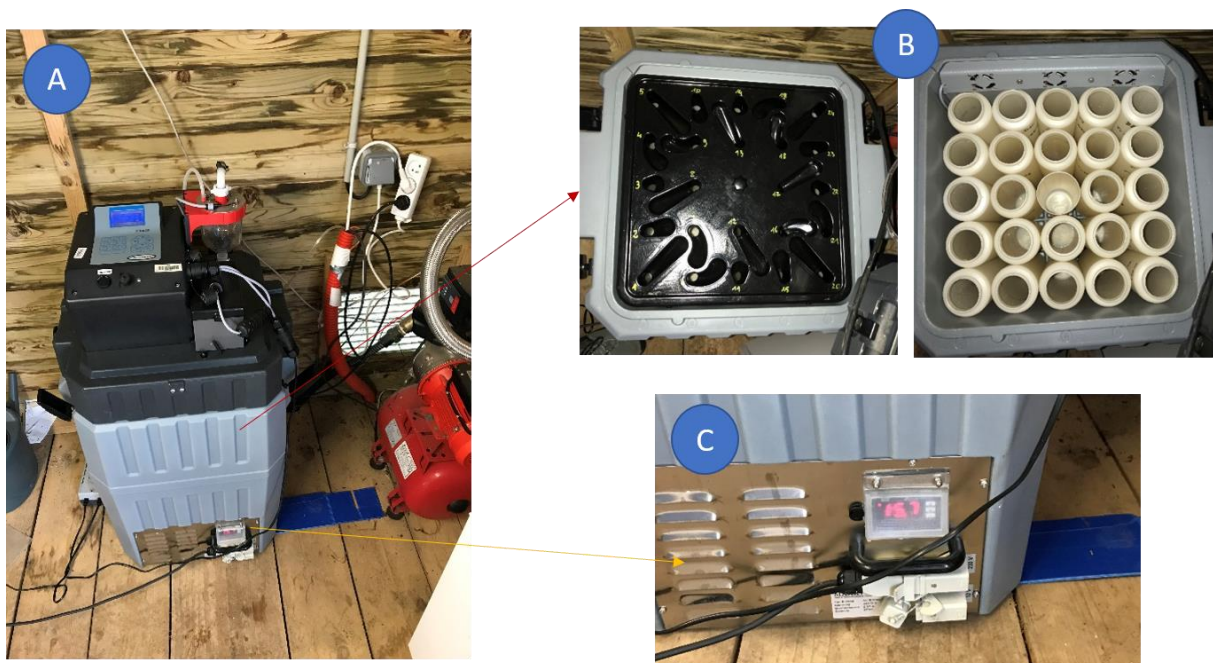
Lors des précipitations, l'eau collectée passe par un filtre à matière en suspension (MES) puis est stockée dans une cuve de 10 litres de contenance (Figure II.3). Au terme de la journée (à minuit), un volume de 300 ml de l'eau stockée dans la cuve est pompé par un second dispositif mis en place. L'eau de pluie ainsi pompée est conservée dans un tube. Cette seconde phase de prélèvement d'eau de pluie est réalisée par un préleveur d'eau portable et automatique (Hach Bühler 2000). Ce système est en effet équipé d'une interface de programmation des prélèvements (date, heure, durée de pompage, etc.), d'une pompe de prélèvement et d'un bac réfrigéré ( $4^{\circ}\text{C}$ ) contenant 24 tubes amovibles de 500 ml chacun (Figure II.4). Une fois son pompage terminé, ce dernier actionne une électrovanne qui vide la cuve de collecte du pluviomètre. Ainsi cette dernière est vidée quotidiennement.

Le couplage de cette unité avec le pluviomètre découvrant offre de nombreux avantages :

- l'affranchissement du risque du débordement de la cuve de collecte du fait de la durée des campagnes et de la pluviométrie à certaines saisons ;
- la possibilité d'avoir des échantillons quotidiens d'eau de pluie sans avoir à aller sur le site d'étude quotidiennement ;
- la conservation des échantillons d'eau de pluie grâce à la réfrigération du bac de conservation des tubes.



**Figure II.3 :** Pluviomètre découvrant (A) avec capot ouvert ; (B) avec capot fermé ; (C) Filtration des MES.



**Figure II.4 :** (A) Unité de pompage quotidien de l'eau de pluie collectée par le pluviomètre avec (B) les tubes de conservation et (C) son système de réfrigération.

### II.1.2.3 Dispositif de prélèvement de l'herbe

De jeunes pousses d'herbes (mélange de *Lolium perenne* 40%, *Poa pratensis* 40% et *Festuca rubra rubra* 20%) ont été cultivées à Pleurtuit (France, Ille-et-Lilaine, région Bretagne) et livrées par Distri-concept en début de chaque campagne. L'herbe a été fournie sous forme de rouleaux de 2 m de longueur et 40 cm de largeur chacun. Un lysimètre d'un mètre carré de surface a été préparé sur le site d'étude de façon à assurer la croissance des herbes tout en évitant les échanges avec le sol.

#### II.1.2.3.1 Préparation de la parcelle

Le lysimètre utilisé pour cette étude a été préparé en plusieurs étapes (Figure II.5). Le bac en acier inoxydable a dans un premier temps été rempli de terre, cette dernière jouant un rôle de support et d'aplanissement de la surface. Une toile en plastique a ensuite été utilisée pour recouvrir la terre de façon à l'isoler des éprouvettes d'herbes. La terre du site d'étude constitue en effet une source de  $^{36}\text{Cl}$  et pourrait donc potentiellement fausser notre interprétation sur les dépôts. Un tuyau microporeux d'irrigation racinaire a ensuite été installé en spirale de façon à recouvrir l'entièreté de la surface. Enfin, des billes d'argiles ayant un rôle de rétention d'eau et de support ont été répandues sur l'ensemble de la surface et entre les interstices du tuyau microporeux. Avant cette opération, les billes ont été lavées à l'eau déminéralisée de façon à éliminer le surplus de chlore. La concentration en chlore de la dernière solution de lavage était de  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ .



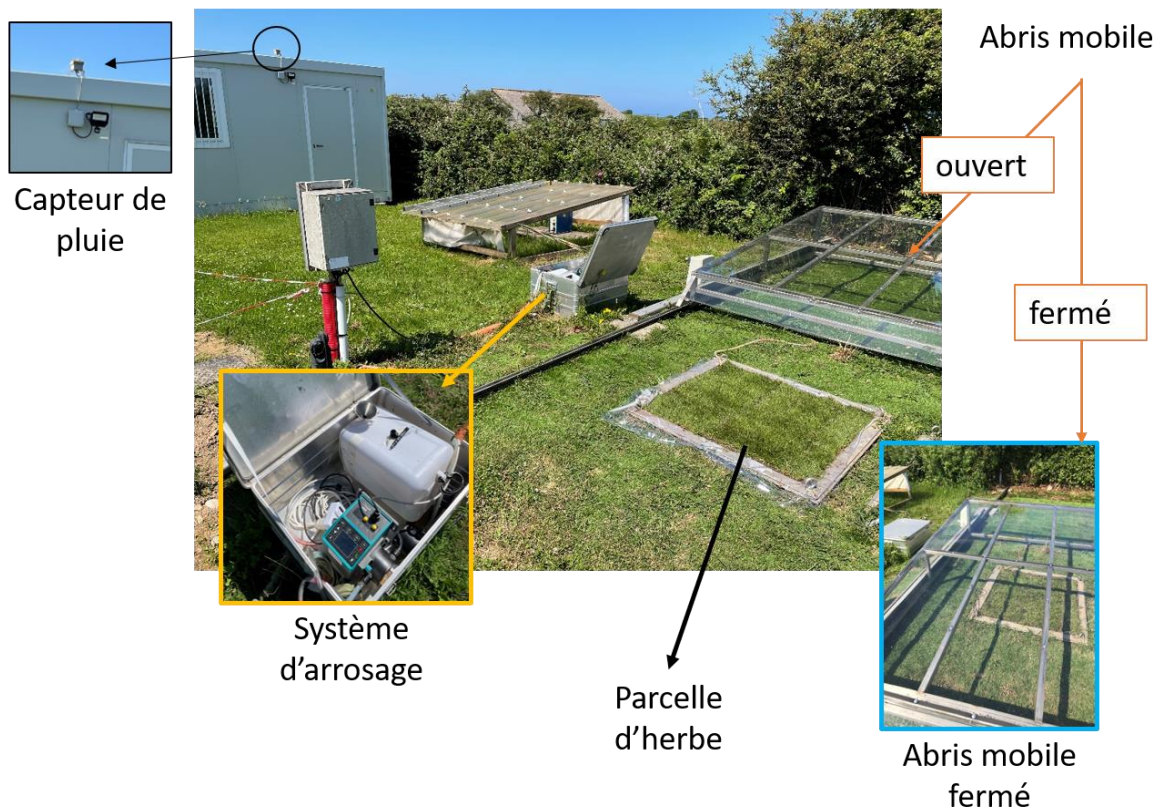
**Figure II.5** : Étapes de préparation du lysimètre : (A) dépôt de la toile en plastique ; (B) disposition du tuyau d'irrigation ; (C) Disposition des billes d'argiles et (D) installation et découpe du rouleau d'herbe à chaque début de campagne.

### II.1.2.3.2 Conditions de croissance de l'herbe

La spécificité de ce dispositif est sans doute la présence d'un abri mobile qui recouvrait la parcelle d'herbe durant les épisodes de pluie. L'abri était en effet relié à un détecteur du même type que celui des pluviomètres découvrant. Dès les premières gouttes de pluie, l'abri mobile recouvrait l'entièreté de la surface de l'herbe en quelques secondes. Dès l'arrêt de la pluie, il retrouvait sa position de départ.

N'étant pas alimentée en eau par les précipitations, l'herbe a été arrosée quotidiennement avec de l'eau ultrapure (Merck Milli-Q ; 18,2 MΩcm à 23°C) par un système d'arrosage programmé. L'eau était contenue dans une cuve et renouvelée hebdomadairement.

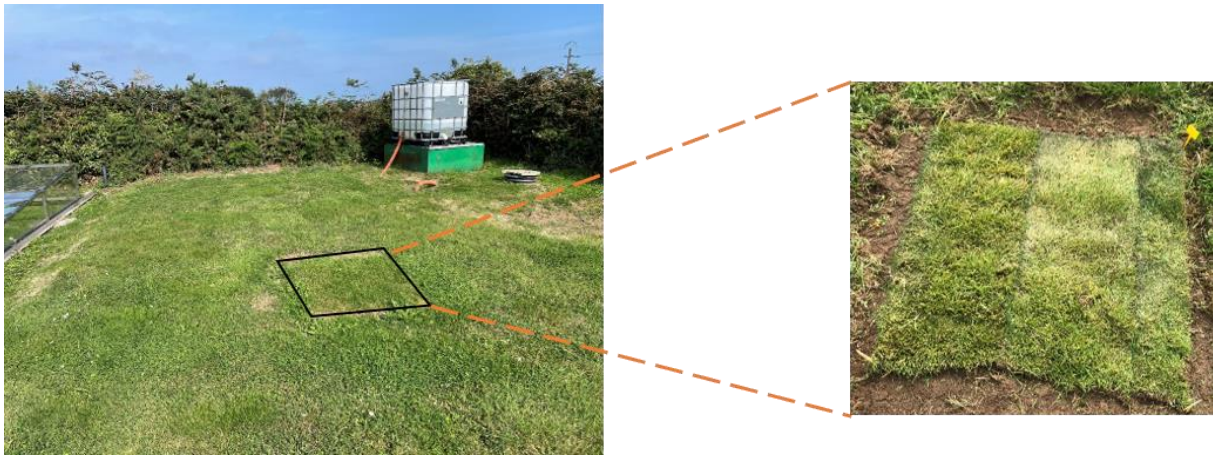
La Figure II.6 illustre l'ensemble du dispositif mis en place et les différents éléments le constituant.



**Figure II.6 :** Dispositif de croissance des herbes sur la PTILH.

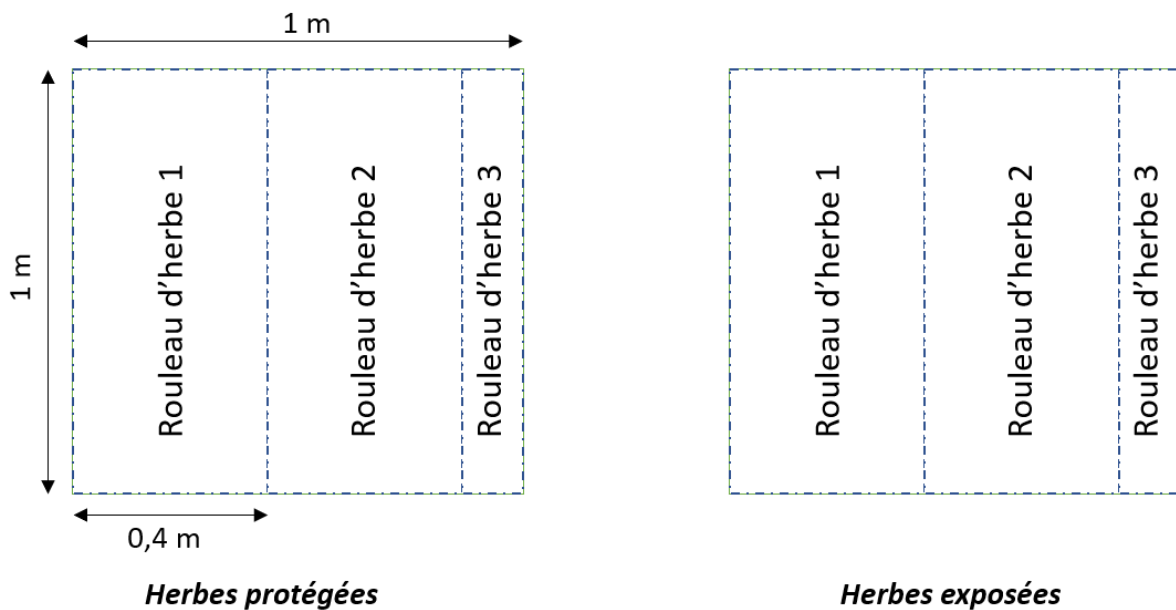
### II.1.2.3.3 Comparaison de l'herbe protégée de la pluie avec une herbe non protégée

Afin d'investiguer l'effet de l'abri sur l'herbe protégée de la pluie par rapport aux herbes non protégées, lors de chaque campagne, 1 mètre carré d'herbe a été exposé à proximité de celle protégée (Figure II.7). L'herbe exposée n'avait pas de système d'arrosage et n'était arrosée que par la pluie.



**Figure II.7** : Position et aspect de l'herbe exposée sur le site d'étude.

Le mètre carré d'herbe dite exposée (pour signifier son exposition à la pluie) a été préparé de façon que les rouleaux utilisés et leur disposition soient les mêmes que celle des herbes protégées. Cette configuration permet ainsi de réaliser une comparaison objective (Figure II.8).

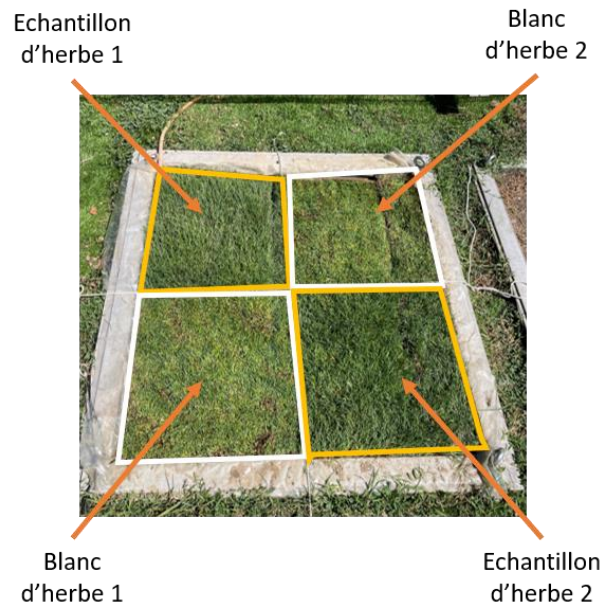


**Figure II.8** : Disposition des rouleaux d'herbe lors de l'installation des parcelles d'herbe protégée et d'herbe exposée.

#### II.1.2.3.4 Teneur initiale en $^{36}\text{Cl}$ des herbes

Pour chacune des campagnes, après l'installation des rouleaux d'herbe, un échantillon a été prélevé afin de mesurer la teneur initiale en  $^{36}\text{Cl}$ . Dans la suite de ce mémoire, cet échantillon sera considéré comme le blanc d'herbe de la campagne correspondante. Étant donné que la parcelle d'herbe est bien souvent composée de différents rouleaux d'herbes, le blanc d'herbe a été réalisé de façon à être le plus représentatif possible. De plus, par mesure de sécurité, deux blancs d'herbe ont été réalisés pour chaque campagne et deux échantillons d'herbes ont été collectés à l'issue de chaque campagne. La surface de 1 mètre carré d'herbe a donc été divisée en quatre quarts de façon que le blanc d'herbe

soit réalisé à partir des mêmes rouleaux d'herbe et dans les mêmes proportions que l'échantillon correspondant (Figure II.9).



**Figure II.9** : Schéma des zones de prélèvement de l'herbe en début de campagne (Blanc d'herbe 1 et 2) et en fin de campagne (échantillons d'herbe 1 et 2).

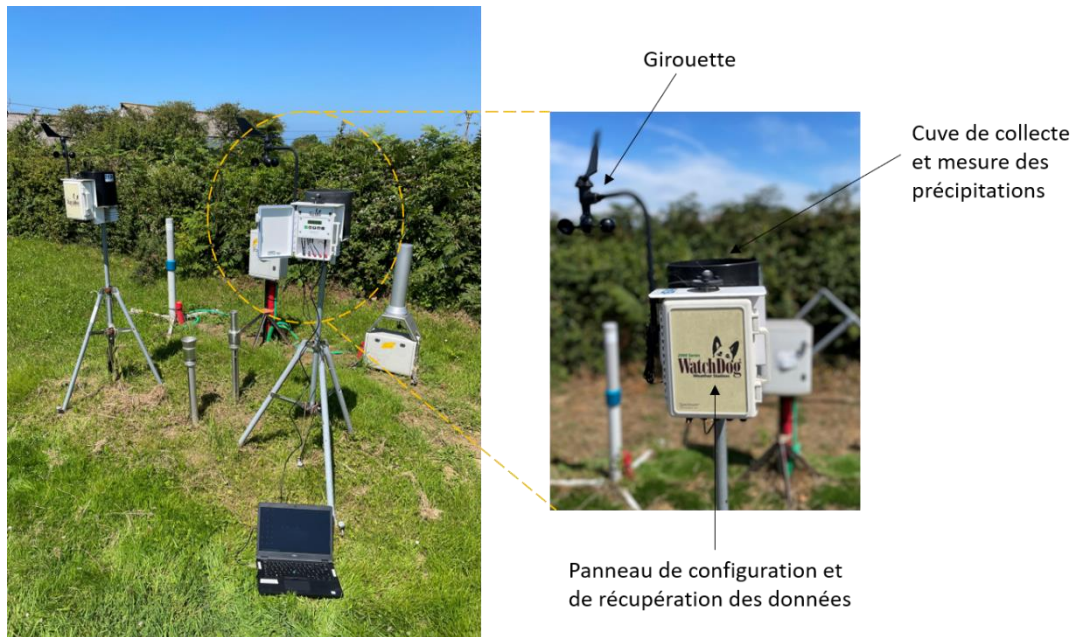
### II.1.3 Instrumentation

Afin d'obtenir des données d'entrée pour les modèles de dépôt, les variables météorologiques et micrométéorologiques ont été mesurées en continu sur le site d'étude. Le krypton 85 a aussi été mesuré en continu.

#### II.1.3.1 Mesure des variables météorologiques

Située à environ 1,5 m de hauteur, une station météorologique (Spectrum Watchdog, series 2000) a mesuré différentes variables météorologiques notamment la température de l'air  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), l'humidité relative  $HR$  (%), le point de rosée  $T_r$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), la pluviométrie (mm) et le rayonnement global  $SR$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) à une fréquence de 30 minutes (Figure II.10).





**Figure II.10** : Photographie de la station météorologique Watchdog series 2000 sur le site d'étude.

La précision de mesure de la station météorologique est donnée dans le Tableau II.2.

**Tableau II.2** : Gamme de mesure et précision sur les mesures de quelques variables météorologiques par la station météo Spectrum Watchdog series 2000 (Spectrum).

Paramètre mesuré (unité)	Gamme de mesure	Précision
Température de l'air (°C)	-40,0 à 125,0	± 0,4
Humidité relative (%)	0,0 à 100,0	± 2,0 à 25,0°C
Rayonnement solaire global (W.m <sup>-2</sup> )	0,0 à 1500,0	± 5,0%
Précipitations (mm)	0,2	± 2,0%
Point de rosée (°C)	-73,0 à 60,0	± 2,0

### II.1.3.2 Mesure des variables micrométéorologiques

Les variables micrométéorologiques ont été acquises par un anémomètre ultrasonique (Young 81000V) situé à 4,5 m de hauteur sur le site d'étude (Figure II.11). Les données relatives à la vitesse  $u$  (m.s<sup>-1</sup>) et la vitesse de frottement de l'air  $u^*$  (m.s<sup>-1</sup>), le flux de chaleur sensible  $H$  (W.m<sup>-2</sup>), la longueur de Monin-Obukhov  $L$  (m) ont été acquises à 10 Hertz de fréquence.



**Figure II.11** : Photographie de l’anémomètre ultrasonique (Young 81000V) sur le site d’étude.

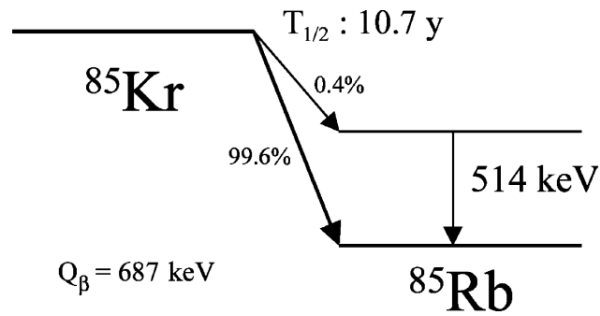
L’anémomètre ultrasonique dispose de sondes acoustiques qui sont à la fois émettrices et réceptrices. Ces sondes permettent ainsi de mesurer selon trois axes de façon instantanée les trois composantes du vent ( $u$ ,  $v$ , et  $w$ ) et la température en utilisant le temps écoulé entre la transmission et la réception du signal propagé par rapport à la vitesse et au sens du vent. À partir de la vitesse de vent et de la température sont calculées les variables micrométéorologiques telles que  $u^*$  et le flux de chaleur sensible  $H$ . La précision de mesure de l’anémomètre ultrasonique est donnée dans le Tableau II.3.

**Tableau II.3** : Gamme de mesure, résolution et précision sur les mesures des variables météorologiques permettant le calcul des variables micrométéorologiques par l’anémomètre ultrasonique Young 81000V (Young).

Paramètre mesuré (unité)	Gamme de mesure	Résolution	Précision
Température de l’air (°C)	-50,00 à 50,00	0,01	± 2,00
Direction du vent (°)	0,00 à 360,00	0,10	± 2,00
Vitesse du vent ( $m.s^{-1}$ )	0,00 à 40,00	0,01	± 0,05

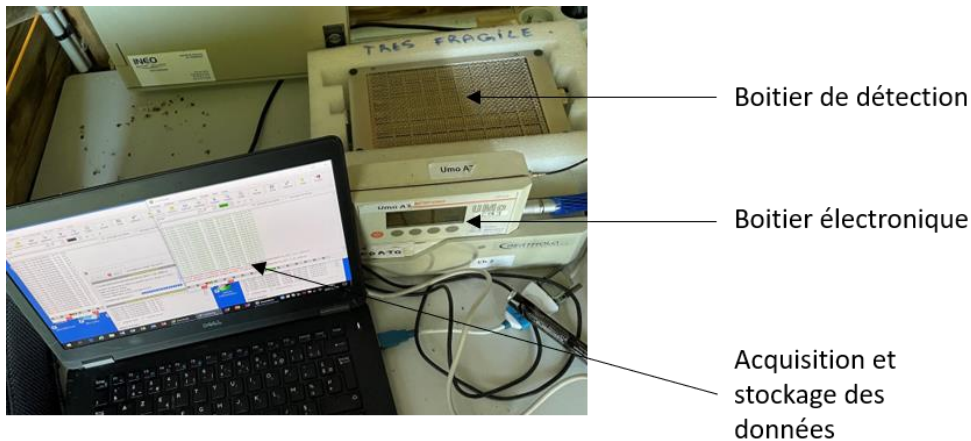
### II.1.3.2 Mesure du Krypton 85

Le Krypton ( $Kr$ ) fait partie des gaz rares (hélium, néon, argon, krypton, xénon, radon). Chimiquement inerte, il ne réagit pas dans l’air avec d’autres éléments et est très peu soluble dans l’eau ce qui en fait un excellent traceur atmosphérique. L’un des isotopes du krypton, le krypton 85 ( $^{85}Kr$ ), est produit lors des réactions de fission dans les réacteurs ou lors des essais nucléaires atmosphériques. Actuellement, le  $^{85}Kr$  est essentiellement rejeté dans l’atmosphère par les usines de retraitement de combustibles irradiés comme les émissaires de rejet de l’usine Orano La Hague (Bérard et al., 2001 ; Gurriaran et al., 2004). Comme illustré en Figure II.12, le  $^{85}Kr$  est principalement un émetteur bêta ( $\beta^-$ ) avec un faible embranchement gamma.



**Figure II.12** : Schéma de désintégration simplifié du Krypton 85 (Gurriaran et al., 2004).

Sur le site d'étude, le  $^{85}\text{Kr}$  est mesuré continuellement par un compteur Berthold LB123. Cet appareil comporte 2 éléments : un boîtier contenant l'alimentation électrique, l'électronique et l'affichage des résultats ; et un boîtier de détection contenant une chambre d'ionisation au xénon (Figure II.13).



**Figure II.13** : Compteur Berthold LB123 installé sur la PTILH.

Le détecteur LB123 est conçu pour la détection des électrons et dans une moindre mesure des photons gamma. Il détecte les électrons émis par les décroissances de  $^{85}\text{Kr}$  dans un rayon d'environ 2,4 m. En effet, un électron de 687 keV ( $Q_{\beta}$  du  $^{85}\text{Kr}$ ) peut parcourir cette distance dans l'air. Il a été également prévu pour des activités surfaciques et le résultat de la mesure est un taux de comptage exprimé en nombre d'impulsions par seconde ( $\text{imp}\cdot\text{sec}^{-1}$ ). On peut toutefois convertir ces impulsions par seconde en becquerels par mètre cube de volume d'air grâce aux travaux de Gurriarian et al. (2001).

En effets, à la suite d'expérimentations et de simulations Monte-Carlo, Gurriarian et al. (2001) ont calculé en facteur d'étalonnage (F) donné par Eq. II.1 :

$$F = \left[ \frac{\text{Activité du gaz}}{(\text{Taux de comptage} - BDF)} \right] \times f_{MC} \quad (\text{Eq. II.1})$$

Avec  $f_{MC}$  la correction déterminée par le calcul Monte-Carlo.

Ce facteur (F) a été déterminé à  $1030 \pm 70$  [ $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  / ( $\text{imp}\cdot\text{sec}^{-1}$ )] avec des limites de détection de 20,2  $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-3}$  en 1 seconde ; 2,6  $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-3}$  en 1 minute et 0,82  $\text{kBq}\cdot\text{m}^{-3}$  en 10 minutes.

## II.2 Traitement des échantillons et mesures de $^{36}\text{Cl}$

### II.2.1 Collecte des échantillons et préparations physiques

Au terme de chaque campagne, les échantillons ont été collectés et rapportés au laboratoire.

#### II.2.1.1 Echantillons d'eau de pluie

Les tubes contenant l'eau de pluie sont récupérés et bouchonnés. Un nouveau lot de tubes préalablement lavés est installé en remplacement pour la campagne suivante. Un échantillon d'eau de pluie composite est préparé à partir des échantillons d'eau quotidiens de la campagne et en fonction de la pluviométrie quotidienne par Eq. II.2 :

$$V_{\text{prélevé pour échantillon composite}} = V_{\text{échantillon composite}} \times \frac{\text{Pluviométrie du jour}}{\text{Pluviométrie totale de la campagne}} \quad (\text{Eq. II.2})$$

Avec V le volume d'eau de pluie (l).

#### II.2.1.2 Echantillons atmosphériques

La cartouche de charbon actif est récupérée dans un sac plastique hermétique et le filtre aérosol dans un tube bouchonné (Figure II.14).



**Figure II.14** : Conservation des prélèvements atmosphériques.

#### II.2.1.3 Echantillons d'herbe

Les brins d'herbe sont coupés à l'aide d'une paire de ciseaux et stockés dans des sacs plastiques hermétiques. Dès l'arrivée au laboratoire, l'herbe est pesée et transférée dans une étuve à 90°C pour une durée d'une semaine au minimum. A la sortie de l'étude, les herbes ont été broyées et conservées dans des sacs plastiques sous vide (Figure II.15).



**Figure II.15** : Échantillon d'herbe (A) avant broyage ; (B) après broyage ; (C) conditionné sous vide.

## II.2.2 Extraction du chlore des matrices solides

Dans l'eau de pluie et les matrices liquides, le Cl collecté se trouve sous forme dissoute et peut être soumis à la radiochimie du  $^{36}\text{Cl}$  directement. Cependant, pour les échantillons solides (charbon actif, filtre aérosol et herbes), le Cl doit être préalablement extrait puis transféré vers une matrice liquide. Pour cela, une méthode d'extraction par fusion alcaline a été mise en place (Telly Bah et al., 2020).

### II.2.2.1 Définition et principe de la fusion alcaline

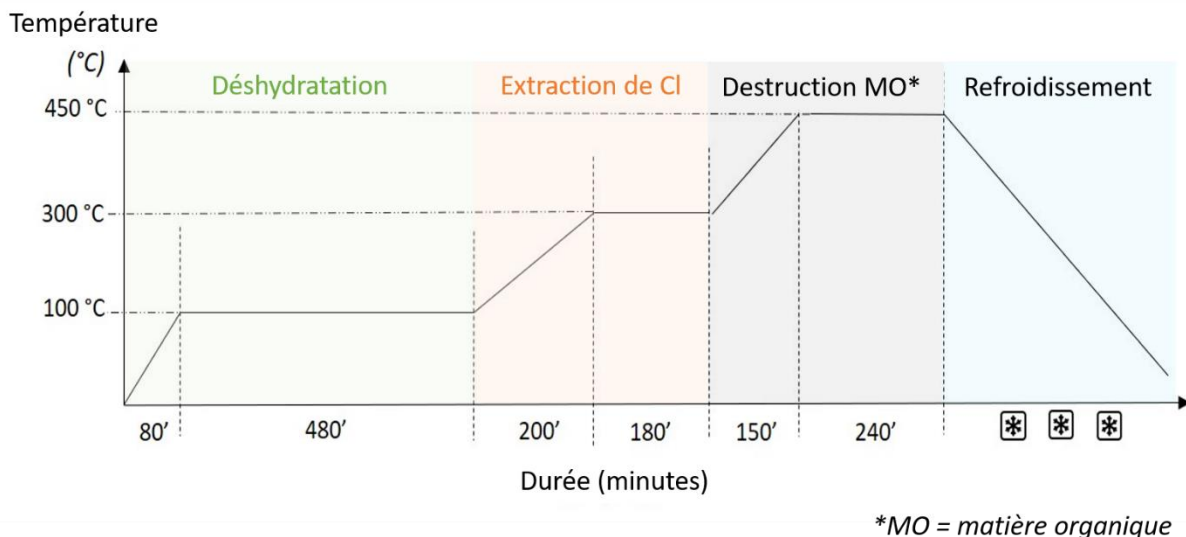
La fusion alcaline permet d'extraire le Cl contenu dans les matrices solides. Elle consiste à passer sous haute température l'échantillon sec en présence d'hydroxyde de sodium. Un gradient de température jusqu'à  $450^\circ\text{C}$  permet d'effectuer l'extraction en 2 étapes : les  $\text{Cl}^-$  ayant une forte affinité pour les milieux basiques sont d'abord extraits de l'échantillon et conservés dans l'hydroxyde de sodium. La matière organique est ensuite détruite par combustion et l'hydroxyde de sodium cristallisé pour stabiliser le Cl.

### II.2.2.2 Etapes de la fusion alcaline

Avant d'entrer dans le four, chaque échantillon a été pesé et disposé dans un creuset en nickel d'environ 300 ml de contenance. La masse d'échantillon était d'environ 1 g pour l'herbe et d'environ 8 g pour le charbon actif (la totalité de la couche). Quant au filtre aérosol, il est déposé sans pesée.

Chacun des échantillons est ensuite enrichi avec environ 0,3 g d'une solution de dopage contenant du chlorure de sodium  $\text{Na}^{35}\text{Cl}$  ( $^{35}\text{Cl} = 99,66\%$ , Chemlab) et de 50 ml d'hydroxyde de sodium (NaOH) à  $5 \text{ mol.l}^{-1}$ . La solution de dopage permet la détermination simultanée du Cl et du  $^{36}\text{Cl}$  par dilution isotopique (Bouchez et al., 2015). L'hydroxyde de sodium a été préparé à partir de pastilles de soude (Normapur, VWR) dissoutes dans de l'eau ultrapure (200 g de pastilles dans 1 litre d'eau pour la préparation de 1 litre de solution de NaOH à 5M).

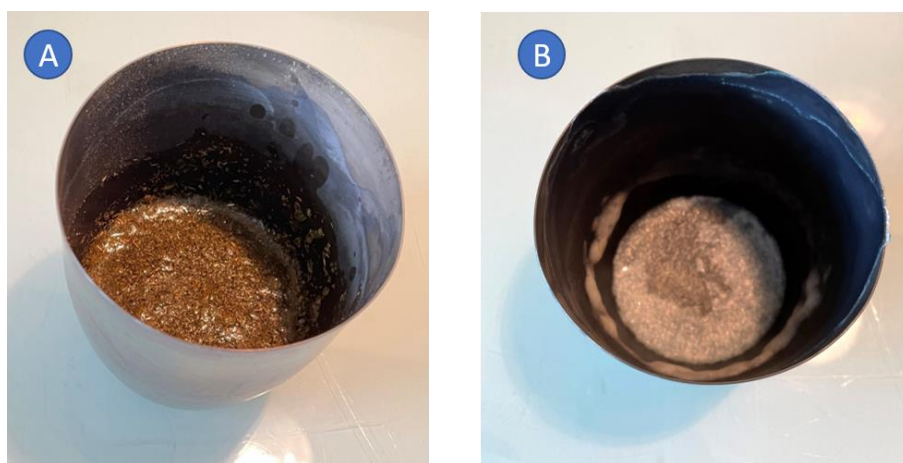
Les creusets contenant les échantillons sont ensuite recouverts d'un couvercle en verre et placé dans un four à température programmable. La Figure II.16 illustre la programmation en température du four pour la fusion alcaline.



**Figure II.16** : Programmation en température du four pour l'extraction du Cl des matrices solides par fusion alcaline.

Afin d'améliorer l'étape de déshydratation, les échantillons passent quelques jours sur du sable chauffant ou dans une étuve à 70°C avant l'entrée dans le four. L'intérêt de la déshydratation (élimination d'une partie de l'eau de l'hydroxyde de sodium) est de limiter les risques d'éclaboussures de la solution sur le couvercle du creuset une fois dans le four. Elle permet aussi de concentrer l'hydroxyde de sodium dans le creuset ce qui améliore l'extraction.

En sortie du four, de l'eau ultrapure est rajoutée dans les creusets pour dissoudre le résidu sec (Figure II.17). Au bout de 48h, le résidu sec est totalement dissous. La solution est ensuite filtrée avec un filtre polyethersulfone (Millipore Express Plus ; 0,45 µm ; 47 mm, Merck) afin d'éliminer les cendres, les matières en suspension (et les grains de charbon actif dans le cas des échantillons de charbon actif).



**Figure II.17** : Photographies d'un creuset contenant un échantillon d'herbe (A) avant la fusion alcaline ; (B) après la fusion alcaline.

#### II.2.2.3 Rendement et répétabilité de la fusion alcaline

Dans l'optique de déterminer un rendement d'extraction, la fusion alcaline a été appliquée à des standards NIST (National Institute of Standards and Technology) de feuille de pêcher (4 échantillons) et de pommier (1 échantillon). Les standards NIST sont des échantillons avec une teneur en chlorures connue et validée par plusieurs méthodes analytiques. Les certificats des standards utilisés sont fournis en Annexe B. La mesure du Cl stable extrait de ces standards par fusion alcaline permettra donc de calculer un rendement d'extraction et d'évaluer également la constance de ce rendement.

L'une des méthodes communément utilisées pour l'extraction du Cl de certaines matrices solides (les sols particulièrement) est l'hydropyrolyse. Cependant, l'une des limites de cette méthode est l'extraction du Cl des matrices ayant de fortes teneurs en matière organique (Cornett et al., 1996 ; Pupier, 2015). Afin de comparer l'extraction du Cl par fusion alcaline et par hydropyrolyse pour ce type de matrice, un échantillon d'herbe issu de la PTILH a été mesuré par fusion alcaline (4 répliques) et par hydropyrolyse. La mesure par hydropyrolyse a été réalisée par le laboratoire national des nucléides cosmogéniques (LN2C au CEREGE). Cet échantillon a été prélevé le 18/02/2019 sur l'herbe du site d'étude. La mesure du  $^{36}\text{Cl}$  extrait de cet échantillon d'herbe par fusion alcaline permettra donc de s'assurer de la répétabilité des mesures de  $^{36}\text{Cl}$  pour le même échantillon, mais aussi d'évaluer l'efficacité de la fusion alcaline par rapport à l'hydropyrolyse dans l'extraction du  $^{36}\text{Cl}$  des végétaux.

### II.2.3 Radiochimies du $^{36}\text{Cl}$

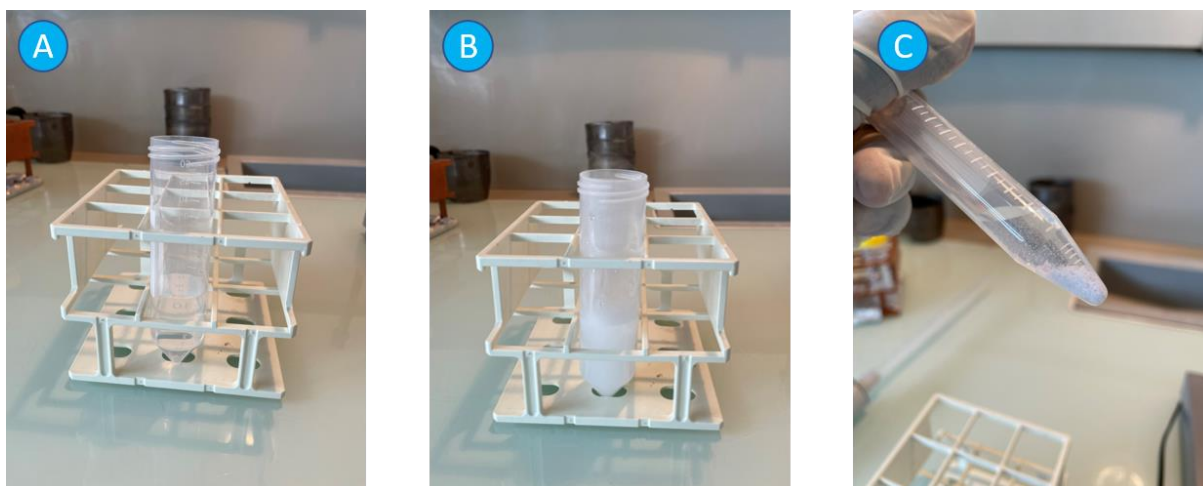
Le but des radiochimies est de rendre l'échantillon compatible à la mesure par spectrométrie de masse par accélérateur tout en éliminant les interférents isobariques particulièrement le soufre 36 (Nakata and Hasegawa, 2011). Tous les réactifs évoqués ci-dessous ont été préparés avec de l'eau ultrapure et le matériel a été totalement nettoyé avant et après chaque utilisation.

Le chlore présent en solution est dans un premier temps précipité en chlorure d'argent ( $\text{AgCl}$ ) par ajout de 1 millilitre de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  10% (grade analytique Emsure ACS, Merck) et 20 millilitres d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  70% (CMOS J.T.Baker, VWR). L'ajout d'acide permet de favoriser la cinétique de formation du chlorure d'argent (Figure II.18). Pour les échantillons d'eau de pluie, 1 ml d'acide nitrique suffit à acidifier la solution. Le précipité est récupéré par filtration sur un filtre polyethersulfone (Millipore Express Plus ;  $0,45\mu\text{m}$  ; 47 mm, Merk) qui est repris dans un tube.



**Figure II.18** : Photographies du résidu sec dissous (A) après filtration des MES ; (B) après ajout du nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) ; (C) après ajout de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ).

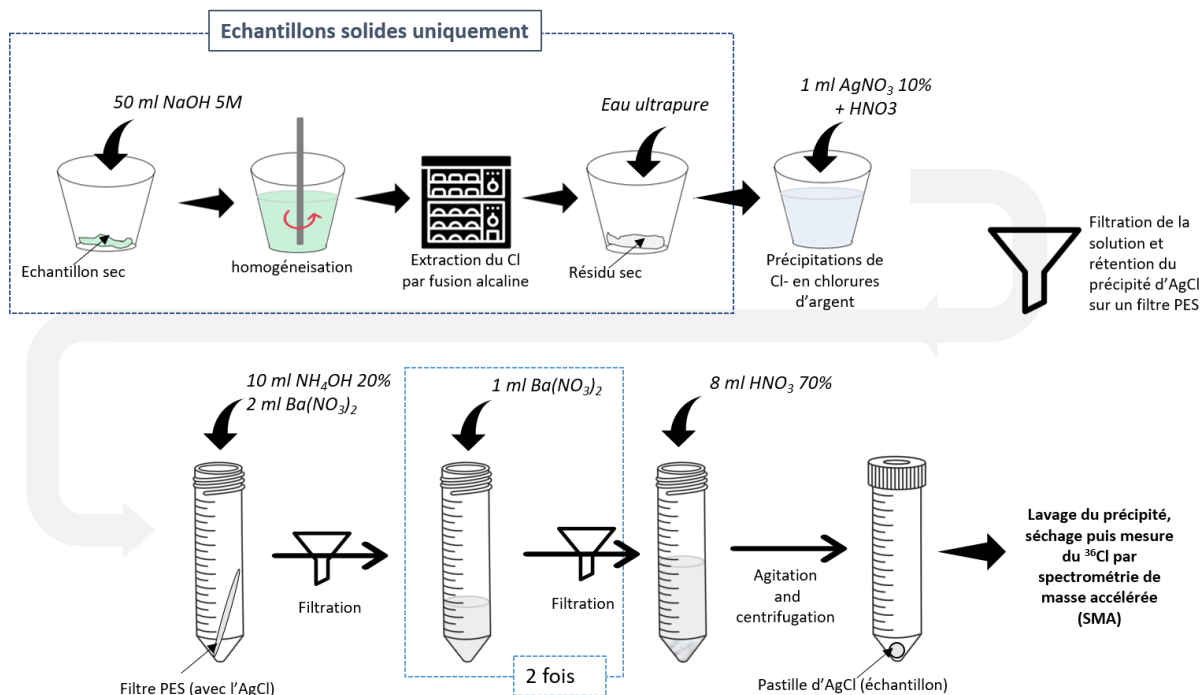
10 millilitres d'ammoniac  $\text{NH}_4\text{OH}$  20% (Emplura, Merck) sont utilisés pour dissoudre le précipité retenu sur le filtre et 2 ml de nitrate de baryum saturé  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (grade analytique ACS, Alfa Aesar) sont ajoutés dans le tube d'échantillon. L'ajout de baryum fait précipiter le soufre sous forme de sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_3$ ). L'échantillon est filtré au bout de 24h puis l'opération est répétée 2 fois avec 1 millilitre de nitrate de baryum. Après la troisième filtration de sulfate de baryum, 8 millilitres d'acide nitrique sont rajoutés dans chaque tube pour précipiter à nouveau les chlorures dissous (Figure II.19).



**Figure II.19** : Photographie des échantillons (A) après dernière filtration du sulfate de baryum ; (B) après ajout d'acide nitrique et reprécipitation des chlorures en AgCl ; (C) après refroidissement et agitation de la solution conduisant à une agglomération du précipité.

Les échantillons sont ensuite centrifugés à  $5000 \text{ tours.min}^{-1}$  pendant 5 minutes. L'acide est éliminé et le précipité est lavé 3 fois à l'eau ultrapure avant d'être séché à l'étuve à  $40^\circ\text{C}$  pendant 72h. Après séchage, les précipités de chlorure d'argent ont été envoyés au CEREGE (LN2C) pour la mesure du Cl et du  $^{36}\text{Cl}$ .

La Figure II.20 résume graphiquement toutes les étapes des radiochimies du  $^{36}\text{Cl}$ .



**Figure II.20** : Schéma récapitulatif de l'extraction et des radiochimies du  $^{36}\text{Cl}$ .

Pour s'assurer qu'il n'y a eu aucune contamination en  $^{36}\text{Cl}$  durant la préparation des échantillons (lors de la fusion alcaline et des radiochimies), des blancs d'eau ultrapure, d'hydroxyde de sodium 5M, de charbon actif et de filtres aérosol ont été préparés en suivant le même protocole que celui des échantillons.

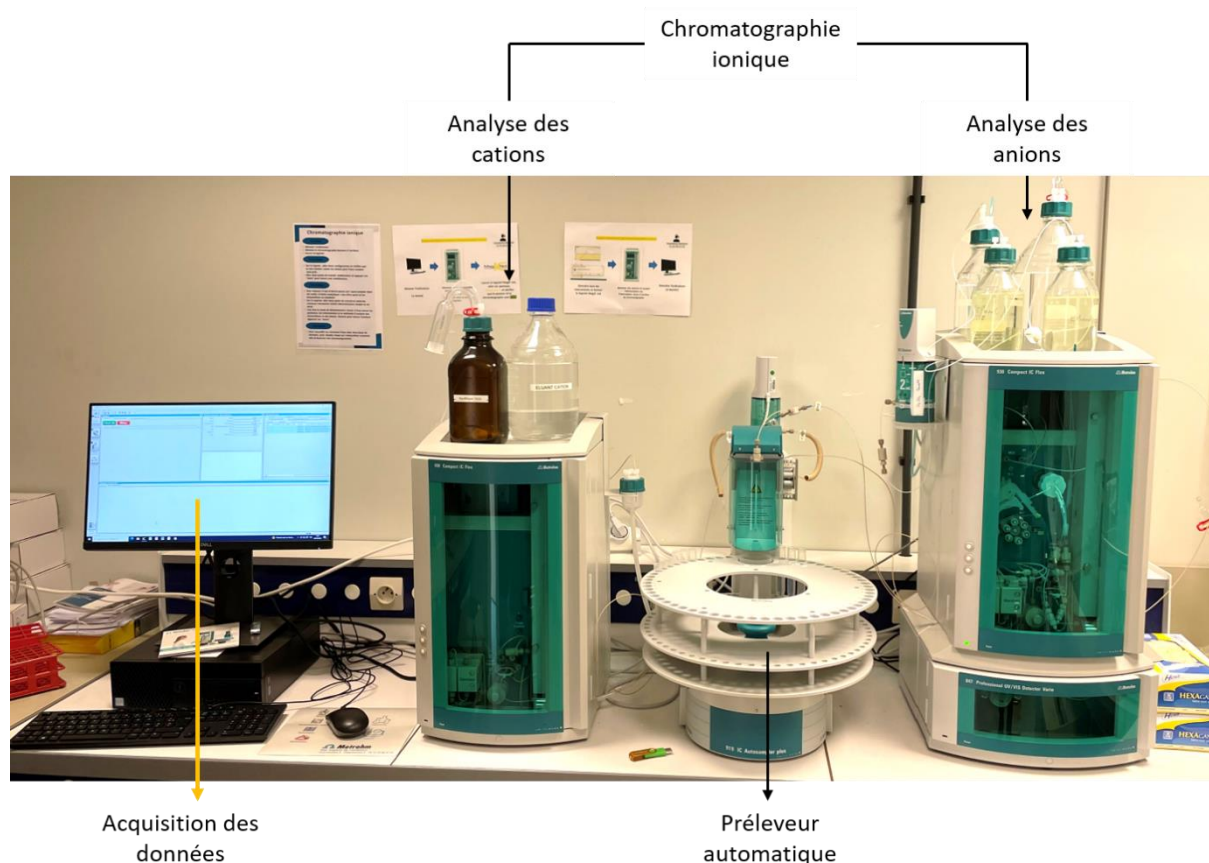


## II.2.4 Mesure du Cl et du $^{36}\text{Cl}$

Les mesures de Cl et de  $^{36}\text{Cl}$  ont été opérées par spectrométrie de masse par accélérateur (AMS) sur l'instrument national ASTER (accélérateur pour les sciences de la terre, l'environnement et les risques) (Finkel et al., 2013). Le Cl stable des échantillons a également été mesuré par chromatographie ionique. La chromatographie ionique a particulièrement été utilisée pour la mise au point du protocole d'extraction du Cl par fusion alcaline. Elle a aussi été utilisée pour réaliser des mesures de Cl dans les échantillons après dissolution du précipité d'AgCl dans l'ammoniac et s'assurer de l'absence de contamination en Cl.

### II.2.4.1 Mesure du Cl stable par chromatographie ionique

Le Cl stable des échantillons a été mesuré sur une chaîne de chromatographie ionique Metrohm 930 Compact IC Flex équipée d'un préleveur automatique 919 IC Autosampler Plus et d'un détecteur conductimétrique (Figure II.21).

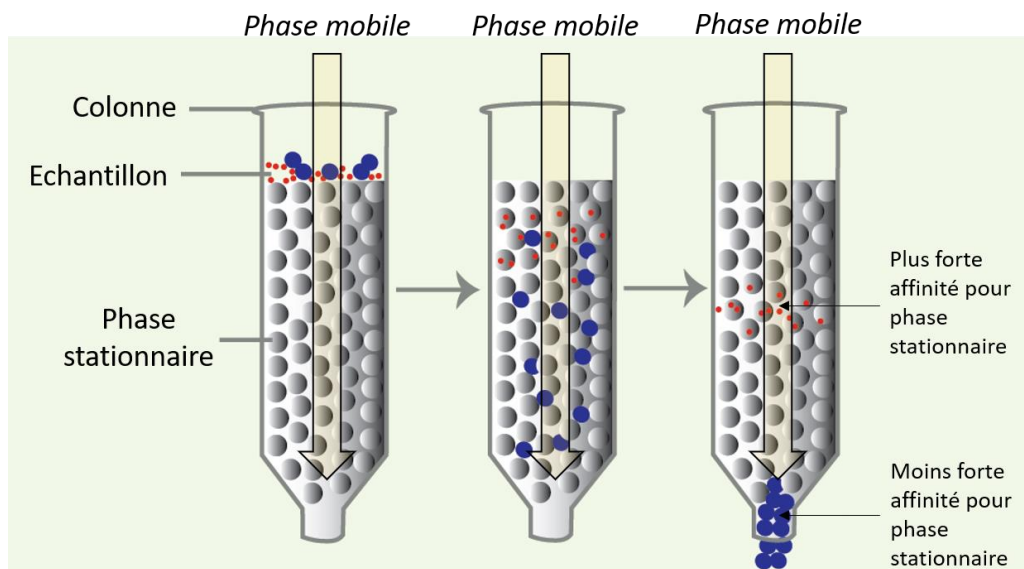


**Figure II.21** : Chaîne de chromatographie ionique utilisée pour la mesure du chlore stable des échantillons.

#### II.2.4.1.1 Principe de la chromatographie

La chromatographie est une technique analytique consistant à séparer et identifier les éléments chimiques d'un échantillon en les faisant migrer sur une phase stationnaire immobile, à l'aide d'une phase mobile, liquide ou gazeuse, de nature différente. Chaque molécule sera plus ou moins rapidement retenue sur la phase stationnaire selon son affinité pour, respectivement, la phase stationnaire et la phase mobile, permettant ainsi la séparation des différents éléments présents dans

le mélange (Ladram and Camus, 2012). La phase stationnaire immobile est généralement intégrée à une colonne dont les caractéristiques (longueur, diamètre, épaisseur de phase) varient en fonction du type de chromatographie. C'est donc au niveau de la colonne que la séparation prend place : les éléments ayant une forte affinité avec la colonne sont retenus et en ressortent très lentement, tandis que les composés qui ont une très faible affinité avec la colonne en sortent très vite (Figure II.22). Dans ces deux cas, les éléments sont entraînés à travers la colonne par la phase mobile qui est préparée de façon à pouvoir faire migrer même les composés ayant une très forte affinité avec la colonne.

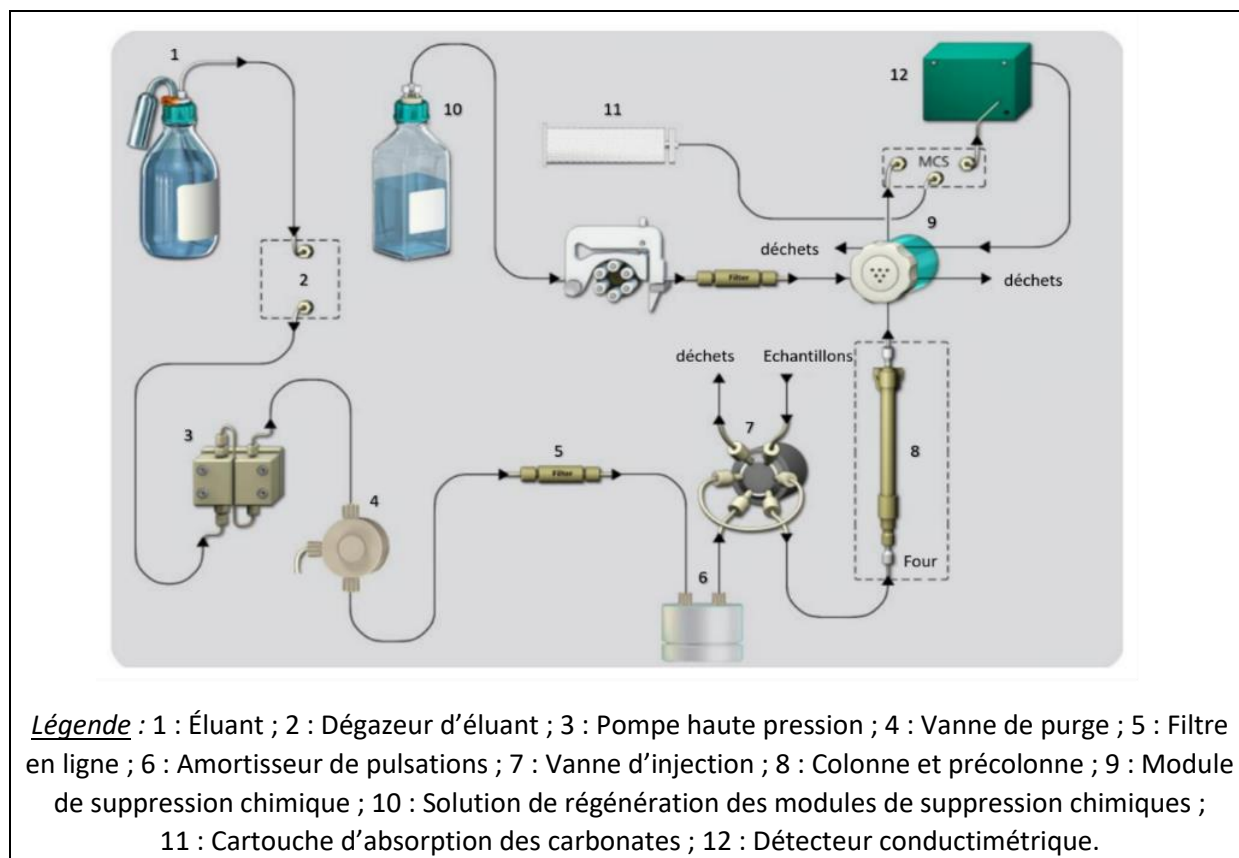


**Figure II.22** : Principe de séparation des éléments d'un échantillon dans une colonne chromatographique (adapté de Goldbio).

#### II.2.4.1.2 Chromatographie ionique

La chromatographie ionique aussi appelée chromatographie échangeuse d'ions est basée sur l'échange d'ions entre la phase mobile et la phase stationnaire qui a pour particularité d'être une résine échangeuse d'ions. Cette chromatographie est utilisée pour séparer les ions d'une solution (anions ou cations). La phase mobile est une solution aqueuse contenant un ou plusieurs électrolytes ; les électrolytes étant des minéraux portant des charges électriques. Généralement, en sortie de colonne, un détecteur conductimétrique mesure la conductivité des ions. Cette détection est souvent réalisée après le passage de la phase mobile dans un module de suppression chimique qui va éliminer la conductivité de l'électrolyte et ainsi améliorer la sensibilité de la détection.

La Figure II.23 représente le système de chromatographie ionique utilisé dans cette étude.

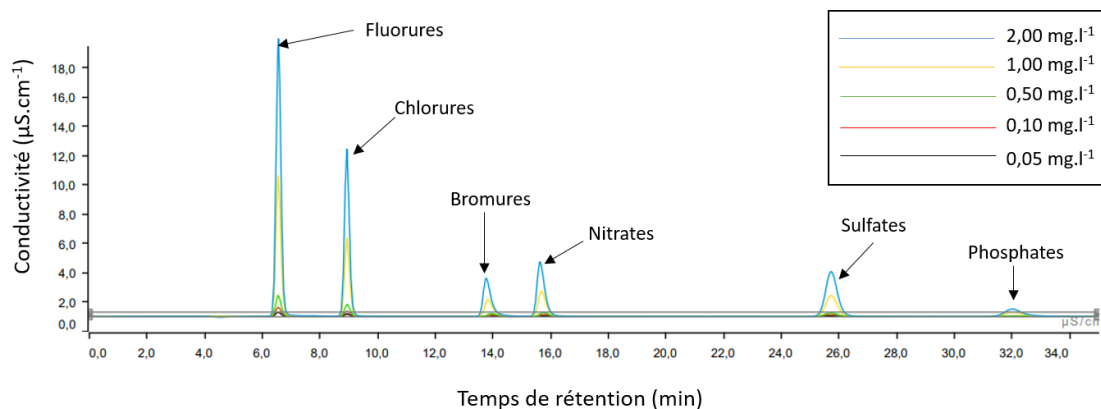


**Figure II.23 :** Schéma général du système de chromatographie ionique Metrohm compact IC Flex 930.

#### II.2.4.1.3 Méthodes d'analyses et acquisition des données

L'acquisition des données a été opérée sur le logiciel MagIC Net développé par Metrohm. Les anions présents dans les échantillons ont été identifiés à partir de leurs temps de rétention respectifs. Le temps de rétention peut se définir comme étant la durée écoulée entre l'injection d'un élément et sa détection par le détecteur en sortie de colonne. Un temps de rétention très faible implique donc que le composé est faiblement retenu par la colonne. Il faut toutefois noter que les temps de rétention changent si les conditions définies dans la méthode d'analyse sont modifiées. Ce n'est donc pas une valeur figée, mais une valeur dépendant de la configuration analytique (nature et teneur en électrolyte de l'éluant, débit, nature de la colonne, pH de l'échantillon, etc.). La quantification des anions a été réalisée à partir de l'aire du pic par rapport aux aires de pics de standards analytiques.

Pour les échantillons d'eau de pluie, la mesure du Cl stable a été réalisée sur chacun des échantillons quotidiens d'eau de pluie. La méthode utilisée pour cette analyse est une méthode de séparation et d'identification des ions contenues dans un échantillon d'eau. Elle a été développée par Metrohm et permet de mesurer les concentrations en Cl dissous dans l'eau, mais également celles anions majeurs retrouvés généralement dans l'eau de pluie (Figure II.24).



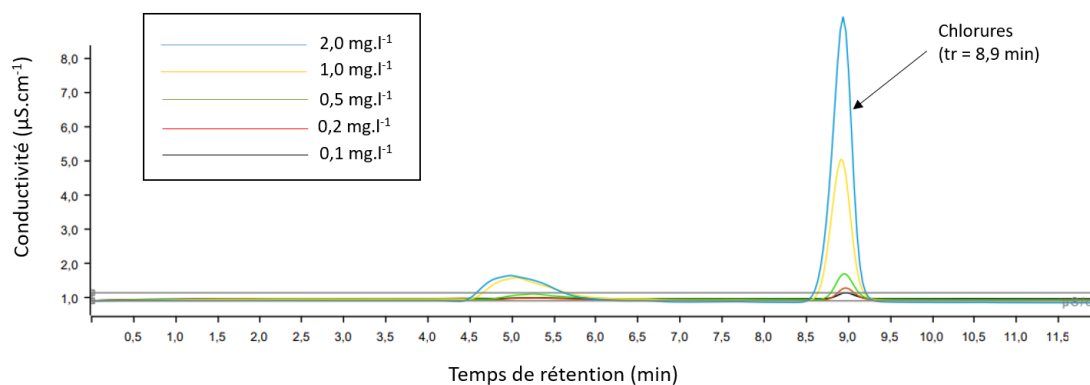
**Figure II.24 :** Chromatogrammes superposés des standards analytiques utilisés pour la quantification des anions dans un échantillon d'eau.

Le Tableau II.4 présente les temps de rétention servant à l'identification des anions mesurés par cette méthode.

**Tableau II.4 :** Temps de rétention des anions mesurés.

Nature de l'anion	Forme ionique	Temps de rétention (min)
Fluorures	$F^-$	6,5
Chlorures	$Cl^-$	9,0
Bromures	$Br^-$	14,0
Nitrates	$NO_3^-$	15,8
Sulfates	$SO_4^{2-}$	25,7
Phosphate	$PO_4^{2-}$	32,0

Pour les échantillons solides, la mesure du Cl stable est réalisée durant les radiochimies en prélevant 100 µl de solution après la première filtration de baryum. Le Cl étant dissous dans de l'ammoniac à cette étape, une méthode d'analyse des chlorures contenus dans de l'ammoniac à 10% a été développée (Figure II.25). L'ammoniac présentait en effet deux avantages : celui d'être une base faible donc susceptible de moins altérer la colonne et celui d'intervenir dans les radiochimies. La méthode développée a été validée par des standards analytiques de Cl dissous dans de l'ammoniac 10%.



**Figure II.25 :** Chromatogrammes superposés des standards analytiques utilisés pour la quantification des anions dans une solution d'ammoniac 10%.

Le Tableau II.5 présente les conditions d'analyses de ces 2 méthodes.

**Tableau II.5 :** Conditions analytiques des mesures de Cl stable par chromatographie ionique.

Paramètre	Méthode de mesure du Cl dans l'eau	Méthode de mesure du Cl dans l'ammoniac 10%
Eluant	5,0 mM de carbonate de sodium (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) 0,2 mM de bicarbonate de sodium (NaHCO <sub>3</sub> )	
Débit	0,6 mL.min <sup>-1</sup>	
Précolonne	Metrosep A Supp Guard/ 4,0	
Colonne	Metrosep A Supp 17 – 250 x 4,0mm x 5µm	
Température colonne	25°C	
Détection	Conductimétrie	
Volume injecté	2-80 µL dans une boucle de 100 µL	
Solution de régénération du module de suppression chimique	500 mM d'acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	
Points d'étalonnage (mg.l <sup>-1</sup> )	0,05 – 0,1 – 0,5 – 1,0 – 2,0	0,1 – 0,2 – 0,5 – 1,0 – 2,0
Durée d'acquisition	35 min	15 min
Limite de quantification	0,05 mg.l <sup>-1</sup>	0,10 mg.l <sup>-1</sup>
Temps de rétention de Cl <sup>-</sup>	9,0 min	8,9 min

#### II.2.4.2 Mesure du <sup>36</sup>Cl par spectrométrie de masse par accélérateur

Le <sup>36</sup>Cl est un isotope rare qui représente moins de 1 atome pour 10<sup>12</sup> atomes de Cl dans la nature. À la difficulté de devoir mesurer des rapports <sup>36</sup>Cl/Cl extrêmement faibles s'ajoute le fait que l'isobare stable du <sup>36</sup>Cl, le <sup>36</sup>S, est plusieurs millions de fois plus abondant que le <sup>36</sup>Cl dans l'environnement. Dès lors, mesurer précisément des rapports <sup>36</sup>Cl/Cl nécessite la Spectrométrie de Masse par Accélérateur (SMA) (Bouchez, 2015).

La mesure par SMA après dilution isotopique (DI-SMA) permet la détermination simultanée du <sup>36</sup>Cl et du Cl stable. Cette technique est présentée de façon exhaustive par Bouchez et al. (2015). Cette méthode repose sur l'ajout d'une quantité connue d'une solution de dopage enrichi isotopiquement (soit en <sup>35</sup>Cl, soit en <sup>37</sup>Cl) ou spike dans l'échantillon dont la teneur en Cl stable est inconnue. La mesure du rapport <sup>35</sup>Cl/<sup>37</sup>Cl du mélange binaire (Cl de l'échantillon et Cl du spike) permet de déterminer avec précision la teneur en Cl de l'échantillon.

Cette technique présente des avantages certains par rapport aux mesures indépendantes des concentrations de Cl et du <sup>36</sup>Cl. Premièrement, le <sup>36</sup>Cl et le Cl sont mesurés simultanément, sur la même fraction, ce qui réduit la taille de l'échantillon ainsi que le travail de laboratoire. Deuxièmement, le volume d'échantillon nécessaire est réduit par l'ajout de la solution d'enrichissement qui augmente la teneur en Cl de l'échantillon et facilite la formation d'un précipité important ; ceci permet d'ailleurs d'élargir le champ d'applications pratiques. Enfin, cette méthode peut fournir des analyses précises de la teneur en Cl stable, même à très faible concentration.

Cependant, son application nécessite des compétences analytiques et des efforts considérables pour d'obtenir des résultats fiables, en particulier lorsque la concentration de Cl est faible et/ou que le rapport <sup>36</sup>Cl/Cl est faible.

L'analyse du <sup>36</sup>Cl dans les différents échantillons a été réalisée par DI-SMA sur l'instrument national ASTER (Accélérateur pour les Sciences de la Terre, Environnement, Risques), cet instrument étant le seul à pouvoir mesurer des niveaux environnementaux de <sup>36</sup>Cl (Figure II.26). Son fonctionnement,

brièvement expliqué ci-dessous et a été plus largement décrit par Nottoli-Lepage, (2013). De plus amples informations concernant la mesure du  $^{36}\text{Cl}$  sont également disponibles dans les publications suivantes (Arnold et al., 2013; Braucher et al., 2018; Finkel et al., 2013; Galindo-Uribarri et al., 2007; Klein et al., 2008).



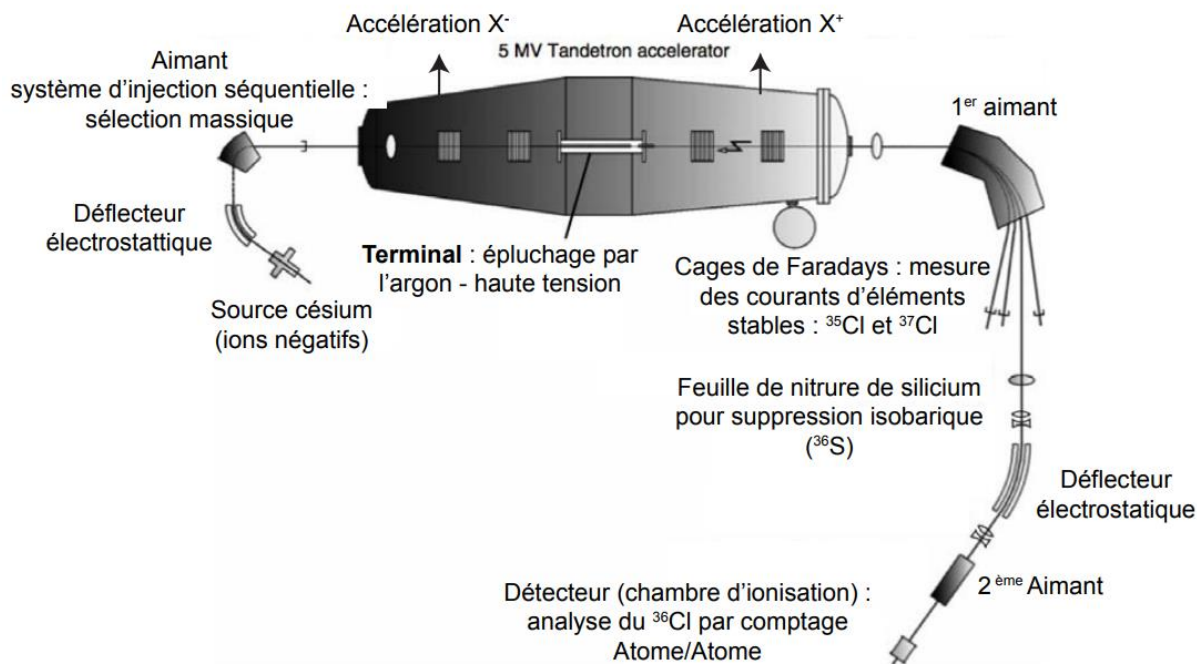
**Figure II.26 :** Photographie de l'instrument national ASTER (Pupier, 2015).

#### II.2.4.2.1 Principe de la SMA

La SMA repose sur le même principe que la spectrométrie de masse conventionnelle, à savoir la production à partir d'une cible d'un faisceau d'ions auquel est communiquée une énergie cinétique suffisante pour permettre la séparation dans un champ magnétique des différents isotopes en fonction de leur masse et de leur charge et enfin leur analyse dans des détecteurs adéquatement positionnés. La résolution en abondance ne permet pas de séparer précisément dans un champ magnétique deux isobares si l'un est des millions de fois plus abondant que l'autre, ce qui est précisément le cas pour le  $^{36}\text{Cl}$  et le  $^{36}\text{S}$ . Il convient alors d'utiliser le fait que deux isobares sont des éléments chimiques ayant un numéro atomique ( $Z$ ) différent et que lors de la traversée d'une fine épaisseur de matière, un élément chimique perd une quantité d'énergie proportionnelle au carré de son numéro atomique effectif (loi de Bethe-Bloch). C'est pourquoi un accélérateur de particules est inséré dans le spectromètre de masse, afin de communiquer une énergie suffisante aux ions permettant ainsi la séparation des deux isobares (Bouchez, 2015).

Comme illustré en Figure II.27, l'instrument national ASTER est composé de trois parties :

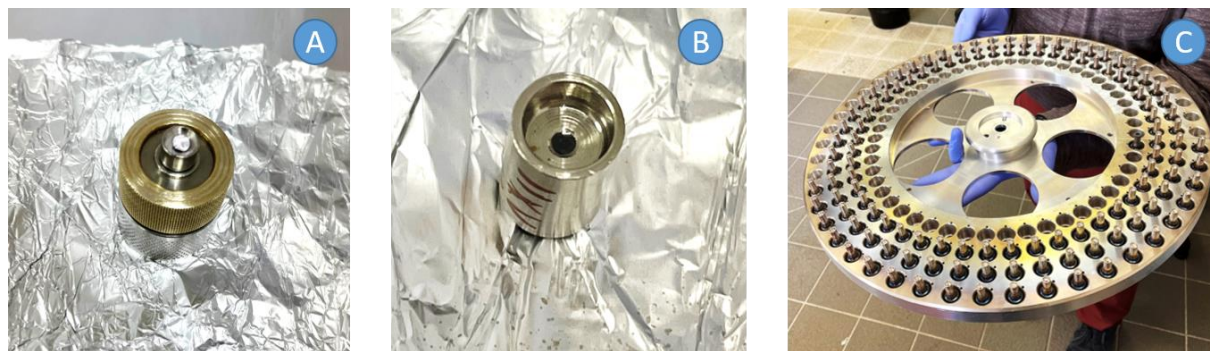
- un système d'introduction ;
- un accélérateur de particules ;
- un système de détection (Pupier, 2015).



**Figure II.27** : Schéma de principe de l'instrument national ASTER (Pupier, 2015).

#### II.2.4.2.1.1 Système d'introduction

Au terme des radiochimies, le Cl et le  $^{36}\text{Cl}$  initialement présents dans l'échantillon à analyser sont sous forme d'une pastille d'AgCl. Cette pastille est introduite et compactée dans une cathode en nickel lors de l'étape dite du cathodage et la cathode est placée dans un carrousel (Figure II.28).



**Figure II.28** : Cathodage des pastilles d'AgCl : (A) une étape du cathodage ; (b) Pastille cathodée ; (C) carrousel contenant les cathodes.

L'atmosphère du carrousel est maintenue sous vide afin de préserver les échantillons de possibles détériorations pouvant être induites par l'humidité de l'air. L'échantillon est ionisé par bombardement d'ions césium ( $\text{Cs}^+$ ) dans une source d'ions maintenue sous un vide d'environ  $10^{-7}$  bar et conduit à la production d'ions Cl<sup>-</sup>. La source utilisée est une source de High Voltage Engineering (HVE), modèle SO110B. Un déflecteur électrostatique à  $54^\circ$  placé après la source permet de réaliser une première séparation grossière des ions en fonction de leur rapport  $E/Z$  ( $E$  étant l'énergie de la particule ( $J$ ) et  $Z$  sa charge). Un aimant d'injection filtre ensuite les ions en fonction de leur rapport  $ME/Z^2$  permettant d'injecter les seuls ions d'intérêt dans l'accélérateur ; dans notre cas le  $^{35}\text{Cl}$ , le  $^{36}\text{Cl}$  et le  $^{37}\text{Cl}$

( $M$  étant la masse de la particule en kg). Munie d'une chambre isolée, l'aimant d'injection permet par application d'une différence de potentiel adéquate de faire varier l'énergie des ions à son point d'injection de telle sorte que l'énergie ( $E$ ) associée à une masse donnée ( $M$ ) corresponde à son rayon de courbure ( $\rho$ ),  $\rho$  étant proportionnel au produit  $M \times E$ . L'aimant d'injection peut dès lors injecter de manière pulsée et à haute fréquence successivement les masses 35, 36 et 37. De plus, aucun autre élément n'est théoriquement introduit dans l'accélérateur lors de ces changements d'énergie.

#### *II.2.4.2.1.2 Accélérateur de particules*

L'accélérateur de particules est un tandem de 5 Méga Volts (5 MV) de la société High Voltage Engineering Europa (Gott dang et al., 2002). L'accélération des particules est assurée par un champ électrique statique. Deux structures accélératrices (une négative et une positive) sont présentes de part et d'autre de l' "éplucheur", situé dans le terminal (Gott dang et al., 2002). Ces structures maintenues sous un vide d'environ  $10^{-7}$  mbar sont composées d'une alternance d'électrodes en titane (conducteur) et de verre (isolant) reliés par une résistance. La différence de potentiel électrique croissante (de la masse à 5 MV) répartie grâce aux résistances sur les différentes électrodes de la première partie de l'accélérateur crée un gradient de champ électrique qui accélère les ions négatifs jusqu'au terminal. Au niveau de ce dernier, les ions négatifs énergétiques interagissent avec de l'argon qui y circule à une pression de  $0,5$  à  $2 \times 10^{-2}$  mbar. Ces interactions ions négatifs-matière induisent un épluchage du cortège électronique transformant les ions négatifs en ions positifs allant dans le cas du chlore jusqu'à l'état de charge  $\text{Cl}^{5+}$ . Ces ions sont ensuite réaccélérés dans la deuxième structure accélératrice dans laquelle la différence de potentiel décroissante (de 5MV à la masse) répartie grâce aux résistances sur les différentes électrodes de la seconde partie de l'accélérateur crée un gradient de champ électrique qui accélère les ions positifs jusqu'à la sortie de l'accélérateur. La pression du gaz "éplucheur" et la tension du terminal sont optimisées afin que le rendement d'épluchage (ions négatifs entrants/charges positives créées) soit maximum. L'ensemble du système accélérateur est contenu dans un tank renfermant un gaz isolant, l'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ), à une pression d'environ 6 bars.

#### *II.2.4.2.1.3 Système de détection*

À la sortie de l'accélérateur, les ions positifs sont triés en fonction de leur masse dans un premier aimant à  $90^\circ$ . L'intensité du champ magnétique appliqué est telle que le rayon de courbure de l'aimant corresponde à la trajectoire du faisceau de  $^{36}\text{Cl}$ . Les résidus des interférents moléculaires, dissociés dans l'accélérateur, ainsi que les isotopes stables sont alors déviés de la trajectoire du faisceau d'ions dont l'analyse sera poursuivie. Le  $^{35}\text{Cl}$  et le  $^{37}\text{Cl}$  sont mesurés dans des cages de Faraday ajustables décalées par rapport à la trajectoire correspondant au rayon de courbure. Une feuille amovible de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) de  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur positionné sur la trajectoire correspondant au rayon de courbure de l'aimant d'analyse à  $90^\circ$  après ces cages de Faraday, permet la séparation isobarique du  $^{36}\text{Cl}$  et du  $^{36}\text{S}$ . Les trajectoires des isobares sont ensuite séparées en fonction des énergies rendues différentes par la traversée de la feuille en nitrure de silicium par la succession d'un déflecteur électrostatique à  $35^\circ$  et d'un dernier aimant à  $30^\circ$ .

Les ions  $^{36}\text{Cl}^{5+}$  atteignent finalement un détecteur à chambre d'ionisation où ils sont comptés un à un. La chambre d'ionisation remplie d'isobutane à une pression réglable possède quatre anodes espacées d'une trentaine de cm. Le passage d'un ion dans le gaz du détecteur est détecté et caractérisé en mesurant la charge totale qu'il produit en ionisant ce dernier. La combinaison des signaux mesurés sur chaque électrode lors du passage de la particule permet de déterminer à la fois son énergie totale et son numéro atomique. En effet, le nombre d'électrons collectés sur chaque électrode est proportionnel à la perte d'énergie des particules dans le gaz, qui est elle-même fonction du numéro atomique de la particule (loi de Bethe-Bloch). La caractérisation de l'ion incident est donc sans



ambiguïté. De plus, la pression du gaz est ajustée de sorte que les ions les plus énergétiques soient totalement arrêtés au niveau de la quatrième électrode.

#### II.2.4.2.2 Acquisition des résultats

À l'issue de la mesure par SMA, les résultats obtenus sont exprimés en ratio isotopique  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ,  $^{36}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$  et  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ . Ces rapports ont été obtenus par normalisation par rapport à l'étalon interne SM-CL-12 avec une valeur  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  assignée de  $(1,428 \pm 0,021) \times 10^{-12}$  et en supposant un rapport  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$  environnemental de 3,127 (Merchel et al., 2011).

La quantité d'atomes de Cl stable de chaque échantillon ( $n \text{ at } Cl_{\text{éch}}$ ) est ensuite calculé à partir des rapports isotopiques obtenus par la SMA, de la masse et des caractéristiques du spike ou solution d'enrichissement, et par l'équation (Eq. II.3) :

$$n \text{ at } Cl_{\text{éch}} = (A + 1) \times n \text{ at } ^{37}\text{Cl}_{\text{spike}} \times \left[ \frac{(C - B)}{(A - C)} \right] \quad (\text{Eq. II.3})$$

Avec  $n \text{ at}$  le nombre d'atomes de Cl ; A le rapport isotopique  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$  environnemental (3,127) ; B : le rapport isotopique  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$  du spike ou solution d'enrichissement ; C : le rapport isotopique  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$  mesuré par SMA.

Les propriétés de la solution d'enrichissement isotopique sont présentées dans le Tableau II.6.

**Tableau II.6** : Caractéristiques de la solution d'enrichissement isotopique  $\text{Na}^{35}\text{Cl}$ .

Caractéristiques du spike ou solution de dopage isotopique		Incertitudes
Moyenne mesurée du rapport $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ =	294	1,7
Moyenne mesurée du rapport $^{36}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ =	$2,123 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
% $^{35}\text{Cl}$ =	99,661%	0,0019%
% $^{37}\text{Cl}$ =	0,339%	
Masse molaire du Cl spike [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] =	34,976	0,0010
Concentration du spike en Cl [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ] =	6,00	0,05

Quant à la quantité d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$  dans chaque échantillon ( $n \text{ at } ^{36}\text{Cl}_{\text{éch}}$ ), elle est calculée à partir de l'équation (Eq. II.4) :

$$n \text{ at } ^{36}\text{Cl}_{\text{éch}} = D \times [(n \text{ at } Cl_{\text{éch}} \times \%^{35}\text{Cl}_{\text{éch}}) + (n \text{ at } Cl_{\text{spike}} \times \%^{35}\text{Cl}_{\text{spike}})] \quad (\text{Eq. II.4})$$

Avec D le rapport isotopique  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  mesuré par SMA.

### II.3 Calculs des dépôts secs et humides de $^{36}\text{Cl}$ à partir des résultats de la SMA

#### II.3.1 Calculs des teneurs environnementales en Cl et $^{36}\text{Cl}$

Ce paragraphe présente les équations de calculs des teneurs environnementales en Cl et  $^{36}\text{Cl}$  à partir des résultats des équations précédentes (Eq. II.3 et Eq. II.4). Elles sont applicables au Cl et au  $^{36}\text{Cl}$

exprimés tous deux en nombre d'atomes pour plus de simplicité. Pour le  $^{36}\text{Cl}$ , l'expression en quantité d'atomes ( $n \text{ at}$ ) peut toutefois être convertie en activité massique ( $Bq$ ) par l'équation (Eq. II.5) :

$$A_{\text{éch}} = \left( \left( \frac{n \text{ at } ^{36}\text{Cl}_{\text{éch}}}{Na} \right) \times A_{\text{chlore } 36} \times M_{\text{chlore } 36} \right) \quad (\text{Eq. II.5})$$

Avec,  $A_{\text{éch}}$  = activité massique de l'échantillon (Bq) ;  $n \text{ at } ^{36}\text{Cl}_{\text{éch}}$  = nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$  de l'échantillon ;  $Na$  = Nombre d'Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23}$  atomes.mol $^{-1}$ ) ;  $A_{\text{chlore } 36}$  = activité massique du  $^{36}\text{Cl}$  ( $1,22 \cdot 10^9$  Bq.g $^{-1}$ ) ;  $M_{\text{chlore } 36}$  = masse molaire du  $^{36}\text{Cl}$  (36 g.mol $^{-1}$ ).

### II.3.1.1 Teneurs dans l'atmosphère

À partir du dispositif de prélèvement séparant la forme gazeuse de la forme particulaire, des concentrations relatives à chaque fraction peuvent être calculées.

#### II.3.1.1.1 Fraction gazeuse

La teneur moyenne en Cl et  $^{36}\text{Cl}$  sous forme gazeuse ( $C_{\text{gaz}}^{\text{atmo}}$ , at.m $^{-3}$  d'air) durant une campagne est déterminée à partir des équations suivantes (Eq. II.6 et Eq. II.7) :

$$C_{\text{gaz}}^{\text{atmo}} = \frac{n \text{ at } X_{\text{éch corrigé}}}{V_{\text{prélevé}}} \quad (\text{Eq. II.6})$$

Avec

$$n \text{ at } X_{\text{éch corrigé}} = \left( \frac{n \text{ at } X_{\text{éch}}}{m_{\text{éch}}} - \frac{n \text{ at } X_{\text{blanc de charbon actif}}}{m_{\text{blanc de charbon actif}}} \right) \times m_{\text{éch}} \quad (\text{Eq. II.7})$$

Et  $X$  = Cl ou  $^{36}\text{Cl}$  (nombre d'atomes) ;  $V_{\text{prélevé}}$  = volume d'air prélevé durant la campagne (m $^3$  d'air) ;  $m$  = masse pesée (g).

Si  $m_{\text{éch}} = m_{\text{blanc de charbon actif}}$ , alors l'équation Eq. II.7 peut être simplifiée en l'équation suivante (Eq. II.8) :

$$n \text{ at } X_{\text{éch corrigé}} = n \text{ at } X_{\text{éch}} - n \text{ at } X_{\text{blanc de charbon actif}} \quad (\text{Eq. II.8})$$

Avec  $X$  = Cl ou  $^{36}\text{Cl}$  (en nombre d'atomes).

Dans notre cas, la cartouche de charbon actif utilisé pour le prélèvement de la fraction gazeuse contenait 3 couches. Ainsi, les équations précédentes (Eq. II.6 et Eq. II.7) sont applicables à chacune des couches. En supposant une migration des gaz piégés dans la cartouche depuis les couches supérieures vers les couches inférieures, le recalcul du Cl ou du  $^{36}\text{Cl}$  piégé dans la totalité de la cartouche peut être déterminé par l'équation issu d'une suite mathématique (Eq. II.9) :

$$C_{\text{gaz}}^{\text{atmo}} = \frac{C_{\text{sup}}^2}{(C_{\text{sup}} - C_{\text{inf}})} \quad (\text{Eq. II.9})$$

Avec  $C_{sup}$  et  $C_{inf}$  deux couches successives de la cartouche de charbon actif ;  $C_{sup}$  = concentration atmosphérique de Cl ou  $^{36}\text{Cl}$  dans la couche supérieure ;  $C_{inf}$  = concentration atmosphérique de Cl ou  $^{36}\text{Cl}$  dans la couche inférieure.

#### II.3.1.1.2 Fraction particulaire

La teneur moyenne en Cl et  $^{36}\text{Cl}$  sous forme particulaire ( $C_{part}^{atmo}$ , at.m<sup>-3</sup> d'air) durant une campagne est déterminée à partir des équations suivantes (Eq. II.10 et Eq. II.11) :

$$C_{part}^{atmo} = \frac{n \text{ at } X_{éch \text{ corrigé}}}{V_{prélevé}} \quad (\text{Eq. II.10})$$

Avec

$$n \text{ at } X_{éch \text{ corrigé}} = n \text{ at } X_{éch} - n \text{ at } X_{blanc \text{ de filtre}} \quad (\text{Eq. II.11})$$

Et  $X$  = Cl ou  $^{36}\text{Cl}$  (nombre d'atomes) ;  $V_{prélevé}$  = volume d'air prélevé durant la campagne (m<sup>3</sup> d'air).

#### II.3.1.2 Teneurs dans l'eau de pluie

La teneur moyenne en Cl et  $^{36}\text{Cl}$  dissous dans l'eau de pluie ( $C_{edp}$ , at.l<sup>-1</sup>) durant une campagne est déterminée à partir des équations suivantes (Eq. II.12 et Eq. II.13) :

$$C_{edp} = \frac{n \text{ at } X_{éch \text{ corrigé}}}{V_{éch \text{ composite}}} \quad (\text{Eq. II.12})$$

Avec

$$n \text{ at } X_{éch \text{ corrigé}} = n \text{ at } X_{éch} - n \text{ at } X_{blanc \text{ eau ultrapure}} \quad (\text{Eq. II.13})$$

Et  $X$  = Cl ou  $^{36}\text{Cl}$  (nombre d'atomes) ;  $V_{éch \text{ composite}}$  = volume d'eau de pluie composite (l).

#### II.3.1.3 Teneurs dans l'herbe

La concentration massique en Cl et  $^{36}\text{Cl}$  dans le blanc d'herbe ( $C_{blanc}^{herbes}$ , at.g<sup>-1</sup>) et dans l'échantillon d'herbe prélevé en fin de campagne ( $C_{lys}^{herbes}$ , at.g<sup>-1</sup>) est déterminée à partir des équations suivantes (Eq. II.14 et Eq. II.15) :

$$C_y^{herbes} = \frac{n \text{ at } X_y \text{ corrigé}}{m_y} \quad (\text{Eq. II.14})$$

Avec

$$n \text{ at } X_y \text{ corrigé} = n \text{ at } X_y - n \text{ at } X_{blanc \text{ de NaOH}} \quad (\text{Eq. II.15})$$

Et  $X = \text{Cl}$  ou  $^{36}\text{Cl}$  (nombre d'atomes) ;  $Y = \text{blanc d'herbe}$  ou échantillon d'herbe prélevé en fin de campagne ;  $m_y = \text{masse sèche d'herbe ajoutée dans le creuset en amont de la fusion alcaline (g)}$ .

La concentration du Cl et du  $^{36}\text{Cl}$  dans l'herbe peut aussi être exprimée par unité de surface ( $C_y^{\text{herbes}}$ ,  $\text{at.m}^{-2}$ ) à partir de l'équation (Eq. II.16) :

$$C_y^{\text{herbes}} = \frac{n \text{ at } X_y \text{ corrigé} \times m_{y,\text{totale}}}{m_y \times S_y} \quad (\text{Eq. II.16})$$

Avec  $X = \text{Cl}$  ou  $^{36}\text{Cl}$  (nombre d'atomes) ;  $Y = \text{blanc d'herbe}$  ou échantillon d'herbe prélevé en fin de campagne ;  $m_y = \text{masse sèche d'herbe ajoutée dans le creuset en amont de la fusion alcaline (g)}$  ;  $m_{y,\text{totale}} = \text{masse sèche totale d'herbe prélevée (g)}$  ;  $S_y = \text{surface de l'herbe (m}^2\text{)}$ .

### II.3.2 Quantification des dépôts

#### II.3.2.1 Les dépôts secs

##### II.3.2.1.1 Les flux de dépôt sec

Le flux de dépôt sec ( $F_{\text{sec}}$ ,  $\text{at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) d'une campagne est calculé à partir de la différence en termes de quantités de Cl ou  $^{36}\text{Cl}$  entre le blanc d'herbe et l'échantillon d'herbe récolté en fin de campagne, exprimés par unité de surface et de temps. Il est calculé par l'équation (Eq. II.17) :

$$F_{\text{sec}} = \frac{C_{\text{Lys}}^{\text{herbes}} - C_{\text{blanc}}^{\text{herbes}}}{d} \quad (\text{Eq. II.17})$$

Avec  $C_{\text{Lys}}^{\text{herbes}}$  = concentration en Cl ou  $^{36}\text{Cl}$  de l'échantillon d'herbe prélevé en fin de campagne ( $\text{at.m}^{-2}$ ) ;  $C_{\text{blanc}}^{\text{herbes}}$  = concentration en Cl ou  $^{36}\text{Cl}$  du blanc d'herbe ( $\text{at.m}^{-2}$ ) ;  $d$  = durée de la campagne (s).

##### II.3.2.1.2 Les vitesses de dépôt sec

La vitesse de dépôt sec totale (gaz et particules) et expérimentale d'une campagne ( $V_d$ ,  $\text{m.s}^{-1}$ ) est calculée par l'équation (Eq. II.18) :

$$V_d = -\frac{F_{\text{sec}}}{C^{\text{atmo}}} \quad (\text{Eq. II.18})$$

Avec  $C^{\text{atmo}}$  la concentration moyenne de Cl ou  $^{36}\text{Cl}$  dans l'atmosphère (fraction gazeuse + fraction particulaire) durant la campagne concernée. Elle est calculée par l'expression (Eq. II.19) :

$$C^{\text{atmo}} = \frac{n \text{ at } X_{\text{gaz}} + n \text{ at } X_{\text{particulaire}}}{V_{\text{prélevé}}} \quad (\text{Eq. II.19})$$

Avec  $X = \text{Cl}$  ou  $^{36}\text{Cl}$  (nombre d'atomes) ;  $n \text{ at } X_{\text{gaz}}$  = nombre d'atomes de  $X$  dans la fraction gazeuse ;  $n \text{ at } X_{\text{particulaire}}$  = nombre d'atomes de  $X$  dans la fraction particulaire ;  $V_{\text{prélevé}}$  = volume d'air prélevé ( $\text{m}^3$ ).

### II.3.2.2 Dépôts humides

#### II.3.2.2.1 Flux de dépôt humide rapportés à la durée de la campagne

Le flux de dépôt humide ( $F_{humide}$ ,  $\text{at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) d'une campagne est calculé à partir de la concentration en Cl ou  $^{36}\text{Cl}$  dans l'échantillon composite d'eau de pluie, la pluviométrie et la durée de la campagne. Il est calculé par l'équation (Eq. II.20) :

$$F_{humide} = \frac{C_{edp} \times \text{Pluviométrie}}{d} \quad (\text{Eq. II.20})$$

Avec  $C_{edp}$  = concentration de Cl ou  $^{36}\text{Cl}$  dans l'eau de pluie ( $\text{at.l}^{-1}$ ) ;  $d$  = durée de la campagne (s) ; et la pluviométrie de la campagne qui est récupérée sur la station météorologique ( $\text{l.m}^{-2}$ ).

#### II.3.2.2.2 Flux de dépôt humide rapportés à la durée de pluie

Le flux de dépôt humide peut aussi être exprimé par rapport à la durée de la pluie afin de montrer le flux réel de dépôt lors des événements pluvieux. Ce flux de dépôt humide réel ( $F'_{humide}$ ,  $\text{at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) peut être calculé par l'équation (Eq. II.21) :

$$F'_{humide} = \frac{C_{edp} \times \text{Pluviométrie}}{d'} \quad (\text{Eq. II.21})$$

Avec  $C_{edp}$  = concentration de Cl ou  $^{36}\text{Cl}$  dans l'eau de pluie ( $\text{at.l}^{-1}$ ) ;  $d'$  = durée de la pluie calculée à partir des données de la station météorologique (s).

## II.4 Conclusions

Afin de répondre au premier objectif de cette thèse qu'est la quantification des dépôts secs et humides de  $^{36}\text{Cl}$  sur une prairie, un dispositif expérimental a été mis en place sur le site de la plateforme technique IRSN La Hague. Par sa position géographique, ce site offre en effet la possibilité d'effectuer des prélèvements environnementaux sous les vents de l'usine Orano La Hague qui est un émetteur chronique de faibles quantités de  $^{36}\text{Cl}$ . A travers 28 campagnes expérimentales s'étendant sur 16 mois, l'air (gaz et particules), l'eau de pluie et des échantillons d'herbe ont été collectés sur la PTILH. Afin de quantifier de façon distincte les dépôts secs et les dépôts humides, le collecteur d'eau de pluie était équipé d'un détecteur de précipitations. L'eau de pluie n'était donc collectée qu'au moment des précipitations. Equipé du même type de détecteur de précipitations, un abri mobile recouvrait la parcelle d'herbe lors des événements pluvieux. A la suite des prélèvements, les échantillons ont été rapportés au laboratoire. Ils ont ensuite subi une extraction du Cl par fusion alcaline suivi d'une préparation radiochimique nécessaire à la mesure du  $^{36}\text{Cl}$ . Cette mesure a été opérée par Spectrométrie de Masse par Accélérateur au LN2C-CEREGE par l'équipe ASTER.

## Chapitre III : Paramétrisation des dépôts secs et humides du $^{36}\text{Cl}$ gazeux et particulaire

---

### III.1 Modélisation des dépôts secs

#### III.1.1 Modèle de dépôt sec des gaz

Le modèle choisi pour la paramétrisation du dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux est le modèle "Big-Leaf" reposant sur l'analogie électrique. Le choix de ce modèle se base sur sa simplicité et sur sa capacité à estimer des vitesses de dépôt plus fiables que des modèles plus sophistiqués (Zhang et al., 2002b).

Pour rappel, cette paramétrisation définit la vitesse de dépôt comme étant l'inverse de la somme des résistances au transfert des gaz vers le substrat végétal (Eq. III.1) :

$$V_d = \frac{1}{\sum R} = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \quad (\text{Eq. III.1})$$

Elle repose donc sur la détermination de 3 résistances à savoir les résistances aérodynamiques ( $R_a$ ), quasi laminaire ( $R_b$ ) et de canopée ( $R_c$ ) étant liées elles-mêmes aux propriétés générales de la basse atmosphère ou de la surface à travers l'équation (Eq. III.2) :

$$\sum R = \underbrace{\left( \frac{1}{k u^*} \left[ 0,74 \ln \left( \frac{z}{z_0} \right) - \Psi_H \right] \right)}_{R_a} + \underbrace{\left( \frac{z}{k u^*} \left( \frac{v}{D_i} \right)^{\frac{2}{3}} \right)}_{R_b} + \underbrace{\left( \frac{(R_{ns} \times (1 - W_{st})) + R_{st} + R_m}{(R_{st} + R_m) \times R_{ns}} \right)}_{R_c} \quad (\text{Eq. III.2})$$

Avec  $u^*$  étant la vitesse de frottement de l'air,  $K$  la constante de Von Karman,  $z$  la hauteur de l'anémomètre,  $z_0$  la longueur de rugosité,  $\Psi_H$  la fonction de correction de stabilité pour la chaleur,  $\nu$  étant la viscosité cinématique de l'air,  $D_i$  la diffusivité moléculaire de l'espèce considérée dans l'air,  $W_{st}$  la fraction de blocage stomatique,  $R_{st}$  la résistance stomatique,  $R_m$  la résistance du mésophylle et  $R_{ns}$  la résistance non stomatique.

Sachant que les résistances  $R_a$  et  $R_b$  sont assez similaires sur les surfaces végétales, la paramétrisation du modèle "Big-Leaf" pour une espèce gazeuse consiste généralement à la détermination de la résistance de surface ( $R_c$ ) pour cette espèce, à travers les paramétrisations de la fraction de blocage stomatique ( $W_{st}$ ), la résistance stomatique ( $R_{st}$ ), la résistance du mésophylle ( $R_m$ ) et la résistance non stomatique ( $R_{ns}$ ).

##### III.1.1.1 Résistance stomatique

La résistance stomatique ( $R_{st}$ ) désigne la résistance au transport des espèces chimiques à travers les stomates et donc les échanges avec les tissus internes de la plante (Hosker and Lindberg, 1982). Les stomates sont les orifices présents sur l'épiderme des feuilles d'une plante. Ils sont constitués par les cellules de garde et permettent la régulation des échanges gazeux entre les feuilles et l'atmosphère. L'ouverture des pores stomataux est essentielle pour les échanges de  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_2$  dans les feuilles pour la photosynthèse. En échange, les plantes perdent 95 % de leur eau par transpiration dans l'atmosphère. Les cellules de garde contrôlent donc l'apport de  $\text{CO}_2$  et la perte d'eau qui sont indispensables à la croissance et la physiologie de la plante entière. Une augmentation transitoire de 10 à 15°C au-dessus de la température ambiante est généralement considérée comme un choc thermique ou un stress thermique, qui affectent négativement la croissance des plantes, la photosynthèse, la respiration, la relation avec l'eau et la stabilité des membranes des plantes. Dans l'obscurité, des concentrations élevées de  $\text{CO}_2$  résultant de la respiration stimulent la fermeture des stomates. D'autres facteurs environnementaux tels que l'humidité, la température et l'intensité de la lumière affectent l'ouverture et la fermeture des stomates. L'humidité de surface joue également un rôle important. Un composé hygroscopique est plus facilement absorbé qu'un composé hydrophobe.

L'efficacité de diffusion d'un gaz à travers les stomates dépend des propriétés physiques et chimiques du gaz diffusant et des facteurs biologiques tels que l'ouverture et la fermeture des stomates et la résistance stomatique associée. La résistance stomatique des feuilles dépend des facteurs tels que le type, l'âge et l'état de la plante, ce dernier aspect étant influencé par la disponibilité de l'eau, le niveau de rayonnement solaire, la température de l'air et la concentration de CO<sub>2</sub> dans l'air, mais aussi des autres polluants ou gaz présents dans le milieu (Bah, 2021).

Les paramètres influençant directement la résistance stomatique sont donc :

- les propriétés du couvert végétal, y compris le potentiel hydrique de la plante, la longueur de rugosité et l'indice de surface foliaire. Pour rappel, la LAI est la surface foliaire totale par unité de surface du sol (m<sup>2</sup>.m<sup>-2</sup> de sol) (Sakai et al., 1997) ;
- les propriétés physiques et chimiques du gaz, y compris la solubilité et la diffusivité moléculaire ;
- les conditions météorologiques comme la température et le rayonnement solaire.

L'ouverture et la fermeture des stomates étant conditionnées par la température et le rayonnement solaire, la résistance stomatique a été définie par Wesely (1989) par Eq. III.3 :

$$R_{st} = r_i \{1 + [200(SR + 0,1)^{-1}]^2\} \{400[T(40 - T)]^{-1}\} \quad (\text{Eq. III.3})$$

Avec  $r_i$  la résistance stomatique minimale pour la vapeur d'eau (s.m<sup>-1</sup>),  $SR$  le rayonnement solaire global (W.m<sup>-2</sup>) et  $T$  la température de l'air (°C) comprise entre 0 et 40°C.

Les valeurs de  $r_i$  ont été définies par Wesely (1989) pour divers types de couvert végétal et en fonction des saisons. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau III.1.



**Tableau III.1** : Valeurs de  $r_i$  définies pour les dépôts de gaz sur divers types de couvert (Wesely, 1989).

Résistances stomatiques minimales ( $r_i$ ) selon les catégories saisonnières <sup>c</sup>	Type d'utilisation des terres <sup>b</sup>										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	9999 <sup>a</sup>	60	120	70	130	100	9999	9999	80	100	150
II	9999	9999	9999	9999	250	500	9999	9999	9999	9999	9999
III	9999	9999	9999	9999	250	500	9999	9999	9999	9999	9999
IV	9999	9999	9999	9999	400	800	9999	9999	9999	9999	9999
V	9999	120	240	140	250	190	9999	9999	160	200	300

<sup>a</sup> Les valeurs 9999 de  $r_i$  indiquent qu'il n'y a pas d'échange air-surface via cette voie de résistance ;

<sup>b</sup> (1) terrain urbain, (2) terre agricole, (3) pâturages et arbustes, (4) forêt à feuilles caduques, (5) forêt de conifères, (6) forêt mixte, y compris les zones humides, (7) eau fraîche et salée, (8) terres stériles, principalement désertiques, (9) zone humide non boisée, (10) terres agricoles mixtes et (11) des zones rocheuses ouvertes avec des arbustes à faible croissance ; <sup>c</sup> (I) milieu de l'été avec une végétation luxuriante ; (II) automne avec des terres cultivées ; (III) fin de l'automne après gel, sans neige ; (IV) hiver, neige au sol et congélation ; (V) Printemps de transition, végétation partiellement verte.

### III.1.1.2 Fraction de blocage stomatique

La fraction de blocage stomatique ( $W_{st}$ ) traduit le blocage partiel ou total des stomates sous certaines conditions environnementales (Bah, 2021). Pour une canopée sèche, ce paramètre est toujours égal à 0. En présence de pluie ou de rosée à la surface foliaire, la canopée est dite humide et une valeur est attribuée à  $W_{st}$  selon le rayonnement solaire global et par l'équation (Eq. III.4) définie par Zhang et al. (2003) :

$$W_{st} = \begin{cases} 0 & SR < 200 \text{ (W.m}^{-2}\text{)} \\ \frac{SR - 200}{800} & 200 < SR < 600 \text{ (W.m}^{-2}\text{)} \\ 0,5 & SR > 600 \text{ (W.m}^{-2}\text{)} \end{cases} \quad \text{(Eq. III.4)}$$

Avec SR le rayonnement solaire global ( $\text{W.m}^{-2}$ ).

Dans cette étude, vu que l'herbe est protégée des précipitations, la canopée est considérée comme humide si l'équation suivante est vérifiée (Eq. III.5) :

$$T - T_r \leq 0 \quad \text{(Eq. III.5)}$$

avec  $T$  la température de l'air et  $T_r$  la température de point de rosée.

Toutefois, sous certaines conditions, des gouttelettes d'eau peuvent se former à la surface de l'herbe même si  $T - T_r > 0$ . En effet, pendant la nuit, lorsque l'humidité relative est élevée (> 95%), les corps solides proches du sol peuvent avoir une température inférieure à celle de l'air, ce qui provoque la condensation de l'eau à leur surface. Il a d'ailleurs été prouvé que lorsque le sol est mouillé, sa température peut être inférieure de  $0,7 (\pm 2,3)^\circ\text{C}$  par rapport à la température de l'air  $T$  (Lembrechts

et al., 2022). Ainsi, pour tenir compte de ce phénomène, on considère que la canopée est humide si l'humidité relative est supérieure à 95% et si l'équation suivante est vérifiée (Eq. III.6) :

$$T' - Tr \leq 0 \quad (\text{Eq. III.6})$$

Avec  $T'$  la température au niveau de l'herbe calculée par l'équation (Eq. III.7) :

$$T' = T - 2 \quad (\text{Eq. III.7})$$

### III.1.1.3 Résistance du mésophylle

La résistance du mésophylle ( $R_m$ ) est la résistance à la diffusion du gaz dans le mésophylle, l'empêchant d'atteindre les chloroplastes (Bah, 2021). Elle dépend spécifiquement de l'espèce chimique. La connaissance de  $R_m$  est limitée. Cependant, Wesely (1989) a défini une relation permettant de déterminer la  $R_m$  d'une espèce chimique en fonction de sa constante effective de Henry. Toutefois, l'utilisation de cette relation est limitée par le fait que la constante effective de Henry n'est pas connue pour toutes les espèces chimiques. De ce fait, Zhang et al. (2002b) suggèrent que pour les espèces chimiques à solubilité relativement limitée et à très faible pouvoir oxydant, une valeur de 100 soit attribuée à  $R_m$ . Pour toutes les autres espèces chimiques, une valeur de 0 est attribuée à  $R_m$ . Le chlore faisant partie des espèces chimiques ayant un fort pouvoir oxydant, la valeur 0 a été attribuée à  $R_m$  dans cette étude (Barnum and Coates, 2022).

Le Tableau III.2 présente les données d'entrée pour la paramétrisation des résistances  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_{st}$  et  $R_m$ .

**Tableau III.2** : Récapitulatif des différents paramètres et variables utilisés pour calculer  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_{st}$  et  $R_m$ .

Paramètre	Symbole	Valeur
Coef de viscosité dynamique <sup>a</sup>	$\mu$	$1,8 \cdot 10^{-5} \text{ kg.m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Constante de Boltzmann <sup>a</sup>	$K_b$	$1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Constante de Von Karman <sup>a</sup>	$K$	0,4
Correction de Cunnigham <sup>b</sup>	$Cu$	$1,2 \cdot 10^3 \text{ Kg.m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Diamètre de la molécule ( $\text{Cl}_2$ ) <sup>c</sup>	$D_p$	$2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Hauteur de l'anémomètre <sup>d</sup>	$z$	4,5 m
Libre parcours moyen d'une molécule <sup>a</sup>	$\lambda$	$6,9 \cdot 10^{-8}$
Longueur de Rugosité <sup>d</sup>	$z_0$	$10^{-2} \text{ m}$
Résistance du mésophylle <sup>e</sup>	$R_m$	0
Résistance stomatique minimale pour la vapeur d'eau <sup>f</sup>	$r_i$	120 $\text{m.s}^{-1}$ (Été)
		9999 $\text{m.s}^{-1}$ (Hiver-Automne)
		240 $\text{m.s}^{-1}$ (Printemps)
Viscosité cinématique de l'air <sup>a</sup>	$\nu$	$1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

<sup>a</sup> Seinfeld and Pandis (2016) ; <sup>b</sup> Donnée calculée ; <sup>c</sup> Greenwood and Earnshaw (2012) ; <sup>d</sup> Donnée expérimentale ; <sup>e</sup> Zhang et al., (2002b) ; <sup>f</sup> Wesely, (1989).

#### III.1.1.4 Résistance non stomatique

La résistance non stomatique ( $R_{ns}$ ) est la résistance à la diffusion du gaz à travers la surface foliaire indépendamment des stomates. Elle a lieu au niveau de la cuticule. Etant donné que l'absorption stomatique ne se produit que de jour pour la plupart des types de couverts, il est important de déterminer la part absorbée par la plante lorsque les stomates sont fermés (Bah, 2021). Il a en effet été montré que  $R_{ns}$  est égal à  $R_c$  pendant la nuit (en raison de la valeur très élevée de  $R_{st}$ ). Bien qu'il puisse y avoir une certaine absorption stomatique pendant la nuit, elle ne devrait pas être importante pour les espèces végétales telles que la prairie (Zhang et al., 2002a).

La  $R_{ns}$  est la résultante de 3 résistances à savoir la résistance aérodynamique de canopée ( $R_{ac}$ ), la résistance de cuticule ( $R_{cut}$ ) et la résistance du sol ( $R_g$ ). La résistance non stomatique définie par Zhang et al. (2003) est déterminée par l'équation (Eq. III.8) :

$$\frac{1}{R_{ns}} = \frac{1}{R_{ac} + R_g} + \frac{1}{R_{cut}} \quad (\text{Eq. III.8})$$

Avec  $R_{ac}$  la résistance aérodynamique de canopée ( $s.m^{-1}$ ),  $R_{cut}$  la résistance de cuticule ( $s.m^{-1}$ ) et  $R_g$  la résistance du sol ( $s.m^{-1}$ ).

Globalement, l'absorption non stomatique est affectée par les conditions météorologiques, telles que la vitesse de frottement du vent, l'humidité relative et l'humidité de la canopée, ainsi que des facteurs biologiques, tels que le type de végétation, l'indice de surface foliaire et la période de croissance de la plante (Bah, 2021).

##### III.1.1.4.1 Résistance aérodynamique de canopée

La résistance aérodynamique de canopée ( $R_{ac}$ ) tout comme la résistance aérodynamique ne dépend pas de l'espèce chimique. Elle est conditionnée par les conditions environnementales notamment la vitesse de frottement de vent  $u^*$  et l'indice de surface foliaire (LAI). La résistance aérodynamique  $R_{ac}$  de canopée a été définie par Zhang et al. (2002a) par la relation (Eq. III.9) :

$$R_{ac} = \frac{R_{ac0} \times (LAI)^{\frac{1}{4}}}{u_*^2} \quad (\text{Eq. III.9})$$

Avec  $R_{ac0}$  la valeur de référence de la résistance aérodynamique de canopée ( $s.m^{-1}$ ).

La  $R_{ac0}$  est de  $50 s.m^{-1}$  pour la prairie (Zhang et al., 2002a).

##### III.1.1.4.2 Résistance de cuticule et de sol

Contrairement à  $R_{ac0}$ , la résistance cuticulaire ( $R_{cut}$ ) et la résistance du sol ( $R_g$ ) sont dépendantes de l'espèce chimique. La résistance cuticulaire est la résistance à la diffusion gazeuse au niveau de l'épiderme foliaire (Bah, 2021). Il fait consensus de nos jours que la sélection des paramètres d'entrée tels que la résistance des stomates, de la cuticule et du sol est cruciale pour une bonne détermination des vitesses de dépôt sec (Wesely and Hicks, 2000). L'un des paramètres pouvant affecter ces 3 résistances est l'humidité de la surface des feuilles.

En cas de pluie, de rosée ou de forte humidité, la canopée et le sol peuvent être entièrement ou partiellement humides. En cas de pluie, la canopée et le sol sont généralement entièrement mouillés, mais le dessous des feuilles peut encore être sec. En cas de rosée, en particulier pour les canopées hautes, les feuilles de la canopée devraient être en grande partie humides, mais le sol pourrait être partiellement sec. En cas de forte humidité ( $HR > 80\%$ ) sans pluie ni rosée, la canopée et le sol peuvent tous deux être partiellement humides (Zhang et al., 2002b). L'effet de l'humidité de la surface végétale sur le dépôt d'un gaz va d'une légère inhibition à une augmentation significative. Des variations sont

attendues en raison de la source de l'humidité (c'est-à-dire la pluie, la rosée ou l'hygroscopicité de la surface) et des contributions du substrat à la composition chimique de l'eau (Wesely and Hicks, 2000). En effet, la composition chimique des couches liquides superficielles peut être encore complexifiée par les fluides exsudant de la surface végétale elle-même (Zhang et al., 2002a).

Des expérimentations effectuées sur le dépôt sec de l'ozone ( $O_3$ ) ont révélé qu'une humidité élevée, la rosée et la pluie augmentent l'absorption de l' $O_3$  par les cuticules de la canopée. Un résultat surprenant est que, dans des conditions d'humidité élevée,  $R_c$  s'est avéré aussi petit, voire plus petit, que lorsqu'il y a de la rosée ou de la pluie suggérant que les surfaces des plantes contiennent une petite quantité d'eau liquide lorsque l'humidité relative est élevée (Zhang et al., 2002a). Bien que le coefficient de corrélation soit faible ( $r^2 = 0,13$  à  $0,5$ ), on observe une nette tendance à des  $R_c$  plus petites et moins variables pour des HR > 95%. Il faut toutefois noter qu'en condition de canopée humide, l'augmentation de l'absorption par les cuticules peut être compensée par une diminution de l'absorption stomatique due à un faible rayonnement solaire ou à un blocage des stomates dans des conditions humides. Ainsi, pendant la nuit, la résistance globale du couvert ( $R_c$ ) à l'absorption de l' $O_3$  en conditions humides était généralement plus faible qu'en conditions sèches, alors que pendant la journée, le  $R_c$  pour les couverts humides pouvait être soit plus grand soit plus petit par rapport aux couverts secs. Cela dépendra des contributions relatives de la diminution de la résistance cuticulaire et de l'augmentation de la résistance stomatique (Zhang et al., 2002a).

Zhang et al. (2003, 2002b) ont développés deux méthodes de détermination du  $R_{cut}$  et du  $R_g$  d'une espèce gazeuse :

- une méthode d'extrapolation à partir de l'ozone ( $O_3$ ) et du dioxyde de soufre ( $SO_2$ );
- une méthode basée sur la micrométéorologie et les résultats expérimentaux.

#### III.1.1.4.2.1 Méthode d'extrapolation

Après de nombreuses expérimentations sur le dépôt sec l'ozone ( $O_3$ ) et le dioxyde de soufre ( $SO_2$ ), leurs  $R_{cut}$  et  $R_g$  ont été déterminées expérimentalement avec précision en fonction des saisons et pour de nombreux types d'utilisation des sols (Zhang et al., 2003, 2002b). Les propriétés chimiques contrastées de  $O_3$  et du  $SO_2$  permettent d'estimer les résistances de surface des autres substances en les échelonnant selon des mesures de la solubilité et le pouvoir oxydant. Les constantes effectives de la loi de Henry (H), qui combinent la pression de vapeur, la solubilité et la dissociation dans l'eau peuvent servir à mesurer la solubilité aqueuse (Wesely and Hicks, 2000). Cependant, l'utilisation de la solubilité aqueuse comme substitut de réactivité doit être abordée avec prudence, car le gaz étudié peut générer une large gamme de réactions semi-redox pouvant conduire à des vitesses de dépôt différentes par rapport à celles qui sont directement mesurées (Zhang et al., 2003).

Les résistances de cuticule sèche ( $R_{cutd}$ ), de cuticule humide ( $R_{cutw}$ ), du sol sec ( $R_{gd}$ ) et du sol humide ( $R_{gw}$ ) pour toutes les autres espèces sont donc mises à l'échelle des résistances de  $SO_2$  et  $O_3$  comme suit (Eq. III.10 à Eq. III.13) :

$$\frac{1}{R_{cutd}(i)} = \frac{\alpha(i)}{R_{cutd}(SO_2)} + \frac{\beta(i)}{R_{cutd}(O_3)} \quad (\text{Eq. III.10})$$

$$\frac{1}{R_{cutw}(i)} = \frac{\alpha(i)}{R_{cutw}(SO_2)} + \frac{\beta(i)}{R_{cutw}(O_3)} \quad (\text{Eq. III.11})$$

$$\frac{1}{R_{gd}(i)} = \frac{\alpha(i)}{R_{gd}(SO_2)} + \frac{\beta(i)}{R_{gd}(O_3)} \quad (\text{Eq. III.12})$$

$$\frac{1}{R_{gw}(i)} = \frac{\alpha(i)}{R_{gw}(SO_2)} + \frac{\beta(i)}{R_{gw}(O_3)} \quad (\text{Eq. III.13})$$

Avec  $i$  l'espèce considérée,  $\alpha$  et  $\beta$  deux valeurs choisies à partir des propriétés physico-chimiques de l'espèce considérée en comparaison à celles de  $O_3$  et de  $SO_2$ .

Puisque  $O_3$  et  $SO_2$  sont les deux espèces de base utilisées dans le schéma actuel de dépôt sec, lorsque  $\alpha$  est fixé à 1 et  $\beta$  à 0 pour  $SO_2$  alors  $\alpha$  est fixé à 0 et  $\beta$  à 1 pour  $O_3$ . Ainsi, les  $R_{cut}$  et  $R_g$  des espèces ayant des potentiels d'oxydoréduction élevés sont mises à l'échelle de celles de l' $O_3$  sur la base de la meilleure appréciation scientifique. D'autre part, pour les espèces ayant des valeurs de constantes de Henry élevées, les  $R_{cut}$  et  $R_g$  sont mis à l'échelle de celles du  $SO_2$ , toujours sur la base de la meilleure appréciation scientifique.

#### III.1.1.4.2.2 Méthode basée sur la météorologie et les résultats expérimentaux

Les expérimentations sur l'absorption non stomatique de l' $O_3$  ont montré que cette dernière est affectée par la vitesse de frottement de l'air ( $u^*$ ), l'humidité relative (HR), l'humidité du couvert, l'indice de surface foliaire (LAI), etc. Des valeurs élevées de  $u^*$  représentent une forte turbulence qui peut effectivement transporter les gaz vers la partie inférieure de la canopée et la surface du sol sous la canopée, augmentant ainsi le dépôt. Dans d'autres conditions (humidité élevée, rosée et pluie), la situation est plus complexe car  $R_{ns}$  est affecté par l'humidité relative et l'humidité de la canopée. A partir d'expérimentations sur le dépôt sec menées en conditions nocturnes ( $R_c \approx R_{ns}$ ), Zhang et al. (2002a) ont proposé une nouvelle paramétrisation de  $R_{cut}$  en intégrant ces variables. Cette nouvelle paramétrisation du  $R_{cut}$  a été développée pour les canopées sèches ( $R_{cutd}$ ) et humides ( $R_{cutw}$ ) selon les formules suivantes (Eq. III.14 et Eq. III.15) :

$$R_{cutd} = \frac{R_{cutd0}}{e^{(0,03 \times HR)} \times LAI^{0,25} \times u^*} \quad (\text{Eq. III.14})$$

$$R_{cutw} = \frac{R_{cutw0}}{LAI^{0,5} \times u^*} \quad (\text{Eq. III.15})$$

Avec  $u^*$  la vitesse de frottement de l'air,  $HR$  l'humidité relative,  $LAI$  l'indice de surface foliaire,  $R_{cutd0}$  et  $R_{cutw0}$  les valeurs de référence de  $R_{cut}$  pour une canopée sèche et une canopée humide respectivement.

Les valeurs de référence ne devraient changer que légèrement en fonction de l'espèce végétale et de la saison, étant donné que la plupart des autres facteurs (vitesse de frottement de l'air, LAI, humidité et humidité de la canopée) sont déjà explicitement pris en compte dans Eq. III.14 et Eq. III.15. L'intégration des équations (Eq. III.14 et Eq. III.15) dans l'équation (Eq. III.8) conduit de nouvelles formulations de  $R_{ns}$  selon l'humidité de la canopée (Eq. III.16 et Eq. III.17) :

- Pour une canopée sèche,

$$\frac{1}{R_{ns}} = \frac{1}{R_{ac0} \times u^{*-2} \times LAI^{0,25} + R_{g0}} + \frac{1}{R_{cutd0} \times e^{(-0,03 \times HR)} \times LAI^{-0,25} \times u^{*-1}} \quad (\text{Eq. III.16})$$

- Pour une canopée humide,

$$\frac{1}{R_{ns}} = \frac{1}{R_{ac0} \times u^{*-2} \times LAI^{0,25} + R_{g0}} + \frac{1}{R_{cutw0} \times LAI^{-0,5} \times u^{*-1}} \quad (\text{Eq. III.17})$$

Avec  $R_{g0}$  la valeur de référence de la résistance du sol.

Notez que dans ces équations (Eq. III.16 et Eq. III.17),  $R_{ac0}$  est traité de la même manière pour les canopées sèches et humides, alors que, conformément aux attentes physiques,  $R_{cut}$  est traité différemment.  $R_{g0}$  est probablement différent pour les sols secs et humides, mais ce processus ne peut pas être quantifié compte tenu des données disponibles à l'heure actuelle. D'autre part les études réalisées lors de la paramétrisation de la résistance non stomatique de  $O_3$  et  $SO_2$  sur l'herbe ont montré que  $R_{ns}$  était beaucoup plus dépendante de  $R_{cut}$  que de  $R_g$  (Zhang et al., 2002a).

Cette approche, bien que permettant une détermination assez précise du  $R_{cut}$  d'un gaz, requiert cependant, en plus de données météorologiques et micrométéorologiques, la disponibilité de valeurs expérimentales de vitesses de dépôt sec et une estimation du  $R_{g0}$  à partir des données communiquées dans la littérature. Cette approche a notamment été utilisée par Bah (2021) pour déterminer expérimentalement les valeurs de  $R_{cut0}$  de l'iode moléculaire ( $I_2$ ).

#### III.1.1.4.2.3 Paramétrisation de la résistance de cuticule et de sol du $^{36}Cl$

Pour la paramétrisation du  $R_{cut}$  et du  $R_g$  du  $^{36}Cl$ , les deux méthodes ont été utilisées et les valeurs de vitesses de dépôt sec calculées par chacune de ces méthodes ont été comparées aux vitesses de dépôt expérimentales.

La paramétrisation du  $R_{cut}$  et du  $R_g$  par la méthode d'extrapolation dépend fortement des propriétés physico-chimiques du gaz considéré. D'après Le Dizès and Gonze (2019), du fait du procédé de retraitement du combustible, le  $^{36}Cl$  émis suite au retraitement des déchets nucléaires serait sous forme de chlore moléculaire ( $Cl_2$ ). Le  $Cl_2$  ayant un pouvoir oxydant proche de celui de l'ozone ( $E^\circ_{Ozone} = 2V$  et  $E^\circ_{Chlore} = 1,36V$ ), et leurs constantes d'Henry étant du même ordre de grandeur ( $H_{Ozone} = 1.10^{-2} M.atm^{-1}$  et  $H_{dichlore} = 9.10^{-2} M.atm^{-1}$ ), les valeurs de  $R_{cut}$  et du  $R_g$  utilisées pour cette méthode ont donc été celles de l'ozone (Hill, 1971 ; Sander, 2015 ; Wei et al., 2017). Le Tableau III.3 présente les valeurs de  $R_{cutd}$  et du  $R_{gd}$  estimées pour le  $Cl_2$  à partir de celles de l' $O_3$  pour une canopée sèche.

**Tableau III.3** : Valeurs de  $R_{cut}$  et  $R_g$  estimées pour  $Cl_2$  pour à partir de celles de  $O_3$  (Zhang et al., 2002b)

Résistance	Été	Automne	Hiver	Printemps
$R_{cutd} Cl_2$	1500	2000	6000	1500
$R_{gd} Cl_2$	400	400	700	400

Les valeurs de  $R_{cutw}$  pour une canopée humide peuvent être calculées par la relation (Eq. III.18) :

$$R_{cutw} = R_{cutw0} (LAI + 0,1)^{-0,34} \quad (\text{Eq. III.18})$$

Avec  $R_{cutwo}$  une constante empirique estimée pour l' $O_3$  à  $800 \text{ s.m}^{-1}$  pour des conditions de rosée.

Quant aux valeurs de  $R_{gw}$  de  $O_3$ , selon Zhang et al. (2002b), elles sont les mêmes de celles de  $R_{gd}$ .

La paramétrisation du  $R_{cut}$  et du  $R_g$  d'un gaz à partir des conditions micrométéorologiques et météorologiques implique de disposer des vitesses de dépôt ( $V_d$ ) expérimentales de ce gaz à la même fréquence que celle des variables atmosphériques afin d'en déduire les valeurs  $R_{cut0}$ . Les dépôts secs du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe sont la résultante du dépôt du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire ; et l'absence de  $V_d$  expérimentales du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux à la même fréquence que les variables atmosphériques rendent complexe une déduction du  $R_{cut0}$  propre au  $^{36}\text{Cl}$ . Toutefois, les valeurs de  $R_{cut0}$  pour canopée sèche et canopée humide peuvent être estimées soit à partir de celles de l' $O_3$  du fait des similitudes physico-chimiques avec le  $\text{Cl}_2$  ; soit à partir de celles de l'iode ( $I_2$ ) du fait de la disponibilité des valeurs et de sa classe chimique identique à celle du  $\text{Cl}_2$  (Tableau III.4).

**Tableau III.4 :** Valeurs de  $R_{g0}$  et  $R_{cut0}$  pour canopées sèche et humide déterminées expérimentalement pour l'ozone et l'iode.

Espèce gazeuse	$R_{cut0}$ canopée sèche	$R_{cut0}$ canopée humide	$R_{g0}$	Source
$O_3$	4000	200	200	(Zhang et al., 2002a)
$I_2$	1300	130	100	(Bah, 2021)

### III.1.2 Modèle de dépôt sec des particules

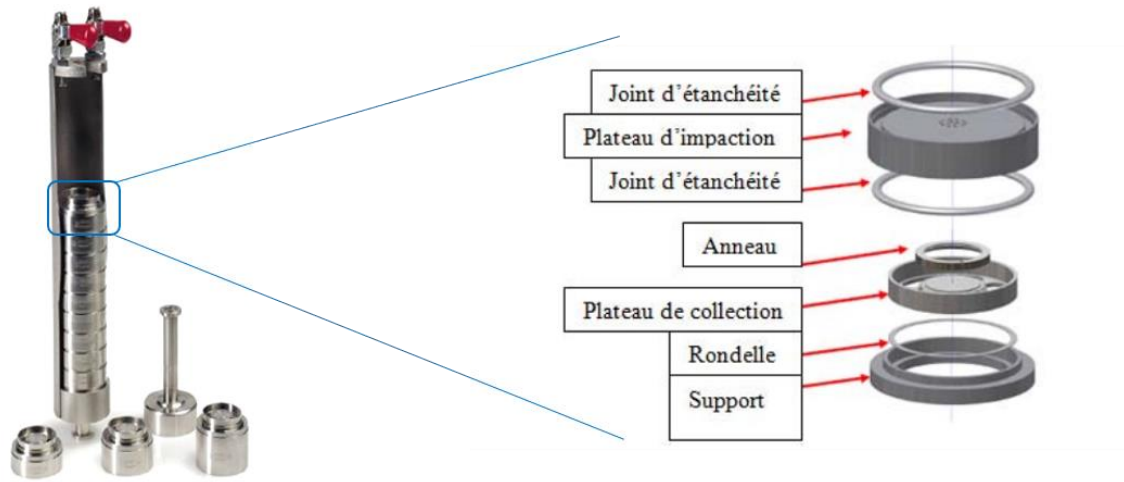
Le modèle choisi pour déterminer les vitesses de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire est le modèle "Damay-Pellerin". Ce modèle permet de déterminer les vitesses de dépôt sec des particules sur un substrat à partir de leur diamètre ( $d_p$ ), la vitesse de frottement de l'air ( $u^*$ ) et la stabilité atmosphérique (Damay et al., 2009 ; Pellerin et al., 2017). Les données relatives à la vitesse de frottement de l'air et à la Longueur de Monin-Obukhov ont été obtenues par l'anémomètre ultrasonique installé sur le site d'étude. Les limites des classes de stabilité atmosphérique ont été définies à partir de la longueur de rugosité  $z_0$  de notre surface d'herbes ( $z_0 = 0,01 \text{ m}$ ) et du rapport  $1/L$  (Golder, 1972). L'atmosphère a ainsi été définie comme stable si  $1/L > 0,02$  ; neutre si  $1/L \in [-0,02 \sim 0,02]$  ; et instable si  $1/L < -0,02$  (Golder, 1972).

Comme l'ont souligné Le Dizès and Gonze (2019), lors du recyclage du combustible nucléaire le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire n'est rejeté qu'en cas d'incident ou d'inefficacité des filtres. Toutefois, en dehors de ces situations incidentelles, le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire peut être formé à la suite du dépôt et/ou de la liaison des molécules de  $^{36}\text{Cl}$  gazeux sur les aérosols naturellement présents dans l'atmosphère (Budyka, 2000 ; Zhang and Iwasaka, 2001). Assumant que le comportement du  $^{36}\text{Cl}$  dans l'environnement est similaire à celui du Cl stable, un prélèvement ponctuel d'aérosol a été effectué sur le site d'étude (Le Dizès and Gonze, 2019). Le but de ce prélèvement était de déterminer sur quelle fraction granulométrique est préférentiellement lié le Cl sur le site d'étude. Il a été réalisé sur un impacteur basse pression (LPI DEKATI) avec 13 plateaux pour des particules aux diamètres compris entre  $0,03$  et  $10 \mu\text{m}$ .

#### III.1.2.1 Principe de fonctionnement de l'impacteur basse pression

Ce granulomètre utilise les propriétés inertielles et aérodynamiques des particules. Pour trier les particules en fonction de leurs propriétés inertielles, l'impacteur basse pression (LPI) utilise une rampe d'impacteurs montés en cascade. Ces derniers sont composés chacun de deux plateaux, dont un doté

de petits orifices par lesquels pénètrent les particules pour effectuer un virage serré et atteindre ainsi les plateaux inférieurs (Figure III.1).



**Figure III.1** : Impacteur basse pression et composition d'un plateau d'impaction (Balestrucci and Brandelet, 2013).

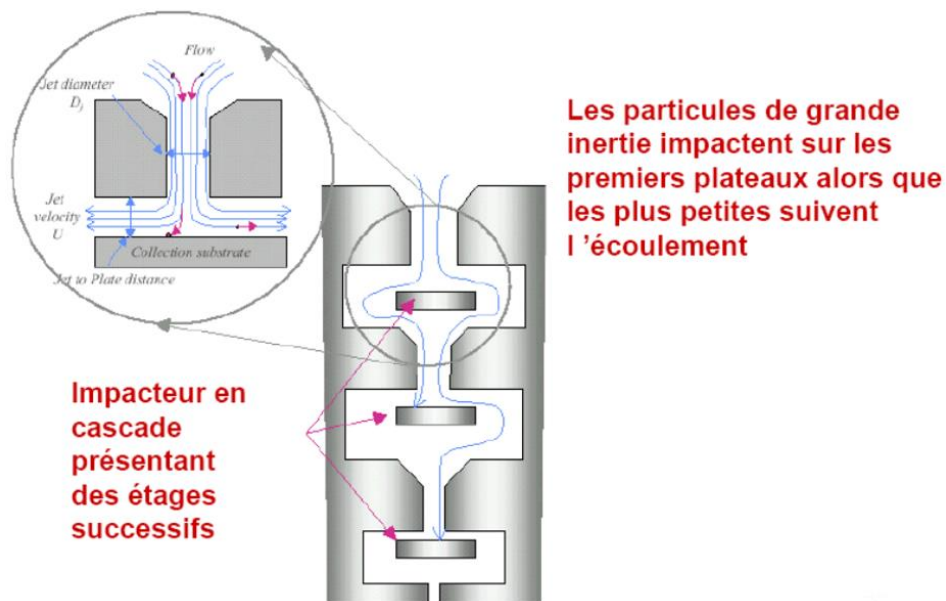
Seulement, la haute vitesse du gaz est telle que toute particule dont le diamètre aérodynamique est supérieur au diamètre de coupure de l'étage voit son inertie ne pas lui permettre de franchir l'obstacle et donc de s'impacter sur le deuxième plateau, à savoir celui de collection. Les plateaux sont au nombre de 13, ce qui permet d'obtenir 13 classes de taille. Les 13 impacteurs ont tous des diamètres de coupure différents (Tableau III.5).



**Tableau III.5** : Diamètres de coupure des différents plateaux de l'impacteur basse pression.

Étages	1	2	3	4	5	6	7
Diamètre de coupure 50% ( $\mu\text{m}$ )	0,0287	0,0568	0,0956	0,159	0,267	0,388	0,622
Étages	8	9	10	11	12	13	
Diamètre de coupure 50% ( $\mu\text{m}$ )	0,962	1,62	2,42	4,05	6,68	10,08	

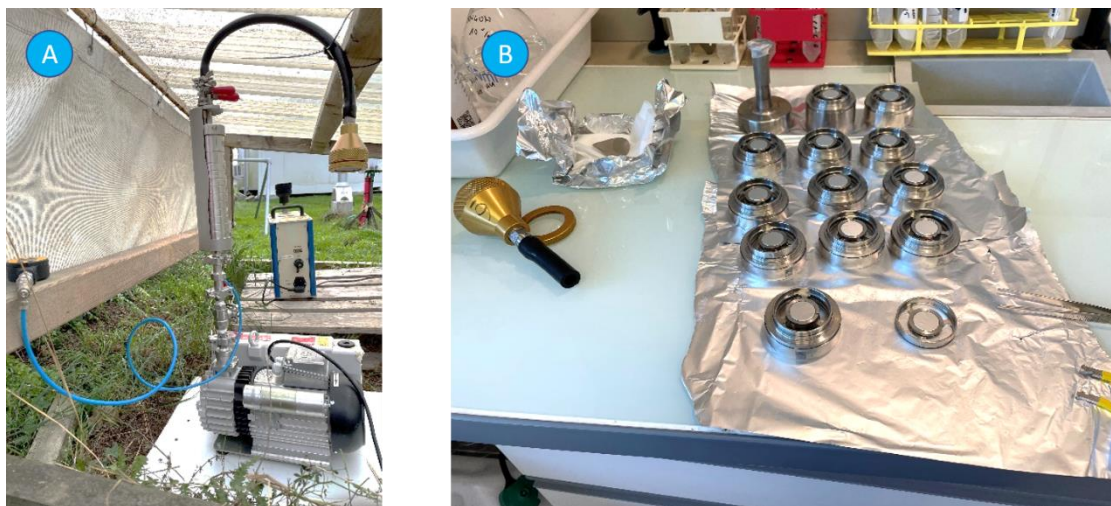
L'étage 13 est le plus large, il ne recueille que les plus grosses particules alors que l'étage 1, beaucoup plus étroit, récupère les particules de quelques nanomètres. La Figure III.2 donne une illustration de ce principe. Le pied de la rampe est maintenu à basse pression (100 mbar), ce qui permet d'augmenter la vitesse des particules afin d'impacter les plus fines. Un impacteur classique fonctionnant à pression atmosphérique ne permet pas d'étudier les particules dont la taille est inférieure à quelques centaines de nanomètres.



**Figure III.2** : Principe de collection des particules de l'impacteur basse pression selon leur diamètre (DEKATI).

### III.1.2.2 Fraction granulométrique du Cl stable sur le site d'étude

Lors du prélèvement d'aérosol sur le site d'étude avec un LPI, 33 m<sup>3</sup> d'air ont été prélevés. Des feuilles d'aluminium ont été posées sur chacun des plateaux pour la collection puis la mesure des particules déposées. L'absence de précipitations durant le prélèvement nous permet d'assurer que la distribution granulométrique du Cl sur ce site n'est pas affectée par le rabattement. La pression au pied de la rampe était de 100 mbar afin d'assurer un débit de 30 l.min<sup>-1</sup>. A l'issue du prélèvement, les 13 feuilles d'impaction ont été collectées et regroupées en 4 groupes (Figure III.3).



**Figure III.3 :** Photographies de (A) l'impacteur basse pression lors du prélèvement sur le site d'étude ; (B) de la récupération des feuilles d'impaction à l'issue du prélèvement.

L'extraction du Cl a ensuite été réalisée par fusion alcaline et les teneurs en Cl stable de chaque groupe mesuré par SMA. Sachant que la paramétrisation du dépôt des particules dépend fortement de leur diamètre granulométrique, il convient de présenter les résultats de ce prélèvement afin de justifier l'approche choisie pour la modélisation des dépôts secs du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire. Les teneurs mesurées en Cl dans l'aérosol atmosphérique sur le site d'étude étaient de 1 ; 1,1 et 0,4  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  respectivement pour des classes granulométriques de 0,04~0,21  $\mu\text{m}$  ; 0,32~0,77  $\mu\text{m}$  et 1,25~3,1  $\mu\text{m}$ . La concentration des particules au diamètre supérieur à 3  $\mu\text{m}$  était en dessous de la limite de quantification.

#### III.1.2.3 Paramétrisation du modèle "Damay-Pellerin" pour le $^{36}\text{Cl}$ particulaire

La classe granulométrique sur laquelle le Cl stable est le plus présent sur le site d'étude est donc celle comprise entre 0,32~0,77  $\mu\text{m}$ . Pour définir la taille de particule la plus représentative de cette classe dans le modèle "Damay-Pellerin", un diamètre géométrique des particules ( $d_p$ ) égale à 0,48  $\mu\text{m}$  a été défini pour utiliser ce modèle.

Ainsi, selon ce modèle :

- en condition neutre et stable, on a l'équation (Eq. III.19) :

$$\frac{V_d}{u^*} = 1,6 \cdot 10^{-3} \quad (\text{Eq. III.19})$$

- en condition instable, on a l'équation (Eq. III.20) :

$$\frac{V_d}{u^*} = 1,6 \cdot 10^{-3} \times \left( 1 + \left( \frac{-11}{L} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \quad (\text{Eq. III.20})$$

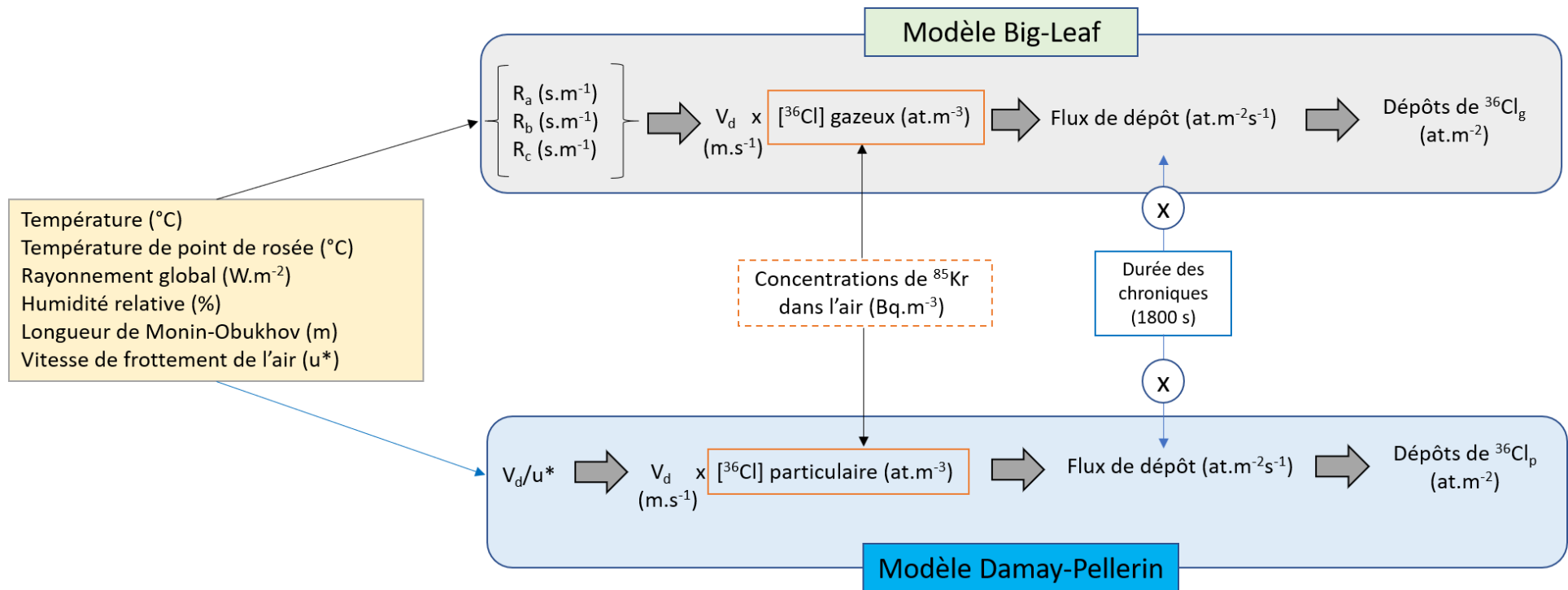
Avec  $V_d$  la vitesse de dépôt du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ;  $u^*$  la vitesse de frottement de l'air ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et  $L$  la longueur de Monin-Obukhov (m).

#### III.1.3 Modèle de dépôt sec total

Les données météorologiques et micrométéorologiques ont été acquises à fréquence de 30 minutes. Ainsi, les vitesses de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et  $^{36}\text{Cl}$  particulaire ont été calculées pour chaque chronique de 30 minutes. Sachant que le  $^{36}\text{Cl}$  est émis de façon concomitante avec le  $^{85}\text{Kr}$  par les

cheminées d'Orano La Hague, la mesure de ce dernier à fréquence de 30 minutes sur le site d'étude permet de recalculer des concentrations atmosphériques en  $^{36}\text{Cl}$  (gazeux et particulaire) à la même fréquence. A partir du produit entre les teneurs atmosphériques en  $^{36}\text{Cl}$  (gazeux et particulaires) et les  $V_d$  calculées à fréquence de 30 minutes, les flux de dépôt sec de  $^{36}\text{Cl}$  à fréquence de 30 minutes et la quantité de  $^{36}\text{Cl}$  déposée au bout de 30 minutes (1800 secondes) ont été calculés.

La Figure III.4 illustre l'architecture générale du modèle de dépôt sec.

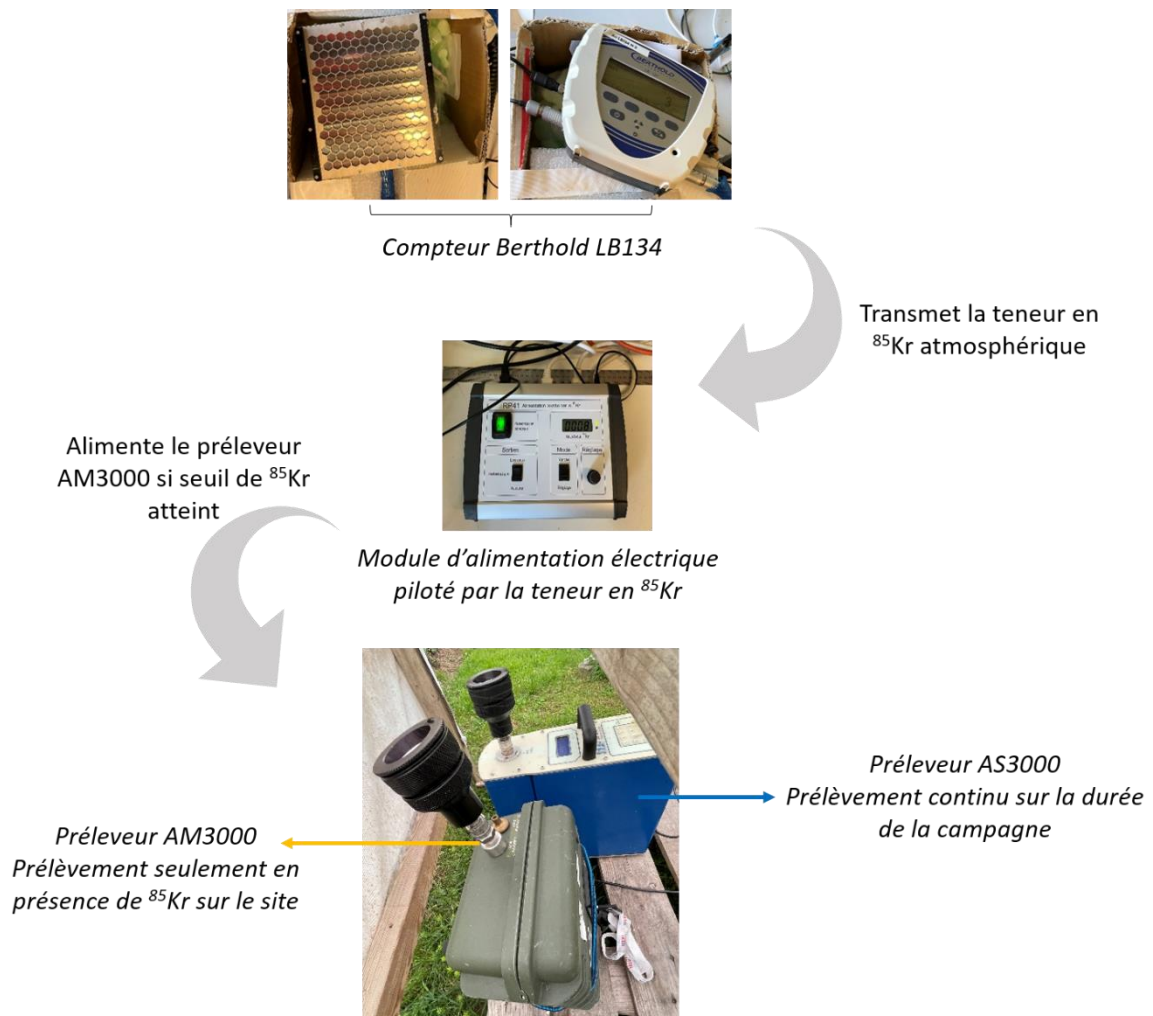


$$\text{Flux de dépôt sec théorique par campagne } (F_{\text{sec}}) = \frac{\sum \text{Dépôts } ^{36}Cl_{\text{gazeux}} + \sum \text{Dépôts } ^{36}Cl_{\text{particulaire}} \text{ (at.m}^{-2}\text{)}}{\text{Durée de campagne (s)}}$$

$$\text{Vitesse de dépôt totale } (V_d) = - \frac{F_{\text{sec}} \text{ (at.m}^{-2}.s^{-1}\text{)}}{[^{36}Cl_{\text{atmo}}] \text{ (at.m}^{-3}\text{)}}$$

**Figure III.4 :** Architecture générale du modèle de dépôt sec pour chaque campagne.

Vu la réactivité du  $^{36}\text{Cl}$  dans l'environnement, ce dernier est susceptible d'être soumis à certains processus physico-chimiques contrairement au  $^{85}\text{Kr}$  qui est inerte chimiquement. Afin d'affiner le calcul des chroniques de  $^{36}\text{Cl}$  à partir du  $^{85}\text{Kr}$ , un système de prélèvement atmosphérique parallèle a été installé sur le site d'étude. Ainsi, durant 4 campagnes expérimentales (de la campagne n°11 à la campagne n°14), un préleveur atmosphérique SDEC AM3000 a été installé à proximité du préleveur AS3000 décrit dans le paragraphe II.1.2.1. Le préleveur AM3000 était équipé du même type de cartouches de charbon actif et de filtre aérosol que le préleveur AS3000. La spécificité du prélèvement atmosphérique de l'AM3000 est que ce dernier ne se mettait en route que lorsque le site d'étude se trouvait dans le panache de  $^{85}\text{Kr}$  traduisant de ce fait des teneurs plus importantes en  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique. Pour cela, un compteur Berthold LB134 du même type que le LB123 décrit précédemment mesurait la concentration atmosphérique en  $^{85}\text{Kr}$  sur le site d'étude à fréquence d'une donnée par seconde et transmettait ses mesures à un module d'alimentation électrique. Au-delà d'un seuil de  $^{85}\text{Kr}$  d'environ  $15 \text{ kBq.m}^{-3}$  sur 10 mesures successives, le module d'alimentation actionnait le démarrage du préleveur atmosphérique AM3000 (Figure III.5). Dès que la teneur de  $^{85}\text{Kr}$  passait sous le seuil de déclenchement sur 10 mesures successives, le module coupait l'alimentation électrique du préleveur AM3000 et ce dernier stoppait le prélèvement



**Figure III.5** : Dispositif de prélèvement atmosphérique pilotée par la teneur atmosphérique en  $^{85}\text{Kr}$  sur le site d'étude.

### III.2 Modélisation des dépôts humides

Sachant que cette étude porte sur les dépôts en champ proche par suite d'un rejet sur un réacteur en démantèlement, cette partie se focalisera donc sur la paramétrisation des coefficients de rabattement sous nuage ou le "washout" du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire. Il n'est en effet pas attendu de dépôts par "rainout" par suite de rejets en champs proche.

#### III.2.1 Modèle de dépôt humide des gaz

La détermination des coefficients de rabattement ( $\Lambda$ ,  $\text{s}^{-1}$ ) du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux par les précipitations a été réalisée à partir de l'équation générique du rabattement des espèces gazeuses solubles définie par Seinfeld and Pandis (2016) (Eq. III.21) :

$$\Lambda = \frac{6 \times 10^{-3} P_o \times K_c}{U_r \times D_r} \quad (\text{Eq. III.21})$$

Avec  $P_o$  l'intensité de la pluie ( $\text{mm.s}^{-1}$ ),  $K_c$  le coefficient de transfert de masse du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $D_r$  le diamètre des gouttes de pluie (m) et  $U_r$  la vitesse terminale de chute ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

Le choix de cette paramétrisation se base d'une part sur sa simplicité et d'autre part sur la solubilité du Cl ( $5\text{g.l}^{-1}$  pour le  $\text{Cl}_2$ ) et son fort caractère conservatif une fois dissous et sous forme de chlorures. De plus, vu la hauteur du panache d'émission par des cheminées de 100 m sur le site d'étude, il est très peu probable que la goutte d'eau soit saturée en  $^{36}\text{Cl}$  gazeux avant d'atteindre le sol. La réémission du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux dissous dans la goutte de pluie peut conséquemment être négligée car il se dissocie en ion dans la goutte de pluie (Figure III.6).

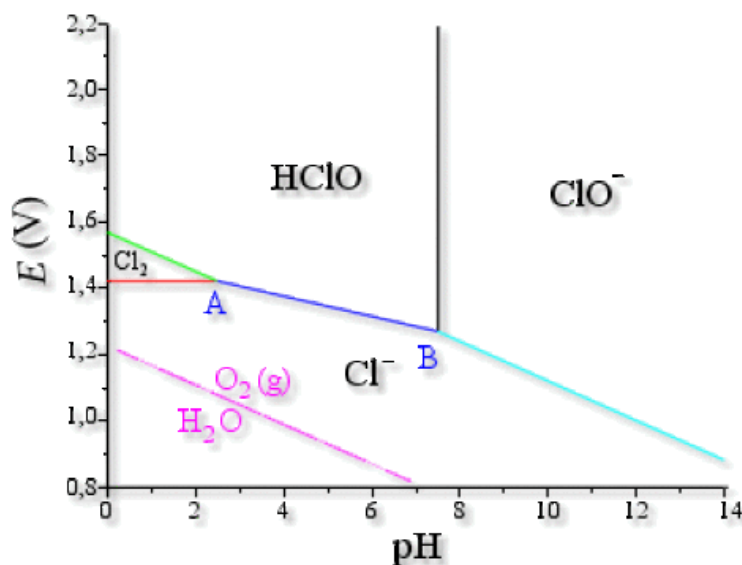


Figure III.6 : Diagramme de Pourbaix du chlore (uel.unisciel.fr).

Le  $K_c$  du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux est calculé à partir de l'équation aussi définie par Seinfeld and Pandis (2016) (Eq. III.22) :

$$K_c = \frac{D_g}{D_r} \left[ 2 + 0,6 \left( \frac{D_r U_r}{v} \right)^{1/2} \left( \frac{v}{D_g} \right)^{1/3} \right] \quad (\text{Eq. III.22})$$

Avec  $D_g$  la diffusivité moléculaire du gaz dans l'air ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) et  $\nu$  la viscosité cinématique de l'air ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ). La valeur de  $D_g$  du  $\text{Cl}_2$  est de  $1,25.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $\nu$  égale  $1,5.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

Le diamètre représentatif des gouttes de pluie  $D_r$  a été calculée à partir de l'équation définie par Andronache (2004) (Eq. III.23) :

$$D_r = 2,4336.10^{-4} \times P_o^{0,214} \quad (\text{Eq. III.23})$$

Avec  $P_o$  l'intensité de la pluie ( $\text{mm}.\text{h}^{-1}$ ) et  $D_r$  exprimée en m.

Quant à la vitesse terminale de chute  $U_r$ , elle a été calculée à partir de l'équation principalement utilisée dans la littérature et définie par Kessler (1969) (Eq. III.24) :

$$U_r = 130 \sqrt{D_r} \quad (\text{Eq. III.24})$$

Avec  $D_r$  en m et  $U_r$  exprimée en  $\text{m}.\text{s}^{-1}$ .

### III.2.2 Modèle de dépôt humide des particules

#### III.2.2.1 Paramétrisation du coefficient de rabattement sous forme $A P_o^B$

La détermination des coefficients de rabattement ( $\Lambda, \text{s}^{-1}$ ) du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire a été réalisée à partir d'une paramétrisation sous la forme  $A P_o^B$ , avec A et B deux constantes définies en fonction du diamètre des particules ( $d_p$ ) et  $P_o$  l'intensité de la pluie ( $\text{mm}.\text{h}^{-1}$ ). Le  $d_p$  du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire ayant été fixé à  $0,48 \mu\text{m}$  ; les valeurs A et B pour cette taille granulométrique ont été extraites de la littérature. Sachant qu'il existe bien souvent de fortes incertitudes sur le coefficient de rabattement entre les différentes paramétrisations du rabattement des particules, il a été entrepris de les tester préalablement sur le plomb 210 ( $^{210}\text{Pb}$ ), un radionucléide naturel étant lui aussi fixé principalement sur des particules de  $0,4 \mu\text{m}$  de diamètre. Notre choix s'est particulièrement porté sur 3 paramétrisations issues de la littérature (Tableau III.6).

**Tableau III.6** : Valeurs de A et B issues de la littérature pour la paramétrisation du rabattement des particules sous la forme  $A P_o^B$ .

Paramétrisation	A	B	Diamètre de particules ( $\mu\text{m}$ )
Sparmacher et al. (1993)	$3,1.10^{-7}$	0,6	0,4
Baklanov and Sørensen (2001)	$8,4.10^{-5}$	0,8	< 2,8
Jylhä (2000)	$7,0.10^{-5}$	0,7	0,4

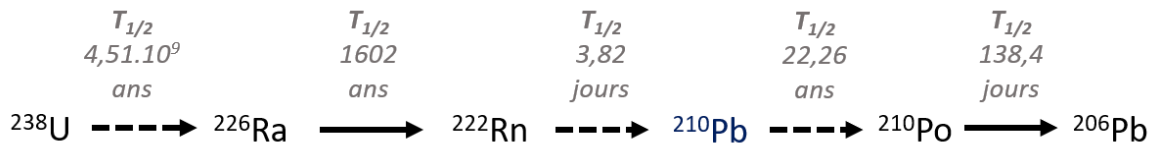
Le choix de ces 3 paramétrisations a été opéré sur la base du diamètre de particule considéré dans ces études mais aussi de la disponibilité des valeurs A et B pour une paramétrisation sous forme  $A P_o^B$ .

#### III.2.2.2 Validation de la paramétrisation du coefficient de rabattement sous forme $A P_o^B$ en utilisant le $^{210}\text{Pb}$

##### III.2.2.2.1 Présentation du plomb 210 ( $^{210}\text{Pb}$ )

Le  $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2} = 22,26$  ans) est présent à l'état naturel dans la série de désintégration de l'uranium 238 ( $^{238}\text{U}$ ). Une fraction du gaz inerte Radon 222 ( $^{222}\text{Rn}$ ), produit de la désintégration du radium 226 ( $^{226}\text{Ra}$ ,

$T_{1/2} = 1602$  ans) dans les sols, s'échappe dans l'atmosphère où il se désintègre en  $^{210}\text{Pb}$  par l'intermédiaire d'une série de radionucléides à courte durée de vie (Figure III.7). Les atomes de  $^{210}\text{Pb}$  gazeux présents dans l'atmosphère se fixent facilement sur les particules en suspension dans l'air, qui sont rapidement évacuées vers les surfaces terrestres et les masses d'eau par dépôt sec et humide (Yang and Appleby, 2016).



**Figure III.7** : Série de désintégration de  $^{238}\text{U}$ , montrant les principaux radionucléides concernés par la production de  $^{210}\text{Pb}$  et leurs demi-vies radioactives ; les flèches en pointillé indiquent une désintégration par un ou plusieurs radionucléides intermédiaires ; adapté de Yang and Appleby, (2016).

Les radionucléides naturels d'origine cosmique (béryllium 7, sodium 22) ou tellurique (radon 222 et ses descendants dont le plomb 210, potassium 40) peuvent être utilisés comme traceurs des masses d'air ou des mécanismes de transfert entre l'atmosphère et les surfaces (Roupsard, 2013). A cet effet, le  $^{210}\text{Pb}$  a été largement utilisé au cours des dernières décennies pour dater les dépôts environnementaux dans les sédiments lacustres et les tourbières, pour retracer l'érosion du sol dans un bassin versant et pour évaluer la distribution des sédiments dans un bassin lacustre. Le  $^{210}\text{Pb}$  a également été utilisé pour étudier l'absorption du Pb par les plantes, bien que la méthodologie soit basée sur l'ajout artificiel de  $^{210}\text{Pb}$  dans les sols et sur le contrôle de ses concentrations ultérieures dans les plantes et les sols (Yang and Appleby, 2016). De plus, du fait de son dépôt sur les particules de  $0,4 \mu\text{m}$ , l'étude du dépôt humide du  $^{210}\text{Pb}$  peut donc s'apparenter à une étude du dépôt du mode accumulation de l'aérosol atmosphérique et des polluants stables et radioactifs qui y sont liés.

#### III.2.2.2.2 Données issues du projet de l'ANR INOGEV

Durant nos campagnes expérimentales, le  $^{210}\text{Pb}$  n'a été mesuré ni dans l'eau de pluie ni dans l'air. Afin de tester les paramétrisations sélectionnées, nous avons donc choisi d'utiliser les données de l'ANR INOGEV (Innovations pour la Gestion durable de l'Eau en Ville). Ce projet s'inscrivait dans la réduction des rejets de polluants à travers la caractérisation des sources de polluants atmosphériques et de leur dépôt sur les surfaces. Le  $^{210}\text{Pb}$  a donc été utilisé comme traceur radioactif, et, à ce titre, mesuré dans l'atmosphère (fraction particulaire) et dans l'eau de pluie.

##### III.2.2.2.2.1 Prélèvements effectués lors du projet INOGEV

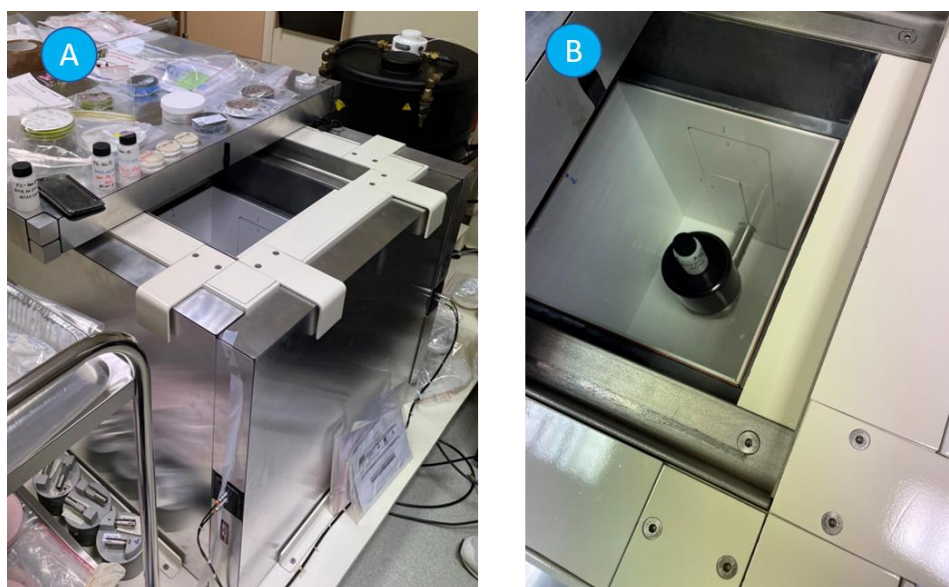
L'eau de pluie a été collectée mensuellement à Nantes ( $47^{\circ}09,38' \text{ N}$ ,  $1^{\circ}38.29' \text{ O}$ ) par un pluviomètre découvrant Eigenbrodt UNS130/E équipé d'un capteur Eigenbrodt RS85 et d'une bouteille de collecte en verre (Laguionie et al., 2014). Le climat à Nantes étant similaire à celui de notre site d'étude, il n'est pas attendu de différences significatives sur les précipitations entre ces deux sites. L'aérosol atmosphérique a été prélevé à la même fréquence sur des filtres en fibres de quartz hydrophobes de qualité QMA à l'aide d'un échantillonneur d'air Partisol 2000-FRM. Le débit d'échantillonnage était fixé à  $10 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'intensité des précipitations a été enregistrée toutes les 5 minutes par une station météorologique de la série WatchDog 2000 équipée d'un pluviomètre à bascule.



#### III.2.2.2.2 Traitement des échantillons et mesures du $^{210}\text{Pb}$

A la suite des prélèvements, les filtres aérosols ont été conditionnés dans des géométries de comptage de type boîte cylindrique B17 (12 mm de hauteur et 52 mm de diamètre) pour la mesure du  $^{210}\text{Pb}$ . Quant à l'eau de pluie, elle a été concentrée par évaporation de façon à obtenir un volume final de 50 ml. Cet échantillon d'eau de pluie concentré a ensuite été repris dans des flacons de comptage SG 50 T de 50 ml (47 mm de hauteur et 40 mm de diamètre) en polyéthylène translucide, adaptés aux échantillons liquides. Suivant le protocole développé par Roupsard (2013), toute la verrerie utilisée lors de la collecte de l'eau et lors des évaporations a été rincée à l'eau acidifiée (pH=0) afin de récupérer le  $^{210}\text{Pb}$  qui pourrait adhérer aux parois de la verrerie. L'échantillon final de 50 ml est donc le résultat de l'évaporation de toute l'eau de pluie collectée durant la campagne et de l'eau acidifiée utilisée lors des rinçages.

La mesure du  $^{210}\text{Pb}$  a été opérée par spectrométrie gamma au Laboratoire Expérimental de Recherche et d'expertise sur les Transferts des radionucléides dans le milieu Atmosphérique (LERTA) sur un détecteur gamma de type semi-conducteur au germanium hyper pur, coaxial, de type N (Figure III.8).



**Figure III.8 :** Photographies (A) d'un spectromètre gamma et (B) d'un échantillon d'eau de pluie en comptage.

La spectrométrie gamma est une technique rapide, non destructive qui la plupart du temps ne nécessite pas de réaliser une radiochimie sur l'échantillon. En effet, lors de la mesure d'un échantillon, les photons  $\gamma$  émis par l'échantillon vont interagir avec le matériau du détecteur en déposant toute ou une partie de leur énergie. Ces rayonnements peuvent interagir principalement par trois effets : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la création de paires  $e^+/e^-$ . Le détecteur du spectromètre gamma utilisé pour cette mesure est composé d'un cristal de germanium dédié à la détection des photons gamma, d'une réserve d'azote liquide pour le maintenir froid, d'un capot de protection du cristal et d'une chaîne d'électronique pour l'acquisition et l'amplification du signal. Le cristal et son capot de protection sont placés dans un coffre de plomb pour diminuer le bruit de fond dû au rayonnement cosmique et à la radioactivité naturelle. Les échantillons sont directement posés sur le capot du détecteur. Pour déterminer les activités des échantillons, le détecteur doit compter un nombre

suffisant de photons gamma afin que le pic photoélectrique soit bien défini et quantifiable dans le spectre gamma (Figure III.9). Afin d'avoir une statistique suffisante d'interactions photoélectriques, le temps d'exposition du détecteur à l'échantillon doit être suffisamment long, selon l'activité de l'échantillon. Cependant, ce temps d'exposition ne doit pas être trop long afin de pouvoir mesurer l'ensemble des échantillons. Afin de s'assurer que le matériel utilisé n'était pas une source de  $^{210}\text{Pb}$ , les flacons utilisés ont aussi été analysés de même que l'eau acidifiée utilisée pour le rinçage.

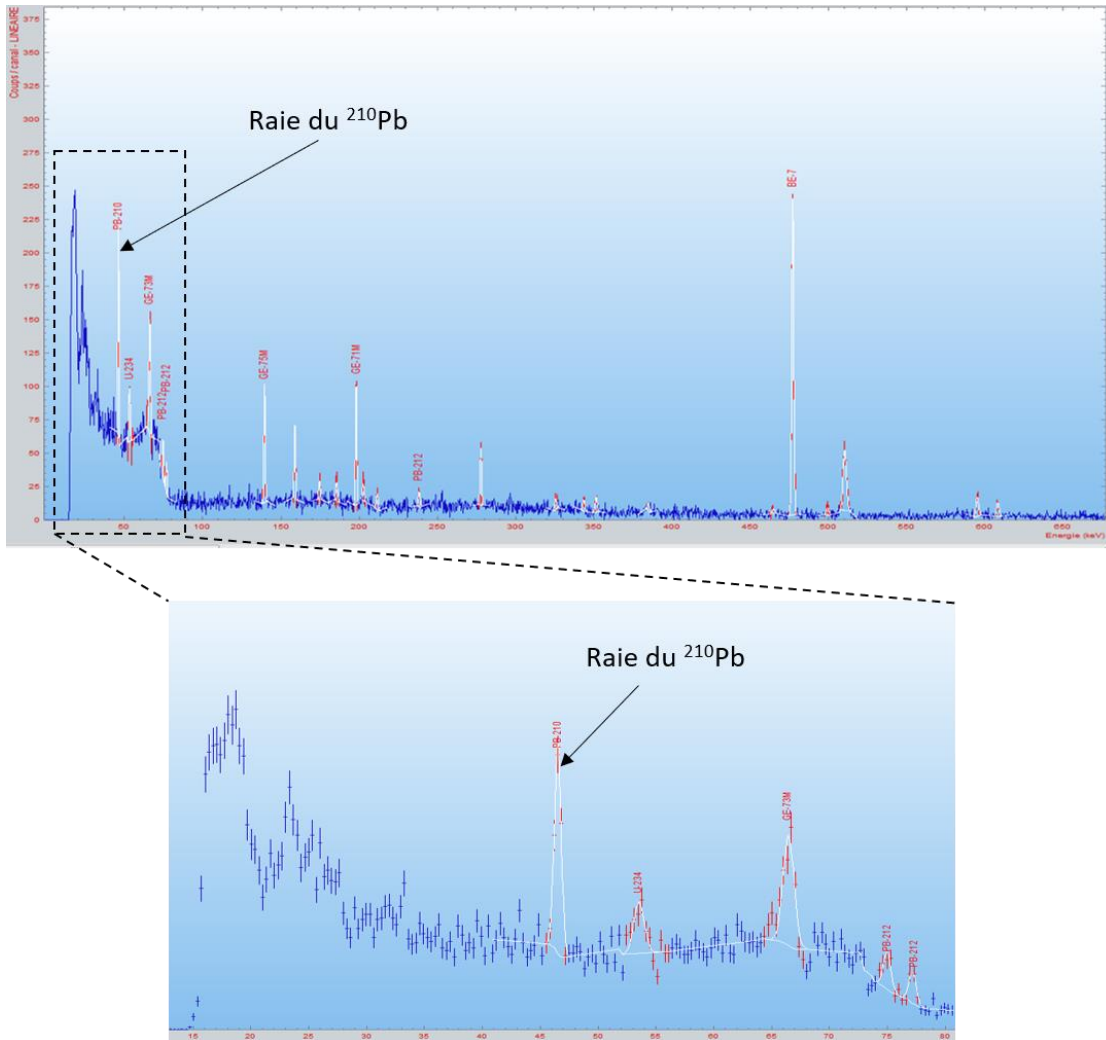


Figure III.9 : Spectre gamma avec raie du plomb 210.

Les données issues de ces mesures sont présentées dans le Tableau III.7.

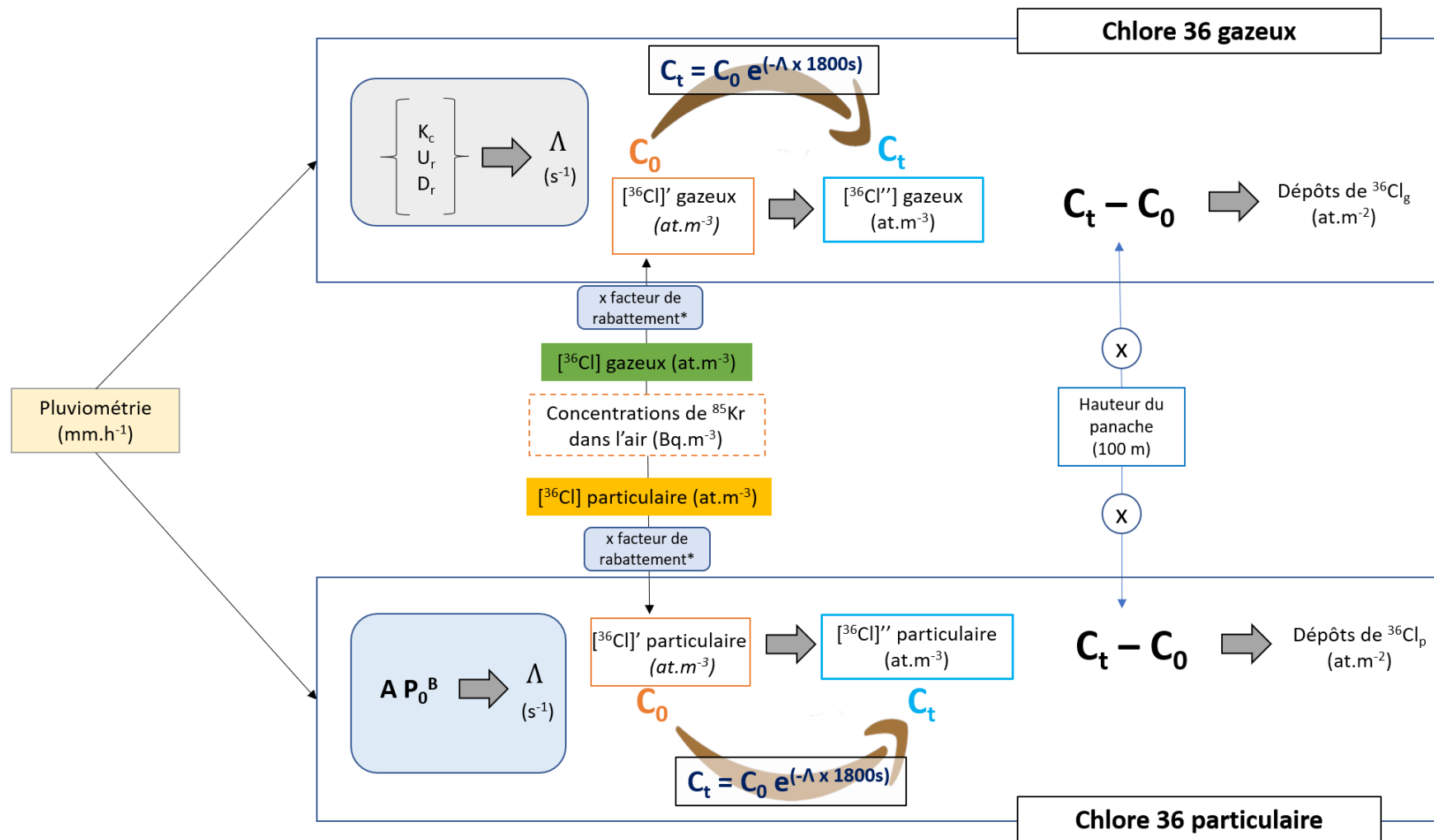
**Tableau III.7** : Données du projet de recherche INOGEV utilisées pour la validation de la paramétrisation du rabattement des particules.

N° de campagne	Date de début	Date de fin	Durée (jours)	Hauteur sous nuage (m)	Pluviométrie (mm)	Masse d'eau collectée (kg)	Activité <sup>210</sup> Pb particulaire (10 <sup>-4</sup> Bq.m <sup>-3</sup> )	Activité <sup>210</sup> Pb eau de pluie (10 <sup>-2</sup> Bq.l <sup>-1</sup> )
1	08/10/2010	09/11/2010	32,0	328,0	48,6	2,2	3,5 ± 1,3	7,5 ± 4,0
2	10/11/2010	07/12/2010	27,0	231,0	111,9	5,2	2,1 ± 1,5	5,1 ± 2,4
3	07/12/2010	05/01/2011	29,0	259,0	72,8	3,1	3,4 ± 1,2	3,8 ± 2,5
4	06/01/2011	08/02/2011	33,0	351,0	51,5	2,1	3,0 ± 2,3	5,9 ± 6,4
5	09/02/2011	10/03/2011	29,0	319,0	43,3	1,8	4,1 ± 1,4	6,5 ± 5,4
6	11/03/2011	13/04/2011	33,0	218,0	16,2	0,7	4,1 ± 1,1	24,0 ± 15,5
7	12/05/2011	14/06/2011	33,0	220,0	28,6	1,3	2,5 ± 1,1	15,3 ± 6,8
8	15/06/2011	18/07/2011	33,0	258,0	57,8	2,6	2,1 ± 2,3	19,0 ± 19,4
9	19/07/2011	22/08/2011	34,0	304,0	67,1	3,5	3,5 ± 0,8	20,6 ± 3,9
10	23/08/2011	19/09/2011	27,0	295,0	66,1	2,9	3,1 ± 1,0	8,7 ± 4,0

### III.2.3 Modèle de dépôt humide total

L'intensité des précipitations (mm.h<sup>-1</sup>) a été acquise à fréquence de 30 minutes durant l'ensemble des campagnes. Ainsi, les coefficients de rabattement du <sup>36</sup>Cl gazeux et <sup>36</sup>Cl particulaire ont été calculés pour chacune des chroniques de 30 minutes où il pleuvait. Les chroniques de <sup>85</sup>Kr ont été utilisées pour recalculer les concentrations atmosphériques en <sup>36</sup>Cl (gazeux et particulaire) à la même fréquence. Cependant, un facteur de rabattement sur les teneurs en <sup>36</sup>Cl a été appliqué empiriquement pour tenir compte de la perte de <sup>36</sup>Cl entre les cheminées d'Orano et le site d'étude.

La Figure III.10 illustre l'architecture générale du modèle de dépôt humide.



$$\text{Flux de dépôt humide théorique par campagne } (F_{\text{humide}}) = \frac{\sum \text{Dépôts } ^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} + \sum \text{Dépôts } ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}} \text{ (at.m}^{-2}\text{)}}{\text{Durée de campagne (s)}}$$

\*le facteur de rabattement traduit la quantité de  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique (gazeux et particulaire) rabattue par la pluie entre le point de rejet et le site d'étude.

**Figure III.10** : Architecture générale du modèle de dépôt humide pour chaque campagne

### III.3 Conclusions

La paramétrisation des modèles de dépôts secs et humides du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire a été réalisée par adaptation des modèles de dépôt présent dans la littérature :

- le modèle de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux a été paramétré sur la base de l'approche "Big-Leaf" en intégrant les propriétés physico-chimiques propres au  $\text{Cl}_2$  dans la paramétrisation des résistances ;
- le modèle de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire a été paramétré sur la base du modèle "Damay-Pellerin" en intégrant le diamètre  $0,46\ \mu\text{m}$  du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire ;
- sur la base de sa solubilité élevée, le modèle de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux a été paramétré en utilisant la formule générique de détermination du coefficient de rabattement des gaz solubles (défini par Seinfeld and Pandis (2016) ;
- le modèle de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire a été paramétré en déterminant un coefficient de rabattement sous la forme  $\Lambda = A P_o^B$  avec A et B deux constantes issues de la littérature sur la base du diamètre de  $0,46\ \mu\text{m}$  du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire. Du fait de sa taille granulométrique identique à celle du  $^{36}\text{Cl}$ , le  $^{210}\text{Pb}$  a été utilisé pour déterminer les valeurs de A et B permettant la meilleure paramétrisation du rabattement des particules de  $0,4\ \mu\text{m}$ .

Tous ces modèles seront validés et améliorés par comparaison avec les valeurs expérimentales.

Chapitre IV : Quantification expérimentale des teneurs  
environnementales et des dépôts secs et humides du  
 $^{36}\text{Cl}$

---

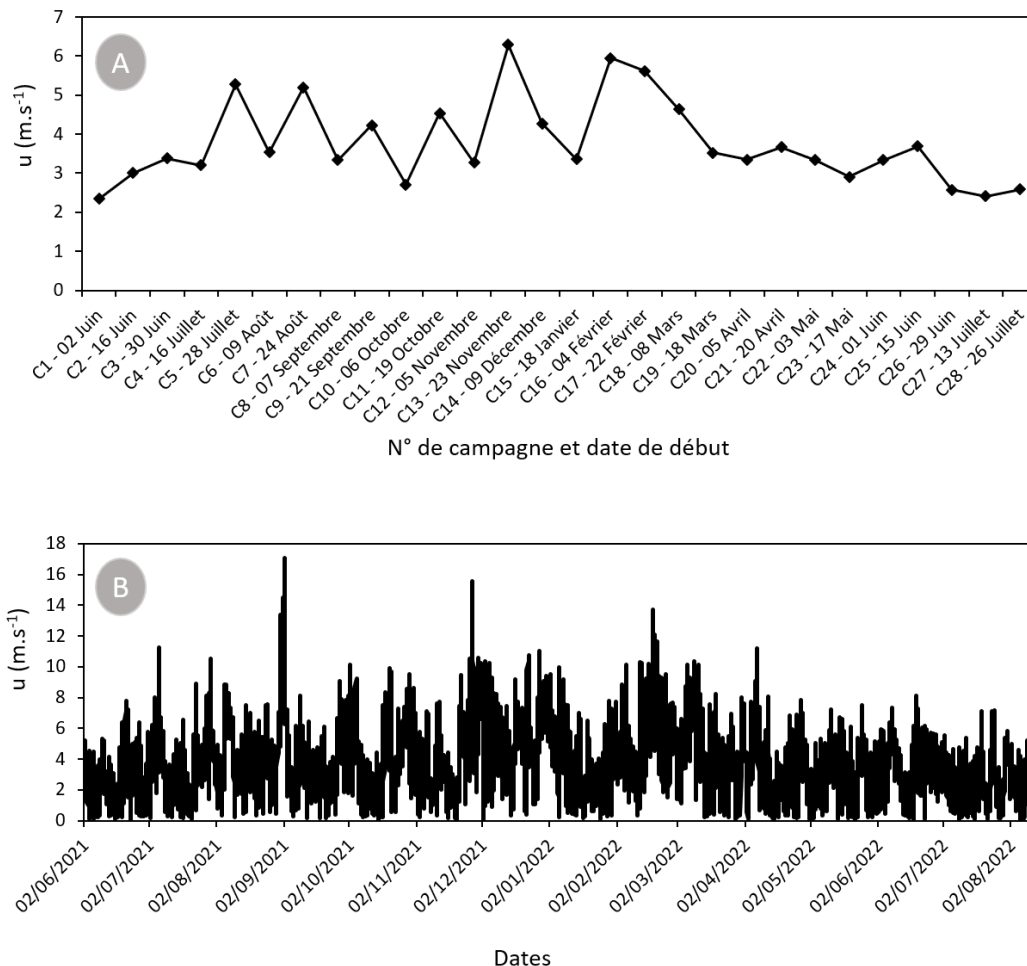
## IV.1 Description des données météorologiques et micrométéorologiques

### IV.1.1 Données météorologiques et micrométéorologiques acquises par l'anémomètre ultrasonique

Les données relatives à vitesse du vent ( $u$ ), la vitesse de frottement de vent ( $u^*$ ), le flux de chaleur sensible ( $H$ ) et la longueur de Monin-Obhukov ( $L$ ) ont été acquises à fréquence de 30 minutes sur toute la durée des campagnes. Toutefois, ces données n'ont pu être acquises à certaines périodes dû à l'arrêt de l'appareil (du 23 Juillet 2021 au 09 Août 2021 ; du 08 Septembre 2021 au 21 Septembre 2021 ; du 23 Novembre 2021 au 06 Décembre 2021 ; du 22 Février 2022 au 11 Mars 2022). Les données manquantes de  $u$  et  $u^*$  ont été recalculées à partir de (Eq. I.12) et des données de l'anémomètre ultrasonique d'Orano La Hague en tenant compte de la différence d'hauteur entre les deux anémomètres et de la longueur de rugosité de notre surface d'herbe. Cependant, les données de  $H$  pour ces périodes n'ont pu être recalculées.

#### IV.1.1.1 Vitesse du vent

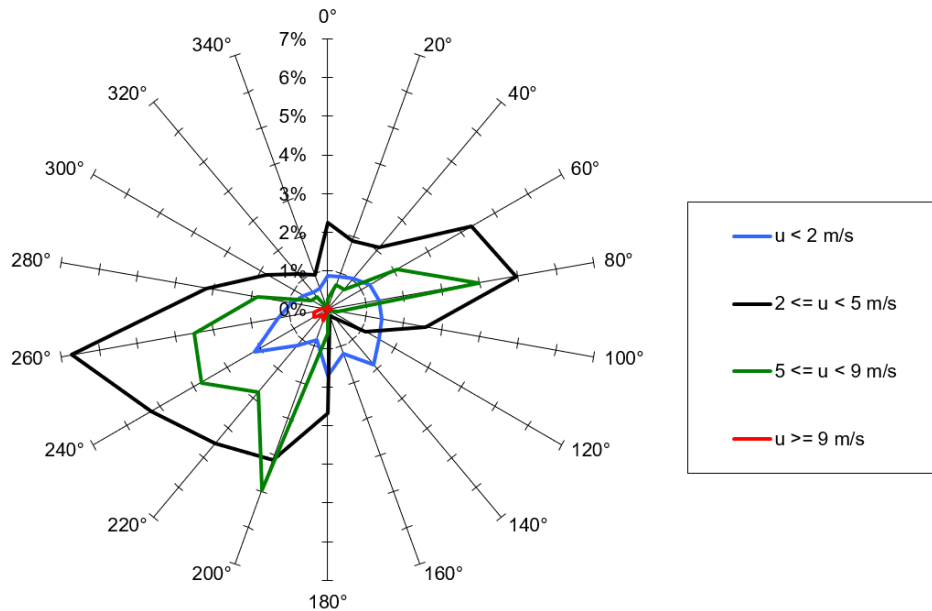
Les vitesses de vent ( $u$ ) moyennes par campagne ainsi qu'à fréquence de 30 minutes sur toute la durée des campagnes sont illustrées en Figure IV.1.A et Figure IV.1.B respectivement.



**Figure IV.1 :** Vitesse de vent (A) moyennes par campagne ; (B) par fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes.

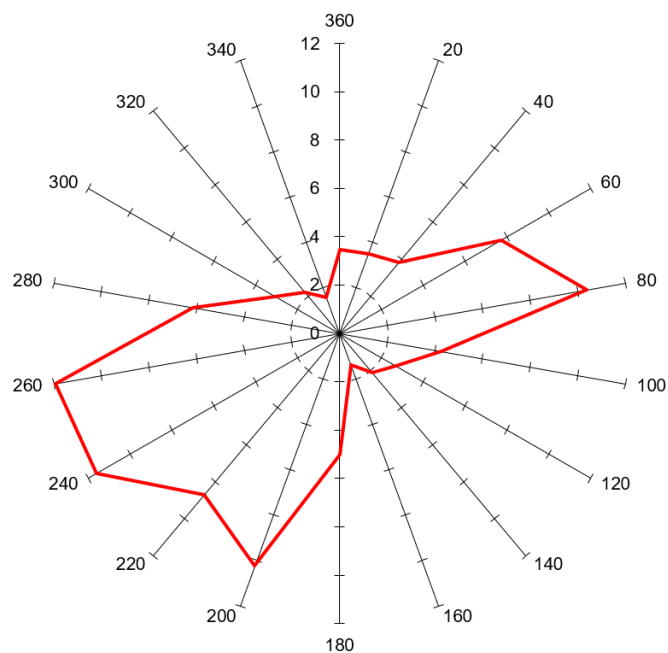
Du 02/06/2021 au 09/08/2022, les vitesses de vent sur le site d'étude étaient comprises entre  $3,0 \cdot 10^{-2}$  et  $17,1 m.s^{-1}$  avec une valeur moyenne de  $3,8 m.s^{-1}$  (médiane =  $3,5 m.s^{-1}$ ). Comme illustrée en

Figure IV.2, la vitesse du vent était majoritairement comprise entre 2 et 5 m.s<sup>-1</sup> (50,2% du temps). Des vitesses de vent inférieures à 2 m.s<sup>-1</sup> ont été mesurées 21,6% du temps tandis que celles supérieures à 9 m.s<sup>-1</sup> ont été mesurées 1,8% du temps. Les 26,5% du temps restant correspondent aux moments où la vitesse du vent était comprise entre 5 et 9 m.s<sup>-1</sup>.



**Figure IV.2** : Rose des vents enregistrés sur le site d'étude entre le 02 Juin 2021 et le 09 Août 2022.

Concernant la direction des vents, on peut observer en Figure IV.3 que durant nos expérimentations sur le site d'étude, les origines des orientations de vent étaient majoritairement comprises entre 200 et 280°. Les fréquences des directions du vent par campagne sont présentées dans le Tableau IV.1.



**Figure IV.3** : Fréquence (%) des directions de vent (°) (courbe rouge) reportée sur une rose de vent.

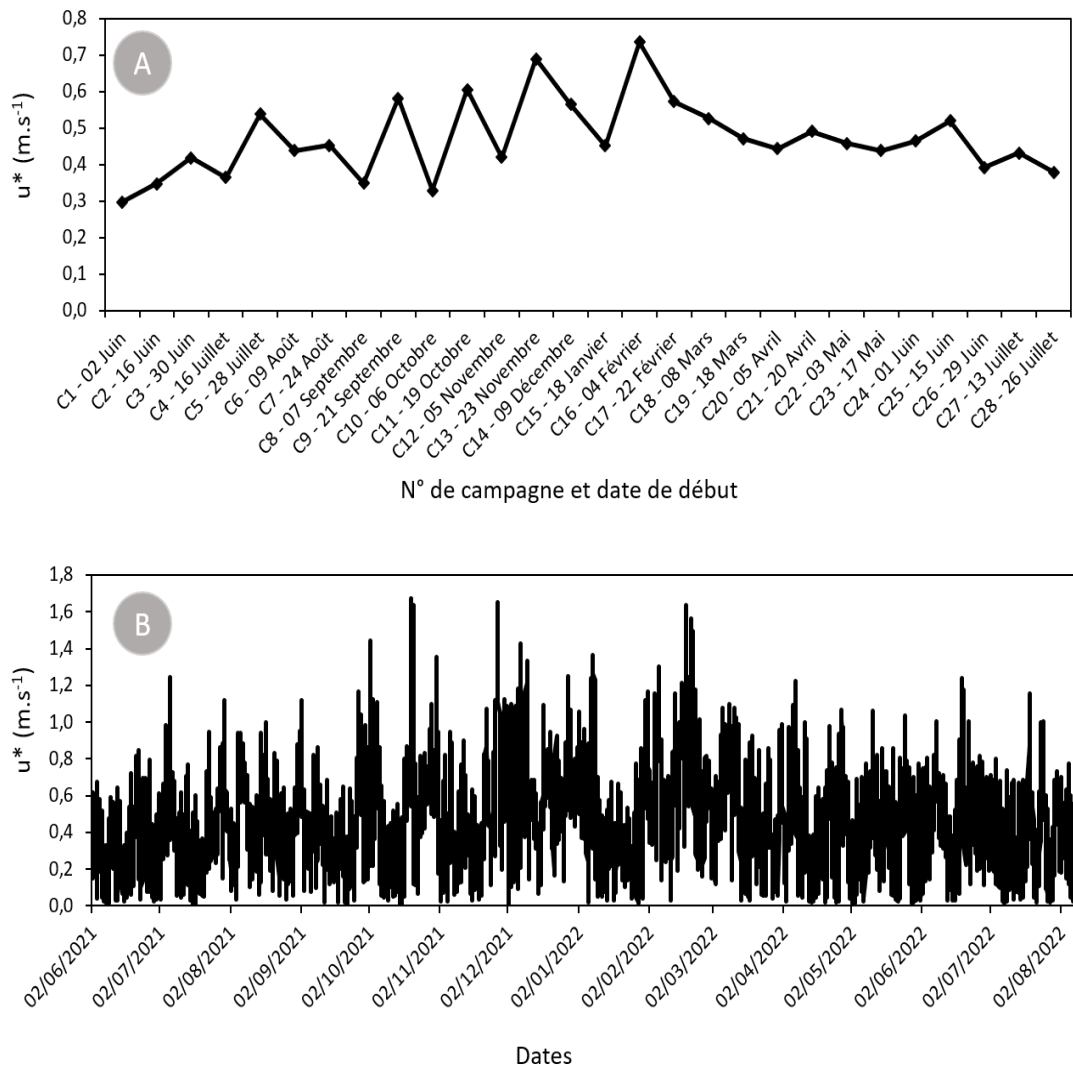


**Tableau IV.1 : Fréquence (%) des directions de vent pour chacune des campagnes.**

Campagnes	Directions du vent (°)																	
	0°	20°	40°	60°	80°	100°	120°	140°	160°	180°	200°	220°	240°	260°	280°	300°	320°	340°
<b>Totalité des campagnes</b>	<b>3,5</b>	<b>3,5</b>	<b>3,8</b>	<b>7,7</b>	<b>10,4</b>	<b>4,3</b>	<b>2,7</b>	<b>2,1</b>	<b>1,4</b>	<b>5,0</b>	<b>10,2</b>	<b>8,7</b>	<b>11,6</b>	<b>11,9</b>	<b>6,2</b>	<b>3,1</b>	<b>2,2</b>	<b>1,6</b>
Campagne n°1	4,2	3,7	1,8	5,1	6,0	3,6	2,6	1,2	0,7	1,9	3,2	6,7	16,6	14,5	13,5	8,7	2,9	3,3
Campagne n°2	4,4	5,3	11,7	10,7	16,8	6,4	1,8	0,7	0,6	1,3	2,4	5,2	5,9	7,6	5,8	4,1	4,7	4,6
Campagne n°3	3,5	1,9	1,1	1,7	3,3	3,6	2,1	0,9	1,3	2,1	6,4	15,6	21,5	16,6	6,1	4,8	3,8	3,4
Campagne n°4	0,7	2,3	3,7	5,8	23,2	18,6	9,1	6,4	3,9	4,8	1,4	2,5	13,4	2,7	0,4	0,4	0,4	0,4
Campagne n°5	0,0	2,0	0,7	0,3	1,0	1,7	0,3	0,0	1,0	4,4	6,8	10,2	36,1	23,5	9,9	1,4	0,7	0,0
Campagne n°6	1,0	0,8	1,2	4,4	3,7	1,1	1,3	1,3	0,2	0,8	3,1	13,2	20,4	18,7	18,1	6,0	3,6	1,1
Campagne n°7	0,4	1,6	6,6	32,7	41,8	8,7	3,5	3,3	0,8	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
Campagne n°8	8,1	9,9	5,0	6,8	6,0	5,3	2,3	1,5	1,2	7,1	6,9	6,3	8,1	6,5	6,5	6,2	2,3	4,1
Campagne n°9	0,1	1,1	1,3	2,2	1,7	0,6	0,4	0,6	0,7	6,0	14,8	16,3	17,3	17,3	14,0	5,2	0,0	0,2
Campagne n°10	3,1	5,7	13,6	8,7	5,7	2,9	1,7	1,3	2,6	4,5	24,5	10,1	7,2	3,6	1,3	0,8	1,0	1,7
Campagne n°11	4,4	9,8	2,1	0,3	0,0	0,1	0,1	0,4	1,1	10,3	18,5	13,2	18,0	13,1	3,8	3,0	0,5	1,1
Campagne n°12	5,5	4,3	10,6	11,1	2,1	1,0	1,1	1,0	0,9	2,4	9,2	8,5	10,2	14,4	7,6	4,2	4,4	1,8
Campagne n°13	19,2	12,0	13,7	7,9	0,4	0,1	0,2	0,2	0,0	2,9	0,3	0,3	5,5	8,0	15,3	5,5	6,3	2,4
Campagne n°14	2,0	0,4	0,7	2,4	10,6	4,3	2,5	3,2	2,3	6,5	26,0	12,0	8,9	6,3	4,4	2,5	3,9	1,2
Campagne n°15	5,8	4,9	5,8	4,8	3,9	4,7	5,1	3,0	1,7	3,0	2,7	7,5	10,3	13,7	12,6	3,1	3,6	3,9
Campagne n°16	1,8	1,5	0,3	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	4,1	9,6	9,8	26,8	20,0	12,6	8,3	3,5	1,4
Campagne n°17	2,5	2,1	5,1	5,8	6,5	1,4	5,1	3,6	3,1	16,9	14,3	6,9	4,8	4,7	6,5	5,8	3,0	1,8
Campagne n°18	3,3	0,1	0,1	1,0	3,6	2,5	4,1	4,3	4,3	25,7	29,4	7,5	4,4	3,6	1,8	2,2	1,0	1,0
Campagne n°19	1,5	10,2	9,2	7,1	26,5	15,3	5,1	4,8	1,6	4,0	2,0	0,4	1,7	7,0	2,3	0,3	0,8	0,5
Campagne n°20	5,7	1,7	1,6	5,8	5,2	7,1	5,0	2,6	1,8	8,0	10,6	4,9	11,5	11,3	7,2	3,3	3,1	3,5
Campagne n°21	1,1	1,6	3,2	35,0	41,1	7,5	3,2	0,9	0,4	0,8	1,0	1,2	1,3	0,7	0,1	0,2	0,2	0,3
Campagne n°22	4,1	1,7	0,5	3,0	6,6	6,6	5,0	1,2	0,7	3,8	8,9	11,1	13,1	27,2	4,0	0,7	0,4	1,4
Campagne n°23	4,3	2,4	3,2	4,8	5,2	3,5	1,6	2,5	1,7	2,5	3,3	4,5	12,2	33,7	7,5	3,5	1,7	1,9
Campagne n°24	3,2	1,6	1,1	6,1	19,7	4,8	2,3	1,3	1,4	2,4	3,5	11,5	19,6	15,2	1,9	1,6	1,5	1,2
Campagne n°25	1,2	1,6	3,8	18,5	15,9	1,8	0,3	0,9	0,7	2,2	14,5	21,0	10,9	4,4	1,0	0,3	0,6	0,4
Campagne n°26	5,2	3,1	1,8	5,8	5,9	1,6	3,8	1,7	0,9	0,9	3,5	11,9	14,2	22,6	8,0	3,9	2,2	2,8
Campagne n°27	5,9	5,5	2,7	6,3	9,3	5,6	3,6	3,7	0,6	1,9	7,0	9,0	12,0	10,1	6,9	4,3	2,8	2,8
Campagne n°28	3,5	6,1	2,5	13,3	9,5	1,2	0,8	0,7	0,6	1,5	1,7	7,7	22,1	16,2	3,7	2,8	3,2	2,6

#### IV.1.1.2 Vitesse de frottement du vent

Les vitesses de frottement du vent ( $u^*$ ) moyennes par campagne ainsi qu'à fréquence de 30 minutes sur toute la durée des campagnes sont illustrées en Figure IV.4.A et Figure IV.4.B respectivement.

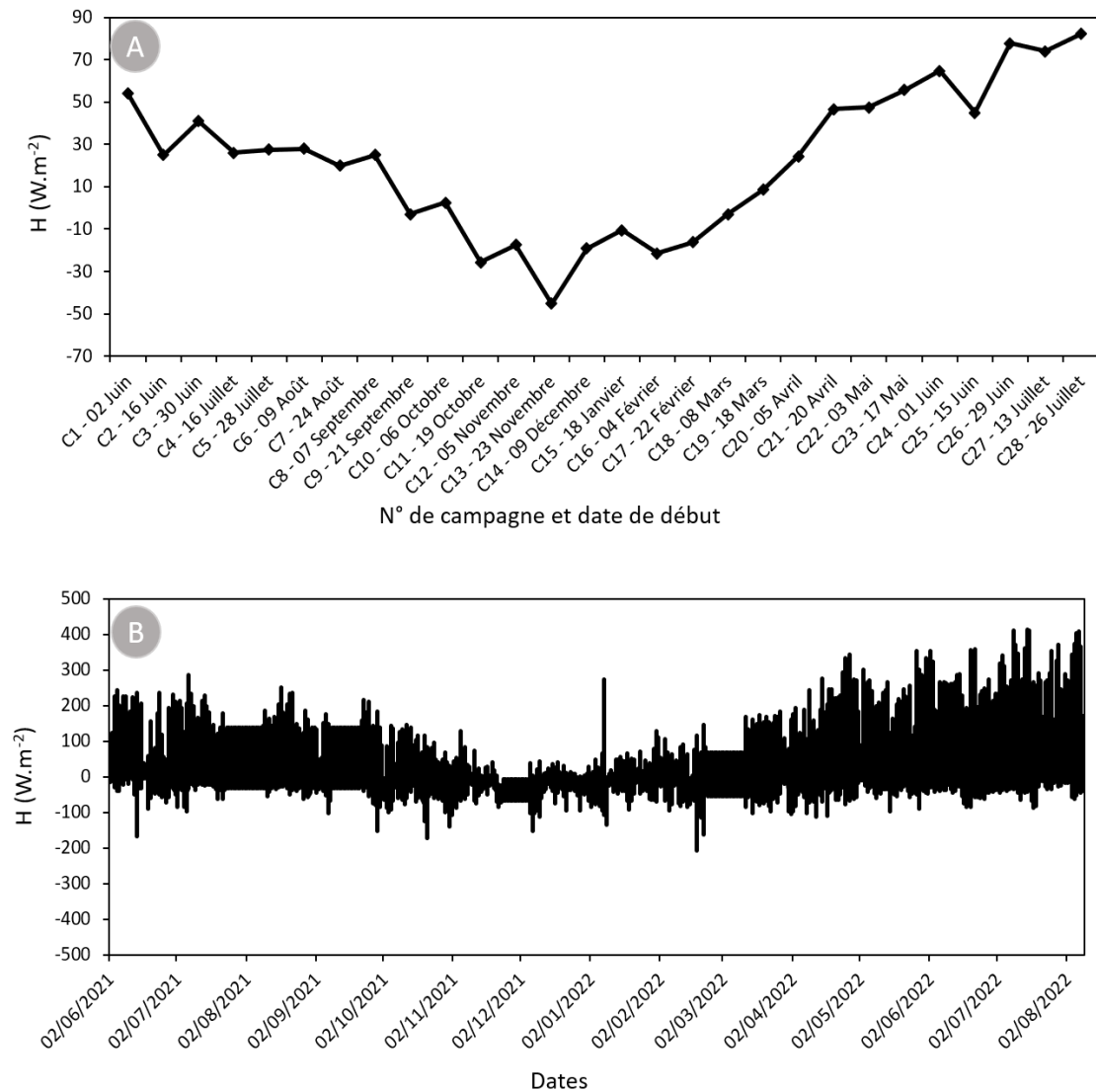


**Figure IV.4 :** Vitesse de frottement du vent (A) moyenne par campagne ; (B) à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes.

La vitesse de frottement du vent sur le site d'étude était comprise entre  $1\cdot 10^{-2}$  et  $1,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  avec une valeur moyenne de  $0,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (médiane =  $0,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). On observe également que les valeurs les plus élevées de  $u^*$  ont été enregistrées principalement entre les mois d'Octobre et de Mars.

#### IV.1.1.3 Flux de chaleur sensible

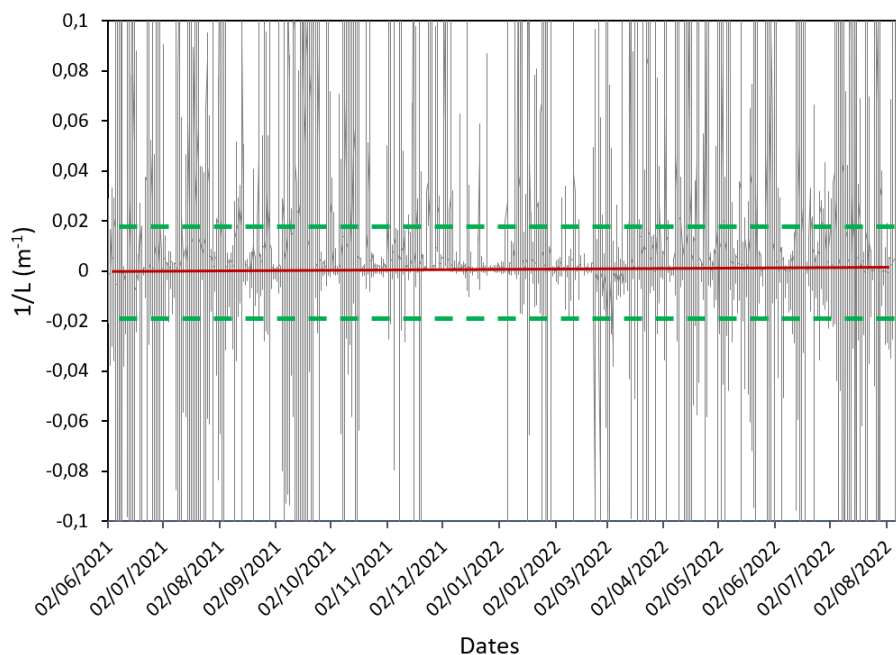
Le flux de chaleur sensible ( $H$ ) moyen par campagne ainsi qu'à fréquence de 30 minutes sur toute la durée des campagnes sont illustrés en Figure IV.5.A et Figure IV.5.B respectivement.



**Figure IV.5 :** Flux de chaleur sensible (A) moyen par campagne ; (B) à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes.

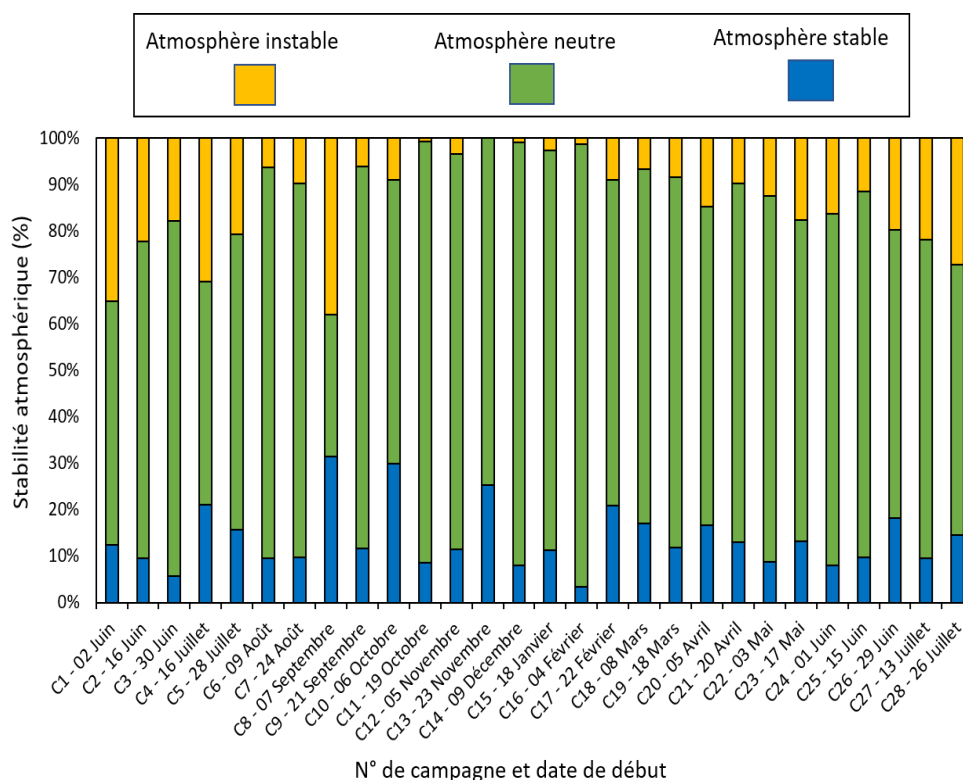
Etant lié à l'ensoleillement, le flux de chaleur sensible est plus important en journée et faible durant la nuit voir parfois négatif. Cela explique donc la variabilité jour/nuit ainsi que la variabilité par saison avec des flux de chaleurs sensibles les plus importants en été et les plus faibles en hiver. Les flux de chaleur sensible sur le site d'étude étaient compris entre -207,2 et 412,1 W.m<sup>-2</sup>.

La stabilité de l'atmosphère durant les campagnes a été déterminée à partir de l'inverse de la longueur de Monin-Obukhov (déterminée à partir du flux de chaleur sensible H et la vitesse de frottement de l'air  $u^*$ ) et de la longueur de rugosité de l'herbe sur la PTILH ( $z_0 = 0,01$  m). Pour rappel, l'atmosphère est définie comme stable si  $1/L > 0,02 \text{ m}^{-1}$  ; neutre si  $1/L \in [-0,02 \rightarrow 0,02 \text{ m}^{-1}]$  ; et instable si  $1/L < -0,02 \text{ m}^{-1}$  (Figure IV.6).



**Figure IV.6 :** Evolution de la stabilité atmosphérique sur la totalité des campagnes ; les pointillés verts autour de 0 délimitent les conditions neutres.

Comme illustrée en Figure IV.7, l'atmosphère était majoritairement neutre sur le site d'étude (72,5% du temps) alors que les épisodes stables et instables ont représenté respectivement 13,8% et 13,5% du temps sur la totalité des campagnes. En se reportant à la stabilité atmosphérique par campagne, on observe que les épisodes instables sont particulièrement importants en campagne n°1, 4 et 8 tandis que les épisodes stables sont particulièrement importants en campagnes n°8, 10 et 13.



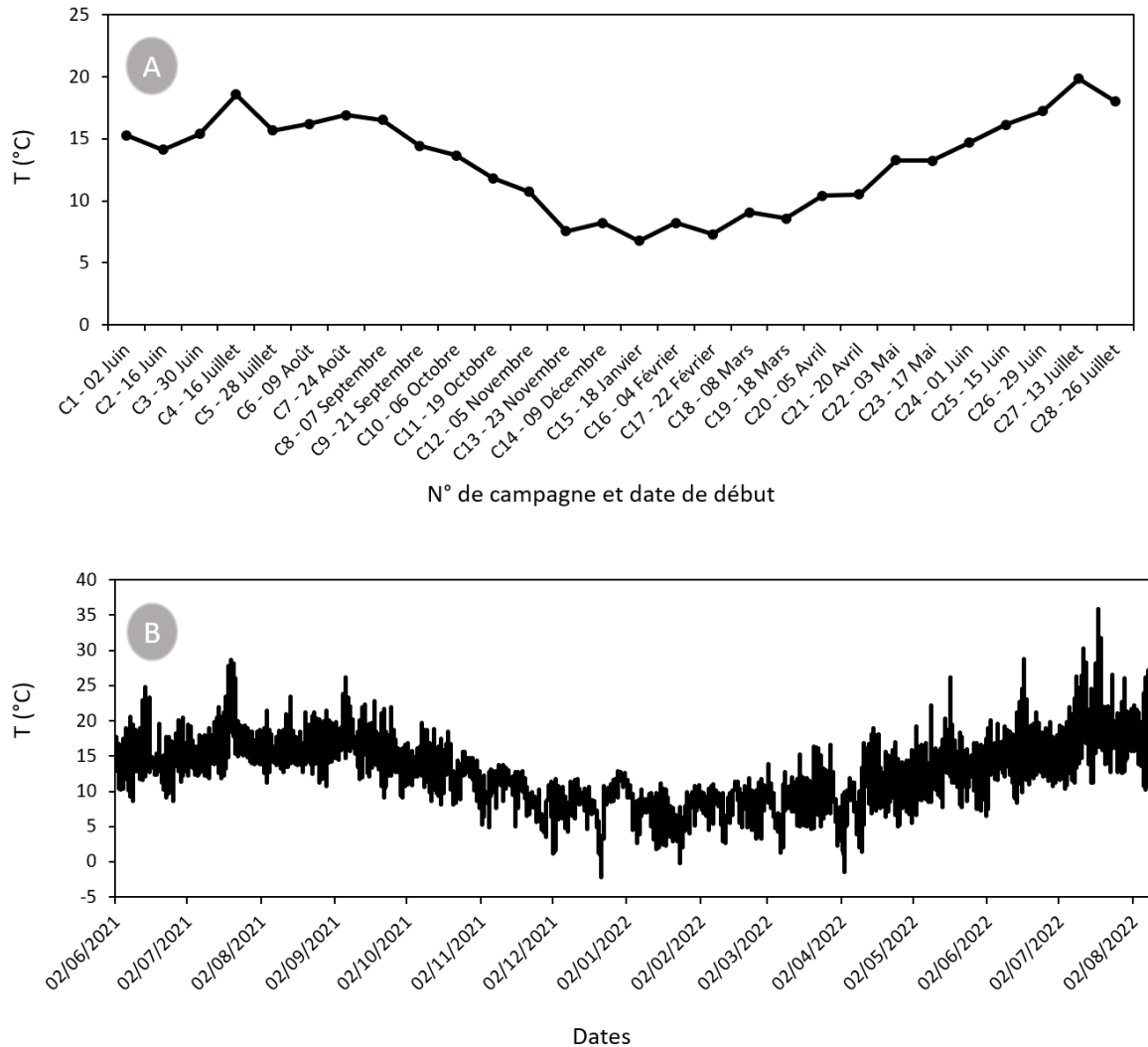
**Figure IV.7 :** Proportions des classes de stabilité atmosphérique pour chaque campagne.

#### IV.1.2 Données météorologiques acquises par la station météorologique

En complément des données acquises par l'anémomètre ultrasonique, les données relatives à température de l'air ( $T$ ), la température de point de rosée ( $T_r$ ), l'humidité relative (HR), le rayonnement solaire (SR) et la pluviométrie ont été acquises à fréquence de 30 minutes sur toute la durée des campagnes (du 02/06/2021 au 09/08/2022).

##### IV.1.2.1 Température de l'air

Les températures de l'air ( $T$ ) moyennes par campagne ainsi qu'à fréquence de 30 minutes sur toute la durée des campagnes sont illustrées en Figure IV.8.A et Figure IV.8.B respectivement.

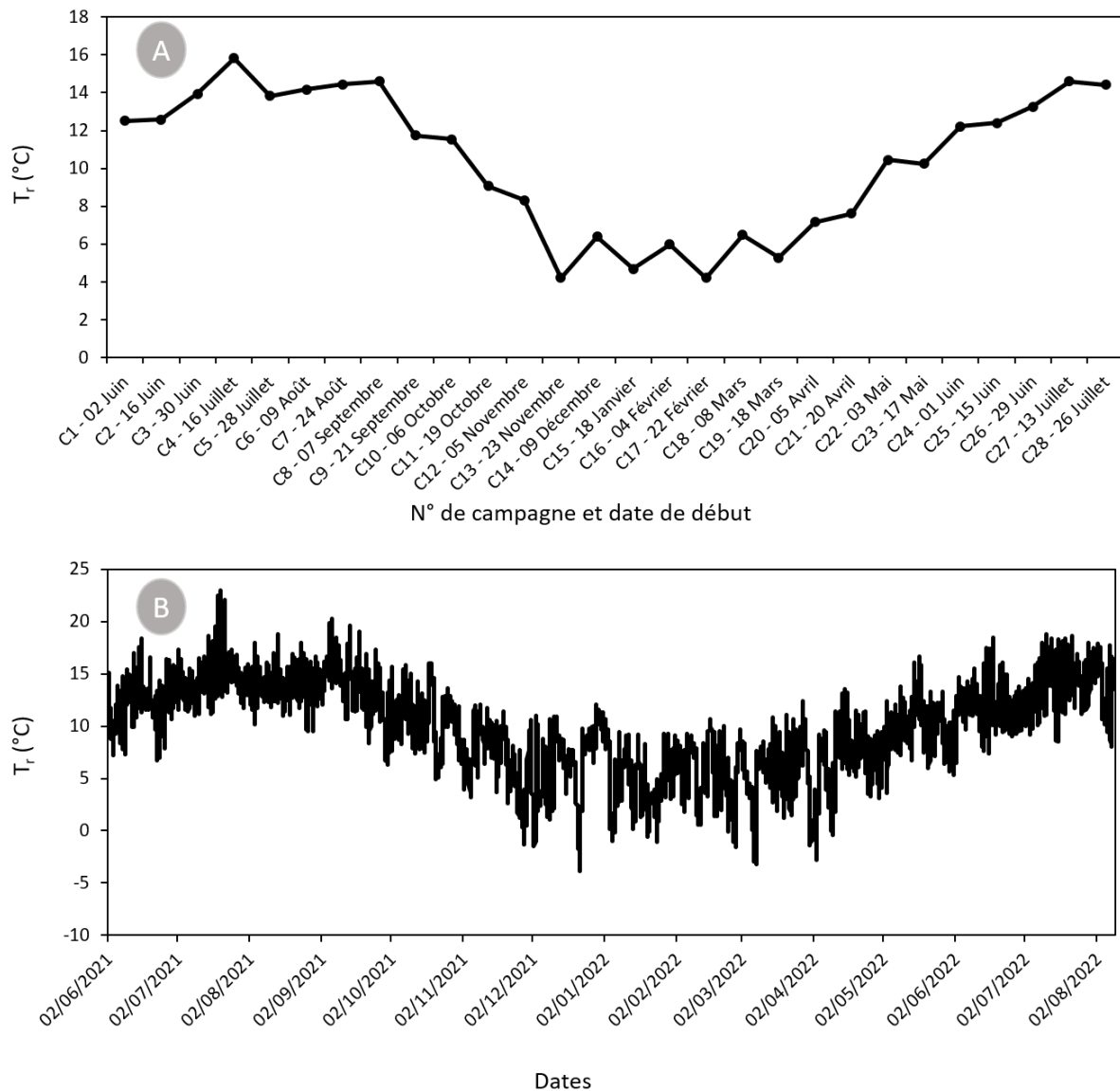


**Figure IV.8 :** Températures (A) moyennes par campagne ; (B) à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes.

Etant liée à l'évolution du flux de chaleur sensible, la température de l'air est conditionnée par le lever et le coucher du soleil. La température de l'air sur le site d'étude était comprise entre  $-2,2$  et  $35,9^{\circ}\text{C}$  avec une valeur moyenne de  $12,6^{\circ}\text{C}$  (médiane =  $12,7^{\circ}\text{C}$ ). On observe également que les valeurs les plus élevées ont été enregistrées durant les mois de juin et juillet tandis que les températures les plus faibles sont retrouvées en janvier.

#### IV.1.2.2 Température du point de rosée

Les températures moyennes de point de rosée ( $T_r$ ) par campagne ainsi qu'à fréquence de 30 minutes sur toute la durée des campagnes sont illustrées en Figure IV.9.A et Figure IV.9.B respectivement.

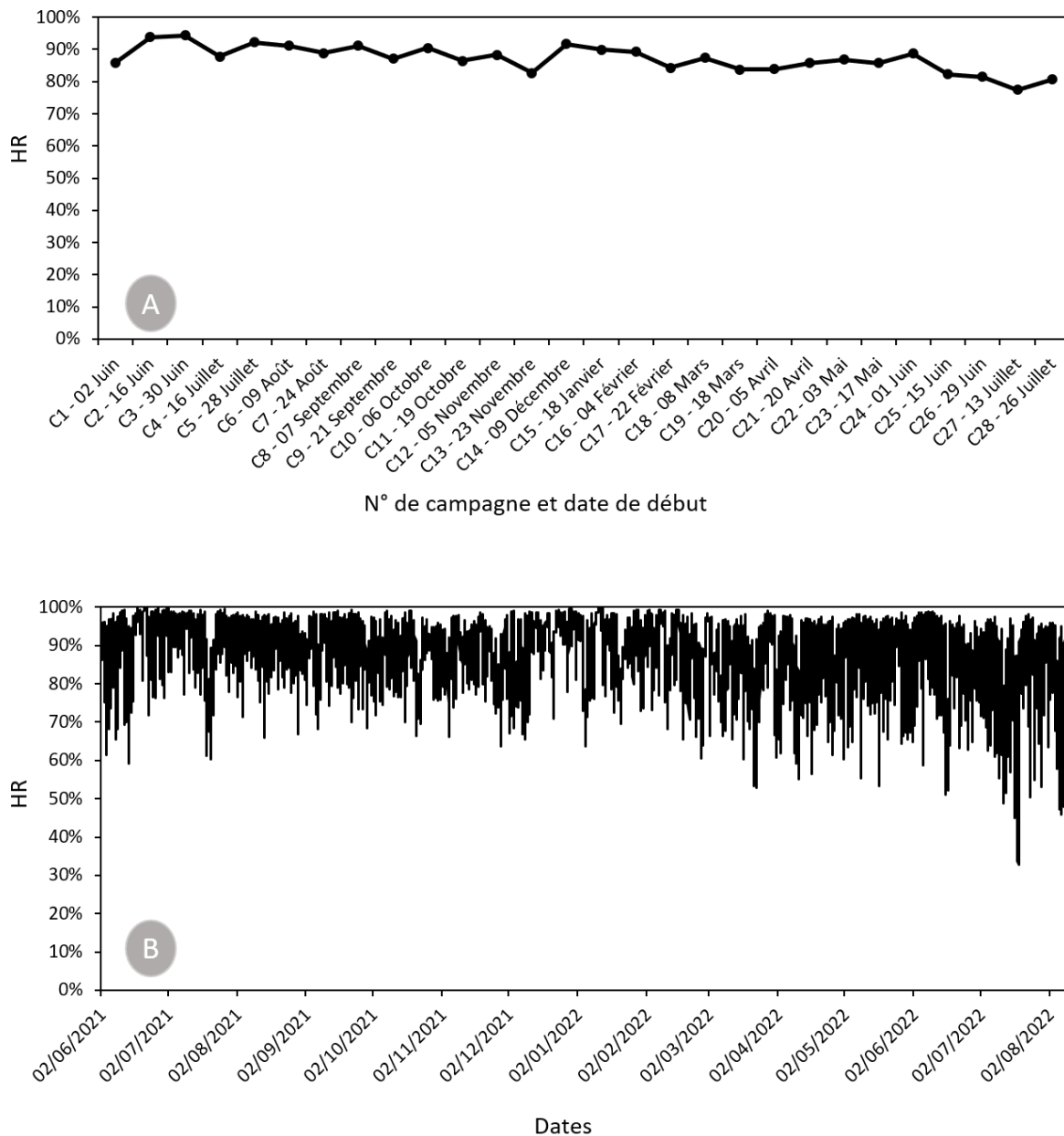


**Figure IV.9 :** Températures de point de rosée (A) moyennes par campagne ; (B) à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes.

Suivant la tendance saisonnière de la température de l'air, la température de point de rosée sur le site d'étude était comprise entre -3,9 et 23,0°C avec une valeur moyenne de 10,0°C (médiane = 10,0°C).

### IV.1.2.3 Humidité relative

L'humidité relative (HR) moyenne par campagne ainsi qu'à fréquence de 30 minutes sur toute la durée des campagnes sont illustrées en Figure IV.10.A et Figure IV.10.B respectivement.

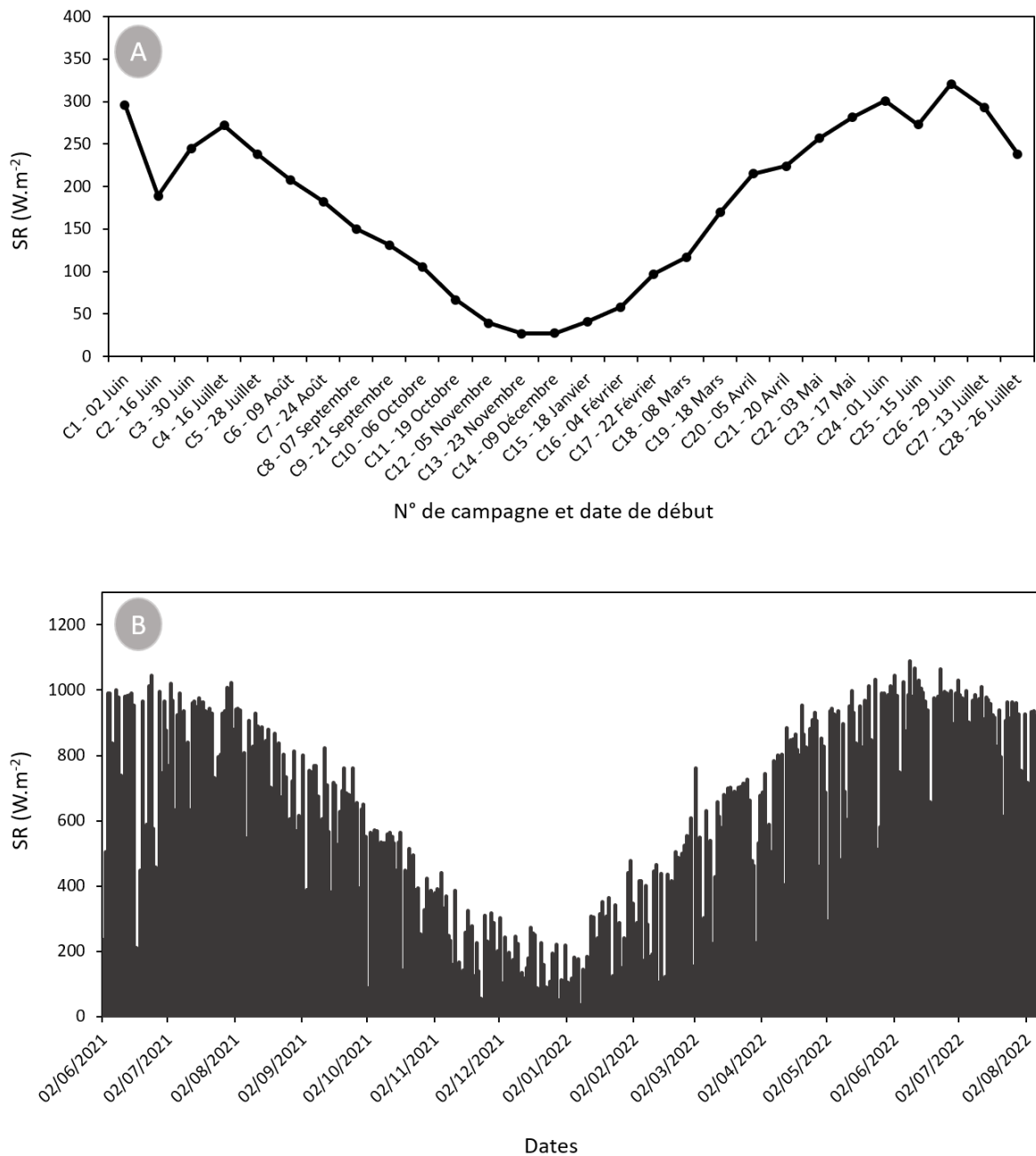


**Figure IV.10** : Humidités relatives (A) moyennes par campagne ; (B) à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes.

Comprise entre 32,9% et 100,0% avec une valeur moyenne de 87,4% (médiane = 89,6%), l'humidité relative sur le site d'étude était d'environ 90% durant la nuit et moins élevée en journée (particulièrement durant l'été 2022).

#### IV.1.2.4 Rayonnement solaire

Le rayonnement solaire (SR) moyen par campagne ainsi qu'à fréquence de 30 minutes sur toute la durée des campagnes sont illustrés en Figure IV.11.A et Figure IV.11.B respectivement.



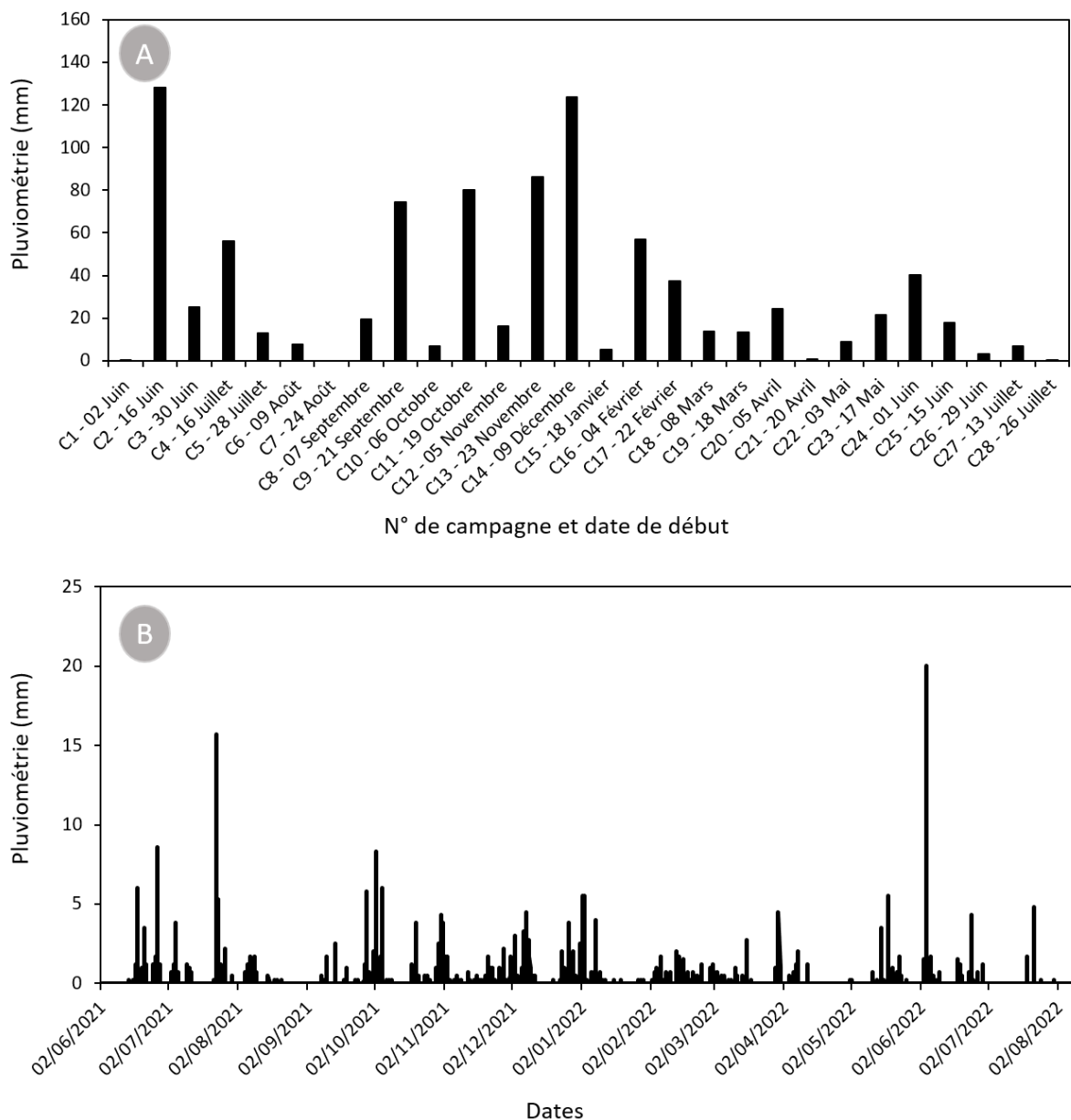
**Figure IV.11 :** Le rayonnement solaire (A) moyen par campagne ; (B) à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes.

L'évolution du rayonnement solaire global est superposable avec celle du flux de chaleur sensible. Observant le cycle jour-nuit, les valeurs de SR décroissent progressivement le soir pour s'annuler la nuit. Le rayonnement solaire sur le site d'étude était donc compris entre 0,0 et  $1,1 \cdot 10^3 W.m^{-2}$  avec une valeur moyenne de  $167,7 W.m^{-2}$  (médiane =  $12,0 W.m^{-2}$ ). La différence observée entre la valeur moyenne et la valeur médiane traduit bien la variabilité du rayonnement solaire entre les différentes saisons.



#### IV.1.2.5 Pluviométrie et intensité des précipitations

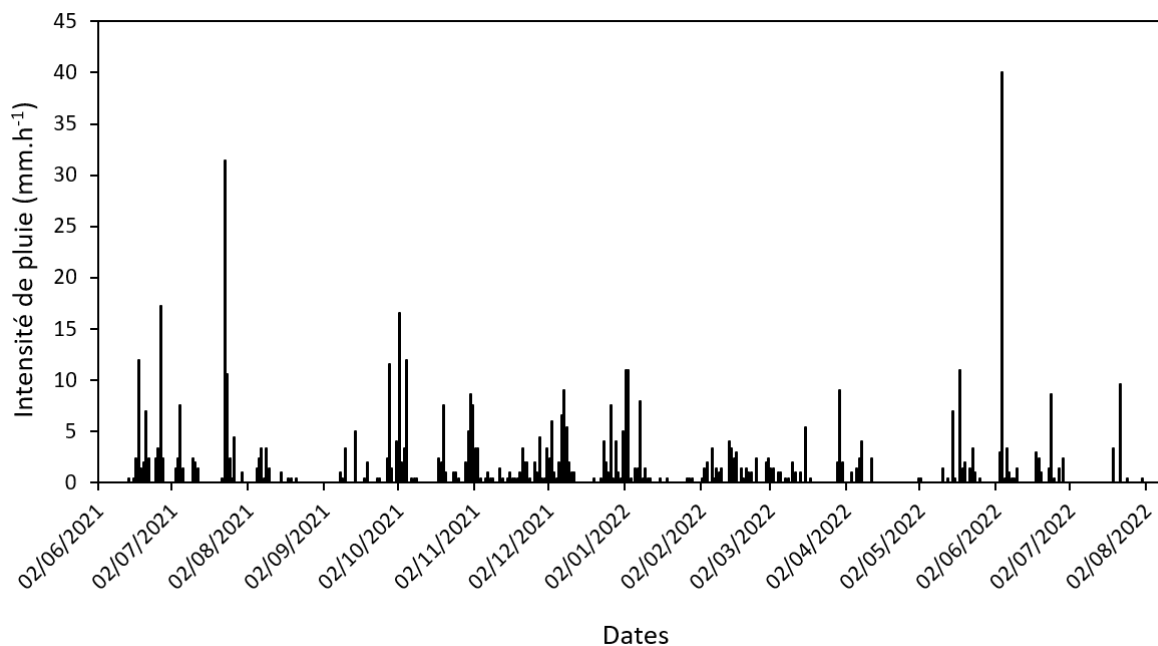
La pluviométrie par campagne ainsi qu'à fréquence de 30 minutes sur toute la durée des campagnes sont illustrées en Figure IV.12.A et Figure IV.12.B respectivement.



**Figure IV.12 :** Pluviométrie (A) par campagne ; (B) à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes.

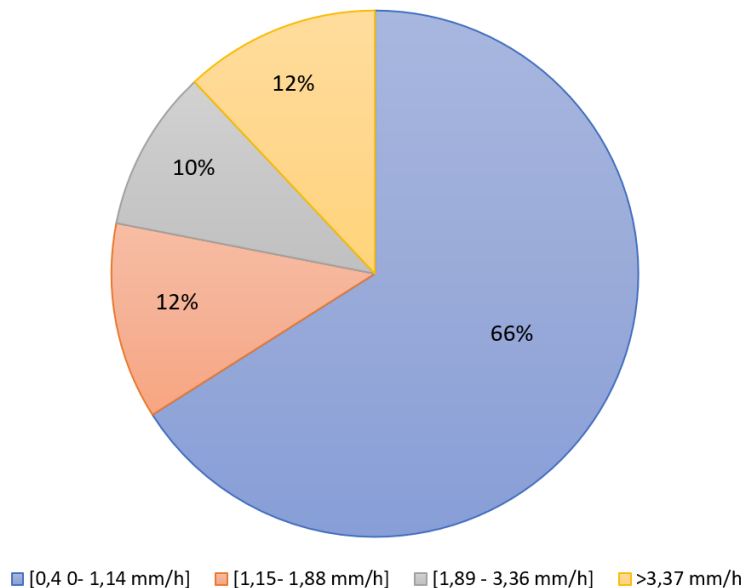
On peut y observer une présence régulière de précipitations tout au long de l'année. Les plus fortes pluviométries par campagne (> 100 mm) ont été observées en campagnes n°2 et 14 tandis qu'aucune précipitation significative (< 1mm) n'a été observée lors des campagnes n°1, 7, 21 et 28.

L'intensité des précipitations à fréquence de 30 minutes sur toute la durée des campagnes est illustrée en Figure IV.13.



**Figure IV.13** : Intensité des précipitations à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes.

On observe que les intensités de précipitations comprises entre 0,4 et 1,8 mm.h<sup>-1</sup> représentaient 78,0% des données ; celles comprises entre 1,9 et 3,2 mm.h<sup>-1</sup> représentaient 10,0% des données ; et celles supérieures à 3,3 mm.h<sup>-1</sup> représentaient 12,0% des données (Figure IV.14). On observe donc l'intensité des précipitations sur le site d'étude était majoritairement inférieure à 2 mm.h<sup>-1</sup>.



**Figure IV.14** : Proportions des classes d'intensité de précipitations mesurées sur le site d'étude.

## IV.2 Analyse qualité et contrôle

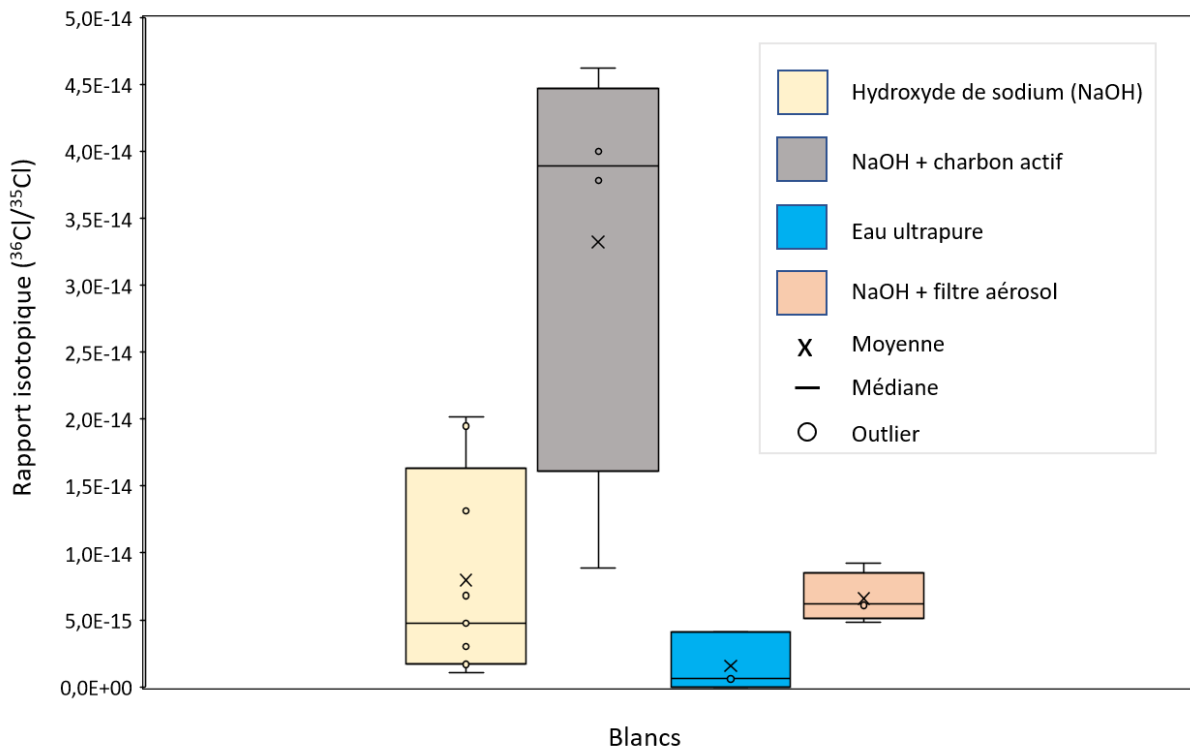
### IV.2.1 Rapports isotopiques des blancs

La mesure du rapport isotopique  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  donne une information sur la qualité des préparations chimiques et permet d'identifier de potentielles contaminations au  $^{36}\text{Cl}$ . En effet, la sensibilité de la mesure par SMA est telle qu'une légère contamination à n'importe quelle étape de la préparation des échantillons peut avoir un effet significatif sur la mesure des rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ . On considère donc qu'il n'y a pas eu de contamination en  $^{36}\text{Cl}$  lors de la préparation des échantillons lorsque les blancs ont une teneur  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  de l'ordre de  $10^{-15}$  –  $10^{-14}$  at.at<sup>-1</sup> (Bouchez et al., 2015).

Dans cette étude, on distinguera deux types de blancs :

- les blancs chimiques (hydroxyde de sodium et eau ultrapure) correspondant aux solutions impliquées dans la préparation chimique des réactifs ou l'extraction du chlore ;
- les blancs de matrices (charbon actif et filtre aérosol) correspondant aux supports de prélèvement ; les mesures de ces blancs de matrices permettent de connaître la concentration initiale en Cl et  $^{36}\text{Cl}$  afin de la retrancher de celle des échantillons.

Le rapport  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  des blancs était compris entre  $1,0 \cdot 10^{-16}$  et  $4,6 \cdot 10^{-14}$  at.at<sup>-1</sup> et variaient selon leur nature. Comme illustré en Figure IV.15, les blancs d'hydroxyde de sodium montrent un rapport  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  moyen de  $8,0 \cdot 10^{-15}$  at.at<sup>-1</sup> (n=9). Ce rapport  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  est de  $1,6 \cdot 10^{-15}$  at.at<sup>-1</sup> pour les blancs d'eau ultrapure ;  $3,4 \cdot 10^{-14}$  at.at<sup>-1</sup> pour les blancs de charbon actif (n=4) et de  $6,6 \cdot 10^{-15}$  at.at<sup>-1</sup> pour les blancs de filtre aérosol (n=4).



**Figure IV.15** : Rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  des blancs chimiques et des blancs des matrices de prélèvement.

Le Tableau IV.2 présente les statistiques descriptives associées aux rapports  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  dans nos blancs.

**Tableau IV.2** : Statistiques descriptives des rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  des blancs (avec un niveau de confiance de 95%).

Paramètre statistique	Blanc de NaOH 5M	Eau ultrapure	Blanc de charbon actif (+ NaOH 5M)	Blanc de filtre aérosol (+ NaOH 5M)
Min	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$	$8,8 \cdot 10^{-15}$	$4,8 \cdot 10^{-15}$
Max	$2,0 \cdot 10^{-14}$	$4,1 \cdot 10^{-15}$	$4,6 \cdot 10^{-14}$	$9,2 \cdot 10^{-15}$
Moyenne	$8,0 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$3,3 \cdot 10^{-14}$	$6,6 \cdot 10^{-15}$
Médiane	$4,8 \cdot 10^{-15}$	$5,9 \cdot 10^{-16}$	$3,8 \cdot 10^{-14}$	$6,1 \cdot 10^{-15}$
Ecart-type	$7,6 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	$1,8 \cdot 10^{-15}$

Tous nos blancs (excepté l'eau ultrapure) ont subi une extraction du Cl par fusion alcaline, mais présentent des rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  du même ordre de grandeur que ceux des blancs communément mesurés par SMA à ASTER ( $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} \approx 4 \cdot 10^{-15}$ , Pupier (2015)), à l'installation de Tsukuba ( $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} \approx 5 \cdot 10^{-15}$ , Tosaki (2008)), à l'installation de Munich ( $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl} \approx 10^{-15}$ , Lazarev (2003)) et à ceux reportés dans la littérature (Blinov et al., 2000 ; Cornett et al., 1997 ; Knies et al., 1994 ; Scheffel et al., 1999 ; Wang and Michalski, 2020).

Le rapport  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  plus important dans le charbon actif n'est pas surprenant vu qu'il provient de végétaux et le rapport  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  végétal est de l'ordre de  $10^{-14}$  at.at<sup>-1</sup> (Calmet et al., 2001 ; Milton et al., 2003).

Les rapports  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  des blancs restent toutefois très faibles et nous permettent conséquemment d'assurer que la contamination en  $^{36}\text{Cl}$  durant la préparation et l'analyse de nos échantillons est négligeable. De plus, la teneur en Cl et  $^{36}\text{Cl}$  des blancs a été retranchée pour chacun des échantillons.

#### IV.2.2 Rendement de l'extraction et de la radiochimie du $^{36}\text{Cl}$

Afin de déterminer le rendement d'extraction du Cl par fusion alcaline, le Cl stable a été mesuré dans 5 standards analytiques NIST (National Institute of Standards and Technology) de feuilles de pêcher (n = 4) et de pommier (n = 1). Les teneurs en Cl à l'issue de la mesure par SMA sont présentées dans le Tableau IV.3. Les certificats d'analyse des standards NIST de feuilles de pêcher (SRM 1547) et de pommier (SRM 1515) sont également fournis en Annexe B.

**Tableau IV.3** : Rendement d'extraction du chlore des matrices solides par la fusion alcaline.

Standard NIST	Masse d'échantillon (g)	Concentration en Cl (mg.g <sup>-1</sup> )	Rendement d'extraction (%)
SRM 1515 <sup>a</sup>	0,63	$0,52 \pm 0,02$	86,67
SRM 1547 <sup>b</sup>	1,01	$0,31 \pm 0,01$	82,65
SRM 1547 <sup>b</sup>	1,01	$0,30 \pm 0,01$	80,90
SRM 1547 <sup>b</sup>	1,00	$0,33 \pm 0,01$	90,33
SRM 1547 <sup>b</sup>	1,03	$0,28 \pm 0,01$	77,36

<sup>a</sup>[Cl] =  $0,57 \pm 0,02$  mg.g<sup>-1</sup> ; <sup>b</sup>[Cl] =  $0,36 \pm 0,01$  mg.g<sup>-1</sup>.

Les rendements d'extraction du Cl par fusion alcaline sont compris entre 77% et 90% avec une moyenne de 83%. Le coefficient de variation de 6% témoigne de la faible variabilité de ce rendement dans le temps et valide ainsi la réplicabilité de cette méthode d'extraction.

Cette réplicabilité est aussi confirmée par 4 mesures de Cl et de  $^{36}\text{Cl}$  effectuées sur un même échantillon d'herbe issu du site d'étude. Cet échantillon d'herbe que l'on qualifiera "herbe de

référence" a été prélevé sur le site d'étude en 2019 à la suite d'une croissance d'un mois en lysimètre. Il sert de standard interne afin de suivre la variabilité en termes de concentrations du Cl et du  $^{36}\text{Cl}$  sur des mesures échelonnées dans le temps. Il permet ainsi d'une part de confirmer la conservation du Cl et du  $^{36}\text{Cl}$  dans l'échantillon longtemps après son prélèvement, et d'autre part de s'assurer de la faible variabilité entre les différentes mesures effectuées. Comme présenté dans le Tableau IV.4, la masse de Cl, le rapport isotopique  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  et le nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$  varient très peu entre les différentes mesures de l'herbe de référence. Les incertitudes présentées dans la suite de ce document intègrent le rendement d'extraction dans le cas des matrices solides, l'incertitude instrumentale (comprenant l'incertitude de mesure, l'incertitude de l'étalon, l'incertitude de la moyenne des mesures d'étalonnage et l'erreur systématique de la machine) et les incertitudes relatives (incertitudes sur les masses d'échantillon pesées, incertitudes sur le volume d'eau ou d'air prélevé). Les incertitudes relatives sont présentées en Annexe C.

**Tableau IV.4** : Masse de Cl, rapport isotopique  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  et nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$  des échantillons d'herbes de référence.

Echantillon	Date de radiochimie	Masse du spike (g)	$^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$	Masse Cl stable (mg)	$^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ( $10^{-13}$ )	Nombre d'atomes de $^{36}\text{Cl}$ ( $10^8$ at)
Herbe de référence - 1	25/06/2021	0,29	$3,60 \pm 0,06$	$15,50 \pm 1,95$	$4,71 \pm 0,20$	$1,08 \pm 0,12$
Herbe de référence - 2	30/06/2021	0,30	$3,61 \pm 0,06$	$15,48 \pm 1,89$	$4,52 \pm 0,19$	$1,04 \pm 0,11$
Herbe de référence - 3	04/08/2021	0,29	$3,64 \pm 0,06$	$14,24 \pm 1,66$	$4,43 \pm 0,18$	$0,94 \pm 0,10$
Herbe de référence - 4	10/01/2022	0,41	$3,79 \pm 0,06$	$15,43 \pm 1,50$	$4,57 \pm 0,20$	$1,10 \pm 0,10$

Toutefois, sachant que la masse de Cl et le nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$  sont liés à la masse de l'échantillon, les teneurs massiques ont été également calculées et sont reportées dans le Tableau IV.5.

**Tableau IV.5** : Teneurs massiques en  $^{36}\text{Cl}$  et Cl pour les échantillons d'herbes de référence.

Echantillon	Masse d'échantillon (g)	Teneur en Cl stable ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ( $10^{-13}$ )	Teneur en $^{36}\text{Cl}$ ( $10^8$ at. $\cdot\text{g}^{-1}$ )
Herbe de référence - 1	1,01	$15,31 \pm 1,96$	$4,11 \pm 0,70$	$1,07 \pm 0,12$
Herbe de référence - 2	1,00	$15,44 \pm 1,90$	$3,96 \pm 0,66$	$1,04 \pm 0,11$
Herbe de référence - 3	1,01	$14,07 \pm 1,67$	$3,91 \pm 0,62$	$0,93 \pm 0,10$
Herbe de référence - 4	1,00	$15,38 \pm 1,53$	$4,21 \pm 0,56$	$1,10 \pm 0,10$

On peut aisément observer que le constat sur la faible variabilité est le même sur les teneurs en Cl, en  $^{36}\text{Cl}$  et même sur les rapports  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ . Les teneurs en Cl sont comprises entre 14,07 et 15,44  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  avec une teneur moyenne de 15,04  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  sec. Quant aux teneurs en  $^{36}\text{Cl}$ , elles sont comprises entre 0,93. $10^8$  et 1,10. $10^8$  at. $\cdot\text{g}^{-1}$  sec avec une teneur moyenne de 1,04. $10^8$  at. $\cdot\text{g}^{-1}$  sec. Les coefficients de variations sont respectivement de 4% et 6% pour les teneurs en Cl et  $^{36}\text{Cl}$ .

Ces résultats de mesures du Cl et  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe de référence confirment la bonne conservation de ces éléments dans les échantillons secs au cours du temps. Toutefois cette affirmation n'est applicable

que pour des conditions de stockage similaires à celle de l'herbe de référence c'est-à-dire une conservation de l'échantillon sec sous vide dans un sac plastique fermé hermétiquement. La répétabilité des mesures par SMA ayant déjà été démontrée par Bouchez et al. (2015), la faible variabilité des teneurs en Cl et  $^{36}\text{Cl}$  dans l'herbe de référence traduisent donc la faible variabilité du protocole d'extraction et de préparation radiochimique et confirme de ce fait sa bonne réplicabilité.

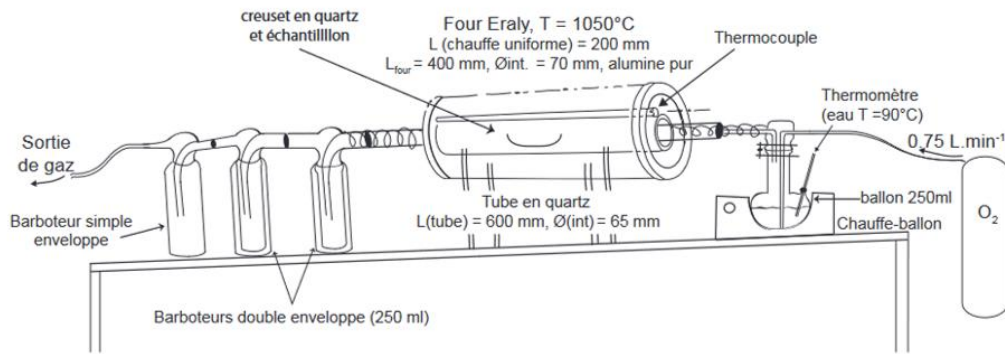
#### IV.2.3 Comparaison de l'extraction du Cl par fusion alcaline et par hydropyrolyse

Tout comme la fusion alcaline, l'objectif de l'extraction du Cl par hydropyrolyse est d'extraire les Cl contenus dans un échantillon solide afin de les faire passer en milieu liquide. Ce sont donc des techniques préparatives utilisées pour rendre l'échantillon solide compatible avec des mesures par spectrométrie de masse, colorimétrie ou chromatographie ionique (Ader et al., 2001 ; Balcone-Boissard et al., 2009 ; Blackwell et al., 1997 ; Itoh et al., 2002 ; Mishra et al., 2018 ; Peng et al., 2012 ; Peng and Wu, 2013 ; Shimizu et al., 2015, 2006 ; Telly Bah et al., 2020 ; Wang et al., 2010). Afin de mieux comparer ces deux méthodes d'extraction, il convient tout d'abord de présenter sommairement l'hydropyrolyse ainsi que son principe de fonctionnement.

##### IV.2.3.1 Définition et principe de l'hydropyrolyse

L'hydropyrolyse est une technique d'extraction des halogènes à partir d'échantillons solides inorganiques (roches) et organiques (sols, végétaux, sédiments), utilisée depuis les années 1980. Les halogènes sont extraits sous forme gazeuse à haute température sous flux d'oxygène lors de la décomposition de l'échantillon et les gaz sont piégés par barbotage dans une solution aqueuse. L'extraction du Cl et du  $^{36}\text{Cl}$  par hydropyrolyse à partir de matrices solides inorganiques (roches, minerais) et organiques (sédiments, sols, végétaux) a été développée par une seule équipe de recherche au monde, Cornett et al. (1996), en adaptant la technique d'hydropyrolyse de Hall et al. (1986). Une des adaptations de Cornett et al. (1996) a été l'augmentation de la masse d'échantillon utilisable (entre 200 mg et 10 g) par rapport au 200 mg définis originellement par Hall et al. (1986) afin de permettre l'extraction en quantité suffisante de Cl en vue d'une analyse du  $^{36}\text{Cl}$  par SMA. Le protocole publié par les auteurs est le suivant : l'échantillon est positionné dans un creuset en quartz, placé à l'intérieur d'un tube en quartz, lui-même introduit dans un four tubulaire. Les échantillons sont chauffés à 1050°C sous flux d'oxygène humide à 2 l.min<sup>-1</sup>. Le Cl sous forme gazeuse (HCl) est extrait pendant 45 minutes et récolté par bullage dans un bain d'eau distillée, due à sa forte solubilité dans l'eau (823 g.l<sup>-1</sup>, O'Neil, 2013) puis refroidi par un bain de glace.

Il faut toutefois noter que la conception de la ligne d'hydropyrolyse nécessite de définir au préalable la masse d'échantillon à analyser afin de pouvoir dimensionner la ligne. En effet, le choix du diamètre et la longueur du four tubulaire conditionnent directement le diamètre du tube en quartz qui à son tour détermine la dimension des creusets et donc la quantité d'échantillon analysable. La quantité d'échantillon utilisée par hydropyrolyse doit permettre d'extraire suffisamment de Cl et de  $^{36}\text{Cl}$  afin d'assurer une mesure précise par AMS tout en limitant la quantité d'échantillon. La Figure IV.16 illustre un exemple de ligne d'hydropyrolyse dimensionnée, conçue et développée par le CEREGE.



**Figure IV.16** : Croquis de la ligne d’hydrolyse conçue et développée au CEREGE (Pupier, 2015).

#### IV.2.3.2 Paramètres influençant l’extraction du Cl par hydrolyse et par fusion alcaline

Le rendement d’extraction par hydrolyse dépend des dimensions du four (diamètre interne et longueur de chauffe), de la ligne de verrerie (longueur du tube en quartz, longueur entre les barboteurs et la sortie du four) ainsi que des paramètres d’utilisation appliqués (quantité d’échantillon introduite, température et durée de combustion, débit et taux d’humidité du gaz, nature et volume de la solution de récolte (Cornett et al., 1996 ; Hall et al., 1986). Cornett et al. (1996) ont estimé que les paramètres suivants garantissent un rendement d’extraction du Cl et du  $^{36}\text{Cl}$  supérieur à 95% :

- l’utilisation d’une masse d’échantillon comprise entre 200 mg et 2 g ;
- l’extraction des gaz à 1050°C pendant 45 minutes sous flux d’oxygène humide à un débit de 2 l.min<sup>-1</sup> ;
- la récupération des gaz dans une solution d’eau ultrapure.

Les paramètres les plus importants restant toutefois le contrôle du débit de gaz et de la température. Ce rendement d’extraction à 95% pour les conditions précédentes a été estimé en analysant des échantillons de roches volcaniques et de minerais d’uranium dont le Cl et le  $^{36}\text{Cl}$  ont préalablement été extraits par attaque acide et par hydrolyse avant de comparer les rapports  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  obtenus par ces deux techniques (Pupier, 2015).

Quant à la fusion alcaline, les paramètres influençant le rendement d’extraction sont la nature de la solution basique de piégeage, de l’affinité de cette solution avec les halogènes à extraire et la programmation en température du four. Selon les études, la solution de piégeage est en effet variable. Les solutions souvent utilisées sont entre autres l’hydroxyde de sodium (Blackwell et al., 1997 ; Telly Bah et al., 2020), le carbonate de potassium (Ader et al., 2001 ; Shimizu et al., 2006) et le carbonate de sodium (Wang et al., 2010). Quant à la température maximale atteinte lors de cette extraction ainsi que la durée de l’extraction, elles varient selon les études allant de 400 à 900°C pour les températures et de 1 à 15 heures d’extraction. Il faut toutefois noter que le volume de solution de piégeage ainsi que la durée de l’extraction peuvent être liés à la masse de l’échantillon considéré, mais aussi à sa nature.

#### IV.2.3.3 Comparaison des rendements d’extraction du Cl par hydrolyse et par fusion alcaline

Dans la littérature, l’extraction du Cl par fusion alcaline et par hydrolyse est surtout utilisée pour des échantillons de sols (Muramatsu et al., 2008 ; Pupier, 2015) et de roches (Ader et al., 2001; Blackwell et al., 1997 ; Shimizu et al., 2015, 2006 ; Wang et al., 2010). Les rendements d’extraction de Cl dans les matrices solides par hydrolyse sont généralement assez élevés. Ce rendement a été estimé à 95% par Pupier (2015) dans des échantillons de sol et à 97% par Wang et al. (2010) sur des

matériaux de référence; ce qui est en parfaitement en adéquation avec les estimations de Cornett et al. (1996). L'une des rares études portant sur une comparaison de ces deux méthodes d'extraction est celle de Blackwell et al. (1997) ayant porté sur des standards GSJ (Geological Survey of Japan) de roches. Les rendements d'extraction du Cl obtenus dans leur étude sont présentés dans le Tableau IV.6.

**Tableau IV.6** : Rendement d'extraction du Cl de 2 standards GSJ de roches (Blackwell et al., 1997).

Standard GSJ	Fusion alcaline	Hydropyrolyse
JB-2	87,90%	95,02%
JR-1	96,85%	88,80%

Selon cette étude, les rendements obtenus par ces méthodes d'extraction varieraient donc selon la nature de l'échantillon.

A la vue de ces résultats on pourrait conclure que le rendement d'extraction du Cl par fusion alcaline est similaire à celui de l'hydropyrolyse. Il faut toutefois noter que l'une des limites des lignes d'hydropyrolyse simples se trouve dans l'extraction du Cl sur les échantillons solides riches en matière organique. En effet, comme discuté par Pupier (2015), lors de l'extraction d'échantillons riches en matière organique tels que l'humus, les litières et les feuilles fraîches, des goudrons peuvent se former et se déposer sur les points froids de la ligne d'hydropyrolyse. La formation de ces goudrons est causée par la volatilisation d'une partie de l'échantillon non carbonisé qui est poussé par l'oxygène en sortie du four et qui se recondense sur les points froids de la ligne. Ces goudrons entravent progressivement le passage de l'oxygène dans les frittés, causant des pressions inverses et entraînant conséquemment le dépôt de goudrons en aval et en amont du four. Ces pressions inverses finissent par entraîner des pertes de Cl pendant l'extraction. De plus, des goudrons sont récoltés dans la solution de collecte rendant difficile la suite de l'extraction.

La mesure du Cl et du  $^{36}\text{Cl}$  de l'échantillon d'herbe de référence par hydropyrolyse au CEREGE illustre bien ce propos. Le Tableau IV.7 présente les teneurs en Cl et  $^{36}\text{Cl}$  mesurées dans l'herbe de référence après fusion alcaline (moyenne des 4 mesures) et hydropyrolyse (1 mesure).

**Tableau IV.7** : Teneurs en Cl et  $^{36}\text{Cl}$  mesurées dans l'herbe de référence après fusion alcaline (moyenne des 4 mesures) et hydropyrolyse (1 mesure).

Méthode	Cl ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$^{36}\text{Cl}$ ( $10^8 \text{ at}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Fusion alcaline (n=4)	$15,05 \pm 1,77$	$1,04 \pm 0,11$
Hydropyrolyse (n=1)	$12,23 \pm 0,83$	$0,76 \pm 0,05$

Sachant que les masses d'herbes de référence pesées étaient sensiblement égales (1 g), on s'aperçoit effectivement que les quantités de Cl et  $^{36}\text{Cl}$  extraites par hydropyrolyse sont inférieures à celles extraites par fusion alcaline. Le rendement d'extraction du Cl par hydropyrolyse sur cet échantillon d'herbe est d'environ 70% ce qui confirme l'hypothèse de pertes en Cl durant l'extraction due aux dépôts de goudrons. Il est aussi intéressant de noter que le rapport  $\text{Cl}_{\text{fusion}} / \text{Cl}_{\text{hydropyrolyse}}$  (1,23) est relativement le même que celui portant sur la teneur en  $^{36}\text{Cl}$  (1,35). Cela confirme donc que l'extraction du Cl par une méthode donnée ne fait aucune distinction entre le Cl et le  $^{36}\text{Cl}$ . Il faut également ajouter que certaines lignes d'hydropyrolyse peuvent extraire le Cl des échantillons riches en matière



organique par exemple celle de l'université d'Ottawa (Herod et al., 2014). Cependant le rendement d'extraction d'Iode 125 obtenu par cette unité était en moyenne de 75% avec un coefficient de variation de 30% (Pupier, 2015).

En conclusion, la fusion alcaline et l'hydrolyse permettent toutes les deux une bonne extraction du Cl des matrices solides. Le choix d'une ou de l'autre de ces méthodes repose donc sur la nature de l'échantillon et particulièrement son pourcentage en matière organique. Néanmoins, comme rappelé par Blackwell et al. (1997), les étapes de la fusion alcaline sont relativement simples, peu coûteuses, rapides et font appel à des produits chimiques et à des équipements facilement disponibles. A cela s'ajoute le fait non moins important que la fusion alcaline permet une extraction du Cl des matrices fortement chargées en matière organique (particulièrement les végétaux) avec un rendement d'extraction élevé et une très bonne reproductibilité. Au-delà de cette thèse, la validation de cette nouvelle méthode ouvre un champ de possibilités sur l'étude du devenir et des transferts d'éléments tels que le  $^{36}\text{Cl}$  dans les milieux riches en matière organique.

#### IV.3 Rapports isotopiques et teneurs environnementales en Cl et $^{36}\text{Cl}$

Sur les 28 campagnes expérimentales, les 3 premières (du 2 Juin au 16 Juillet 2021) ont constitué des campagnes préliminaires servant à s'assurer que la durée de croissance des herbes était suffisante pour observer un transfert significatif du  $^{36}\text{Cl}$  de l'atmosphère vers l'herbe. Sur ces campagnes, seuls les résultats obtenus sur les échantillons d'herbes seront présentés et discutés. Il faut également noter l'absence du  $^{85}\text{Kr}$  sur le site d'étude lors de ces campagnes (les activités d'Orano La Hague ayant été interrompues durant cette période). Les masses d'échantillon prélevées lors de ces campagnes préliminaires sont présentées dans le Tableau IV.8.

**Tableau IV.8** : Masses d'herbe prélevées lors des campagnes préliminaires (campagnes n° 1 à 3).

N° de campagne et date de début	Blanc herbe		Herbe lysimètre		Herbe exposée à la pluie	
	Poids frais (g)	Poids sec (g)	Poids frais (g)	Poids sec (g)	Poids frais (g)	Poids sec (g)
C1 - 02 Juin	132,75	27,75	121,46	91,26	85,70	79,28
C2 - 16 Juin	260,80	58,90	67,00	49,15	166,00	44,74
C3 - 30 Juin	211,00	36,09	35,00	26,06	70,00	33,50

Durant les 25 campagnes suivantes (16 Juillet 2021 au 9 Août 2022), des échantillons atmosphériques (gaz et particules), d'eau de pluie et d'herbes ont été prélevés. Le Tableau IV.9 présente les échantillons prélevés pour chacune de ces campagnes ainsi que les données relatives à la pluviométrie et à la présence de  $^{85}\text{Kr}$  sur le site d'étude. Dû au nombre élevé d'échantillons collectés, seulement un blanc d'herbe et un échantillon d'herbe du lysimètre ont été mesurés par campagne. De même les herbes exposées à la pluie n'ont pas été mesurées. Les résultats de mesure sur ces échantillons d'herbes exposées à la pluie ne seront donc présentés et discutés que sur 3 mesures.

**Tableau IV.9 :** Echantillons prélevés à l'issu de chaque campagne expérimentale, pluviométrie et présence de <sup>85</sup>Kr sur le site d'étude.

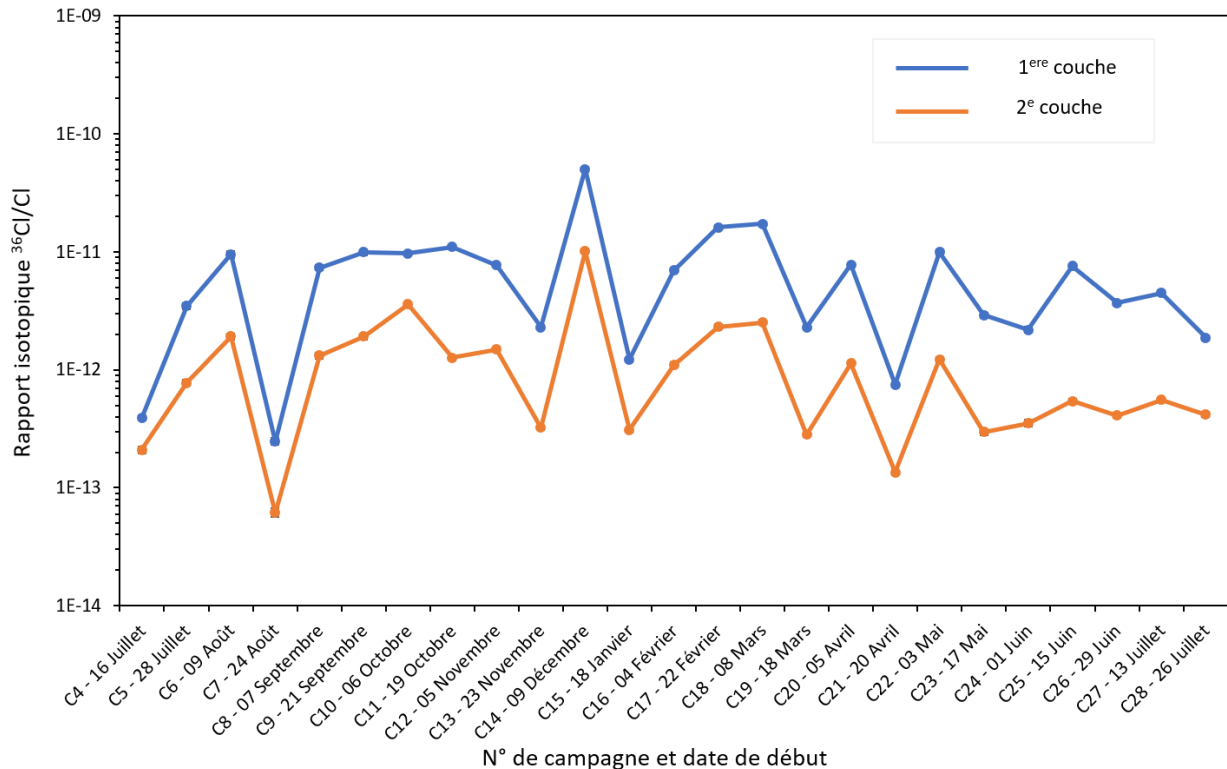
N° de campagne et date de début	Durée (jours)	Volume d'air prélevé (m <sup>3</sup> )	Blanc d'herbe			Herbe lysimètre			Pluie			Krypton 85		
			Surface (m <sup>2</sup> )	Poids frais (g)	Poids sec (g)	Surface (m <sup>2</sup> )	Poids frais (g)	Poids sec (g)	Pluviométrie (mm)	Durée de pluie (min)	% de pluie sur la durée de la campagne	Concentration moyenne en <sup>85</sup> Kr (Bq.m <sup>-3</sup> )	% de présence du <sup>85</sup> Kr sur la durée de la campagne	% de pluie sur la durée du panache <sup>85</sup> Kr
C4 - 16 Juillet	11,8	404,0	0,3	146,0	27,5	1,0	247,0	56,6	56,1	960,0	5,6%	0,6	2,0%	0,0%
C5 - 28 Juillet	12,1	527,9	0,1	57,0	12,9	0,3	172,0	51,3	12,9	720,0	4,1%	408,9	2,8%	0,0%
C6 - 09 Août	14,8	641,9	0,1	82,0	23,1	0,2	23,7	23,7	7,5	660,0	3,1%	388,4	2,1%	6,7%
C7 - 24 Août	29,0	615,2	0,1	82,0	23,1	0,2	52,5	25,5	0,0	0,0	0,0%	0,0	0,0%	0,0%
C8 - 07 Septembre	14,0	606,0	0,1	75,2	10,7	0,3	178,0	56,0	19,5	720,0	3,6%	789,3	4,8%	3,1%
C9 - 21 Septembre	15,0	647,7	0,2	66,0	15,0	0,2	62,4	16,8	74,6	1980,0	9,2%	345,1	4,2%	50,0%
C10 - 06 Octobre	13,0	556,3	0,2	65,4	11,9	0,2	99,0	20,0	6,8	510,0	2,7%	840,4	6,4%	0,0%
C11 - 19 Octobre	17,0	736,6	0,2	129,0	29,0	0,2	68,0	20,0	80,2	2760,0	11,3%	574,3	5,1%	28,6%
C12 - 05 Novembre	18,0	781,0	0,2	87,0	16,0	0,2	91,0	18,0	16,3	1680,0	6,5%	451,1	5,8%	0,0%
C13 - 23 Novembre	15,9	693,6	0,2	102,0	20,0	0,2	68,0	18,0	86,2	3600,0	15,7%	188,4	2,9%	50,0%
C14 - 09 Décembre	39,9	999,6	0,3	171,0	29,0	0,2	190,0	29,0	123,5	5820,0	10,1%	2741,3	16,7%	4,6%
C15 - 18 Janvier	16,9	734,4	0,2	146,0	31,0	0,3	136,0	27,0	5,2	540,0	2,2%	68,7	0,5%	0,0%
C16 - 04 Février	18,1	781,9	0,2	158,0	32,0	0,3	59,0	25,0	56,8	3450,0	13,3%	505,4	5,5%	33,3%
C17 - 22 Février	14,0	609,1	0,2	166,0	39,0	0,2	154,0	35,0	37,5	2280,0	11,2%	4155,5	15,8%	24,3%
C18 - 08 Mars	9,9	430,9	0,2	133,0	30,0	0,2	59,0	24,0	13,9	720,0	5,1%	2080,2	13,3%	9,5%
C19 - 18 Mars	18,0	774,6	0,2	133,0	30,0	0,2	101,0	22,0	13,5	810,0	3,1%	265,6	1,3%	0,0%
C20 - 05 Avril	14,9	648,1	0,2	133,0	19,0	0,1	46,0	13,0	24,3	1170,0	5,4%	687,5	6,3%	8,9%
C21 - 20 Avril	13,0	562,0	0,2	187,0	45,0	0,2	94,0	31,0	0,8	120,0	0,6%	179,1	0,5%	0,0%
C22 - 03 Mai	14,0	608,0	0,2	127,0	31,0	0,1	44,0	14,0	8,9	300,0	1,5%	1076,0	5,2%	2,9%
C23 - 17 Mai	14,9	647,8	0,2	83,0	24,0	0,2	56,0	30,0	21,5	720,0	3,3%	216,8	1,5%	0,0%
C24 - 01 Juin	14,0	610,4	0,2	127,0	36,0	0,2	122,0	41,1	40,2	1140,0	5,6%	5,8	0,1%	0,0%
C25 - 15 Juin	13,8	599,7	0,2	49,0	15,6	0,1	40,7	19,4	17,8	810,0	4,1%	522,5	4,5%	13,3%
C26 - 29 Juin	14,0	606,5	0,2	79,9	24,0	0,2	75,0	44,0	3,0	180,0	0,9%	578,4	2,1%	0,0%
C27 - 13 Juillet	13,1	567,1	0,2	87,0	32,1	0,1	93,1	23,9	6,7	90,0	0,5%	600,0	4,1%	3,8%
C28 - 26 Juillet	13,9	603,0	0,2	125,6	27,9	0,2	147,0	33,0	0,2	30,0	0,1%	11,4	0,3%	0,0%

### IV.3.1 Compartiment atmosphérique

#### IV.3.1.1 Chlore 36 dans l'atmosphère

##### IV.3.1.1.1 Ratio isotopique $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ des échantillons gazeux

Il faut dans un premier temps rappeler que le rapport isotopique  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  naturel est compris entre  $10^{-15}$  et  $10^{-12}$  at.at $^{-1}$  et varie en fonction de la localisation géographique et de la teneur en Cl dans le milieu (Bastviken et al., 2013 ; Daillant et al., 2009; Lazarev, 2003). La Figure IV.17 montre les rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  obtenus sur les couches 1 et 2 des cartouches de charbon actif. Les rapports  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ,  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ , les masses de Cl et le nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$  sont également présentés dans le Tableau IV.10.



**Figure IV.17** : Rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  des couches 1 et 2 de charbon actif.

Le rapport isotopique  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  dans la première couche de charbon actif est compris entre  $2,4 \cdot 10^{-13}$  et  $5,0 \cdot 10^{-11}$  avec une moyenne de  $7,8 \cdot 10^{-12}$  (médiane =  $6,9 \cdot 10^{-12}$ ). Quant à la seconde couche, ce rapport est compris entre  $6,1 \cdot 10^{-14}$  et  $1,0 \cdot 10^{-11}$  avec une moyenne de  $1,3 \cdot 10^{-12}$  (médiane =  $7,7 \cdot 10^{-13}$ ). Sachant que le rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  des blancs de charbon actif est en moyenne de  $3,3 \cdot 10^{-14}$  ( $n=4$ ), ces résultats obtenus à l'issue des campagnes de prélèvements montrent clairement un enrichissement du charbon actif en  $^{36}\text{Cl}$  durant la campagne. Cet enrichissement en  $^{36}\text{Cl}$  varie fortement selon les campagnes avec un pic en campagne n°14 et il est beaucoup plus important dans la première couche par rapport à la seconde. Les rapports  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  obtenus dans la première couche sont 1 à 2 ordres de grandeur supérieurs à celui du rapport isotopique  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  atmosphérique naturel estimé à  $7 \cdot 10^{-13}$  at.at $^{-1}$  (Phillips et al., 1988). Or, notre site d'étude se trouve à proximité de la mer et est donc soumis aux apports marins de Cl gazeux. Les rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  atteignant  $10^{-11}$  témoignent donc d'un marquage évident du milieu en  $^{36}\text{Cl}$ . Il faut également noter que du fait de la présence naturelle de Cl dans le charbon actif (environ  $0,3 \text{ mg.g}^{-1}$  de charbon), le rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  gazeux réel sur le site d'étude est certainement plus important que celui mesuré sur le charbon actif.

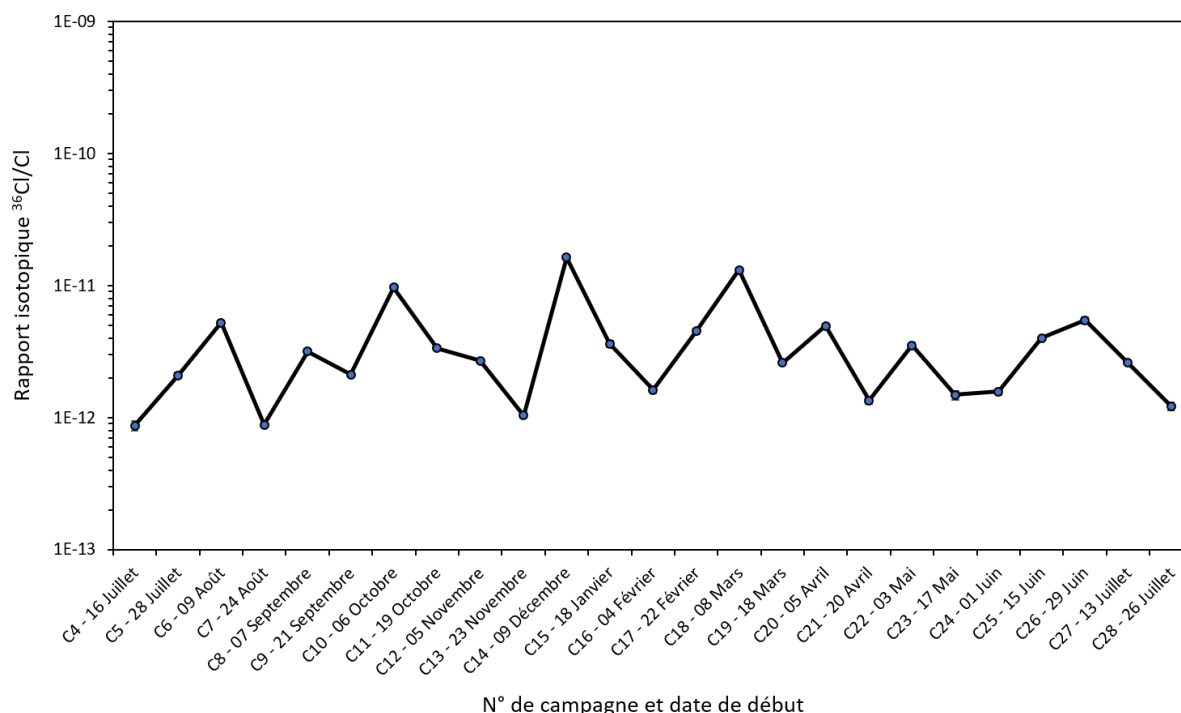
**Tableau IV.10** : Rapports isotopiques, nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$ , masses de spike et de Cl des échantillons gazeux.

N° de campagne	Echantillon	Volume (m <sup>3</sup> )	Masse d'échantillon (g)	$^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$	$\Delta^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ (%)	Masse spike (g)	Masse Cl (mg)	$\Delta\text{m}$ (Cl) (mg)	$^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ (10 <sup>-12</sup> )	$\Delta^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ [%]	10 <sup>7</sup> Atomes de $^{36}\text{Cl}$	$\Delta$ 10 <sup>7</sup> atomes de $^{36}\text{Cl}$	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ (10 <sup>-12</sup> )	$\Delta^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ (10 <sup>-12</sup> )
4	Couche 1	403,97	8,54	6,87	1,66	0,30	1,94	0,06	0,23	4,32	1,29	0,06	0,39	0,02
	Couche 2		7,44	7,65	1,81	0,31	1,69	0,06	0,11	5,13	0,60	0,03	0,21	0,01
	Couche 3		9,91	6,33	1,68	0,30	2,29	0,08	0,09	5,91	0,52	0,03	0,13	0,01
5	Couche 1	527,91	8,81	6,57	1,82	0,30	2,10	0,08	2,15	3,67	12,36	0,50	3,47	0,19
	Couche 2		8,71	6,96	1,71	0,32	2,06	0,07	0,45	4,42	2,71	0,13	0,78	0,04
6	Couche 1	641,89	8,93	6,69	2,61	0,31	2,16	0,11	5,82	3,45	34,97	1,47	9,55	0,63
	Couche 2		8,82	6,37	1,66	0,29	2,18	0,08	1,23	3,93	7,11	0,31	1,92	0,11
7	Couche 1	615,23	8,50	5,66	1,78	0,31	2,97	0,12	0,18	4,49	1,25	0,06	0,25	0,02
	Couche 2		8,38	5,97	1,85	0,31	2,69	0,11	0,04	7,24	0,28	0,02	0,06	0,01
8	Couche 1	605,99	9,61	5,79	1,72	0,28	2,60	0,10	5,20	3,42	32,51	1,31	7,36	0,42
	Couche 2		8,89	6,36	1,64	0,30	2,26	0,08	0,85	4,34	5,08	0,24	1,32	0,08
9	Couche 1	647,67	8,48	6,36	1,69	0,30	2,26	0,08	6,37	3,38	38,15	1,46	9,93	0,52
	Couche 2		8,39	6,85	1,75	0,29	1,91	0,07	1,14	4,36	6,25	0,29	1,92	0,11
10	Couche 1	556,35	8,68	6,32	1,33	0,31	2,37	0,07	6,28	2,37	39,10	1,09	9,72	0,39
	Couche 2		8,46	6,71	1,33	0,30	2,08	0,06	2,19	2,68	12,74	0,38	3,61	0,15
11	Couche 1	736,56	8,35	6,28	1,34	0,29	2,28	0,07	7,17	2,27	42,76	1,17	11,04	0,44
	Couche 2		8,48	6,52	1,33	0,29	2,09	0,06	0,79	3,53	4,51	0,17	1,27	0,06
12	Couche 1	780,97	8,74	6,52	1,33	0,30	2,14	0,06	4,82	2,44	27,98	0,79	7,70	0,31
	Couche 2		8,77	6,59	1,33	0,31	2,20	0,06	0,92	3,41	5,58	0,21	1,49	0,07
13	Couche 1	693,56	8,69	6,62	1,33	0,31	2,15	0,06	1,41	2,98	8,35	0,27	2,29	0,10
	Couche 2		8,64	6,72	1,35	0,32	2,20	0,06	0,20	3,68	1,21	0,05	0,32	0,02
14	Couche 1	999,58	8,82	7,20	1,68	0,36	2,16	0,07	28,36	3,34	184,45	6,73	50,19	2,45
	Couche 2		8,71	7,16	1,63	0,33	2,01	0,06	5,77	3,54	34,73	1,33	10,15	0,50
15	Couche 1	734,41	8,76	6,92	1,67	0,32	2,08	0,07	0,72	4,33	4,32	0,20	1,22	0,07
	Couche 2		8,78	6,94	1,65	0,31	1,97	0,06	0,18	5,02	1,04	0,05	0,31	0,02

N° de campagne	Echantillon	Volume (m³)	Masse d'échantillon (g)	<sup>35</sup> Cl/ <sup>37</sup> Cl	Δ <sup>35</sup> Cl/ <sup>37</sup> Cl (%)	Masse spike (g)	Masse Cl (mg)	Δm (Cl) (mg)	<sup>36</sup> Cl/ <sup>35</sup> Cl (10 <sup>-12</sup> )	Δ <sup>36</sup> Cl/ <sup>35</sup> Cl [%]	10 <sup>7</sup> Atomes de <sup>36</sup> Cl	Δ 10 <sup>7</sup> atomes de <sup>36</sup> Cl	<sup>36</sup> Cl/Cl (10 <sup>-12</sup> )	Δ <sup>36</sup> Cl /Cl (10 <sup>-15</sup> )
16	Couche 1	781,86	8,63	6,74	1,80	0,29	1,96	0,07	4,20	3,64	23,15	0,93	6,95	0,37
	Couche 2		8,72	6,86	1,64	0,32	2,07	0,07	0,65	4,27	3,86	0,18	1,10	0,06
17	Couche 1	609,11	8,68	6,80	1,81	0,30	2,01	0,07	9,66	3,43	55,15	2,11	16,12	0,85
	Couche 2		8,66	7,18	1,67	0,35	2,09	0,07	1,32	4,66	8,26	0,40	2,32	0,14
18	Couche 1	430,92	8,60	6,81	1,67	0,32	2,12	0,07	10,37	3,41	62,25	2,34	17,32	0,87
	Couche 2		8,66	7,43	1,71	0,30	1,71	0,06	1,38	4,43	7,34	0,34	2,53	0,14
19	Couche 1	774,57	8,77	6,23	1,12	0,31	2,41	0,06	1,50	3,08	9,39	0,32	2,29	0,10
	Couche 2		8,71	6,76	1,14	0,32	2,14	0,05	0,17	3,90	1,03	0,04	0,28	0,01
20	Couche 1	648,1	8,69	6,28	1,11	0,30	2,32	0,06	5,05	2,64	30,52	0,90	7,76	0,30
	Couche 2		8,85	6,63	1,12	0,30	2,12	0,05	0,70	3,55	4,06	0,15	1,13	0,05
21	Couche 1	562,04	8,87	6,08	1,18	0,30	2,45	0,07	0,50	4,11	3,10	0,14	0,75	0,04
	Couche 2		8,53	6,94	1,24	0,31	1,97	0,05	0,08	5,50	0,45	0,03	0,14	0,01
22	Couche 1	607,97	8,13	6,40	1,71	0,31	2,35	0,08	6,34	3,85	39,70	1,69	9,96	0,55
	Couche 2		8,16	6,60	1,56	0,30	2,08	0,07	0,76	4,25	4,33	0,20	1,22	0,07
23	Couche 1	647,82	8,17	6,76	1,53	0,31	2,09	0,07	1,75	4,01	10,34	0,44	2,91	0,15
	Couche 2		8,20	6,71	1,53	0,30	2,07	0,06	0,18	5,25	1,04	0,06	0,30	0,02
24	Couche 1	610,43	8,13	6,45	1,53	0,30	2,21	0,07	1,38	4,22	8,21	0,37	2,19	0,12
	Couche 2		8,13	6,65	1,57	0,31	2,18	0,07	0,22	5,08	1,31	0,07	0,35	0,02
25	Couche 1	599,71	8,50	7,19	1,48	0,30	1,80	0,05	4,29	3,37	23,16	0,84	7,59	0,35
	Couche 2		8,42	6,48	1,52	0,29	2,11	0,07	0,34	4,22	1,94	0,09	0,54	0,03
26	Couche 1	606,46	8,28	6,32	1,46	0,31	2,38	0,07	2,38	3,75	14,88	0,61	3,69	0,19
	Couche 2		8,49	6,54	1,12	0,31	2,21	0,05	0,26	3,63	1,54	0,06	0,41	0,02
27	Couche 1	567,13	8,32	6,12	1,46	0,30	2,49	0,08	2,99	3,41	18,98	0,72	4,49	0,22
	Couche 2		8,34	6,49	1,11	0,30	2,15	0,05	0,35	3,55	2,03	0,08	0,56	0,03
28	Couche 1	603,05	8,71	7,30	1,12	0,30	1,76	0,04	1,04	3,75	5,60	0,22	1,87	0,08
	Couche 2		8,60	7,03	1,15	0,32	2,02	0,05	0,24	3,63	1,43	0,05	0,42	0,02

#### IV.3.1.1.2 Ratio isotopique $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ des particules collectées

La Figure IV.18 montre les rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  obtenus sur les filtres particulaires. Les rapports  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ,  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ , les masses de Cl et le nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$  sont également présentés dans le Tableau IV.11.



**Figure IV.18** : Rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  mesurés sur les filtres particulaires.

Le rapport isotopique  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  mesuré sur les filtres particulaires est compris entre  $8,6 \cdot 10^{-13}$  et  $1,6 \cdot 10^{-11}$  avec une moyenne de  $3,9 \cdot 10^{-12}$  (médiane =  $2,6 \cdot 10^{-12}$ ). Sachant que le rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  des blancs de filtre est en moyenne de  $6,6 \cdot 10^{-15}$  ( $n = 4$ ), ces résultats obtenus à l'issue des campagnes de prélèvements montrent un enrichissement en  $^{36}\text{Cl}$  pour toutes les campagnes. Tout comme dans le cas de la fraction gazeuse de l'atmosphère, cet enrichissement en  $^{36}\text{Cl}$  varie selon les campagnes. Cependant, même si le pic observé sur les couches de charbon actif en campagne n°14 se démarque moins sur les filtres particulaires, il reste toutefois plus important que celui des autres campagnes.

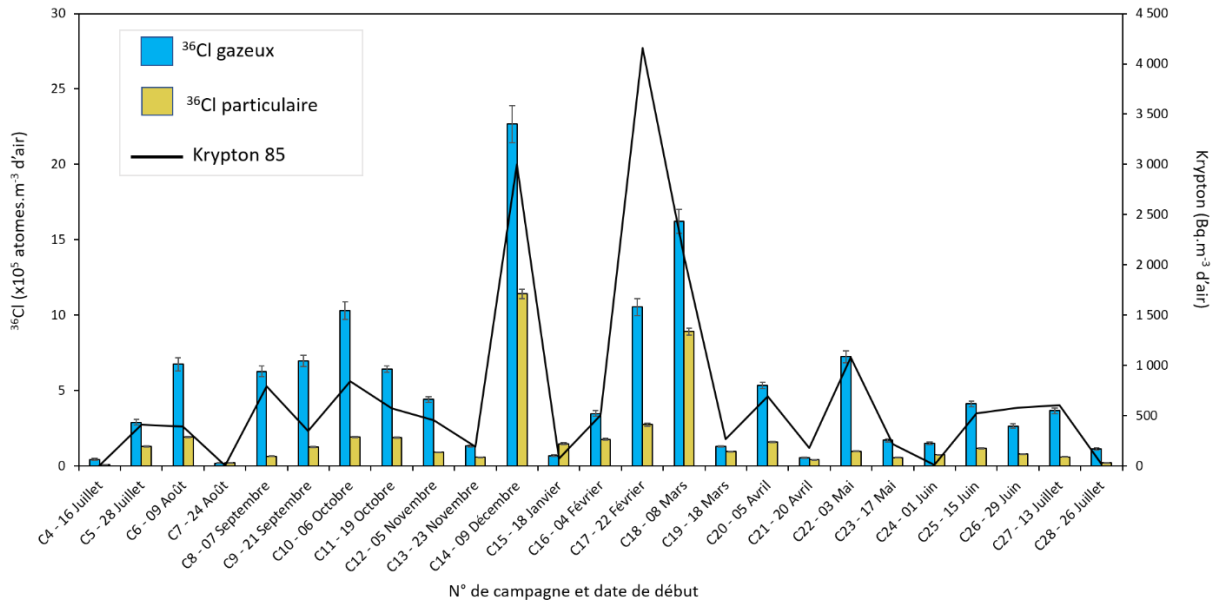
Ces rapports  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  obtenus sur la fraction particulaire de l'atmosphère sont également 1 à 2 ordres de grandeur supérieurs à celui du rapport isotopique  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  atmosphérique naturel ( $7 \cdot 10^{-13}$  at.at<sup>-1</sup>, Phillips et al., 1988). Contrairement au charbon actif donc la teneur naturelle en Cl est assez importante, celle des filtres particulaires est négligeable. Les rapports  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  mesurés sur les filtres traduisent donc ceux de la fraction particulaire de l'atmosphère sur le site d'étude. Néanmoins, ces rapports inférieurs à ceux mesurés dans la première couche de charbon actif laissent entrevoir une dominance de la fraction gazeuse du  $^{36}\text{Cl}$  sur ce site. Sachant que les apports marins de Cl sont majoritairement représentés par la fraction particulaire, les rapports  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  élevés mesurés sur les filtres particulaires confirment le marquage de l'atmosphère au  $^{36}\text{Cl}$  sur ce site.

**Tableau IV.11** : Rapports isotopiques, nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$ , masses de spike et de Cl des filtres particulières.

N° de campagne	Volume (m <sup>3</sup> )	$^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$	$\Delta^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ (%)	Masse spike (g)	Masse Cl (mg)	$\Delta m$ (Cl) (mg)	$^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ (10 <sup>-12</sup> )	$\Delta^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ [%]	10 <sup>7</sup> Atomes de $^{36}\text{Cl}$	$\Delta$ 10 <sup>7</sup> atomes de $^{36}\text{Cl}$	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ (10 <sup>-12</sup> )	$\Delta^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ (10 <sup>-12</sup> )
4	403,97	53,86	3,08	0,29	0,11	0,01	0,05	6,85	0,17	0,01	0,87	0,07
5	527,91	12,57	1,69	0,37	0,94	0,02	0,66	4,05	3,36	0,14	2,09	0,10
6	641,89	13,66	1,66	0,31	0,69	0,02	1,52	3,88	6,13	0,24	5,21	0,25
7	615,23	18,75	1,75	0,29	0,44	0,01	0,18	4,45	0,66	0,03	0,88	0,05
8	605,99	23,81	1,89	0,32	0,35	0,01	0,51	4,46	1,89	0,09	3,17	0,17
9	647,67	9,54	1,89	0,30	1,13	0,04	0,90	4,11	4,08	0,17	2,12	0,11
10	556,35	29,06	1,36	0,37	0,33	0,01	1,25	3,01	5,36	0,17	9,69	0,36
11	736,56	9,88	1,34	0,34	1,22	0,03	1,36	3,05	6,93	0,22	3,34	0,13
12	780,97	13,18	1,33	0,32	0,77	0,02	0,81	3,36	3,51	0,12	2,68	0,11
13	693,56	10,09	1,33	0,33	1,13	0,03	0,41	3,42	2,00	0,07	1,04	0,04
14	999,58	6,88	1,63	0,32	2,05	0,07	9,69	3,44	57,02	2,15	16,37	0,81
15	734,41	11,65	1,65	0,31	0,88	0,02	1,24	4,50	5,42	0,25	3,61	0,19
16	781,86	6,46	1,76	0,34	2,50	0,09	1,02	4,38	6,87	0,33	1,62	0,10
17	609,11	10,77	1,72	0,35	1,09	0,03	1,68	4,31	8,31	0,37	4,49	0,23
18	430,92	12,03	1,73	0,32	0,86	0,02	4,36	3,65	19,20	0,72	13,10	0,61
19	774,57	12,38	1,11	0,32	0,83	0,02	0,84	4,01	3,67	0,15	2,61	0,12
20	648,10	14,99	1,11	0,31	0,61	0,01	1,30	3,19	5,13	0,17	4,93	0,19
21	562,04	17,70	1,79	0,31	0,49	0,01	0,30	4,97	1,13	0,06	1,35	0,08
22	607,97	17,87	1,74	0,31	0,50	0,01	0,77	4,01	2,96	0,12	3,52	0,17
23	647,82	13,81	3,61	0,32	0,71	0,04	0,43	5,72	1,80	0,11	1,48	0,11
24	610,43	12,13	1,57	0,32	0,84	0,02	0,52	4,72	2,24	0,11	1,58	0,09
25	599,71	15,94	1,46	0,28	0,52	0,01	0,99	4,11	3,52	0,15	3,99	0,19
26	606,46	30,09	1,46	0,30	0,25	0,01	0,68	4,66	2,33	0,11	5,45	0,28
27	567,13	22,66	1,14	0,32	0,38	0,01	0,44	3,60	1,69	0,06	2,59	0,11
28	603,05	28,07	1,86	0,30	0,27	0,01	0,16	6,93	0,56	0,04	1,22	0,09

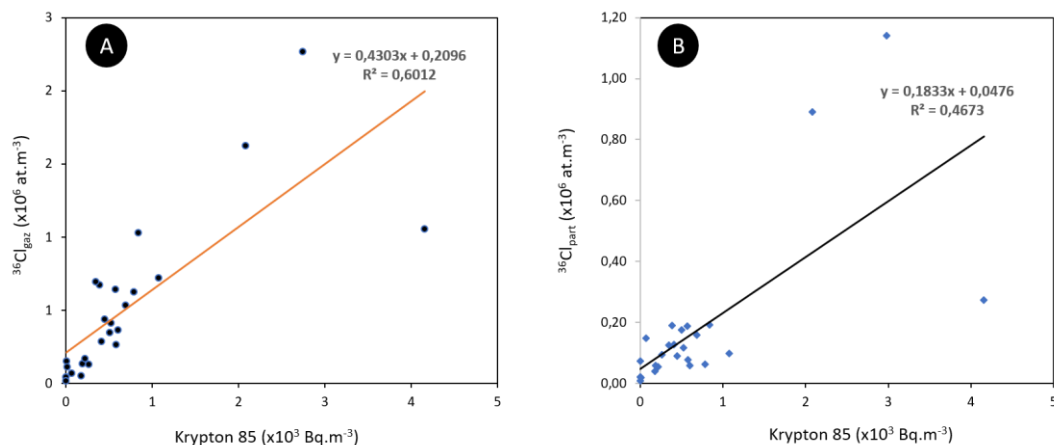
#### IV.3.1.1.3 Teneurs en $^{36}\text{Cl}$ gazeux et particulaire et corrélation avec le $^{85}\text{Kr}$

Les concentrations atmosphériques en  $^{36}\text{Cl}$  déterminées pour la première fois dans cette étude varient de  $1,7 \pm 0,1 \cdot 10^4$  à  $2,2 \pm 0,1 \cdot 10^6$   $\text{at} \cdot \text{m}^{-3}$  avec une moyenne de  $5,1 \pm 0,2 \cdot 10^5$   $\text{at} \cdot \text{m}^{-3}$  pour la fraction gazeuse (médiane =  $3,6 \pm 0,1 \cdot 10^5$   $\text{at} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Concernant la fraction particulaire, les teneurs sont comprises entre  $7,8 \pm 0,4 \cdot 10^3$  et  $1,1 \pm 0,1 \cdot 10^6$   $\text{at} \cdot \text{m}^{-3}$  avec une moyenne de  $1,7 \pm 0,1 \cdot 10^5$   $\text{at} \cdot \text{m}^{-3}$  (médiane =  $9,6 \pm 0,2 \cdot 10^4$   $\text{at} \cdot \text{m}^{-3}$ ) (Figure IV.19).



**Figure IV.19 :** Concentrations moyennes en  $^{36}\text{Cl}$  sur les fractions gazeuses et particulaires de l'atmosphère pour chaque campagne ainsi que les teneurs moyennes en  $^{85}\text{Kr}$  dans l'air sur le site d'étude.

Lorsqu'on rapporte les teneurs atmosphériques en  $^{36}\text{Cl}$  aux niveaux de  $^{85}\text{Kr}$ , on remarque que les campagnes ayant de fortes teneurs moyennes en  $^{85}\text{Kr}$  présentent des niveaux plus élevés en  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et particulaire. Toutefois, la corrélation entre le krypton et le  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique n'est pas parfaite. En effet, le coefficient de corrélation entre le  $^{85}\text{Kr}$  et le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux est de 60,1%. Quant au coefficient de corrélation du  $^{85}\text{Kr}$  avec le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire, il est plus faible que celui avec la fraction gazeuse et est de 46,7% (Figure IV.20).



**Figure IV.20 :** Droites de régression linéaire simple entre le  $^{85}\text{Kr}$  et (A) le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux ; (B) le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire.



La faible corrélation du  $^{85}\text{Kr}$  avec le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux peut s'expliquer du fait d'un lessivage par la pluie du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux lorsque le panache est traversé par des précipitations entre le point d'émission et le site d'étude. Cela est d'autant plus visible en observant les campagnes n°14 et 17. En effet, la campagne n°17 correspond à celle ayant la teneur moyenne en  $^{85}\text{Kr}$  la plus élevée, suivi de la campagne n°14. Cependant les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique (gaz et particules) de la campagne n°14 sont supérieures à celles de la campagne n°17. En se reportant au Tableau IV.9, on peut noter qu'il pleuvait sur le site d'étude 24% du temps de présence du panache de  $^{85}\text{Kr}$  lors de la campagne n°17. Ce pourcentage est réduit à 4% pour la campagne n°14. Cela explique sans doute pourquoi les teneurs moyennes en  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et particulaire sont supérieures en campagne n°14 par rapport à celles de la campagne n°17. Il faut savoir que le  $^{85}\text{Kr}$  en revanche n'est pas rabattu par la pluie.

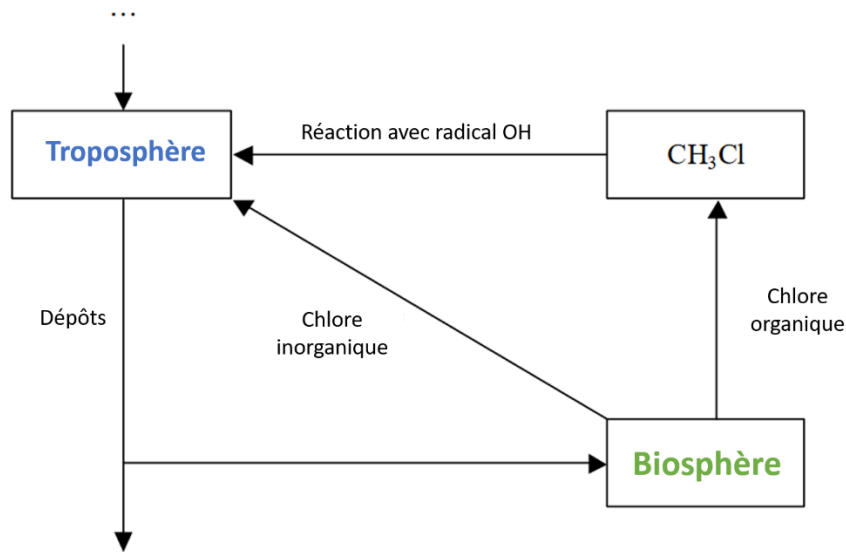
Quant à la faible corrélation du  $^{85}\text{Kr}$  avec le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire, elle n'est pas surprenante vu que contrairement au  $^{36}\text{Cl}$  gazeux, il n'est pas émis directement par les cheminées de l'usine. Toutefois, une partie du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux émis par l'usine Orano La Hague pourrait nucléer ou se condenser à la surface de l'aérosol atmosphérique notamment l'aérosol marin présent dans le milieu conduisant à la formation du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire (Budyka, 2000 ; Mochida et al., 1998). Cette réaction d'une fraction du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux avec l'aérosol marin conduit donc à la réduction du stock de  $^{36}\text{Cl}$  sous forme gazeuse et une augmentation du  $^{36}\text{Cl}$  sous forme particulaire. Cela contribue de ce fait à la décorrélation du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux avec le  $^{85}\text{Kr}$ . Cela explique aussi sans doute pourquoi les campagnes ayant de fortes teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  gazeux ont aussi d'importantes teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  particulaire (exemples des campagnes n°14 et 18).

Un point aussi important à souligner est la présence de  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et particulaire sur le site d'étude même en l'absence d'un panache de  $^{85}\text{Kr}$  durant la campagne. C'est notamment le cas des campagnes n°4 ( $[\text{Kr}] = 0,6 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et n°7 (pas de  $^{85}\text{Kr}$ ). Malgré l'absence ou la faible présence du panache, on mesure des teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  gazeux de l'ordre de  $2,9\cdot 10^4 \text{ at}\cdot\text{m}^{-3}$  et en  $^{36}\text{Cl}$  particulaire de l'ordre de  $1,4\cdot 10^4 \text{ at}\cdot\text{m}^{-3}$ .

La présence du  $^{36}\text{Cl}$  dans l'air même en l'absence du panache  $^{85}\text{Kr}$  peut d'une part s'expliquer par des apports marins en  $^{36}\text{Cl}$  dans la zone. Il est communément admis que le  $^{36}\text{Cl}$  est difficile à détecter dans l'eau de mer du fait de sa forte concentration en Cl et du brassage hydrodynamique (Argento et al., 2010). Toutefois, un rejet de  $^{36}\text{Cl}$  pourrait localement et temporairement augmenter le rapport isotopique  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  de la mer. Il se trouve en effet que les rejets liquides d'Orano La Hague en mer contiennent du  $^{36}\text{Cl}$  et les rejets liquides sont largement supérieurs aux rejets gazeux. Même s'il n'existe que peu de données sur les rejets de  $^{36}\text{Cl}$  par l'usine, nous savons qu'entre les années 1975 et 1995, les rejets liquides annuels étaient de l'ordre de  $10^{12} \text{ Bq}$  ( $1,3\cdot 10^{25}$  atomes de  $^{36}\text{Cl}$ ) contre  $10^6 \text{ Bq}$  ( $1,3\cdot 10^{19}$  atomes de  $^{36}\text{Cl}$ ) pour les rejets gazeux annuels (GRNC, 1999). La mer étant la principale source de Cl atmosphérique dans la région, elle pourrait également l'être pour le  $^{36}\text{Cl}$  lors des rejets liquides. Par suite des rejets liquides de  $^{36}\text{Cl}$ , le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux pourrait être formé par réaction des acides organiques avec l'aérosol marin (contenant le  $^{36}\text{Cl}$ ) ou par réaction photochimique de l'ozone avec l'aérosol marin déliquescent (Finlayson-Pitts, 1993 ; Oum et al., 1998 ; Spicer et al., 1998).

La présence du  $^{36}\text{Cl}$  dans l'air en l'absence du panache  $^{85}\text{Kr}$  peut d'autre part s'expliquer par un recyclage du  $^{36}\text{Cl}$  par les organismes vivants (végétaux principalement). Le  $^{36}\text{Cl}$  troposphérique peut en effet être absorbé par les organismes vivants, conservés pendant des années et relargué ensuite sous forme de métabolites chlorés organiques principalement ( $\text{CH}_3^{36}\text{Cl}$ ) ou inorganiques ( $\text{H}^{36}\text{Cl}$ ). Ce phénomène a en effet été discuté par Cornett et al. (1997) à partir des mesures de  $^{36}\text{Cl}$  réalisés par Milton et al. (1997) et G. M. Milton et al. (1997) sur des échantillons végétaux. Comme illustré en Figure IV.21, le chlorométhane ( $\text{CH}_3^{36}\text{Cl}$ ), une fois libéré dans l'atmosphère, subit une série de réactions avec le radical hydroxyde ( $\text{OH}$ ) pouvant conduire à terme à la formation de  $^{36}\text{Cl}$  gazeux inorganique (Blinov

et al., 2000 ; Martins-Costa et al., 2017 ; Riffault, 2002). Ce  $^{36}\text{Cl}$  biogénique est ensuite éliminé de l'atmosphère par dépôt et une fraction peut encore être transférée vers les organismes vivants.

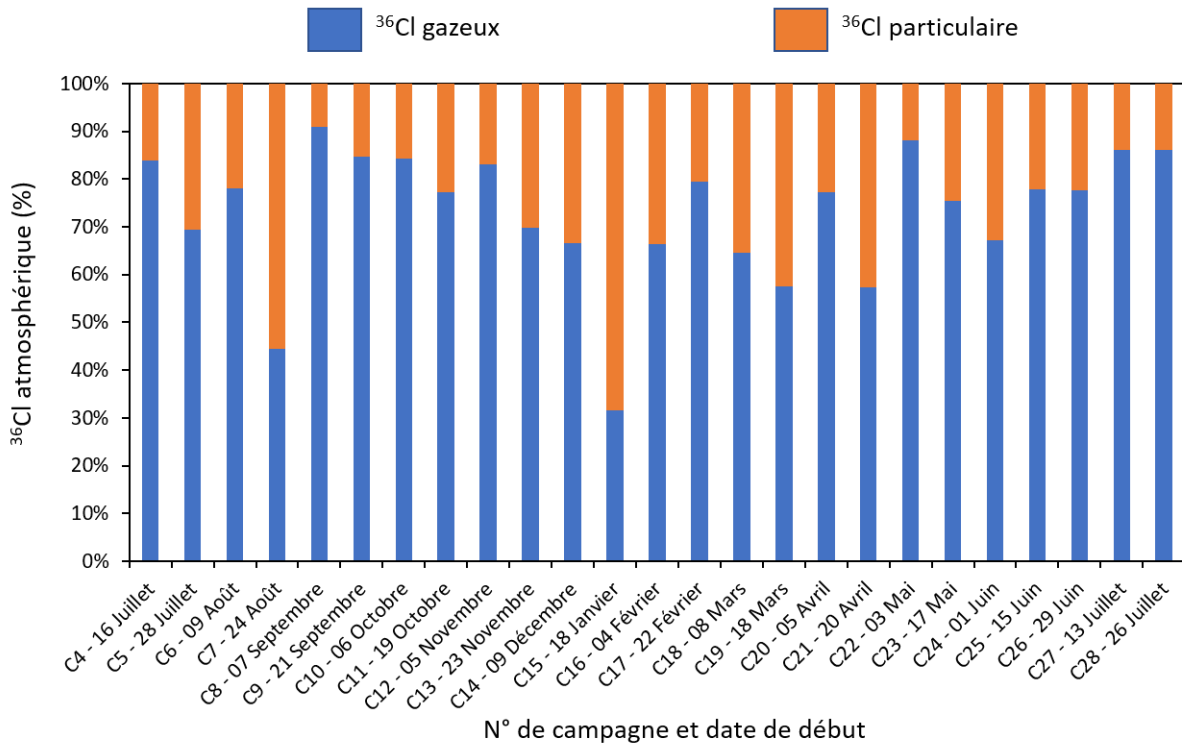


**Figure IV.21** : Schéma de recyclage du  $^{36}\text{Cl}$  par la biosphère (Lazarev, 2003).

La végétation présente sur le site d'étude ainsi que les algues marines à proximité pourraient donc être une légère source de  $^{36}\text{Cl}$  gazeux dans le milieu, sachant que cette biomasse est continuellement exposée depuis des années aux rejets (gazeux et liquides) et aux dépôts du  $^{36}\text{Cl}$  émis par l'usine Orano La Hague.

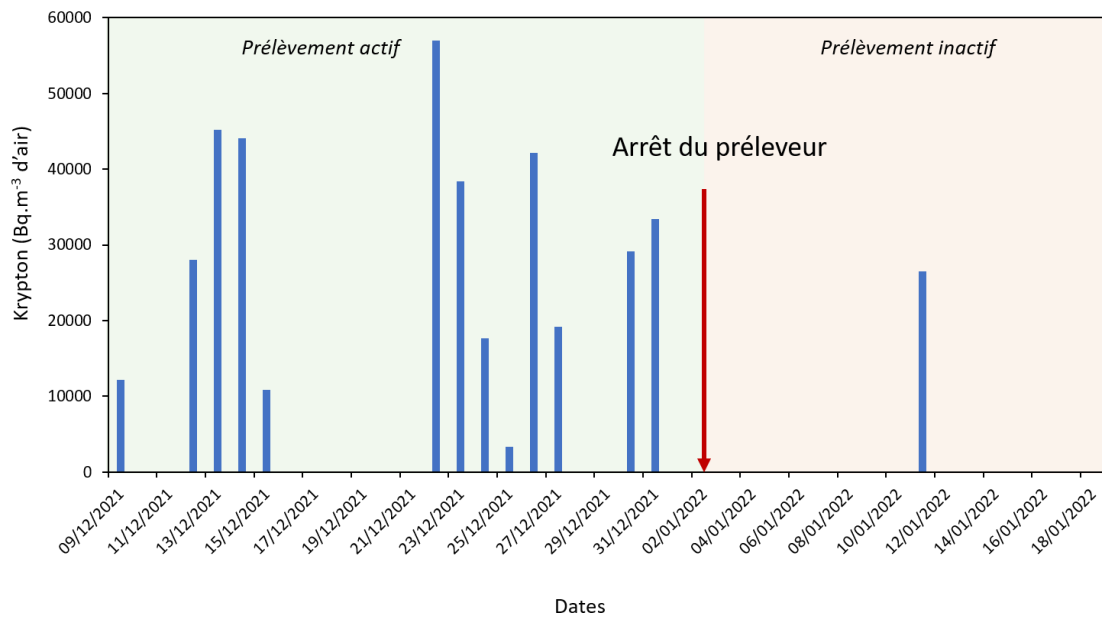
#### IV.3.1.1.4 Variabilité des teneurs en $^{36}\text{Cl}$ gazeux et particulaire

Les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique déterminées dans cette étude présentent une forte variabilité entre les différentes campagnes avec des différences pouvant atteindre 1 à 2 ordres de grandeur. On note toutefois que pour la majorité des campagnes expérimentales les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  gazeux sont supérieures à celles du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire, ce qui confirme les hypothèses sur la dominance de la fraction gazeuse évoquées plus haut lors de l'analyse des rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  sur ces 2 fractions. En effet, le  $^{36}\text{Cl}$  représente en moyenne 72,9% du  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique contre 27,1% pour le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire (Figure IV.22).



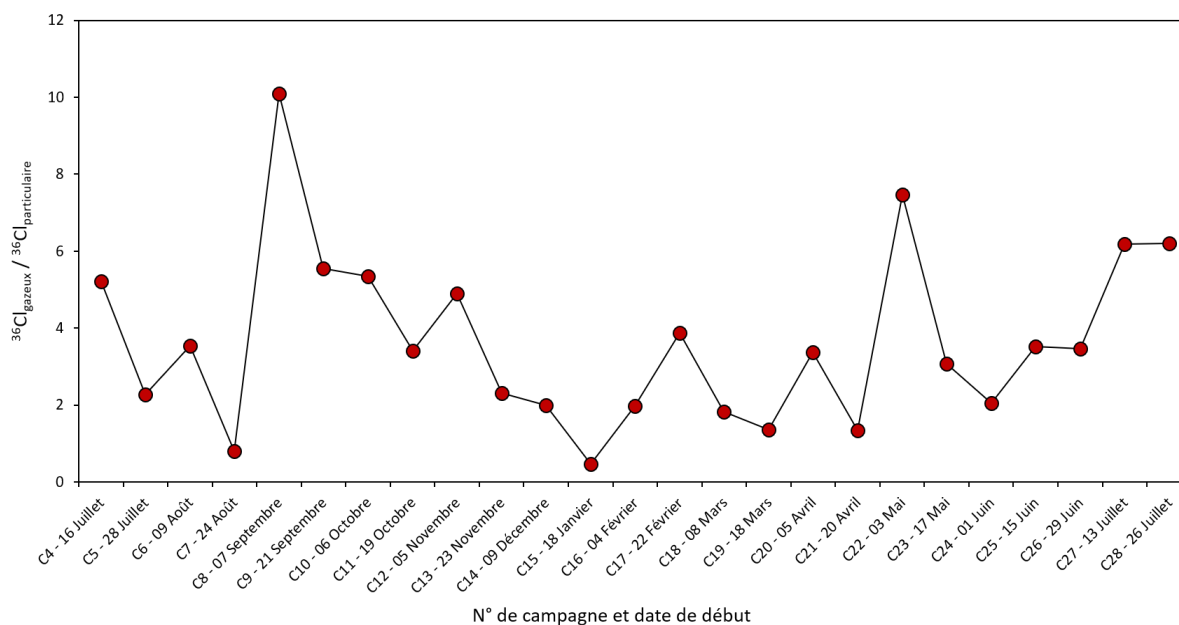
**Figure IV.22 :** Proportion du <sup>36</sup>Cl gazeux et du <sup>36</sup>Cl particulaire pour chaque campagne.

La campagne n°14 apparait comme celle ayant les plus fortes teneurs en <sup>36</sup>Cl gazeux et particulaire. Il faut toutefois savoir que lors de la campagne n°14, le préleveur atmosphérique s’est arrêté après 24 jours. Or, comme illustré en Figure IV.23, la présence du panache <sup>85</sup>Kr sur le site d’étude était plus importante lors de la période de fonctionnement du préleveur ce qui justifie sans doute les fortes teneurs en <sup>36</sup>Cl sur cette campagne. La teneur en <sup>36</sup>Cl (gazeux et particulaire) sur toute la durée de la campagne devrait donc être plus faible.



**Figure IV.23 :** Concentration en <sup>85</sup>Kr durant la campagne n°14.

La partition entre la fraction gazeuse et la fraction particulaire étant une information importante pour comprendre les processus de dépôts, elle a donc été déterminée pour chacune des campagnes. Le ratio  $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$  est en moyenne de 3,6 pour l'ensemble des campagnes. Comme l'illustre la Figure IV.24, ce ratio  $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$  s'élève jusqu'à 10 pour la campagne n°8 et reste supérieur ou égale à 2 pour toutes les campagnes exceptées les campagnes n°15 (ratio = 0,5) ; n°7 (ratio = 0,8) ; n°21 (ratio = 1,3) ; n°19 (ratio = 1,4) et n°18 (ratio = 1,8).

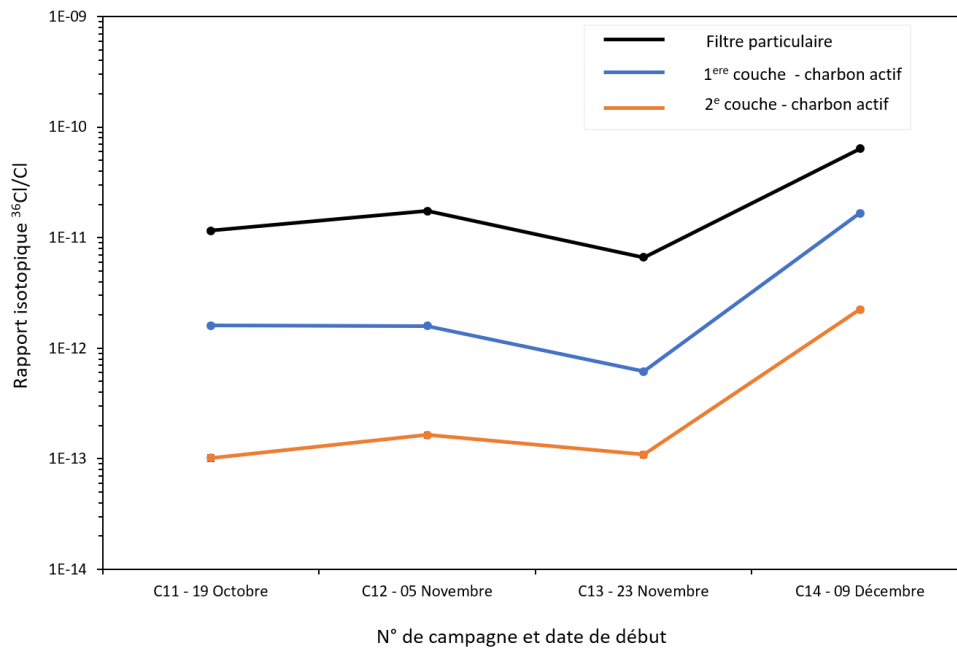


**Figure IV.24 :** Rapport  $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$  par campagne.

Pour information, dans la littérature, les mesures de radionucléides en champ proche du point d'émission indiquent généralement une fraction gazeuse comprise entre 30 et 90 % de la masse totale (Ogorodnikov et al., 1994). Baklanov and Sørensen (2001) estiment que 70 % des émissions totales par suite de l'accident de Tchernobyl étaient sous forme gazeuse au cours des premières semaines. Toutefois, comme souligné par Sportisse (2007), cette partition varie dans le temps. Et de plus, ce ratio  $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$  dépend fortement des propriétés physico-chimiques des espèces considérées ; les partitions gaz/particule des autres radionucléides ne peuvent donc être comparées à celles de notre étude sur le  $^{36}\text{Cl}$ .

#### IV.3.1.1.5 Prélèvements atmosphériques réalisés dans le panache

La Figure IV.25 montre les rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  obtenus sur les couches de charbon actif et les filtres particulaires des prélèvements réalisés dans le panache  $^{85}\text{Kr}$  (prélèvements parallèles à ceux des campagnes n°11 à 14). Les rapports  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ,  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ , les masses de Cl et le nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$  sont également présentés dans le Tableau IV.12.



**Figure IV.25** : Rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  mesurés sur les couches de charbon actif et les filtres particulaires des prélèvements réalisés dans le panache  $^{85}\text{Kr}$ .

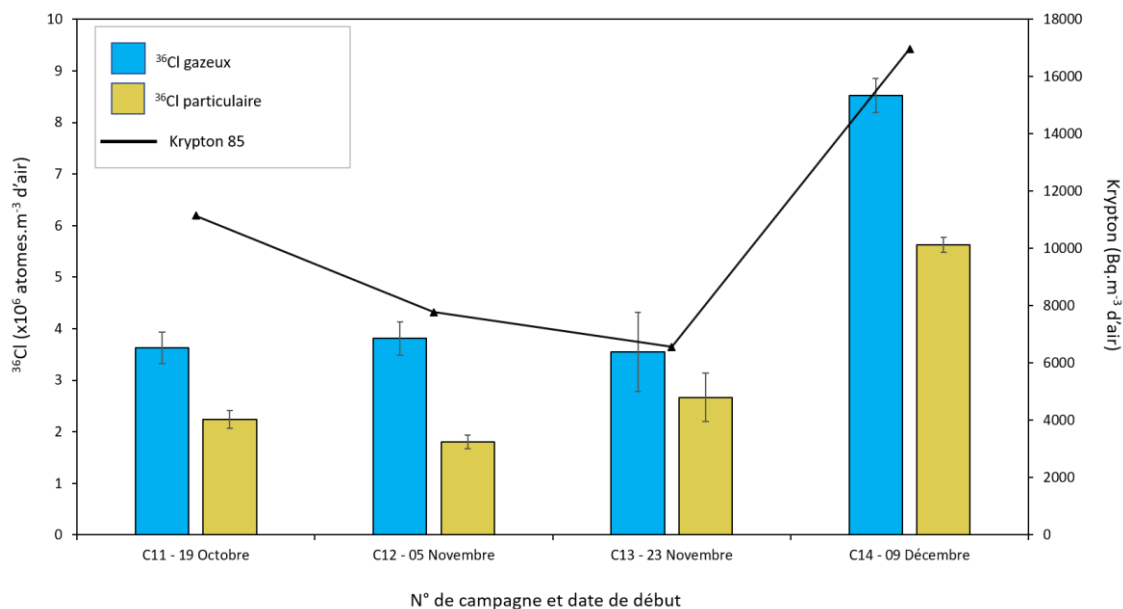
Sur les prélèvements réalisés exclusivement lors de la présence du panache  $^{85}\text{Kr}$  sur le site d'étude, le rapport isotopique  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  dans la première couche de charbon actif est compris entre  $6,1 \cdot 10^{-13}$  et  $1,6 \cdot 10^{-11}$  avec une moyenne de  $5,1 \cdot 10^{-12}$ . Quant à la seconde couche, ce rapport est compris entre  $1,0 \cdot 10^{-13}$  et  $2,2 \cdot 10^{-12}$  avec une moyenne de  $6,5 \cdot 10^{-13}$ . Sur le filtre particulaire, le rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  est compris entre  $6,6 \cdot 10^{-12}$  et  $6,3 \cdot 10^{-11}$  avec une moyenne de  $2,4 \cdot 10^{-11}$ .

Le rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  mesuré sur les couches de charbon actif est du même ordre, voire même légèrement inférieur à celui des campagnes expérimentales. Et de même, les rapports  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  dans les premières couches de charbon actif sont toujours supérieurs à ceux mesurés dans les secondes couches. Sur les filtres particulaires en revanche, le rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  est bien plus élevé que celui des campagnes expérimentales atteignant même  $10^{-10}$  pour la campagne n°14. Cela s'explique sans doute par le faible volume d'air prélevé lors de ces prélèvements. Comme discuté plus haut, les apports de Cl sur le site d'étude sont majoritairement représentés par les sels marins et la teneur naturelle des filtres en Cl est négligeable. Ainsi, vu que les prélèvements ne sont opérationnels qu'en présence du panache  $^{85}\text{Kr}$ , les quantités de  $^{36}\text{Cl}$  prélevées sont plus concentrées par rapport à celles prélevées sur toute la durée des campagnes expérimentales. En revanche, la quantité de Cl prélevée en présence du panache  $^{85}\text{Kr}$  est bien moins importante que celle prélevée sur toute la durée d'une campagne expérimentale d'où ces rapports  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  plus élevés.

**Tableau IV.12** : Rapports isotopiques, nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$ , masses de spike et de Cl des couches de charbon actif et les filtres particuliers des prélèvements réalisés dans le panache  $^{85}\text{Kr}$ .

N° de campagne	Echantillon	Volume (m <sup>3</sup> )	Masse d'échantillon (g)	$^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$	$\Delta^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ (%)	Masse spike (g)	Masse Cl (mg)	$\Delta m$ (Cl) (mg)	$^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ( $10^{-12}$ )	$\Delta^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ [%]	$10^7$ Atomes de $^{36}\text{Cl}$	$\Delta 10^7$ atomes de $^{36}\text{Cl}$	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ( $10^{-12}$ )	$\Delta^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ( $10^{-12}$ )
11	Charbon actif - Couche 1	15,12	8,69	6,79	1,33	0,31	2,07	0,06	0,96	3,53	5,61	0,21	1,60	0,07
	Charbon actif - Couche 2		8,69	6,68	1,33	0,32	2,19	0,06	0,06	6,26	0,38	0,02	0,10	0,01
	Filtre aérosol		-	42,81	1,35	0,32	0,17	0,00	0,96	3,81	3,42	0,13	11,56	0,51
12	Charbon actif - Couche 1	16,11	8,62	6,44	1,33	0,30	2,23	0,06	1,01	3,40	6,03	0,22	1,59	0,07
	Charbon actif - Couche 2		8,52	6,65	1,33	0,30	2,07	0,06	0,10	4,69	0,58	0,03	0,16	0,01
	Filtre aérosol		-	64,03	1,34	0,31	0,10	0,00	0,89	3,41	2,93	0,10	17,46	0,72
13	Charbon actif - Couche 1	5,75	8,53	6,93	1,33	0,32	2,05	0,06	0,36	3,20	2,14	0,07	0,61	0,03
	Charbon actif - Couche 2		8,49	6,59	1,33	0,29	2,08	0,06	0,07	5,70	0,38	0,02	0,11	0,01
	Filtre aérosol		-	36,86	1,35	0,21	0,14	0,00	0,66	3,27	1,56	0,05	6,62	0,26
14	Charbon actif - Couche 1	79,53	8,60	6,73	1,33	0,31	2,11	0,06	10,06	2,21	59,56	1,54	16,62	0,63
	Charbon actif - Couche 2		8,53	7,07	1,33	0,32	2,00	0,05	1,29	3,51	7,64	0,29	2,25	0,10
	Filtre aérosol		-	21,99	1,33	0,34	0,41	0,01	11,17	2,16	44,78	1,03	63,65	1,96

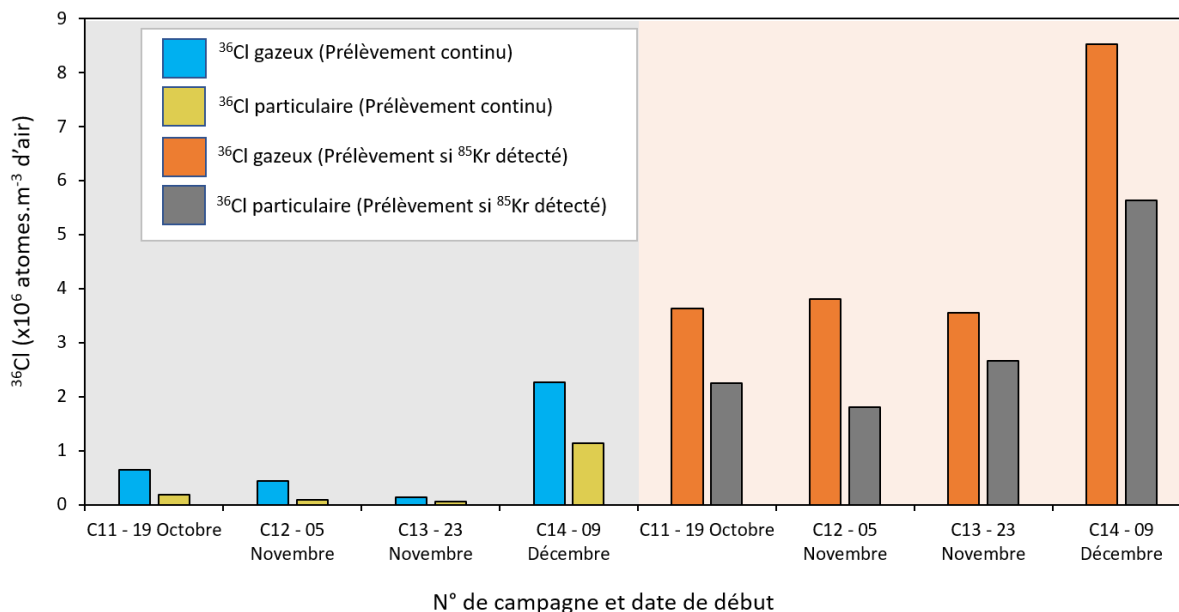
Lorsqu'on se penche sur les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  mesurés lors de ces prélèvements, on se rend compte qu'elles sont comprises entre  $3,5 \pm 0,7 \cdot 10^6$  et  $8,5 \pm 0,3 \cdot 10^6$   $\text{at} \cdot \text{m}^{-3}$  avec une moyenne de  $4,8 \pm 0,4 \cdot 10^6$   $\text{at} \cdot \text{m}^{-3}$  pour la fraction gazeuse. Concernant la fraction particulaire, ces teneurs sont comprises entre  $1,8 \pm 0,1 \cdot 10^6$  et  $5,6 \pm 0,1 \cdot 10^6$   $\text{at} \cdot \text{m}^{-3}$  avec une moyenne de  $3,1 \pm 0,2 \cdot 10^6$   $\text{at} \cdot \text{m}^{-3}$  (Figure IV.26).



**Figure IV.26 :** Concentrations moyennes en  $^{36}\text{Cl}$  sur les fractions gazeuses et particulaires de l'atmosphère et teneurs moyennes en  $^{85}\text{Kr}$  dans l'air lors des prélèvements réalisés dans le panache  $^{85}\text{Kr}$ .

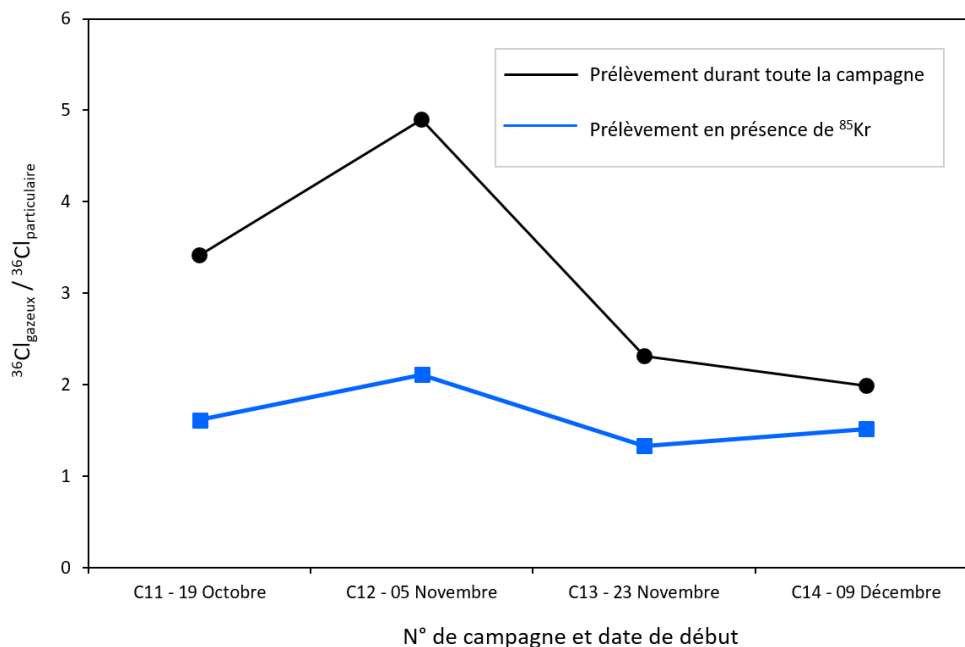
Il peut être facilement constaté que les teneurs mesurées sur ces prélèvements (fraction gazeuse et fraction particulaire) sont un ordre de grandeur au-dessus de celles mesurées à l'issue des campagnes expérimentales de plusieurs semaines. Cela n'est pas surprenant vu que le  $^{36}\text{Cl}$  est concentré dans ces prélèvements et le volume de prélèvement est très faible. En effet, les volumes prélevés dans le panache  $^{85}\text{Kr}$  compris entre 6 et 80  $\text{m}^3$  sont bien loin des volumes d'air prélevés au cours d'une campagne expérimentale de 2 semaines (environ 600  $\text{m}^3$ ). Dans notre cas, les volumes d'air prélevés par le préleveur AS3000 étaient plus de 10 fois supérieurs à ceux prélevés par le préleveur AM3000 pour les 4 campagnes concernées (campagnes n°11 à n°14).

La différence de teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  entre ces 2 types de prélèvement est d'autant plus visible sur la Figure IV.27 où l'on peut se rendre compte que la teneur moyenne la plus élevée en  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et particulaire (campagne n°14) a des niveaux en  $^{36}\text{Cl}$  inférieurs à tous ceux obtenus après des prélèvements dans le panache  $^{85}\text{Kr}$ . Cela met bien une fois encore en lumière l'importance du marquage en  $^{36}\text{Cl}$  sur le site d'étude en présence des rejets gazeux d'Orano La Hague.



**Figure IV.27** : Comparaison des concentrations moyennes en <sup>36</sup>Cl sur les fractions gazeuses et particulaires de l'atmosphère pour des prélèvements réalisés en continu (gris) et exclusivement dans le panache <sup>85</sup>Kr (orange) lors des campagnes n°11 à 14.

Ce qui est aussi surprenant sur les résultats de ces prélèvements effectués dans le panache <sup>85</sup>Kr, ce sont les fortes teneurs observées sur la fraction particulaire. En effet, comme l'illustre la Figure IV.28, le rapport  $\frac{^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}}}{^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}}$  mesuré sur ces prélèvements atmosphériques dans le panache <sup>85</sup>Kr est bien plus faible que celui mesuré lorsque le prélèvement d'air est continu.

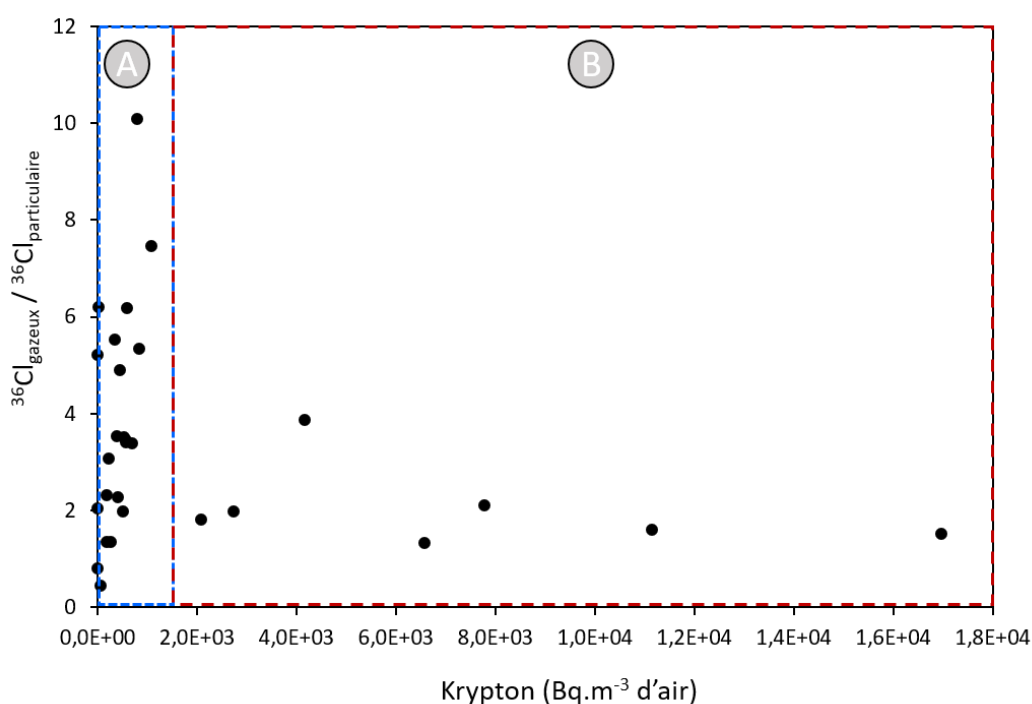


**Figure IV.28** : Rapport  $\frac{^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}}}{^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}}$  des prélèvements réalisés durant 2 semaines comparé à celui des prélèvements réalisés dans le panache <sup>85</sup>Kr.

Le rapport  $\frac{^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}}}{^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}}$  mesuré sur ces prélèvements est compris entre 1,3 et 2,1 avec une valeur moyenne de 1,6. Cette valeur moyenne du rapport  $\frac{^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}}}{^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}}$  des prélèvements



réalisés dans le panache  $^{85}\text{Kr}$  est bien inférieure à celle mesurée sur les 25 campagnes expérimentales ( $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$  moyen = 3,6). De plus, cette valeur présente une faible variabilité avec un coefficient de variation de 20% contre 62% pour les campagnes de prélèvement continu. On observe en Figure IV.29 que lorsque les teneurs moyennes en  $^{85}\text{Kr}$  à l'échelle de la campagne sont inférieures à  $2000 \text{ Bq.m}^{-3}$ , le rapport  $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$  varie fortement entre 0,5 et 10. En effet, même en l'absence de  $^{85}\text{Kr}$  sur le site d'étude, ce rapport varie entre 0,5 et 6. En revanche, pour les teneurs moyennes en  $^{85}\text{Kr}$  supérieures à  $2000 \text{ Bq.m}^{-3}$ , on observe que ce rapport est en moyenne de 2,4. C'est notamment le cas des campagnes n°14, 17 et 18 ainsi que les 4 campagnes de prélèvement réalisées en présence du panache. Cela suggère donc qu'à l'échelle d'une campagne expérimentale, en dessous d'une concentration moyenne en  $^{85}\text{Kr}$  de  $2000 \text{ Bq.m}^{-3}$ , le rapport  $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$  reste fortement influencé par les apports marins de  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique. Cependant, au-delà d'une concentration moyenne de  $2000 \text{ Bq.m}^{-3}$  de  $^{85}\text{Kr}$ , l'effet des apports marins est réduit et le rapport  $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$  adopte celui du panache.



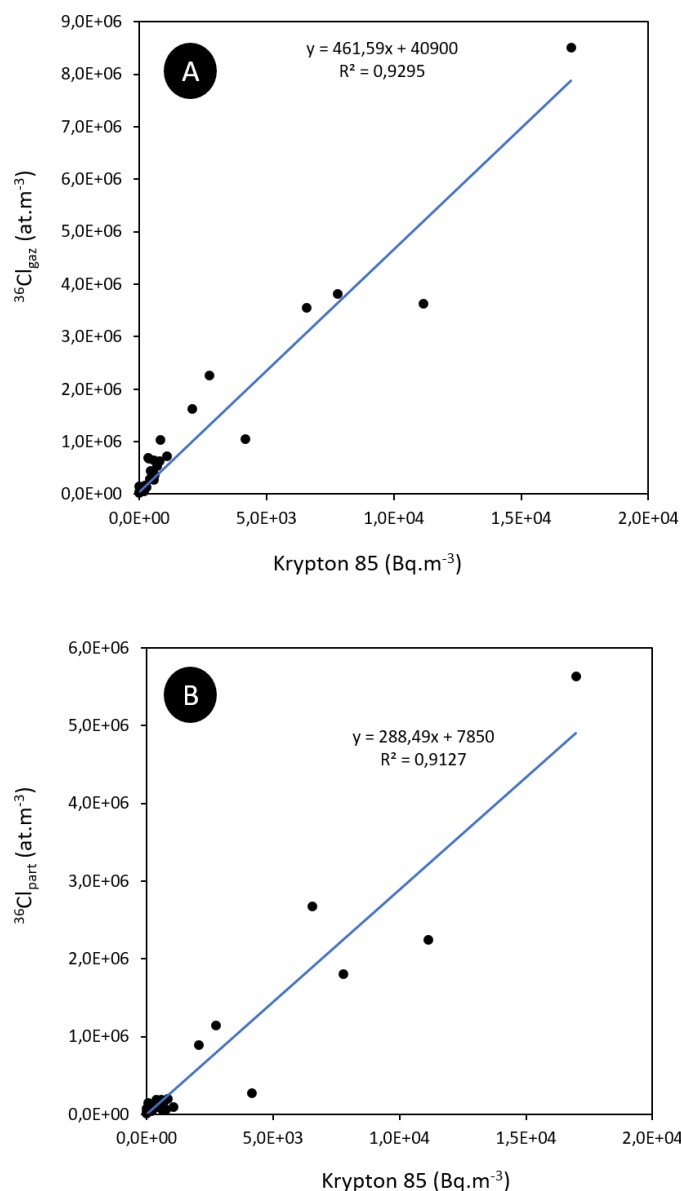
**Figure IV.29 :** Rapport  $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$  en fonction de la teneur moyenne en krypton 85 avec en (A) la zone d'influence des apports marins sur le rapport  $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$  ; (B) la zone d'influence du panache d'Orano La Hague sur le rapport  $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$

Ces résultats montrent donc qu'environ un tiers du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux émis par Orano est rapidement converti en  $^{36}\text{Cl}$  particulaire. Cependant, les processus de formation du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire n'ont pas été investigués dans cette étude. En effet, une fois libéré dans l'atmosphère, le devenir du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux dépendra de nombreuses interactions avec d'autres composés atmosphériques. Selon Budyka (2000), l'évolution du transfert de masse entre les phases gazeuses et particulaires dépend surtout des concentrations atmosphériques totales d'aérosols et de leur distribution granulométrique. Cependant, à ce jour, la cinétique de transfert liée à l'adsorption sur les particules, la cinétique des réactions avec d'autres composés en suspension dans l'air et enfin la cinétique de la conversion de la fraction gazeuse en fraction particulaire par condensation et nucléation hétérogène ne sont pas encore totalement comprises (Masson et al., 2019). Il faut cependant noter que le rapport  $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$  reste aussi

dépendant de la météorologie et notamment des précipitations. En effet, le lessivage du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux par la pluie peut être différent de celui du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire.

#### IV.3.1.1.6 Corrélation du $^{85}\text{Kr}$ avec le $^{36}\text{Cl}$ atmosphérique prélevé dans le panache

Pour rappel, l'un des objectifs du prélèvement atmosphérique de  $^{36}\text{Cl}$  uniquement en présence du panache  $^{85}\text{Kr}$  était d'affiner le coefficient de corrélation entre ces 2 éléments, afin de calculer et d'intégrer, à partir du  $^{85}\text{Kr}$  mesuré en continu sur le site d'étude, les chroniques de  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et particulaire à fréquence 30 minutes dans les modèles de dépôt. La Figure IV.30 présente les droites de régression linéaire simples du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire en fonction du  $^{85}\text{Kr}$ .



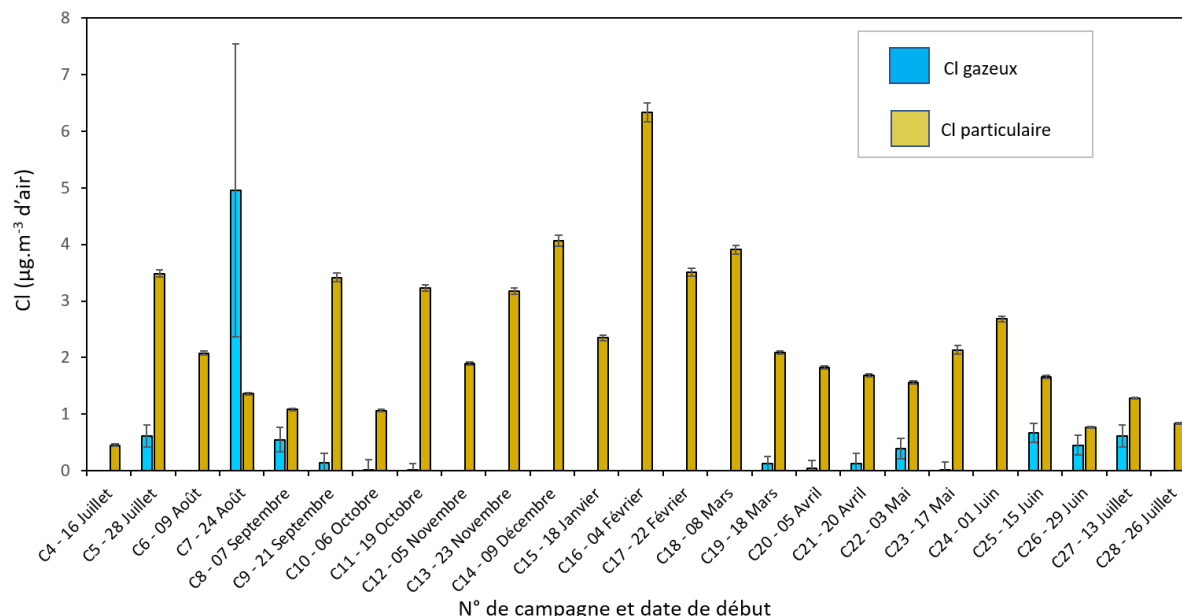
**Figure IV.30 :** Droite de régression linéaire simple entre (A) le krypton 85 et le chlore 36 gazeux ; (B) le krypton 85 et le chlore 36 particulaire.

L'interception de la droite a été fixée sur les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et en  $^{36}\text{Cl}$  particulaire de la campagne n°4. Pendant cette campagne, il n'a pas été détecté de présence de  $^{85}\text{Kr}$  donc le rapport  $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$  est d'origine marine. Cette configuration loin d'être parfaite améliore tout de même la corrélation entre le  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique et le  $^{85}\text{Kr}$  en intégrant une large gamme de teneurs

en  $^{36}\text{Cl}$  gazeux,  $^{36}\text{Cl}$  particulaire et en  $^{85}\text{Kr}$ . Cette corrélation reste cependant plus fiable pour la fraction gazeuse du fait de son émission concomitante avec le  $^{85}\text{Kr}$ , ce qui n'est pas le cas du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire.

#### IV.3.1.2 Chlore stable dans l'atmosphère

Les mesures de Cl atmosphérique sur le site d'étude sont présentées en Figure IV.31.



**Figure IV.31** : Concentrations moyennes en Cl gazeux et particulaire sur le site d'étude.

Sans surprise, le Cl particulaire a été mesuré sur chacune des campagnes expérimentales avec des concentrations moyennes dans l'air allant de 0,4 à 6,3  $\mu\text{g.m}^{-3}$  avec une teneur moyenne de 2,3  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Selon Berg and Winchester (1977), les teneurs en Cl particulaire à proximité d'un milieu marin sont comprises entre 1 et 12  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Comme observé par Rossknecht et al. (1973), ces teneurs pourraient même atteindre 44  $\mu\text{g.m}^{-3}$  en zone côtière (Laird and Miksad, 1978). Les teneurs en Cl particulaire obtenues sur nos campagnes expérimentales sont en parfait accord avec les estimations de Berg and Winchester (1977), ainsi qu'avec les observations en milieu côtier de Junge (1957) à Hawaii (2,5 à 12,3  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) et celles de Laird and Miksad (1978) à Galveston (0,2 à 6,6  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ).

Quant au Cl gazeux, il n'a pu être mesuré que sur quelques campagnes avec des concentrations moyennes dans l'air comprises entre 3,0.10<sup>-2</sup> à 4,9  $\mu\text{g.m}^{-3}$  et une valeur moyenne de 0,6  $\mu\text{g.m}^{-3}$  ; la moyenne ayant été calculée uniquement avec les campagnes où le Cl gazeux a été mesuré. En effet, la masse de Cl gazeux prélevé durant une campagne de prélèvement est bien souvent très faible par rapport à la masse de Cl déjà présente dans la cartouche de charbon actif. A cela s'ajoute la faible concentration du Cl gazeux dans l'atmosphère (de l'ordre de 0,1 à 1,5  $\mu\text{g.m}^{-3}$  ; Graedel and Keene, 1995). En se basant sur les campagnes où la teneur en Cl gazeux est supérieure à 0,3  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , on remarque que le Cl gazeux représente en moyenne 35,1% du Cl atmosphérique contre 64,9% pour la fraction particulaire.

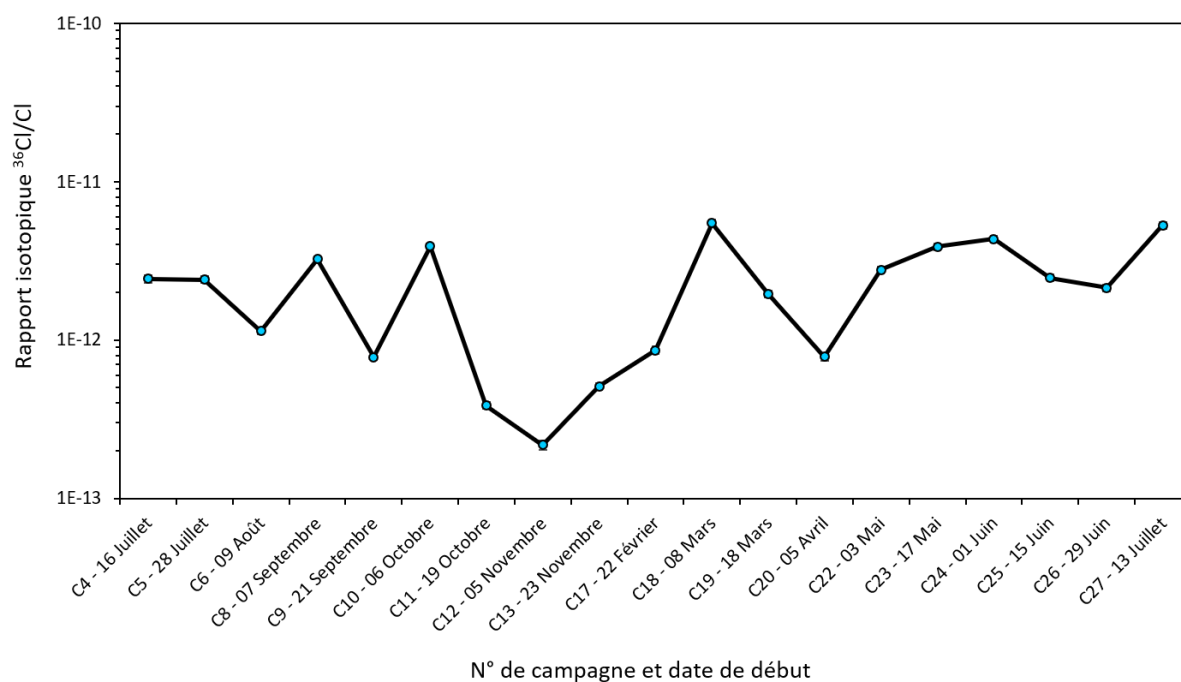
### IV.3.2 Eaux de pluie

#### IV.3.2.1 Chlore 36 dans l'eau de pluie

##### IV.3.2.1.1 Ratio isotopique $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ des échantillons d'eau de pluie

La Figure IV.32 montre les rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  obtenus sur les échantillons d'eau de pluie. Les rapports  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ,  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ , les masses de Cl et le nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$  sont également présentés

dans le Tableau IV.13. Ces résultats sont présentés pour toutes les campagnes exceptées celles où aucun prélèvement d'eau n'a été effectué dû soit à une très faible pluviométrie (campagnes n°7, 21 et 28) soit à des défaillances techniques du préleveur (campagnes n° 14, 15 et 16).



**Figure IV.32** : Rapport isotopique  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  mesuré sur les échantillons d'eau de pluie.

Les rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  dans nos échantillons d'eau de pluie sont compris entre  $2,1 \cdot 10^{-13}$  et  $5,4 \cdot 10^{-12}$  avec une moyenne de  $2,3 \cdot 10^{-12}$  (médiane =  $2,4 \cdot 10^{-12}$ ). Comme sur les autres matrices, les rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  dans l'eau de pluie sont fortement influencés par leur teneur en Cl. En effet, à cause de sa solubilité élevée, le Cl atmosphérique est facilement capturé puis dissous dans les gouttes de pluie. La proximité de notre site d'étude avec la mer en fait un milieu naturellement riche en Cl atmosphérique. Malgré cela, les rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  mesurés sur nos échantillons sont 1 à 2 ordres de grandeur supérieurs à ceux du bruit de fond naturel environnemental et des observations de plusieurs auteurs dans la littérature. En effet, le rapport isotopique  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  retrouvé dans l'eau de pluie est généralement compris entre  $10^{-15}$  et  $10^{-13}$  en fonction de la distance à la mer. Les observations recueillies dans la littérature font ainsi état d'un rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  dans l'eau de pluie compris entre 4 et  $300 \cdot 10^{-15}$  à Séville (Santos et al., 2004) ; de 13 à  $116 \cdot 10^{-15}$  à Tsukuba (Tosaki et al., 2012) ; de 40 à  $909 \cdot 10^{-15}$  à Montier-sur-Saulx (Pupier, 2015) ; de 4 à  $568 \cdot 10^{-15}$  au Maryland (Hainsworth et al., 1994) ; de 2 à  $50 \cdot 10^{-15}$  en Israël (Herut et al., 1992) ; et de 40 à  $400 \cdot 10^{-15}$  à West Lafayette (Knies et al., 1994).

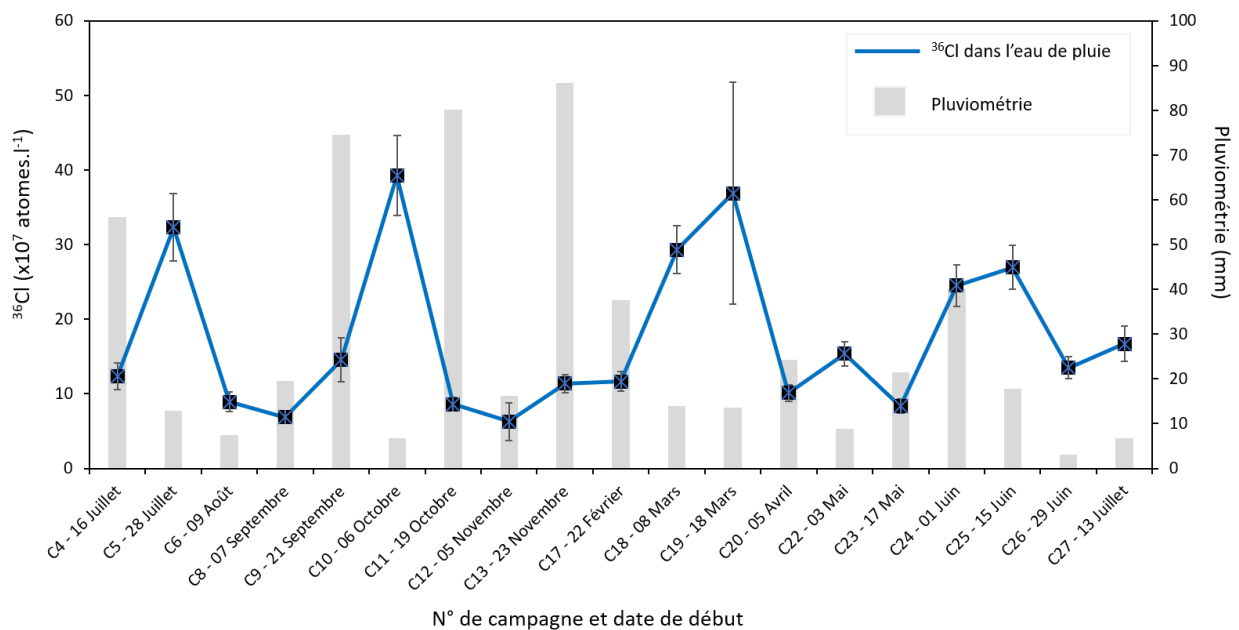
**Tableau IV.13** : Rapports isotopiques, nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$ , masses de spike et de Cl des échantillons d'eau de pluie.

N° de campagne	Pluviométrie (mm)	$^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$	$\Delta^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ (%)	Masse spike (g)	Masse Cl (mg)	$\Delta m$ (Cl) (mg)	$^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ( $10^{-12}$ )	$\Delta^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ [%]	$10^7$ Atomes de $^{36}\text{Cl}$	$\Delta 10^7$ atomes de $^{36}\text{Cl}$	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ( $10^{-12}$ )	$\Delta^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ( $10^{-12}$ )
4	56,10	16,16	1,63	0,25	0,45	0,01	0,59	4,52	1,85	0,09	2,43	0,13
5	12,90	10,14	1,64	0,34	1,18	0,03	0,96	4,42	4,85	0,22	2,41	0,13
6	7,50	14,14	1,34	0,30	0,65	0,01	0,32	3,42	1,25	0,04	1,14	0,05
8	19,50	29,73	1,34	0,30	0,25	0,01	0,41	3,30	1,37	0,05	3,23	0,13
9	74,60	9,75	1,34	0,30	1,10	0,03	0,32	3,22	1,46	0,05	0,78	0,03
10	6,80	11,26	1,33	0,30	0,88	0,02	1,40	3,13	5,89	0,19	3,92	0,15
11	80,20	5,93	1,34	0,30	2,63	0,08	0,27	3,47	1,72	0,07	0,39	0,02
12	16,30	10,50	1,66	0,26	0,85	0,02	0,08	6,42	0,31	0,02	0,22	0,02
13	86,20	5,83	1,34	0,29	2,63	0,08	0,36	3,26	2,28	0,08	0,51	0,02
17	37,50	7,89	1,66	0,31	1,59	0,05	0,44	4,37	2,33	0,11	0,86	0,05
18	13,90	14,72	1,81	0,31	0,63	0,02	1,48	4,44	5,87	0,27	5,49	0,29
19	13,50	16,11	1,69	0,31	0,56	0,01	0,48	4,24	1,84	0,08	1,95	0,10
20	24,30	8,39	1,72	0,33	1,52	0,05	0,38	4,37	2,02	0,09	0,79	0,04
22	8,90	14,13	1,65	0,30	0,65	0,02	0,78	4,32	3,07	0,14	2,78	0,14
23	21,50	30,99	1,68	0,32	0,25	0,01	0,47	4,29	1,67	0,07	3,88	0,19
24	40,20	14,29	1,70	0,30	0,65	0,02	1,20	4,37	4,78	0,21	4,34	0,22
25	17,80	9,02	1,73	0,31	1,28	0,04	1,11	4,40	5,39	0,25	2,47	0,13
26	3,00	14,18	1,76	0,35	0,74	0,02	0,60	4,53	2,70	0,12	2,14	0,11
27	6,70	41,71	1,74	0,50	0,28	0,01	0,46	4,30	2,50	0,11	5,32	0,27

Le rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  de nos échantillons d'eau de pluie est toutefois similaire à celui mesuré par Sasa et al. (2022) dans un échantillon mensuel d'eau de pluie à Tsukuba durant le mois où a eu lieu l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima. Ce rapport ( $1,42 \cdot 10^{-12}$ ) était deux ordres de grandeur au-dessus de ceux mesurés dans les échantillons mensuels d'eau de pluie avant et après cet accident (Sasa et al., 2022). Le rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  de nos échantillons d'eau de pluie reste cependant largement inférieur à ceux mesurés dans des échantillons d'eau de pluie quelques jours après l'accident de Tchernobyl qui était de l'ordre de  $5,30 \cdot 10^{-10}$  malgré une concentration en Cl de l'ordre de  $17,90 \text{ mg.l}^{-1}$  (Krauthan (1988) cité par Lazarev (2003)). Les rapports  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  les plus élevés reportés dans la littérature ont été mesurés à proximité du laboratoire nucléaire de Chalk River (CRL) avec des niveaux allant de  $1,6$  à  $30,80 \cdot 10^{-12}$  (Cornett et al., 1997 ; G. M. Milton et al., 1994). Cependant, tout comme dans notre cas, ce marquage en  $^{36}\text{Cl}$  est local et lié aux activités dudit laboratoire. Il se trouve en effet que ce laboratoire fabrique des éléments radioactifs utilisés en médecine nucléaire et émet de faibles quantités de  $^{36}\text{Cl}$  dans l'environnement (G. M. Milton et al., 1994).

#### IV.3.2.1.2 Teneurs en $^{36}\text{Cl}$ dans l'eau de pluie

Comme illustrée en Figure IV.33, les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans l'eau de pluie collectée étaient comprises entre  $6,2 \pm 2,5 \cdot 10^7$  et  $3,9 \pm 0,5 \cdot 10^8 \text{ at.l}^{-1}$  avec une moyenne de  $1,7 \pm 0,2 \cdot 10^8 \text{ at.l}^{-1}$  (médiane =  $1,3 \pm 0,1 \cdot 10^8 \text{ at.l}^{-1}$ ).



**Figure IV.33** : Teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  mesurées dans les échantillons d'eau de pluie et pluviométrie des campagnes correspondantes.

On observe également que de fortes concentrations en  $^{36}\text{Cl}$  sont retrouvées sur les campagnes ayant eu une faible pluviométrie au cours de la campagne (exemple des campagnes n°5, 10, 18 et 19). A contrario, les campagnes ayant eu une forte pluviométrie ont des teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  relativement plus faibles (exemple des campagnes n° 4, 9, 11 et 13). La pluviométrie sur l'ensemble de ces campagnes était en effet comprise entre 3,0 et 86,2 mm avec une pluviométrie moyenne par campagne de 28,8 mm. Malgré ces observations sur la teneur en  $^{36}\text{Cl}$  et la pluviométrie, il n'existe aucune corrélation significative entre ces 2 paramètres.

En effet, la teneur en  $^{36}\text{Cl}$  dans l'eau de pluie est aussi influencée par la présence de  $^{85}\text{Kr}$  sur le site d'étude (témoignant d'une concentration atmosphérique plus importante en  $^{36}\text{Cl}$ ) particulièrement pendant les épisodes pluvieux. Cependant, en prenant le cas des campagnes n°9, 11 et 13, on se rend compte que malgré la présence de précipitations sur 33 à 50% de la durée de présence de  $^{85}\text{Kr}$  sur le site d'étude, les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  sont plus faibles que celles des campagnes où il n'y a eu aucune précipitation en présence de  $^{85}\text{Kr}$ . Cela s'explique certainement par les fortes pluviométries enregistrées sur ces campagnes qui ont un effet de dilution sur le  $^{36}\text{Cl}$  collecté dans le panache, et aussi par le fait que les teneurs atmosphériques en  $^{36}\text{Cl}$  dans le panache  $^{85}\text{Kr}$  sont restées moins importantes quand il pleut, car une partie de ce  $^{36}\text{Cl}$  est rabattu entre la cheminée d'Orano (point d'émission) et le site d'étude.

Toutefois, les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans nos échantillons d'eau de pluie restent majoritairement 1 à 2 ordres de grandeur au-dessus du bruit de fond naturel qui est de l'ordre de  $10^6 \text{ at.l}^{-1}$ . Cette valeur du bruit de fond naturel est en effet celle généralement mesurée dans l'eau de pluie par différents auteurs sur des sites répartis à travers le monde. Les observations recueillies dans la littérature font ainsi état d'une teneur en  $^{36}\text{Cl}$  dans l'eau de pluie comprise entre 0,1 et  $22,7 \cdot 10^6 \text{ at.l}^{-1}$  à Séville (Santos et al., 2004) ; de 0,7 à  $1,8 \cdot 10^6 \text{ at.l}^{-1}$  à Tsukuba (Tosaki et al., 2012) ; de 0,8 à  $8,9 \cdot 10^6 \text{ at.l}^{-1}$  à Montier-sur-Saulx (Grapeloup et al., 2023 ; Pupier, 2015) ; de  $1,2 \cdot 10^6 \text{ at.l}^{-1}$  en moyenne au Maryland (Hainsworth et al., 1994) ; de 1 à  $31 \cdot 10^6 \text{ at.l}^{-1}$  sur des sites répartis à travers le globe (Scheffel et al., 1999) ; et de  $2 \cdot 10^6 \text{ at.l}^{-1}$  en moyenne à West Lafayette (Knies et al., 1994). Cependant, une teneur de  $125 \cdot 10^6 \text{ at.l}^{-1}$  similaire à la teneur moyenne de nos échantillons a été mesurée par Herut et al. (1992). N'ayant trouvé aucune corrélation avec la localisation des sites, la quantité de précipitations, la topographie ou la distance à la mer, Herut et al. (1992) ont attribué cette teneur en  $^{36}\text{Cl}$  plus élevée à la présence de tempête ayant considérablement augmenté le rabattement du  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique durant le prélèvement.

Plusieurs auteurs font état d'une variabilité des teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans l'eau de pluie en fonction de la latitude et de la saison (Hainsworth et al., 1994 ; Tosaki et al., 2012). Pour rappel, la production naturelle en  $^{36}\text{Cl}$  est en effet dépendante des latitudes avec une production plus importante près des pôles géomatiques (Masarik and Beer, 1999 ; Poluianov et al., 2016). De même, lorsque la tropopause s'élève au printemps, le  $^{36}\text{Cl}$  stratosphérique est introduit dans la troposphère. Dans le même temps, davantage de rayons cosmiques pénètrent dans la troposphère, et la fraction de  $^{36}\text{Cl}$  cosmogénique produite dans la troposphère augmente (Hainsworth et al., 1994). Cette variabilité ne peut cependant être vérifiée sur nos résultats, car face à des niveaux de  $^{36}\text{Cl}$  élevés, la production naturelle de  $^{36}\text{Cl}$  influencée par la latitude et la saison peut être totalement négligée. La variabilité observée entre les différentes campagnes dans notre étude est donc plutôt influencée par la pluviométrie et des sources locales de  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique à proximité du site d'étude.

Les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  mesurées dans nos échantillons restent inférieures à celles mesurées durant la décennie des essais nucléaires où des niveaux  $^{36}\text{Cl}$  compris entre  $1,0 \cdot 10^8$  et  $1,8 \cdot 10^9 \text{ at.l}^{-1}$  ont été mesurés (Schaeffer et al., 1960). Cependant, bien qu'importantes, ces teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans l'eau de pluie mesurées durant la décennie des essais nucléaires restent inférieures à celles mesurées à 250 m du CRL atteignant  $2,6 \cdot 10^{11} \text{ at.l}^{-1}$  (G. M. Milton et al., 1994). Il faut cependant savoir que les teneurs mesurées dans l'eau de pluie durant la décennie des essais nucléaires avaient une échelle globale et planétaire tandis que celles mesurées à proximité du CRL sont à l'échelle locale. En effet, les mesures réalisées à distance du CRL ont montré une diminution des teneurs au fur à mesure que l'on s'éloignait du point de rejet. Les teneurs dans l'eau de pluie étaient d'environ  $2,6 \cdot 10^9 \text{ at.l}^{-1}$  à 3 km, à  $5,6 \cdot 10^7 \text{ at.l}^{-1}$  à 10 km et à  $9,5 \cdot 10^6 \text{ at.l}^{-1}$  à 140 km. Par contre, cette diminution des concentrations n'était pas linéaire et dépendait fortement de la direction et de la vitesse des vents. En faisant le parallèle avec notre cas et la distance entre notre site d'étude et l'usine Orano (2 km), on pourrait donc affirmer que les teneurs

en  $^{36}\text{Cl}$  mesurées dans l'eau de pluie augmentent lorsqu'on s'approche du point d'émission et se réduisent au fur et à mesure que l'on s'en éloigne ; ou que l'on s'éloigne du panache issu de l'usine. Cette hypothèse ayant été formulée au début de cette étude, un prélèvement d'eau de pluie a été effectué sur le site du Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg (LRC) en synchronisation du prélèvement n°23 et en utilisant un pluviomètre découvrant. La position du LRC à environ 20 km du site d'étude permettait en effet une estimation de l'évolution des teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  à plusieurs km d'Orano (Figure IV.34).



**Figure IV.34** : Position du Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg (LRC) par rapport au site d'étude (PTILH)

Le Tableau IV.14 présente une comparaison des résultats obtenus sur cet échantillon d'eau de pluie par rapport à celui de la PTILH. On peut y apercevoir que la teneur en  $^{36}\text{Cl}$  dans l'eau de pluie prélevée au LRC est un ordre de grandeur en dessous de celui prélevé à la PTILH. Il reste cependant intéressant de souligner que le rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  ainsi que la concentration en  $^{36}\text{Cl}$  dans l'échantillon d'eau de pluie du LRC sont similaires à celui du bruit de fond naturel confirmant ainsi le marquage local des teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  retrouvées sur la PTILH.

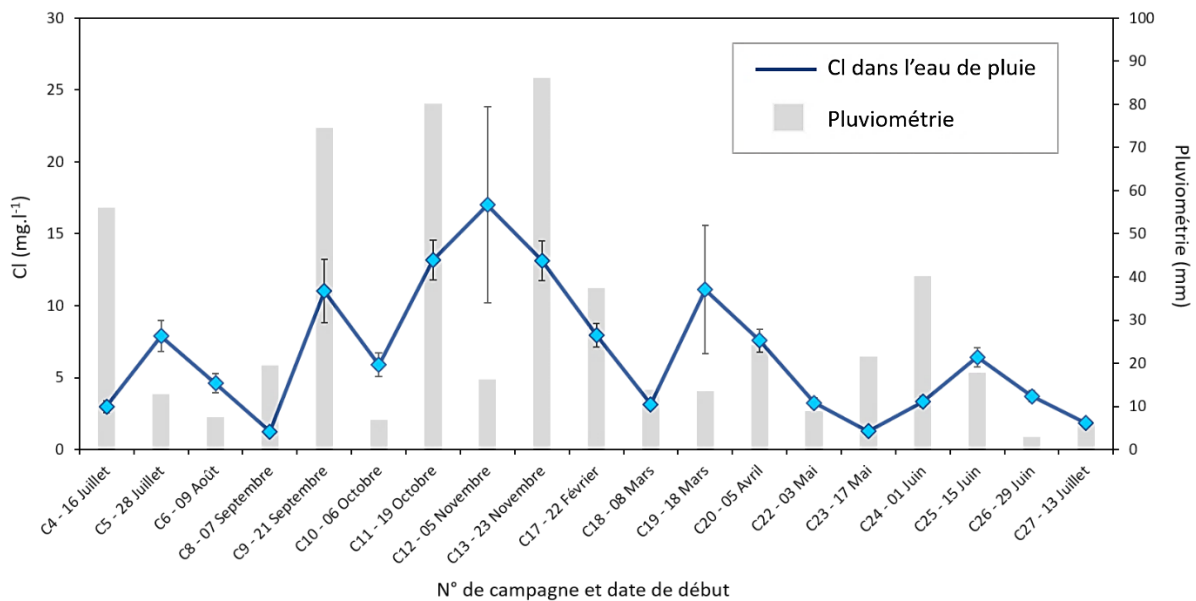
**Tableau IV.14** : Comparaison des teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans l'eau de pluie prélevée sur le site d'étude (PTILH) et au Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg (LRC).

Echantillon	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$	$^{36}\text{Cl}$ (at.l <sup>-1</sup> )
Eau de pluie LRC	$2,96 \cdot 10^{-14}$	$4,25 \pm 0,61 \cdot 10^6$
Eau de pluie PTILH n°23	$3,87 \cdot 10^{-12}$	$8,35 \pm 0,91 \cdot 10^7$
Eau de pluie PTILH (moyenne des 19 prélèvements)	$2,37 \cdot 10^{-12}$	$1,76 \pm 0,28 \cdot 10^8$



#### IV.3.2.1 Chlore stable dans l'eau de pluie

Les teneurs moyennes en Cl mesurées sur nos échantillons d'eau de pluie étaient comprises entre 1,25 et 17,0 mg.l<sup>-1</sup> avec une teneur moyenne de 6,6 mg.l<sup>-1</sup> (Figure IV.35). Contrairement à la tendance observée sur le <sup>36</sup>Cl, les campagnes ayant de fortes pluviométries n'ont pas systématiquement les teneurs faibles en Cl. Cette absence d'effet de dilution laisse suggérer un enrichissement continu en Cl atmosphérique ou un enrichissement des nuages au-dessus des océans suivi du dépôt au moment des précipitations ("rainout").



**Figure IV.35** : Teneurs moyennes en Cl dans les échantillons d'eau de pluie sur le site d'étude.

D'après Eriksson (1960), la teneur en Cl dans l'eau de pluie est en moyenne de 0,1 mg.l<sup>-1</sup>. Cependant, elle peut atteindre 20 mg.l<sup>-1</sup> pour les sites côtiers et elle est réduite au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la mer. Cela explique sans doute pourquoi les teneurs de Cl mesurées sur notre site d'étude sont supérieures à celles mesurées par Pupier (2015) à 350 km de la mer (0,3 à 4,8 mg.l<sup>-1</sup>) et par Tosaki et al. (2012) à 50 km de la mer la plus proche (0,2 à 4,8 mg.l<sup>-1</sup>), tandis qu'elles sont très proches de celles mesurées par Sadasivan and S. Anand (1979) à 1 km de la mer (7,1 mg.l<sup>-1</sup>). Il faut toutefois noter qu'une faible pluviométrie peut entraîner de fortes teneurs en Cl dans l'eau de pluie par effet de concentration. De plus, en l'absence d'obstacles, les vents forts peuvent disperser le Cl d'origine marine sur des kilomètres de distance dans les terres. Cela a notamment été observé par Santos et al. (2004) avec des teneurs de Cl dans l'eau de pluie compris entre 0,5 et 30,1 mg.l<sup>-1</sup> malgré le fait que le point de prélèvement ait été à 60 km de la mer la plus proche. De telles observations ont également été expérimentées à 50 km de l'océan atlantique par Beysens et al. (2006) avec une concentration de Cl dans l'eau de pluie comprise entre 3,0 et 9,5 mg.l<sup>-1</sup>.

Dans toutes les études précédemment citées, la source marine du Cl mesurée dans l'eau de pluie a été prouvée à l'aide du rapport Cl/Na ( $\approx 0,8$  ; Möller (1990)). Il faut cependant noter qu'à force de s'éloigner de la mer, ce rapport aura tendance à augmenter dû aux apports de Cl d'origine terrigène ou anthropique. N'ayant pas mesuré le sodium (Na) sur nos échantillons d'eau de pluie, la composition anionique de l'eau de pluie illustrée en Figure IV.36 peut toutefois apporter une information sur l'origine de ces ions.

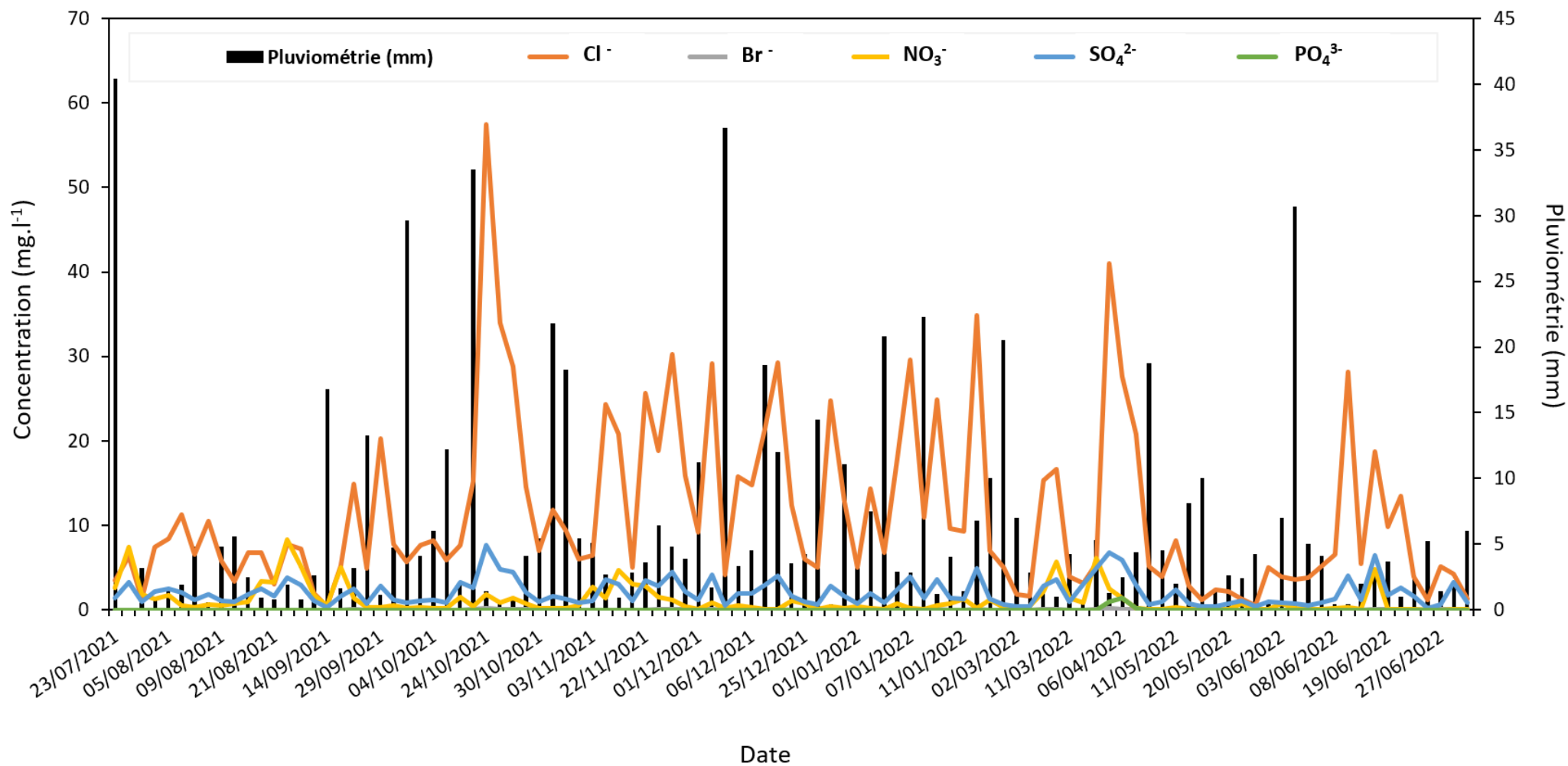


Figure IV.36 : Pluviométrie et composition anioniques des échantillons quotidiens d'eau de pluie sur le site d'étude.

Une description des mesures d'anions dans les échantillons quotidiens d'eau de pluie est présentée dans le Tableau IV.15.

**Tableau IV.15** : Statistiques descriptives des concentrations en chlorures, bromures, nitrates, sulfates et phosphates dans les échantillons quotidiens d'eau de pluie issus du site d'étude.

Paramètre descriptif	Pluviométrie (mm)	Teneur Cl <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Teneur Br <sup>-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Teneur NO <sup>3-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Teneur (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )	Teneur (PO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup> (mg.l <sup>-1</sup> )
% de mesure <sup>a</sup>	-	100,00%	33,03%	98,17%	99,08%	2,75%
Moyenne <sup>b</sup>	6,49	11,12	0,07	1,10	2,03	0,82
Minimum <sup>b</sup>	1,00	0,41	0,04	0,03	0,35	0,15
Maximum <sup>b</sup>	40,00	57,46	0,14	8,32	7,65	1,40

<sup>a</sup> pourcentage de mesures au-dessus de la limite de détection ; <sup>b</sup> paramètre calculé uniquement pour les concentrations au-dessus de la limite de détection.

On observe que les anions majoritairement mesurés sur le site d'étude sont les ions Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Il est aussi intéressant de noter que la teneur quotidienne en Cl<sup>-</sup> dans l'eau de pluie peut atteindre 57,4 mg.l<sup>-1</sup> ce qui est presque 3 fois au-dessus des valeurs maximales estimées par Eriksson (1960). Le faible pourcentage de mesures en Br<sup>-</sup>, loin de traduire son absence dans l'atmosphère au-dessus du site d'étude, est plutôt lié à sa concentration (7,0.10<sup>-2</sup> g.l<sup>-1</sup> d'eau de mer) bien plus faible dans l'eau de mer comparée à celle des chlorures (19,35 g.l<sup>-1</sup> d'eau de mer) et des sulfates (2,6 g.l<sup>-1</sup> d'eau de mer) (Ghaouaci, 2020). Ainsi, la majorité des teneurs en Br<sup>-</sup> dans les échantillons quotidiens d'eau de pluie est en dessous de la limite de détection de la chromatographie ionique. Les sulfates ont été mesurés dans quasiment tous les échantillons avec des teneurs proches de celles trouvées par Beysens et al. (2006) comprises entre 3,0 et 6,5 mg.l<sup>-1</sup>, mais légèrement supérieures à celles trouvées par Pupier et al. (2016) s'étendant de 0,4 à 2,7 mg.l<sup>-1</sup>. Le coefficient de corrélation entre le Cl<sup>-</sup> et le SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (R<sup>2</sup> = 0,73) ainsi que le rapport Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (moyenne = 6) mesuré dans nos échantillons proches du rapport massique Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de l'eau de mer (≈ 7) suggère donc que ces deux éléments sont majoritairement d'origine marine. Cela n'est certainement pas le cas du NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et du (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> dont les coefficients de corrélations avec le Cl sont tous les deux nuls (R<sup>2</sup> ≈ 10<sup>-3</sup>). On observe tout de même une détection régulière de nitrates dans l'eau de pluie au cours du temps. Cela est certainement dû aux activités agricoles locales prenant place à proximité du site d'étude ; les nitrates et phosphates étant utilisés dans la fabrication d'engrais.

### IV.3.3 Herbes issues des campagnes préliminaires

#### IV.3.3.1 Chlore 36 dans l'herbe des campagnes préliminaires

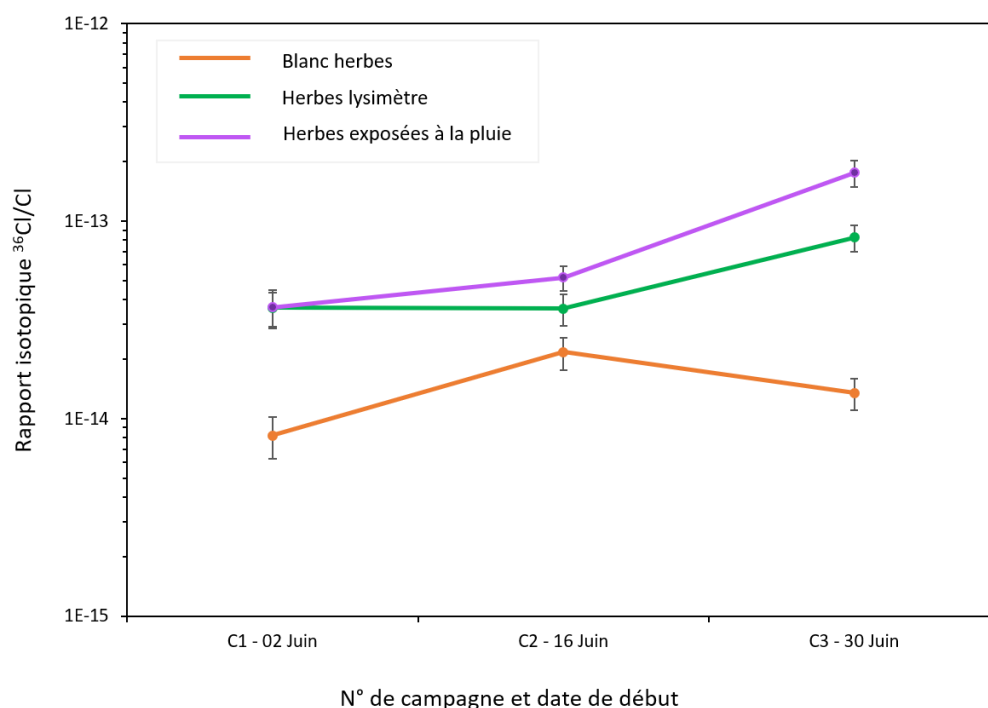
##### IV.3.3.1.1 Ratio isotopique <sup>36</sup>Cl/Cl des échantillons d'herbes (campagnes préliminaires)

Le Tableau IV.16 montre les rapports isotopiques <sup>36</sup>Cl/<sup>35</sup>Cl, <sup>35</sup>Cl/<sup>37</sup>Cl, les masses de Cl et le nombre d'atomes de <sup>36</sup>Cl obtenus à l'issue des mesures réalisées sur les échantillons d'herbes issus des campagnes préliminaires.

**Tableau IV.16 :** Rapports isotopiques, nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$ , masses de spike et de Cl des échantillons d'herbes issus des campagnes préliminaires.

N° de campagne	Echantillon	Masse d'échantillon (g)	$^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$	$\Delta^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ (%)	Masse spike (g)	Masse Cl (mg)	$\Delta m$ (Cl) (mg)	$^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ( $10^{-15}$ )	$\Delta^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ [%]	$10^7$ Atomes de $^{36}\text{Cl}$	$\Delta 10^7$ atomes de $^{36}\text{Cl}$	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ( $10^{-15}$ )	$\Delta^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ( $10^{-15}$ )
1	Blanc herbes	1,01	3,56	1,64	0,29	16,49	2,25	9,52	15,41	0,23	0,04	8,22	1,96
	Herbes lysimètre	1,01	3,56	1,65	0,31	17,40	2,36	42,12	7,80	1,08	0,15	36,41	7,15
	Herbes non protégées de la pluie	1	3,52	1,63	0,26	16,29	2,40	42,84	9,90	1,01	0,17	36,57	8,06
2	Blanc herbes	1	3,74	1,66	0,30	11,96	1,22	23,87	13,20	0,44	0,07	21,70	4,06
	Herbes lysimètre	1	3,62	1,68	0,31	15,67	1,96	40,96	8,11	0,96	0,13	35,96	6,61
	Herbes non protégées de la pluie	1	3,79	1,66	0,31	11,48	1,10	56,18	7,07	1,01	0,11	51,68	7,39
3	Blanc herbes	1,04	3,74	1,63	0,32	13,05	1,31	14,84	12,64	0,30	0,05	13,48	2,45
	Herbes lysimètre	1	3,69	1,66	0,30	13,12	1,45	92,35	5,61	1,84	0,20	82,64	12,83
	Herbes non protégées de la pluie	1	3,68	1,67	0,28	12,25	1,36	195,94	4,62	3,65	0,38	175,20	26,82

La Figure IV.37 montre les rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  obtenus sur les échantillons d'herbes des campagnes préliminaires.

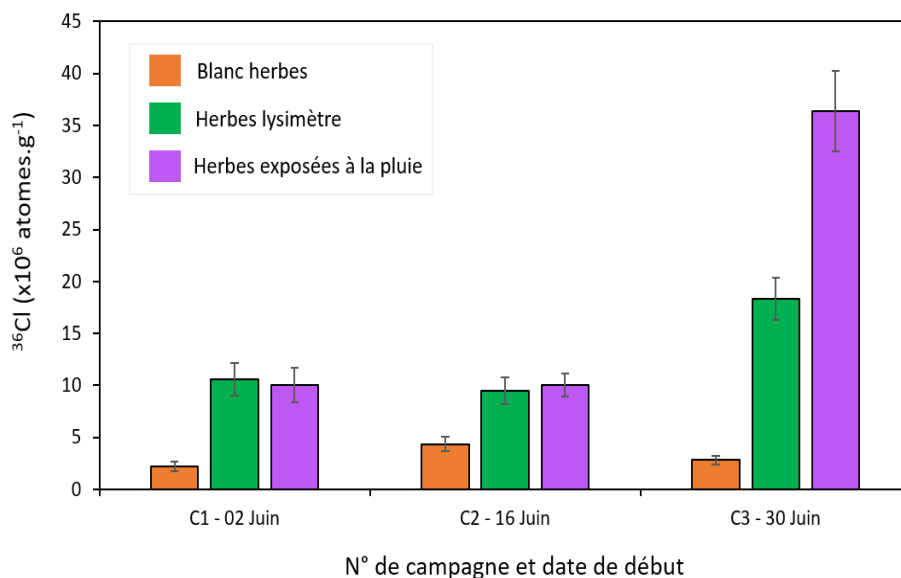


**Figure IV.37** : Rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  obtenus sur les échantillons d'herbes des campagnes préliminaires.

Sur ces 3 campagnes préliminaires, on observe des rapports isotopiques compris entre  $8,2 \cdot 10^{-15}$  et  $1,3 \cdot 10^{-14}$  pour les blancs d'herbes (BH) ; entre  $3,6 \cdot 10^{-14}$  et  $8,2 \cdot 10^{-14}$  pour les échantillons d'herbes du lysimètre (HL) entre  $3,6 \cdot 10^{-14}$  et  $1,7 \cdot 10^{-13}$  pour les échantillons d'herbes exposées à pluie (HE). Ces rapports isotopiques sont très proches de ceux du bruit de fond naturel dans les végétaux (environ  $10^{-14}$ ). Cependant, on remarque un rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  plus élevé pour HL et HE par rapport à celui mesuré dans BH. Cela traduit ainsi un léger enrichissement en  $^{36}\text{Cl}$  qui n'aurait pu être observé sans la mesure du rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  dans les BH. On remarque aussi que ce rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  est similaire pour HL et HE en campagnes n°1 et 2, tandis qu'en campagne n°3, il est légèrement plus important pour HE.

#### IV.3.3.1.2 Teneurs en $^{36}\text{Cl}$ des échantillons d'herbes (campagnes préliminaires)

La tendance observée sur les rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  est la même que celle retrouvée sur les teneurs massiques en  $^{36}\text{Cl}$  illustrées en Figure IV.38 avec des valeurs comprises entre  $2,2 \pm 0,4 \cdot 10^6$  et  $4,3 \pm 0,6 \cdot 10^6$  at.g<sup>-1</sup> dans BH ;  $9,5 \pm 1,3 \cdot 10^6$  et  $1,8 \pm 2,0 \cdot 10^7$  at.g<sup>-1</sup> dans HL ;  $1,0 \pm 0,1 \cdot 10^7$  et  $3,6 \pm 0,3 \cdot 10^7$  at.g<sup>-1</sup> dans HE. On observe des teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans BH inférieures à celles retrouvées dans HL et HE ; il y'a donc une prise de  $^{36}\text{Cl}$  par les herbes durant leur croissance sur le site d'étude. Il est intéressant de noter que la pluviométrie était de 155 mm lors de la campagne n°2 et de 32 mm lors de la campagne n°3 ; aucune précipitation n'a été enregistrée durant la campagne n°1. On observe toutefois que les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans HL et HE retrouvées en campagnes n°1 et 2 sont très proches malgré la forte pluviométrie rencontrée en campagne n°2. Cela laisse donc supposer que le  $^{36}\text{Cl}$  déposé sur l'herbe a été intégré dans les cellules de la plante limitant ainsi une perte du  $^{36}\text{Cl}$  déposé par lessivage ; il a d'ailleurs été montré plus haut que même en l'absence de  $^{85}\text{Kr}$  sur le site d'étude, le  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique était principalement retrouvé sur la fraction gazeuse. Or, le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux déposé sur la plante une fois solubilisé est rapidement absorbé par cette dernière (Henner et al., 2013).

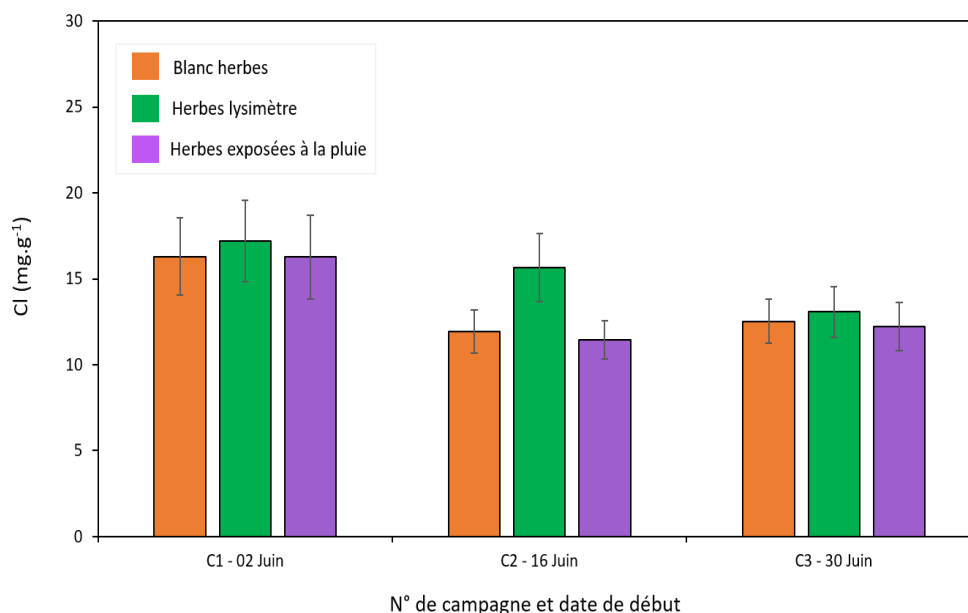


**Figure IV.38** : Teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  mesurées dans les échantillons d'herbe (campagnes préliminaires).

Les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  plus importantes en campagnes n°3 pour HL et HE s'expliquent certainement par des teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  atmosphériques plus importantes lors de cette campagne par rapport à celles des campagnes n°1 et 2. Quant à la différence observée entre HL et HE à l'issue de la campagne n°3, elle est certainement due aux apports additionnels de  $^{36}\text{Cl}$  par la pluie.

#### IV.3.3.2 Chlore stable dans l'herbe des campagnes préliminaires

La Figure IV.39 présente les teneurs en Cl mesurés dans les échantillons d'herbe lors de ces campagnes préliminaires.



**Figure IV.39** : Teneurs en Cl mesurées dans les échantillons d'herbe (campagnes préliminaires).

Les teneurs en Cl mesurés sur ces campagnes sont comprises entre 11,9 et 16,3  $\text{mg.g}^{-1}$  pour BH ; entre 13,1 et 17,2  $\text{mg.g}^{-1}$  pour HL ; entre 11,5 et 16,3  $\text{mg.g}^{-1}$  pour HE. Le profil présenté par les teneurs en Cl est bien différent de celui des teneurs en  $^{36}\text{Cl}$ . Sur ces 3 campagnes on observe peu de différences

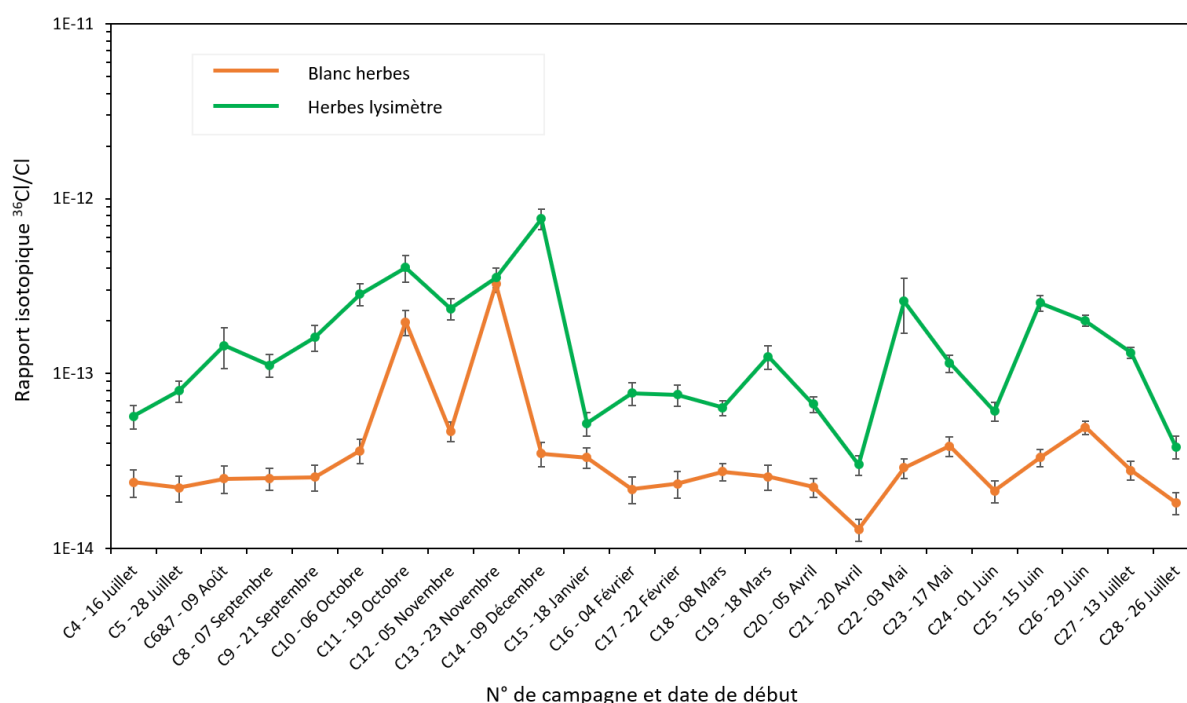
entre HL, HE et le BH. En effet, la durée de la campagne relativement faible (2 semaines) ne permet pas une croissance optimale des herbes, sachant que les besoins en nutriments augmentent avec la prise de masse biologique.

#### IV.3.4 Herbes issues des campagnes de suivi

##### IV.3.4.1 Le chlore $^{36}\text{Cl}$ dans l'herbe des campagnes de suivi

###### IV.3.4.1.1 Ratio isotopique $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ des échantillons d'herbes

La Figure IV.40 montre les rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  obtenus sur les échantillons d'herbe (blancs d'herbes et herbes du lysimètre) pour chaque campagne. Les rapports  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ,  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ , les masses de Cl et le nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$  sont également présentés dans le Tableau IV.17. Les campagnes n°6 et 7 ont été fusionnées de façon à obtenir une campagne d'un mois du fait d'un non-renouvellement de l'herbe du lysimètre en fin de campagne n°6. Ainsi, le blanc d'herbe de cette campagne recomposée correspond à celui de la campagne n°6 tandis que l'herbe du lysimètre correspond au prélèvement d'herbe réalisé à l'issue de la campagne n°7.



**Figure IV.40 :** Rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  obtenus sur les échantillons d'herbes.

Les rapports isotopiques  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  dans les blancs d'herbe sont compris entre  $1,2 \cdot 10^{-14}$  et  $3,2 \cdot 10^{-13}$  avec une moyenne de  $4,7 \cdot 10^{-14}$  (médiane =  $2,6 \cdot 10^{-14}$ ). Quant à celui des herbes du lysimètre, ils sont compris entre  $3,0 \cdot 10^{-14}$  et  $7,6 \cdot 10^{-13}$  avec une moyenne de  $1,7 \cdot 10^{-13}$  (médiane =  $1,1 \cdot 10^{-13}$ ). De façon générale, excepté les campagnes n°11 et n°13, les blancs d'herbe ont un rapport isotopique  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  de l'ordre de  $10^{-14}$  similaire à celui du bruit de fond naturel des végétaux (Calmet et al., 2001 ; Daillant et al., 2009 ; Milton et al., 2003). Le rapport isotopique  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  des herbes du lysimètre bien qu'étant légèrement au-dessus du bruit de fond environnemental en reste assez proche comparé à celui mesuré par Calmet et al. (2001) à proximité du site d'étude sur un échantillon d'herbe ( $^{36}\text{Cl}/\text{Cl} = 10^{-12}$ ).

**Tableau IV.17** : Rapports isotopiques, nombre d'atomes de  $^{36}\text{Cl}$ , masses de spike et de Cl des échantillons d'herbes (blancs d'herbes et herbes du lysimètre).

N° de campagne	Echantillon	Masse d'échantillon (g)	$^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$	$\Delta^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ (%)	Masse spike (g)	Masse Cl (mg)	$\Delta m$ (Cl) (mg)	$^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ( $10^{-15}$ )	$\Delta^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ [%]	$10^7$ Atomes de $^{36}\text{Cl}$	$\Delta 10^7$ atomes de $^{36}\text{Cl}$	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ( $10^{-15}$ )	$\Delta^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ( $10^{-15}$ )
4	Blanc herbes	1,00	3,66	1,63	0,30	13,83	1,55	26,79	10,23	0,56	0,08	23,82	4,27
	Herbes lysimètre	1,01	3,70	1,65	0,30	12,83	1,38	63,34	6,88	1,24	0,14	56,84	8,93
5	Blanc herbes	1,00	3,76	1,78	0,32	12,40	1,31	24,21	9,47	0,47	0,06	22,13	3,70
	Herbes lysimètre	1,00	3,78	1,66	0,31	11,63	1,13	86,75	5,67	1,57	0,15	79,64	10,99
6 & 7	Blanc herbes	1,01	3,89	1,86	0,28	9,07	0,87	26,52	12,37	0,39	0,06	25,04	4,37
	Herbes lysimètre	1,00	3,44	1,68	0,28	22,42	4,18	173,33	7,12	5,50	1,01	144,53	37,86
8	Blanc herbes	1,01	3,86	1,66	0,33	11,07	0,98	26,81	8,88	0,47	0,05	25,13	3,63
	Herbes lysimètre	1,01	3,79	1,89	0,31	11,49	1,25	121,18	5,06	2,18	0,22	111,52	16,71
9	Blanc herbes	1,00	3,75	1,79	0,31	12,14	1,31	28,05	9,86	0,53	0,07	25,56	4,39
	Herbes lysimètre	1,00	3,61	1,68	0,33	16,71	2,12	184,05	4,56	4,57	0,54	161,18	27,98
10	Blanc herbes	1,00	3,60	1,33	0,33	17,28	1,77	41,38	7,88	1,06	0,13	36,14	5,67
	Herbes lysimètre	1,00	3,58	1,34	0,31	16,70	1,77	326,91	3,29	8,06	0,79	284,09	41,12
11	Blanc herbes	1,00	3,52	1,33	0,29	18,30	2,20	229,98	3,83	6,11	0,69	196,38	32,45
	Herbes lysimètre	1,00	3,49	1,33	0,30	20,60	2,66	477,06	3,18	14,12	1,70	403,63	71,27
12	Blanc herbes	1,00	3,72	1,34	0,32	13,37	1,13	51,54	6,45	1,06	0,10	46,59	5,95
	Herbes lysimètre	1,00	3,59	1,33	0,30	15,96	1,65	269,55	3,43	6,37	0,61	235,06	33,25
13	Blanc herbes	1,00	3,80	1,33	0,31	11,32	0,87	352,21	3,37	6,24	0,45	324,79	33,97
	Herbes lysimètre	1,00	3,64	1,33	0,30	14,20	1,34	399,87	3,20	8,53	0,74	353,78	45,45
14	Blanc herbes	1,02	3,90	1,88	0,35	11,17	1,07	36,70	9,88	0,66	0,08	34,76	5,49
	Herbes lysimètre	1,01	3,82	1,67	0,33	11,69	1,09	827,72	4,49	15,23	1,35	767,35	98,86

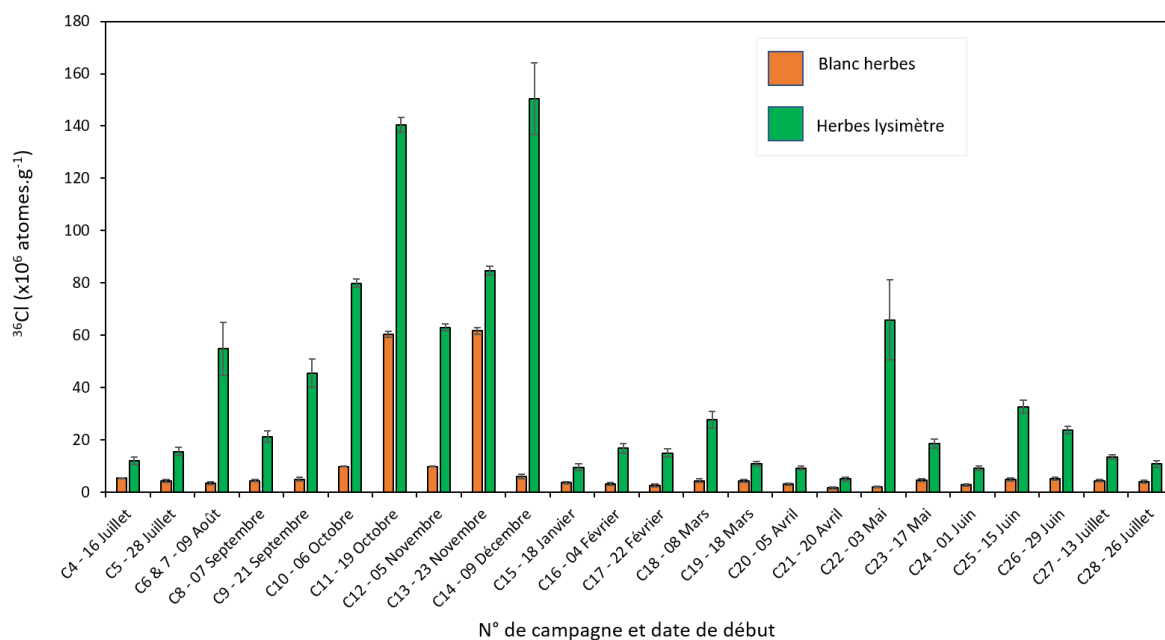


N° de campagne	Echantillon	Masse d'échantillon (g)	<sup>35</sup> Cl/ <sup>37</sup> Cl	Δ <sup>35</sup> Cl/ <sup>37</sup> Cl (%)	Masse spike (g)	Masse Cl (mg)	Δm (Cl) (mg)	<sup>36</sup> Cl/ <sup>35</sup> Cl (10 <sup>-15</sup> )	Δ <sup>36</sup> Cl/ <sup>35</sup> Cl [%]	10 <sup>7</sup> Atomes de <sup>36</sup> Cl	Δ 10 <sup>7</sup> atomes de <sup>36</sup> Cl	<sup>36</sup> Cl/Cl (10 <sup>-15</sup> )	Δ <sup>36</sup> Cl /Cl (10 <sup>-15</sup> )
15	Blanc herbes	1,00	4,14	1,67	0,30	7,28	0,50	32,83	10,29	0,41	0,05	33,06	4,45
	Herbes lysimètre	1,00	3,78	1,68	0,30	11,37	1,12	56,54	9,26	1,00	0,12	51,86	8,17
16	Blanc herbes	1,01	3,93	1,96	0,32	9,79	0,95	22,69	12,15	0,36	0,05	21,70	3,76
	Herbes lysimètre	1,00	3,75	1,66	0,33	13,15	1,33	84,90	6,89	1,73	0,19	77,29	11,45
17	Blanc herbes	1,00	4,16	1,64	0,32	7,53	0,51	23,11	15,26	0,30	0,05	23,38	4,07
	Herbes lysimètre	1,00	3,84	1,70	0,35	12,03	1,11	81,07	6,91	1,55	0,16	75,63	10,42
18	Blanc herbes	1,00	3,79	1,66	0,30	11,06	1,05	27,84	11,21	0,48	0,07	25,65	4,27
	Herbes lysimètre	1,00	3,71	1,67	0,31	13,36	1,44	138,33	5,75	2,83	0,30	124,57	18,91
19	Blanc herbes	1,01	3,87	1,11	0,30	10,17	0,61	29,17	8,91	0,47	0,05	27,40	3,22
	Herbes lysimètre	1,01	3,83	1,11	0,30	10,56	0,66	68,41	6,23	1,14	0,09	63,58	6,46
20	Blanc herbes	1,50	4,09	1,12	0,52	13,20	0,65	22,50	10,64	0,50	0,06	22,37	2,75
	Herbes lysimètre	1,00	3,97	1,19	0,30	8,62	0,49	69,08	6,85	0,98	0,08	66,70	6,67
21	Blanc herbes	1,00	3,76	1,12	0,24	9,49	0,64	14,03	11,61	0,21	0,03	12,81	1,87
	Herbes lysimètre	1,01	3,99	1,52	0,38	10,94	0,79	31,03	9,12	0,56	0,06	30,05	3,88
22	Blanc herbes	1,00	4,61	1,65	0,30	4,98	0,26	25,71	11,07	0,24	0,03	28,86	3,69
	Herbes lysimètre	1,01	3,61	3,43	0,29	15,20	3,93	296,07	5,33	6,69	1,54	259,14	89,70
23	Blanc herbes	1,01	4,03	1,53	0,29	7,97	0,55	39,11	9,64	0,52	0,06	38,35	5,00
	Herbes lysimètre	1,00	3,92	1,53	0,31	9,78	0,75	120,35	5,73	1,90	0,16	114,64	13,00
24	Blanc herbes	1,01	3,94	1,53	0,30	9,19	0,69	22,26	10,78	0,33	0,04	21,31	3,08
	Herbes lysimètre	1,02	3,89	1,53	0,29	9,45	0,75	64,36	7,06	0,98	0,09	60,78	7,52
25	Blanc herbes	1,00	3,80	1,12	0,25	9,38	0,60	35,80	8,18	0,53	0,05	33,00	3,86
	Herbes lysimètre	1,00	4,02	1,50	0,28	7,73	0,53	258,82	4,65	3,32	0,23	252,92	24,94
26	Blanc herbes	1,01	4,22	1,11	0,30	6,81	0,31	47,99	6,76	0,57	0,04	49,21	4,31
	Herbes lysimètre	1,01	4,14	1,12	0,30	7,18	0,34	198,76	4,06	2,44	0,13	200,25	14,36
27	Blanc herbes	1,00	3,82	1,12	0,29	10,34	0,65	30,01	9,26	0,49	0,05	27,87	3,42
	Herbes lysimètre	1,01	4,31	1,12	0,30	6,27	0,27	125,64	4,84	1,40	0,08	131,69	9,43
28	Blanc herbes	1,00	3,65	1,12	0,31	14,89	1,18	20,55	10,19	0,46	0,06	18,18	2,66
	Herbes lysimètre	1,00	3,55	1,12	0,30	17,44	1,65	44,19	7,27	1,13	0,12	38,06	5,54

Il reste toutefois intéressant de noter sur la Figure IV.40 que pour chacune des campagnes expérimentales, le rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  de HL est supérieur à celui de BH traduisant un enrichissement en  $^{36}\text{Cl}$  quelle que soit la saison ou la teneur en  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique.

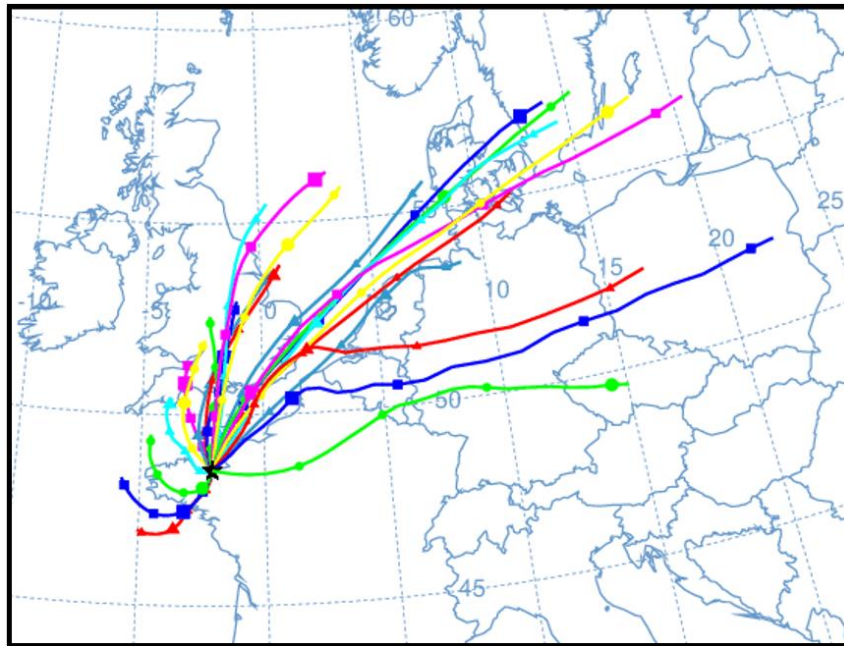
#### IV.3.4.1.2 Teneurs en $^{36}\text{Cl}$ des échantillons d'herbes

Comme illustrée en Figure IV.41, les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans les blancs d'herbe sont comprises entre  $1,6 \pm 0,3 \cdot 10^6$  et  $6,1 \pm 0,1 \cdot 10^7$  at.g $^{-1}$  avec une moyenne de  $9,0 \pm 0,5 \cdot 10^6$  at.g $^{-1}$  (médiane =  $4,4 \pm 0,6 \cdot 10^6$  at.g $^{-1}$ ). Celles des herbes du lysimètre sont comprises entre  $5,1 \pm 0,6 \cdot 10^6$  et  $1,5 \pm 0,1 \cdot 10^8$  at.g $^{-1}$  avec une moyenne de  $3,9 \pm 0,3 \cdot 10^7$  at.g $^{-1}$  (médiane =  $2,1 \pm 0,2 \cdot 10^7$  at.g $^{-1}$ ).



**Figure IV.41 :** Teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  mesurées dans les échantillons d'herbe.

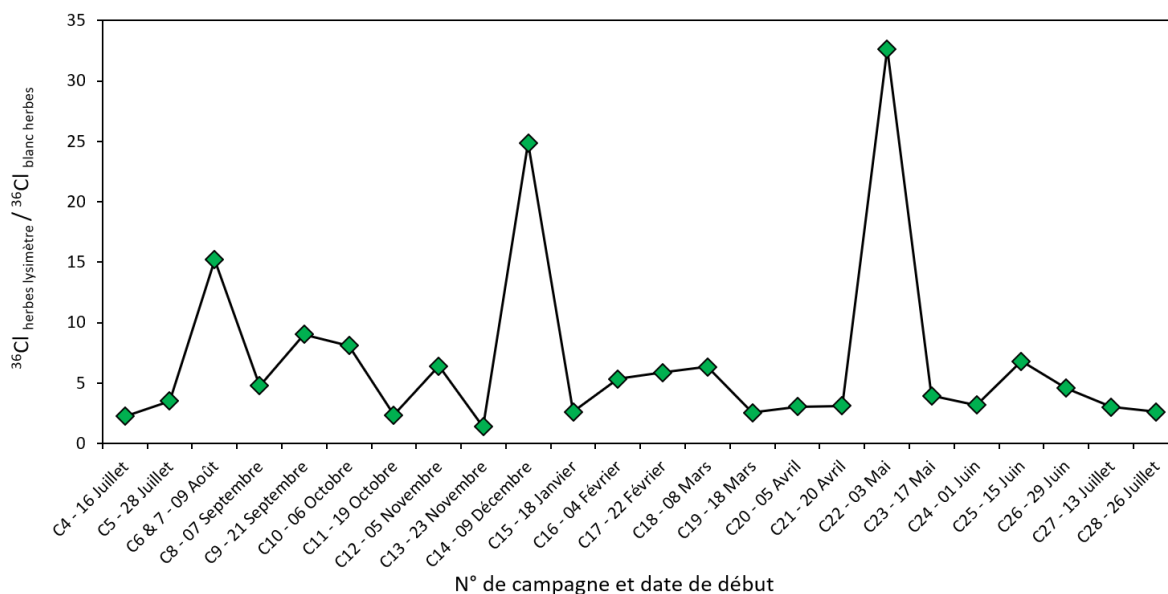
Excepté les campagnes n°11 et 13, on observe une très faible variation des teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans BH tandis que celles mesurées dans HL varient fortement selon les campagnes. Néanmoins, à l'image des rapports  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ , les teneurs de  $^{36}\text{Cl}$  dans HL sont toujours supérieures à celles de HB même pour les campagnes n°11 et 13 ayant des concentrations en  $^{36}\text{Cl}$  particulièrement élevées. L'origine de la forte teneur en  $^{36}\text{Cl}$  mesurée en campagnes n°11 et 13 sur BH reste inconnue. Cependant elle ne peut être attribuée à une contamination lors de la fusion alcaline ou lors de la radiochimie préparative car des blancs ont été préparés avec chaque batch d'échantillons et ces derniers ne montrent aucune contamination. En traçant les retrotrajectoires de vents, on observe qu'au mois d'Octobre, le site de croissance des herbes en Bretagne a été sous des vents du Nord (Figure IV.42).



**Figure IV.42** : Retrotrajectoires du vent (du 16 au 22 Octobre 2021) sur le site de croissance des herbes (HYSPLIT).

Il semble donc que ces échantillons aient été exposés au  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique issu des rejets marins lors de leur croissance. Il a d'ailleurs été montré que les surfaces foliaires des jeunes feuilles partiellement développées sont plus perméables aux solutés que celles des feuilles complètement développées en raison de l'épaisseur réduite et de la perméabilité plus élevée des cuticules pendant les premiers stades de croissance par rapport aux stades ultérieurs (Henner et al., 2013). Ces deux cas mettent toutefois en évidence l'importance d'avoir réalisé des blancs d'herbe (teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  lors de l'installation de l'herbe dans le lysimètre) à chaque campagne. De plus, l'augmentation de la teneur en  $^{36}\text{Cl}$  dans HL pour ces campagnes n°11 et 13 nous permet de calculer des flux de dépôt et d'en déduire des vitesses de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe.

Ces mesures du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe mettent ainsi en évidence le transfert de  $^{36}\text{Cl}$  de l'atmosphère vers l'herbe. Cette prise rapide du  $^{36}\text{Cl}$  par les plantes a en effet été observée par divers auteurs dans la littérature (Colle and Adam, 2002 ; Coughtrey et al., 1983 ; Henner et al., 2013 ; Hurtevent et al., 2013 ; Kashparov et al., 2007a, 2007b, 2005). Henner et al. (2013) ont montré que le dépôt et l'absorption d'un radionucléide dépendent largement de ses propriétés physico-chimiques ainsi que du type de plante et de son stade de croissance, ce qui est lié à la période de l'année. Cela explique sans doute la forte variabilité des mesures de  $^{36}\text{Cl}$  dans HL entre les différentes campagnes. Cette variabilité s'observe aussi dans le rapport  $^{36}\text{Cl}_{\text{HL}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{BH}}$  (Figure IV.43).



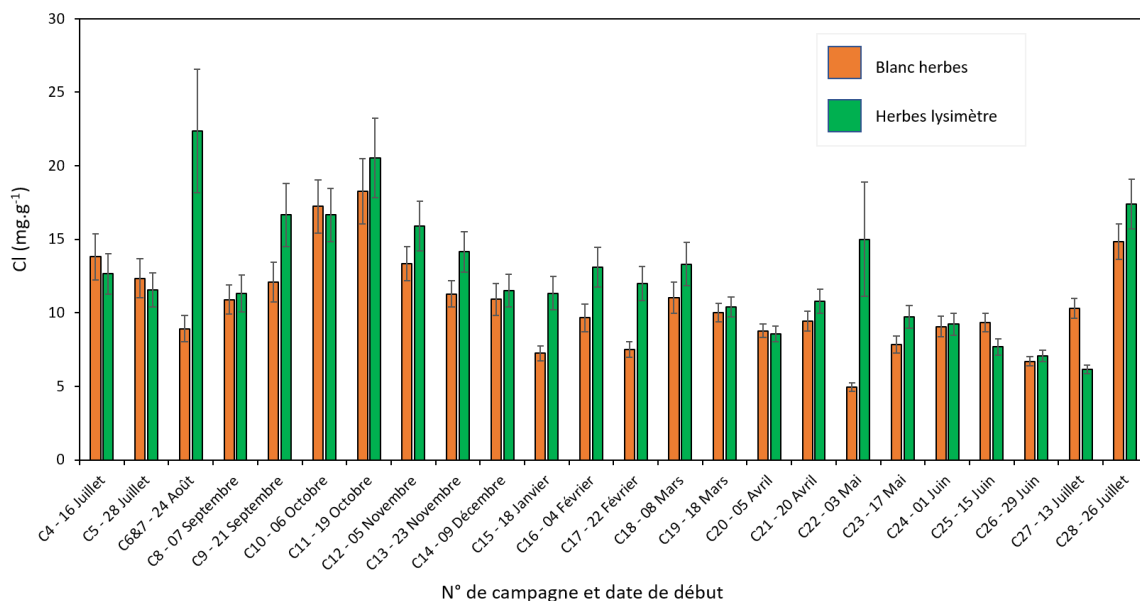
**Figure IV.43 :** Rapport  $^{36}\text{Cl}_{\text{HL}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{BH}}$  pour chaque campagne.

Ce rapport  $^{36}\text{Cl}_{\text{HL}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{BH}}$  est compris entre 1,3 et 32,6 avec une valeur moyenne de 7,1 (médiane = 1,4). En plus des paramètres liés à l'écophysiologie des herbes en réponse à la saison, la variabilité de ce rapport entre les différentes campagnes est aussi liée aux teneurs de  $^{36}\text{Cl}$  dans l'atmosphère et aux conditions météorologiques. Sur la Figure IV.43, on peut remarquer que ce rapport  $^{36}\text{Cl}_{\text{HL}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{BH}}$  est particulièrement important pour les campagnes n°22, 14 et pour la campagne recomposée comprenant les campagnes n°6 et 7. Il est déjà important de noter que la campagne recomposée (N°6 et 7) et la campagne n°22 prennent respectivement place en été et au printemps, périodes propices à la croissance des plantes. La campagne n°14 quant à elle prend place à la fin de l'automne et au début de l'hiver, période moins propice au développement des plantes. Or, une croissance active des plantes implique des besoins plus importants en nutriments. Le rapport important  $^{36}\text{Cl}_{\text{HL}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{BH}}$  observé en campagne recomposée (n°6 et 7) peut donc s'expliquer par la saison d'une part, mais aussi par la durée de croissance de l'herbe et l'augmentation de sa demande en nutriments. Le rapport important  $^{36}\text{Cl}_{\text{HL}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{BH}}$  observé en campagne n°22 peut aussi s'expliquer par la saison, sauf que contrairement à la campagne recomposée, elle n'a pas duré un mois. Cependant, les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  atmosphériques mesurés sur cette campagne sont deux fois supérieures à celle de la campagne recomposée d'où une quantité de  $^{36}\text{Cl}$  déposée sur HL bien plus importante que celle de la campagne recomposée. Quant à la campagne n°14, sachant que la croissance de la plante est inhibée en cette saison, le rapport  $^{36}\text{Cl}_{\text{HL}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{BH}}$  important est certainement dû à la durée de la campagne (39 jours) et aux fortes teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique (3 fois supérieures à celles de la campagne n°22). De ce fait, même si la vitesse de transfert est très faible du fait de la saison, la forte quantité de  $^{36}\text{Cl}$  dans l'atmosphère durant cette campagne favorise un dépôt quantitativement important.

Les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  mesurées sur HL dans cette étude sont similaires à celles mesurées à proximité du site d'étude par Calmet et al. (2001) dans les herbes ( $7,5 \cdot 10^7 \text{ at.g}^{-1}$ ) ; les légumes ( $2,4 \cdot 10^6 \text{ at.g}^{-1}$ ) ; dans l'avoine ( $10,6 \cdot 10^6 \text{ at.g}^{-1}$ ) ; dans l'orge ( $7,8 \cdot 10^6 \text{ at.g}^{-1}$ ) ; dans le blé ( $8,5 \cdot 10^6 \text{ at.g}^{-1}$ ) et par Daillant et al. (2009) dans des lichens ( $3,5 \cdot 10^6 \text{ at.g}^{-1}$ ). Des études ont cependant montré une absorption rapide et importante du  $^{36}\text{Cl}$  par les herbes comparée aux à celle des autres végétaux (Henner et al., 2013).

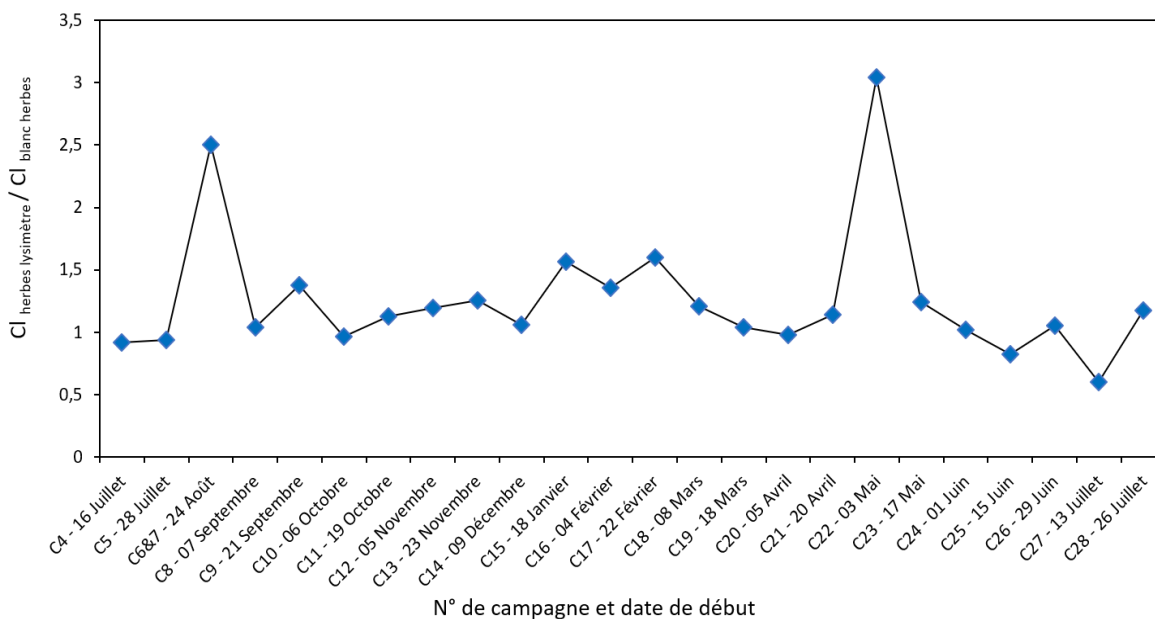
#### IV.3.4.2 Chlore stable dans l'herbe des campagnes de suivi

Les mesures de Cl sur les échantillons d'herbes sont présentées pour chaque campagne en Figure IV.44.



**Figure IV.44** : Teneurs en CI mesurées dans les échantillons d'herbe.

On peut y observer des teneurs en CI comprises entre 4,94 et 18,3 mg.g<sup>-1</sup> pour BH (moyenne = 10,59 mg.g<sup>-1</sup>) ; et compris entre 6,17 et 22,40 mg.g<sup>-1</sup> pour HL (12,79 mg.g<sup>-1</sup>). Lorsqu'on se penche sur le rapport  $CI_{HL} / CI_{BH}$ , on se rend compte qu'il est beaucoup moins important que celui basé sur le <sup>36</sup>Cl (Figure IV.45).



**Figure IV.45** : Rapport  $CI_{HL} / CI_{BH}$  pour chaque campagne.

On observe que le rapport  $CI_{HL} / CI_{BH}$  maximum est de 3 avec une moyenne de 1,25 traduisant une prise très faible de Cl au cours de la campagne. Comme discuté plus haut, cela s'explique par la durée relativement faible de la campagne, mais aussi par les teneurs en CI déjà importantes dans BH pour chaque campagne. Il est tout de même intéressant de noter que les valeurs du rapport  $CI_{HL} / CI_{BH}$  les plus importantes sont retrouvées sur la campagne n°22 et la campagne recomposée (n°6 et 7) montrant ainsi que les conditions environnementales (ensoleillement, température,...) durant ces campagnes étaient effectivement favorables à un transfert plus important du Cl vers la plante.

## IV.4 Quantification des dépôts secs et humides du $^{36}\text{Cl}$

### IV.4.1 Dépôts secs de $^{36}\text{Cl}$

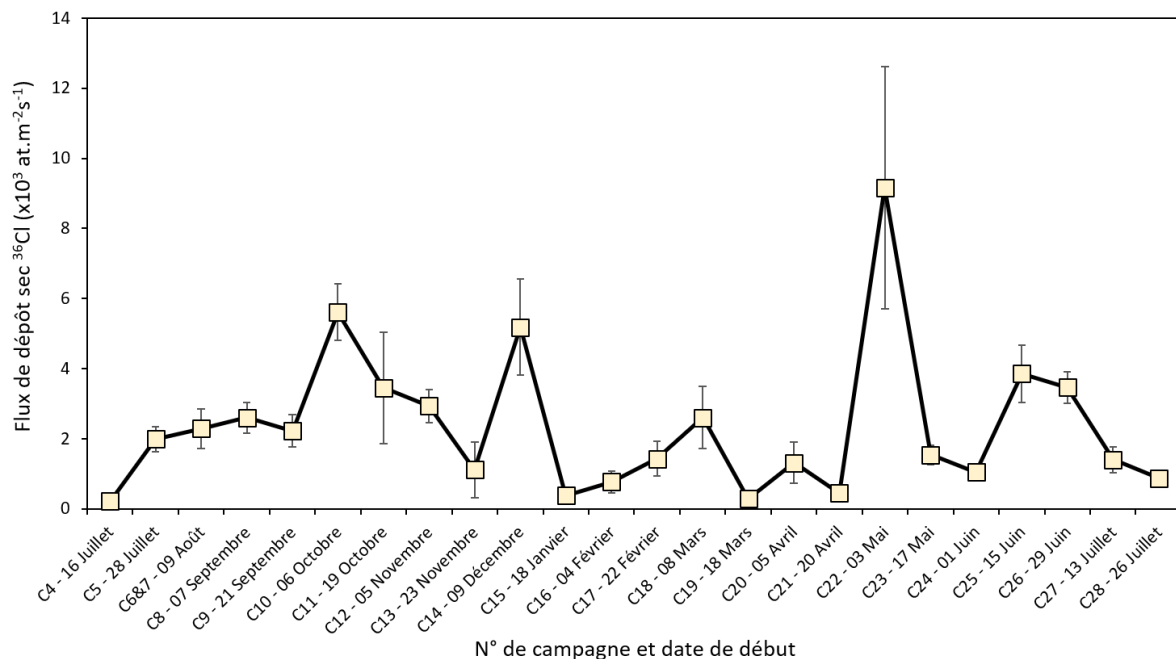
Les dépôts secs du  $^{36}\text{Cl}$  ont été décrits à partir de 2 paramètres :

- les flux de dépôt sec sur l'herbe ( $\text{at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) ;
- les vitesses de dépôt sec sur l'herbe ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

Seuls les dépôts secs de  $^{36}\text{Cl}$  seront considérés dans cette partie ; les dépôts de Cl n'ont pas été quantifiés, car aucune différence significative des teneurs en Cl entre BH et HL n'est observée pour la majorité des campagnes ; cela étant dû principalement aux fortes teneurs en Cl ( $> 10\text{mg.g}^{-1}$ ) dans BH.

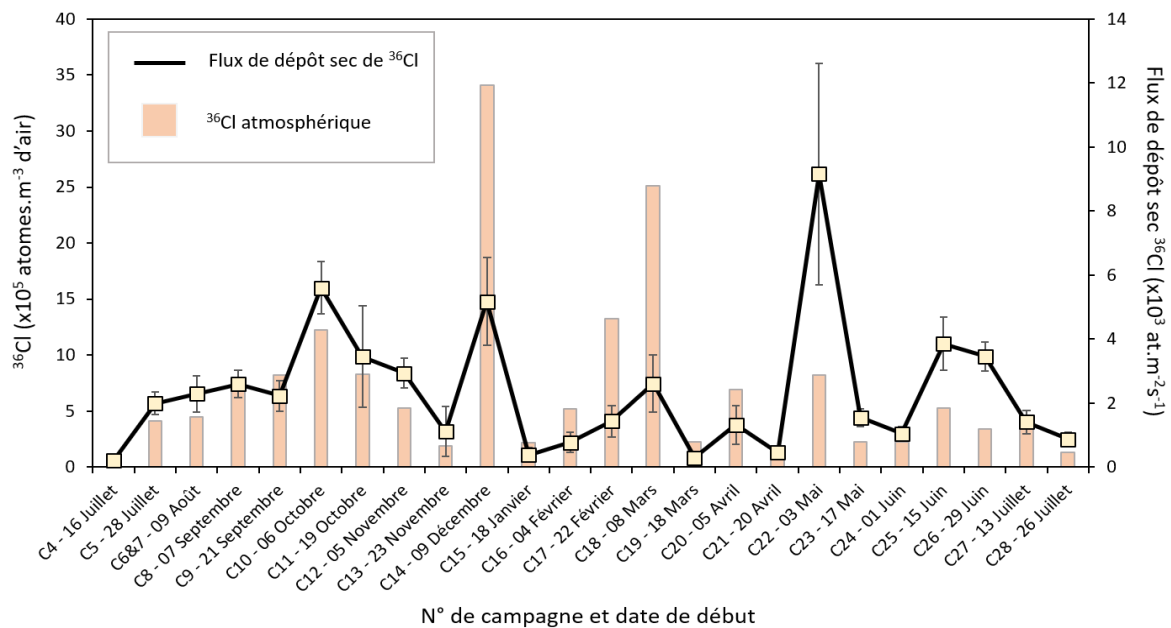
#### IV.4.1.1 Flux de dépôt sec de $^{36}\text{Cl}$

Les flux de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  anthropique après les essais nucléaires sont très peu documentés. Cela s'explique par le fait qu'ils sont généralement considérés comme négligeables par rapport aux flux de dépôt humide et complexes à déterminer de façon expérimentale. Dans notre étude, les flux de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe ont pour la première fois été déterminés à partir d'expérimentations. Ces flux sont compris entre  $2,2 \pm 0,9.10^2$  et  $9,1 \pm 3,4.10^3$   $\text{at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  avec une valeur moyenne de  $2,3 \pm 0,6.10^3$   $\text{at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  et une valeur médiane de  $1,9 \pm 0,3.10^3$   $\text{at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  (Figure IV.46).



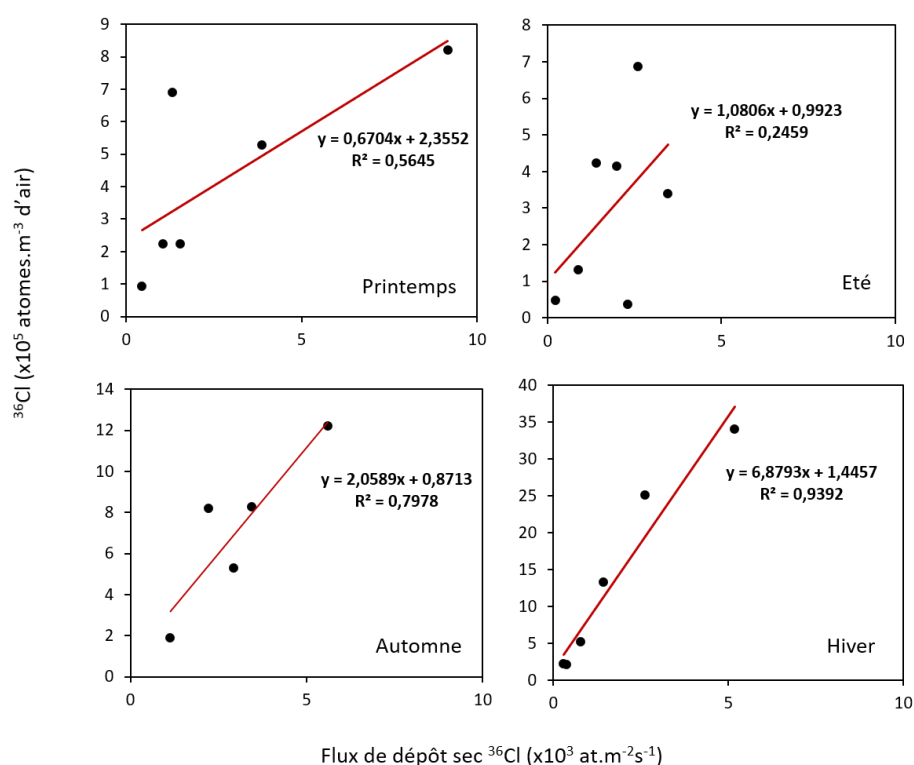
**Figure IV.46** : Flux de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe pour chaque campagne.

La variabilité des flux de dépôt entre les différentes campagnes étant liée à la captation du  $^{36}\text{Cl}$  par l'herbe, les facteurs les plus influents pour ce dépôt sont d'une part la présence du  $^{36}\text{Cl}$  dans l'atmosphère, mais aussi les conditions météorologiques et saisonnières influençant cette captation (Spicer and Fox, 2021). En effet, en rajoutant les teneurs atmosphériques en  $^{36}\text{Cl}$  (fraction gazeuse et particulaire) sur les flux de dépôt sec de  $^{36}\text{Cl}$ , il semble se dessiner une tendance. Comme illustré sur la Figure IV.47, les flux de dépôt sec de  $^{36}\text{Cl}$  les moins importants sont retrouvés sur les campagnes ayant les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique les moins importantes.



**Figure IV.47** : Flux de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe et teneur en  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique (fraction gazeuse et fraction particulaire) pour chaque campagne.

Cependant, en observant les campagnes n°14 et n°22, on se rend rapidement compte que la teneur en  $^{36}\text{Cl}$  n'est pas le seul paramètre influençant le dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe. D'ailleurs, le coefficient de corrélation entre les flux de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  et les teneurs atmosphériques en  $^{36}\text{Cl}$  varie selon la saison (Figure IV.48). On observe en effet qu'en hiver le flux de dépôt est fortement corrélé à la concentration dans l'atmosphère. En revanche, pour les autres saisons, on observe que ce coefficient de corrélation est moins important montrant que le transfert n'est plus uniquement lié à la concentration atmosphérique en  $^{36}\text{Cl}$ . Le flux de dépôt important observé en campagne n°22 tandis que ce dernier est bien moins important en campagne n°14 met en lumière l'effet de la saisonnalité sur les dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe. Il semble donc que le transfert de Cl vers l'herbe est réduit durant l'hiver même si les teneurs atmosphériques en  $^{36}\text{Cl}$  sont importantes (exemple des campagnes n° 14, 17 et 18). Sachant que les stomates sont fermés durant l'hiver, il semble donc que le transfert plus important de Cl vers l'herbe observé sur les autres saisons s'explique par un transfert stomatique du  $^{36}\text{Cl}$  en plus des dépôts cuticulaires. Le flux de dépôt observé en campagne n°22 reste tout de même assez élevé comparé à ceux mesurés sur les autres campagnes du printemps suggérant donc la présence d'autres facteurs pouvant favoriser le dépôt du  $^{36}\text{Cl}$ .



**Figure IV.48** : Droites de régression linéaire simple entre les flux de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  et les teneurs atmosphériques en  $^{36}\text{Cl}$  pour les 4 saisons.

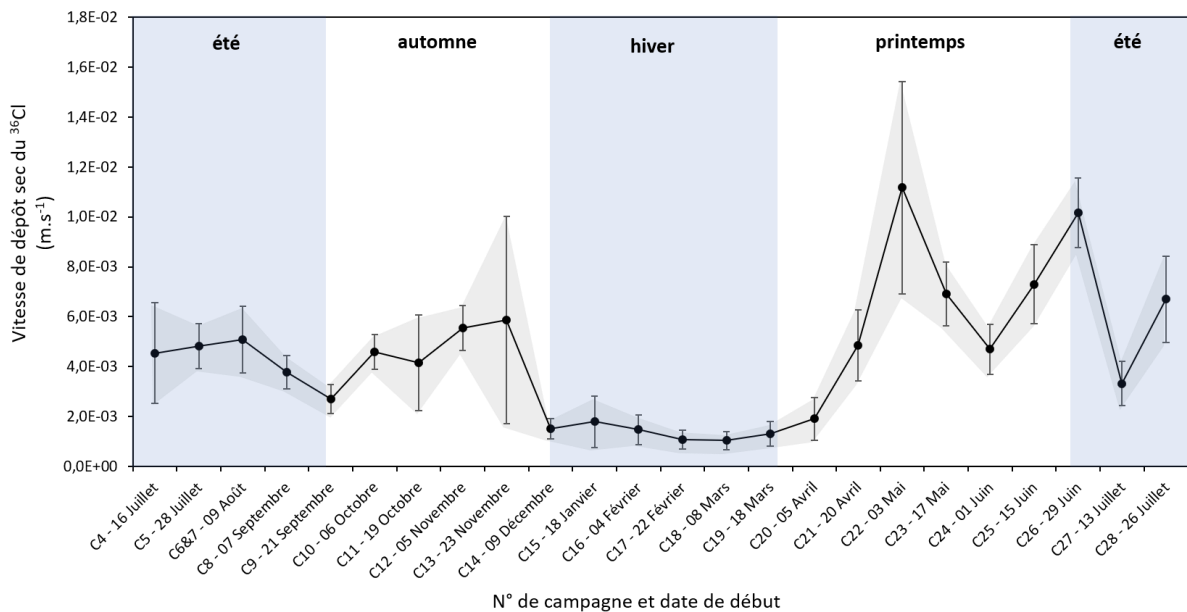
Les flux de dépôt sec de  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe déterminés dans notre étude sont bien plus importants que le flux de dépôt théorique du  $^{36}\text{Cl}$  cosmogénique, qui est d'environ  $25 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  (Poluianov et al., 2016). Il est toutefois à noter que le flux de dépôt cosmogénique de  $^{36}\text{Cl}$  varie en fonction de la saison et de la position géographique, en particulier de la latitude (Masarik and Beer, 2009 ; Poluianov et al., 2016). D'ailleurs, tout comme dans notre cas, les flux de dépôt de  $^{36}\text{Cl}$  déterminés expérimentalement sont généralement plus élevés que les simulations de production cosmogénique (Scheffel et al., 1999).

L'une des rares études portant sur les flux de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  est celle de Wang and Michalski (2020) ayant eu lieu dans le désert de l'Atacama. La faible pluviométrie du désert en faisant naturellement l'un des rares sites où les flux de dépôt sec de  $^{36}\text{Cl}$  pouvaient être quantifiés sans dispositif particulier. De plus, l'absence de végétation et l'éloignement des activités anthropiques en font un site soumis qu'aux dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  cosmogénique. Les flux de dépôt sec mesurés par ces auteurs, compris entre  $3,6$  et  $11,6 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ , sont presque 3 ordres de grandeur inférieurs à ceux déterminés sur notre site d'étude ce qui indique la forte influence des rejets d'Orano sur les dépôts mesurés.

#### IV.4.1.2 Vitesses de dépôt sec du $^{36}\text{Cl}$

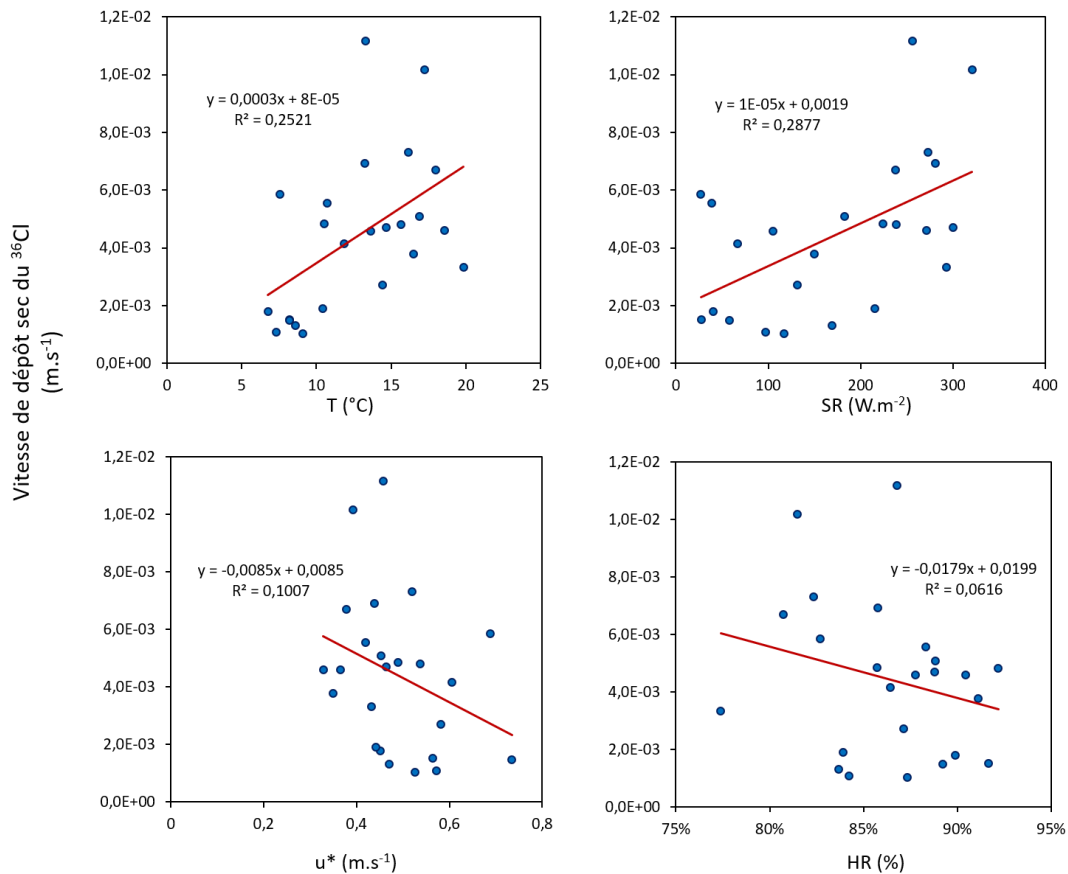
La vitesse de dépôt ( $V_d$ ) traduit la vitesse à laquelle un élément est transféré de l'atmosphère vers la plante soit par absorption (gaz), soit par adsorption (gaz et particules). Elle dépend du substrat, mais également des paramètres liés à la météorologie du site et à la turbulence atmosphérique (Hearn et al., 2013). Les  $V_d$  (gaz et particules) du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe ont été déterminées pour la première fois dans cette étude avec des valeurs comprises entre  $1,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$  et  $1,1 \pm 0,4 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$  avec une  $V_d$  moyenne de  $4,4 \pm 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  et une  $V_d$  médiane de  $4,5 \pm 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  (Figure IV.49).





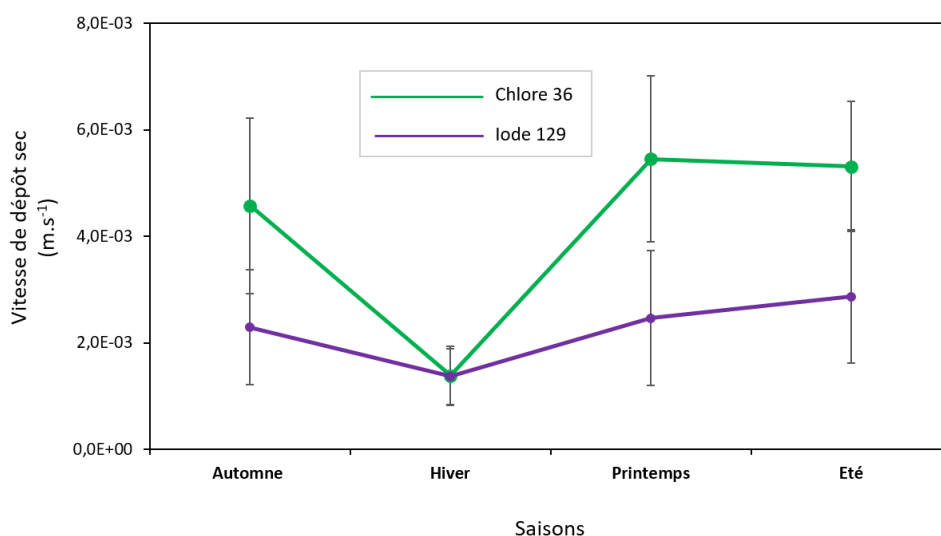
**Figure IV.49** : Vitesses de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe pour chaque campagne.

On observe une variation des  $V_d$  selon les saisons à travers des valeurs particulièrement faibles en hiver et plus importantes au printemps. Dès lors, il devient plus judicieux de déterminer les  $V_d$  en fonction des saisons. Les  $V_d$  moyennes par saison sont  $4,5 \pm 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour l'automne ;  $1,3 \pm 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour l'hiver ;  $5,4 \pm 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour le printemps et  $5,3 \pm 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour l'été. Ainsi, les  $V_d$  les plus importantes sont retrouvées en printemps et en été ; légèrement réduites en automne et plus faibles en hiver. On observe en effet sur la Figure IV.50 que la  $V_d$  montre une corrélation positive avec la température de l'air et le rayonnement solaire. Cela est sans doute lié à l'écophysiologie des herbes. En effet, la température et l'ensoleillement sont plus élevés au printemps et en été ce qui favorise la croissance des plantes. Leurs stomates sont complètement ouverts durant ces deux saisons afin de maximiser la respiration et la prise des nutriments nécessaires à la photosynthèse. Cette activité stomatique est réduite cependant durant l'automne et quasiment nulle durant l'hiver. Or, les vitesses de frottement de l'air étaient particulièrement importantes en hiver d'où cette corrélation négative avec les  $V_d$ . Cette faible corrélation en  $V_d$  et  $u^*$  peut également s'expliquer par l'utilisation d'une valeur moyenne de  $u^*$  par campagne qui pourrait ne pas refléter toutes les fluctuations durant la campagne. On observe également une faible corrélation entre  $V_d$  et HR suggérant donc que ce paramètre a une faible importance sur le dépôt du  $^{36}\text{Cl}$ .



**Figure IV.50** : Droites de régression linéaire simple des  $V_d$  du <sup>36</sup>Cl en fonction des paramètres météorologiques (T, SR, HR) et micrométéorologiques ( $u^*$ ).

Globalement, les  $V_d$  du <sup>36</sup>Cl sur l'herbe sont assez proches de celles de l'iode 129 (<sup>129</sup>I) déterminées lors d'une étude précédente ayant porté sur les dépôts secs d'<sup>129</sup>I sur le site d'étude. Disposant du même système de couverture du lysimètre lors des épisodes pluvieux, Bah (2021) a déterminé expérimentalement des  $V_d$  d'<sup>129</sup>I sur l'herbe comprises entre  $0,1 \pm 1,0 \cdot 10^{-3}$  et  $0,3 \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$  m.s<sup>-1</sup> (moyenne =  $0,2 \cdot 10^{-3}$  m.s<sup>-1</sup>). Toutefois, il n'a noté aucun effet de saisonnalité sur les dépôts secs d'<sup>129</sup>I sur l'herbe. En effet, contrairement au <sup>36</sup>Cl, les  $V_d$  moyennes d'<sup>129</sup>I varient peu tout au long de l'année même si une légère diminution peut être observée en hiver (Figure IV.51).



**Figure IV.51 :** Vitesses moyennes de dépôt sec du <sup>36</sup>Cl et d' <sup>129</sup>I sur l'herbe du site d'étude en fonction des saisons (données d'iode 129 issues de Bah (2021)).

Cela laisse donc suggérer que la relation entre l'iode et la plante est différente de celle entre le chlore et de la plante. En sa qualité de micronutriment nécessaire à la croissance végétative, le Cl est utilisé par les plantes dans la régulation de la turgescence, la résistance aux maladies et les réactions de photosynthèse (Butzen and Jeschke, 2022). Cela explique sans doute pourquoi sa prise par la plante est plus importante durant les saisons de croissance active.

Dans la littérature, les vitesses de dépôt du Cl sur les écosystèmes terrestres sont rares et montrent une grande variabilité. La forte réactivité du Cl ainsi que sa toxicité rendent difficile son étude en laboratoire, et par conséquent, bon nombre de ces études sont menées sur le terrain ce qui restreint les conditions de test à un ensemble limité de conditions atmosphériques (Dandrieux et al., 2002 ; Dimbour et al., 2002 ; Hearn et al., 2014, 2013 ; Spicer, 2022). Les chercheurs en sciences atmosphériques s'attendent à ce que le Cl (HCl particulièrement) et l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) aient un comportement similaire lors de leur réaction avec les matériaux environnementaux, mais des investigations expérimentales plus approfondies sur l'acide nitrique ont été menées en raison de son rôle dans le cycle de l'azote de l'atmosphère. Les données disponibles pour l'acide nitrique montrent une grande variabilité des V<sub>d</sub> pouvant même différer d'un ordre de grandeur. En d'autres termes, la vitesse à laquelle HNO<sub>3</sub> peut être éliminé de l'atmosphère (et réagir avec les surfaces) pourrait varier d'un ordre de grandeur pour une même concentration dans l'air. Il convient également de noter que les V<sub>d</sub> pour HNO<sub>3</sub> sont généralement beaucoup plus faibles pendant la nuit en raison de la réduction de la turbulence atmosphérique (Spicer and Fox, 2021 ; Spicer, 2022).

Dans un ensemble d'expériences en laboratoire, Hill (1971) a étudié les dépôts secs de plusieurs produits chimiques toxiques sur une canopée de luzerne dans une chambre où l'humidité, la lumière et la vitesse du vent étaient contrôlées. Il a montré que le dépôt du Cl<sub>2</sub> était rapide sur la luzerne dans leurs conditions de test avec des V<sub>d</sub> comprises entre 1,8.10<sup>-2</sup> et 2,1.10<sup>-2</sup> m.s<sup>-1</sup>. De plus, il a découvert que la vitesse de l'air dans la chambre avait un effet significatif sur l'élimination du Cl<sub>2</sub>, mais le niveau de turbulence dans la chambre n'a cependant pas été mesuré. Il a aussi ajouté que les V<sub>d</sub> sur la luzerne seraient plus élevées que celles sur des plantes plus petites ou moins denses (comme les herbes), mais on s'attendrait à ce qu'une forêt ou un couvert de maïs, par exemple, elles soient plus élevées. Sur le sol, les V<sub>d</sub> du Cl<sub>2</sub> sont plus variables avec des valeurs comprises entre 2.10<sup>-3</sup> et 6,3.10<sup>-2</sup> m.s<sup>-1</sup> (Sehmel, 1980). D'après les travaux de Harrison et al. (1989), les vitesses de dépôt de HCl sur l'herbe sont

comprises entre  $4,3 \cdot 10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$  ce qui est en adéquation avec les estimations de Spicer and Fox (2021) qui étaient comprises entre  $3,0 \cdot 10^{-3}$  et  $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ . Les  $V_d$  du Cl organique sont principalement documentées pour les polluants organiques persistants notamment les polychlorobiphényles (PCB) et les polychloro-dibenzo dioxines/furannes (PCDD/PCDF) en milieu urbain. Ces  $V_d$  sont comprises entre  $1,0 \cdot 10^{-4}$  et  $5,2 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$  pour les PCB (Holsen et al., 1991 ; Lee et al., 1996 ; Mi et al., 2012 ; Tasdemir et al., 2004 ; Tasdemir and Holsen, 2005) ; et entre  $3,1 \cdot 10^{-4}$  et  $9,1 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  pour les PCDD/F (Huang et al., 2011 ; Mi et al., 2012 ; Moon et al., 2005 ; Shih et al., 2006). Quant au Cl particulaire issu de l'aérosol marin, sa vitesse de dépôt serait en moyenne de  $3,6 \pm 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  pour la fraction grossière (Anatolaki and Tsitouridou, 2007).

La comparaison des  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  obtenues dans notre étude avec celles issues de la littérature est à nuancer, car celles extraites de la littérature portent soit sur du Cl gazeux, soit sur du Cl particulaire. Or les vitesses déterminées dans cette étude sont la résultante des dépôts secs du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire, les deux fractions ayant été mesurées dans l'atmosphère.

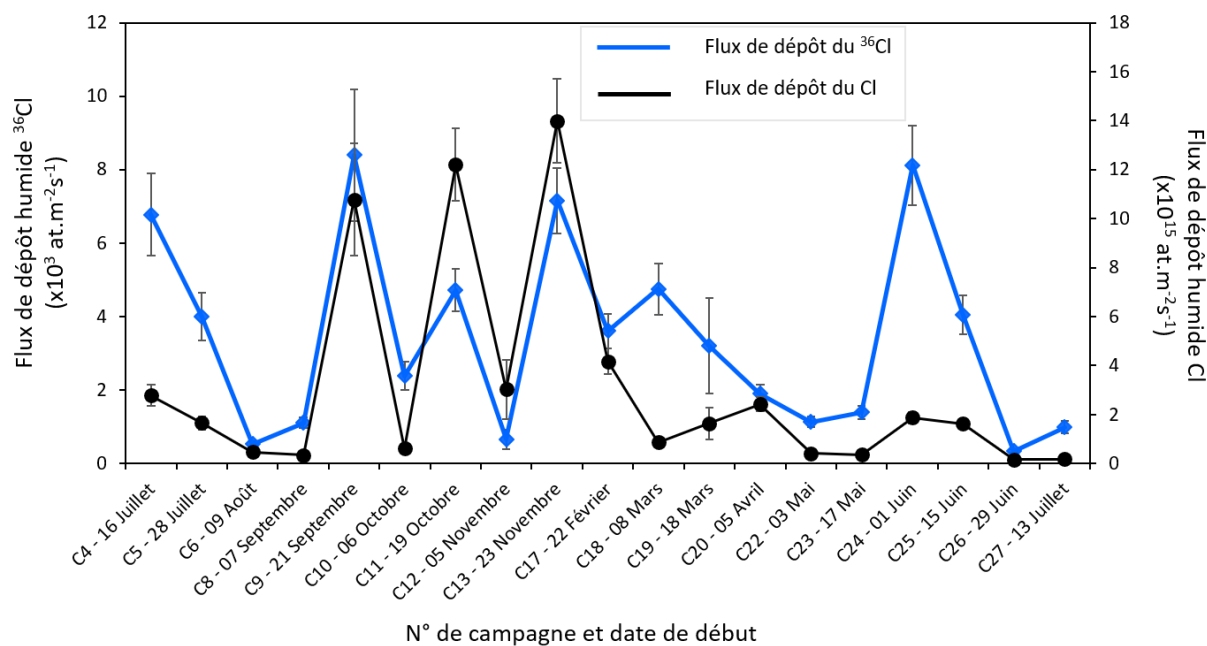
Sur un plan radioécologique, les vitesses de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe restent comparables à celles des radionucléides largement étudiés et notamment l'iode 131 ( $2,6 - 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ), le césium 137 ( $2 - 5 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ), le césium 134 ( $2,1 - 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ) et le césium 136 ( $2,5 - 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ) (Masanori and Shuichi, 2014).

#### IV.4.2 Dépôts humides de $^{36}\text{Cl}$

Il est difficile de suivre l'évolution des dépôts humides de  $^{36}\text{Cl}$  en se basant uniquement sur les concentrations mesurées dans l'eau de pluie. La forte dépendance de la concentration au volume d'eau prélevé rend difficile une comparaison entre les campagnes sur cette unique base. En effet, pour une même quantité de  $^{36}\text{Cl}$ , la concentration dans l'eau sera très forte pour les faibles pluviométries (par effet de concentration) et en revanche elle sera faible pour les fortes pluviométries (par effet de dilution). Il convient donc d'exprimer les dépôts humides en flux de dépôt humide afin de normaliser toutes les campagnes sur cette base et réaliser une comparaison plus objective.

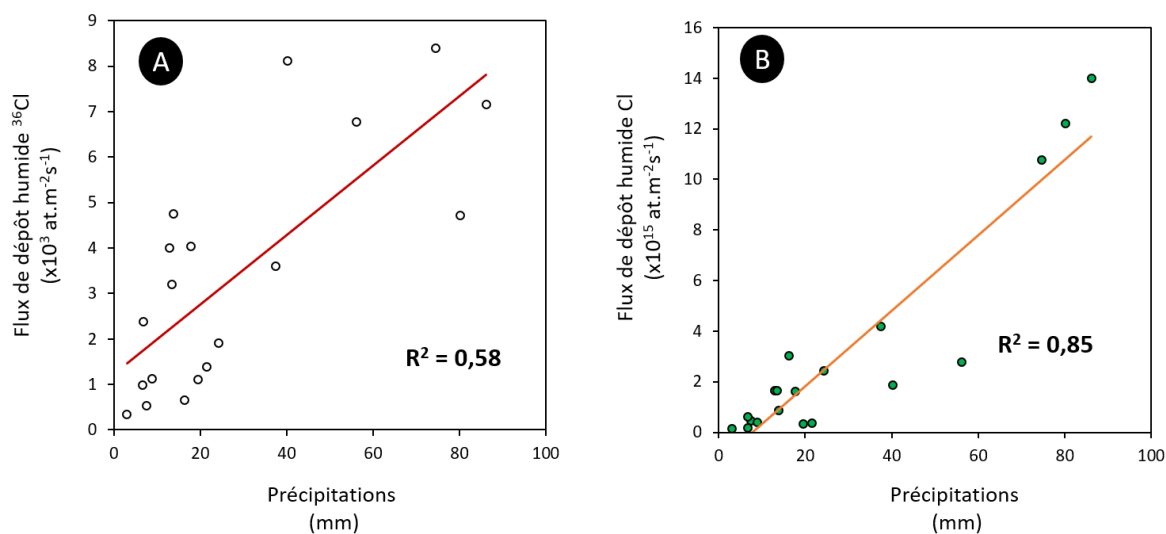
##### IV.4.2.1 Flux de dépôt humide de $^{36}\text{Cl}$ et de Cl sur la durée des campagnes

Comme illustrée en Figure IV.52, les flux de dépôt humide de  $^{36}\text{Cl}$  sur notre site d'étude sont compris entre  $3,3 \pm 0,4 \cdot 10^2$  et  $8,3 \pm 1,7 \cdot 10^3 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  avec une moyenne de  $3,4 \pm 0,5 \cdot 10^3 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  (médiane =  $3,2 \pm 1,3 \cdot 10^3 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ). Quant au flux de dépôt humide de Cl, il est compris entre  $1,6 \pm 0,1 \cdot 10^{14}$  et  $1,4 \pm 0,1 \cdot 10^{16} \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  avec une moyenne de  $3,1 \pm 0,5 \cdot 10^{15} \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  (médiane =  $1,6 \pm 0,2 \cdot 10^{15} \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ).



**Figure IV.52 :** Flux de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  et du Cl pour chaque campagne.

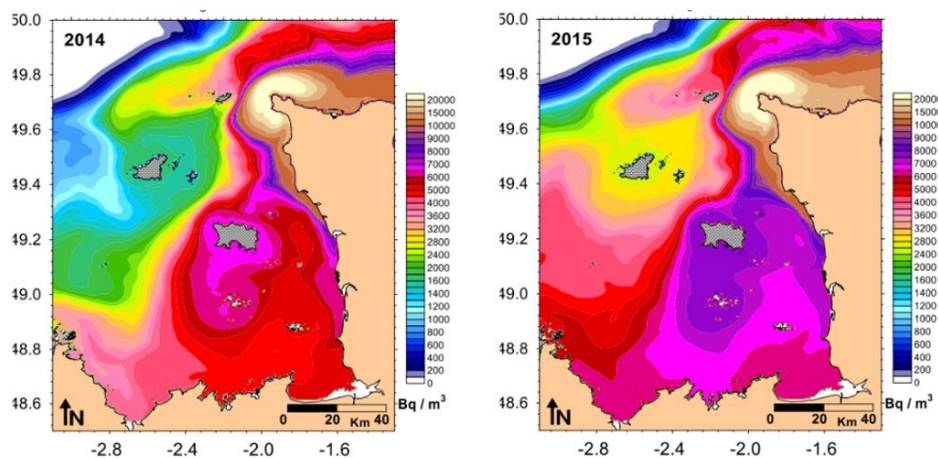
Les droites de régression linéaire entre ces flux de dépôt humide ( $^{36}\text{Cl}$  et Cl) en fonction de la pluviométrie et de la durée de pluie sont présentées en Figure IV.53.



**Figure IV.53 :** Coefficient de corrélation et droite de régression linéaire (A) du flux de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  en fonction des précipitations ; (B) du flux de dépôt humide du Cl en fonction des précipitations.

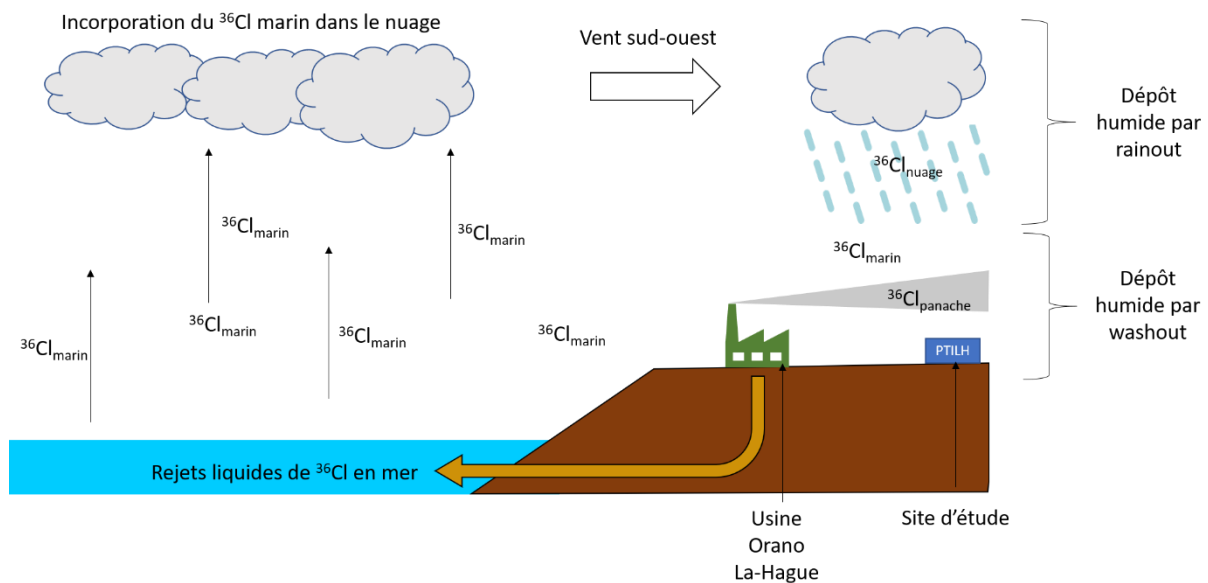
En se basant sur les droites de régression linéaire des flux de dépôt humide en fonctions des précipitations, on remarque que le flux de dépôt de  $^{36}\text{Cl}$  semble moins dépendant de la pluviométrie que celui du Cl. Cela explique sans doute pourquoi les flux de dépôt humide de Cl sont particulièrement importants pour les campagnes ayant enregistré les plus grosses pluviométries (exemples de campagnes n°9, 11 et 13). Il convient toutefois de nuancer cette analyse, car le flux de dépôt humide est aussi lié à la teneur en  $^{36}\text{Cl}$  et Cl atmosphérique. En effet, tandis que les teneurs en Cl atmosphérique varient peu entre les différentes campagnes, celles en  $^{36}\text{Cl}$  en revanche peuvent

différer de plus d'un ordre de grandeur d'une campagne à une autre. A cela s'ajoute le fait que la présence de  $^{85}\text{Kr}$  (témoignant de la présence de  $^{36}\text{Cl}$  émis par Orano sur le site d'étude) pendant un épisode pluvieux augmente la quantité de  $^{36}\text{Cl}$  déposée du fait de l'augmentation des teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique. On peut en effet l'observer à travers les flux de dépôt humide de  $^{36}\text{Cl}$  observés sur les campagnes n°9, 13 et 18. Les flux de dépôt humide en  $^{36}\text{Cl}$  particulièrement importants en campagnes n°4, 5 et 24 ne peuvent toutefois pas s'expliquer par la présence du panache  $^{36}\text{Cl}$ . De plus, les teneurs atmosphériques en  $^{36}\text{Cl}$  mesurées sur ces campagnes n'étaient pas particulièrement importantes. Les flux de dépôt mesurés sur ces 3 campagnes ne peuvent donc s'expliquer par le "washout" uniquement. En dehors du "washout", les flux de dépôt humide mesurés sur ces campagnes ne peuvent s'expliquer que par la présence d'un rabattement du  $^{36}\text{Cl}$  par "rainout" sur le site d'étude en plus du "washout". En se basant sur les modèles de dispersion marine, on sait que la dispersion des radionucléides à la suite des rejets liquides d'Orano La Hague peut s'étendre sur des kilomètres (Figure IV.54).



**Figure IV.54 :** Dispersion marine du tritium dans le golfe Normand Breton (calculé par le modèle MARS-2D) (Fiévet et al., 2020)

Tout comme dans le cas du Cl, le  $^{36}\text{Cl}$  peut également être incorporé au nuage à des kilomètres en amont du site d'étude puis être rabattu lors des précipitations (Figure IV.55).



**Figure IV.55** : Mécanismes de dépôts humides de  $^{36}\text{Cl}$  sur le site d'étude.

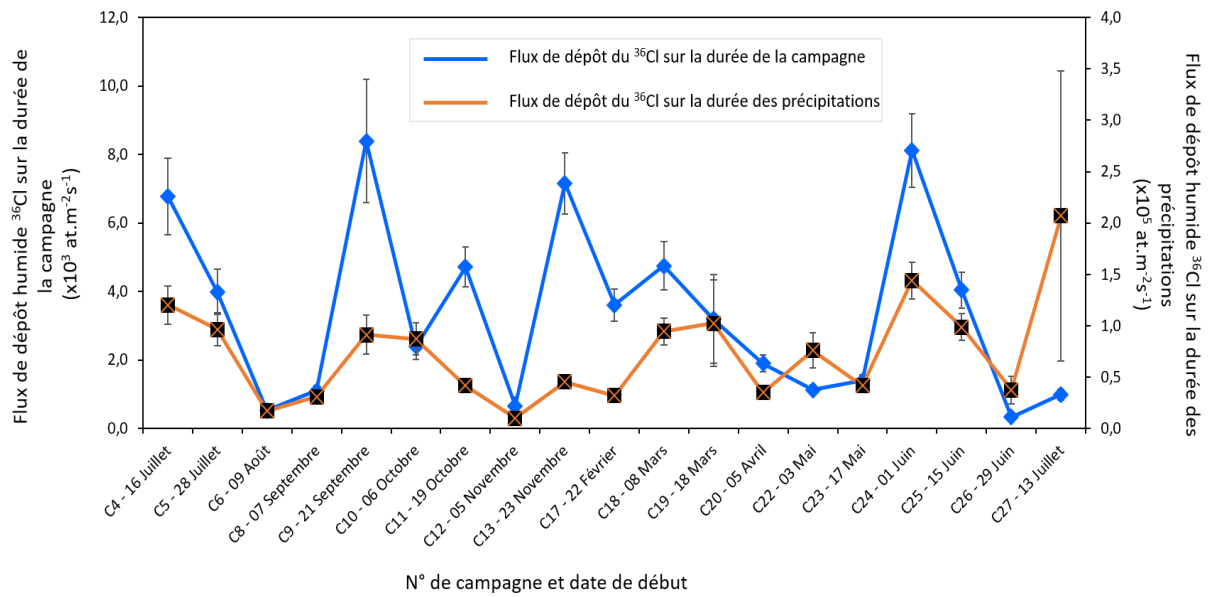
La présence de dépôt humide par "rainout" en plus du dépôt humide par "washout" expliquerait ainsi les flux de dépôt importants retrouvés en campagnes n°4, 5 et 24. Toutefois, contrairement au Cl, l'incorporation du  $^{36}\text{Cl}$  au nuage dépend de plusieurs facteurs notamment les quantités de  $^{36}\text{Cl}$  libérées dans la mer.

En dehors de quelques études portant exclusivement sur les dépôts humides de  $^{36}\text{Cl}$  notamment celle de Hainsworth et al. (1994), la majorité des études issues de la littérature et portant sur les dépôts humides de  $^{36}\text{Cl}$  utilisent des préleveurs d'eau de pluie soumis aux dépôts secs en dehors des moments de pluie. Néanmoins, les flux de dépôt humide de  $^{36}\text{Cl}$  déterminés sur notre site d'étude sont globalement un ordre de grandeur au dessus de ceux mesurés par Santos et al. (2004) à Séville (de 5 à  $1250 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) ; par Keywood et al. (1998) en Australie ( $15 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  en moyenne) ; par Tosaki et al. (2012) à Tsukuba (entre 8 et  $173 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), par Pupier et al. (2016) et Grapeloup et al. (2023) à Montier-sur-Saulx (de 45 à  $396 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) ; par Hainsworth et al. (1994) au Maryland ( $38 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  en moyenne) ; par Knies et al. (1994) à West Lafayette (entre 10 et  $180 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) ; par Johnston and McDermott (2008) sur des sites répartis à travers l'Europe (entre 11 et  $153 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) ; et par Scheffel et al. (1999) sur des sites répartis à travers le globe (entre 25 et  $755 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ).

Quant aux flux de dépôt humide de Cl, du fait de la proximité de la mer, ils sont plus importants que ceux déterminés par Pupier et al. (2016) à 390 km de la mer ( $0,07$  à  $1,32 \cdot 10^{15} \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) et par Tosaki et al. (2012) à 50 km de la mer ( $0,27$  à  $2,00 \cdot 10^{15} \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ).

#### IV.4.2.2 Flux de dépôt humide de $^{36}\text{Cl}$ sur la durée des précipitations

Les flux de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  sur la durée des précipitations font référence à la quantité de  $^{36}\text{Cl}$  rabattue au moment des précipitations et non plus sur la durée totale de la campagne. Comme illustrée en Figure IV.56 les flux de dépôt humide  $^{36}\text{Cl}$  durant des précipitations sont compris entre  $1,0 \pm 0,4 \cdot 10^4$  et  $2,0 \pm 1,4 \cdot 10^5 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  avec une moyenne de  $7,4 \pm 1,9 \cdot 10^4 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  (médiane =  $7,5 \pm 1,7 \cdot 10^4 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ). Pour rappel, la pluviométrie sur le site d'étude est acquise à une fréquence de 30 minutes. La durée de pluie correspond donc au produit du nombre de chroniques où la pluie a été mesurée par la durée de la chronique.



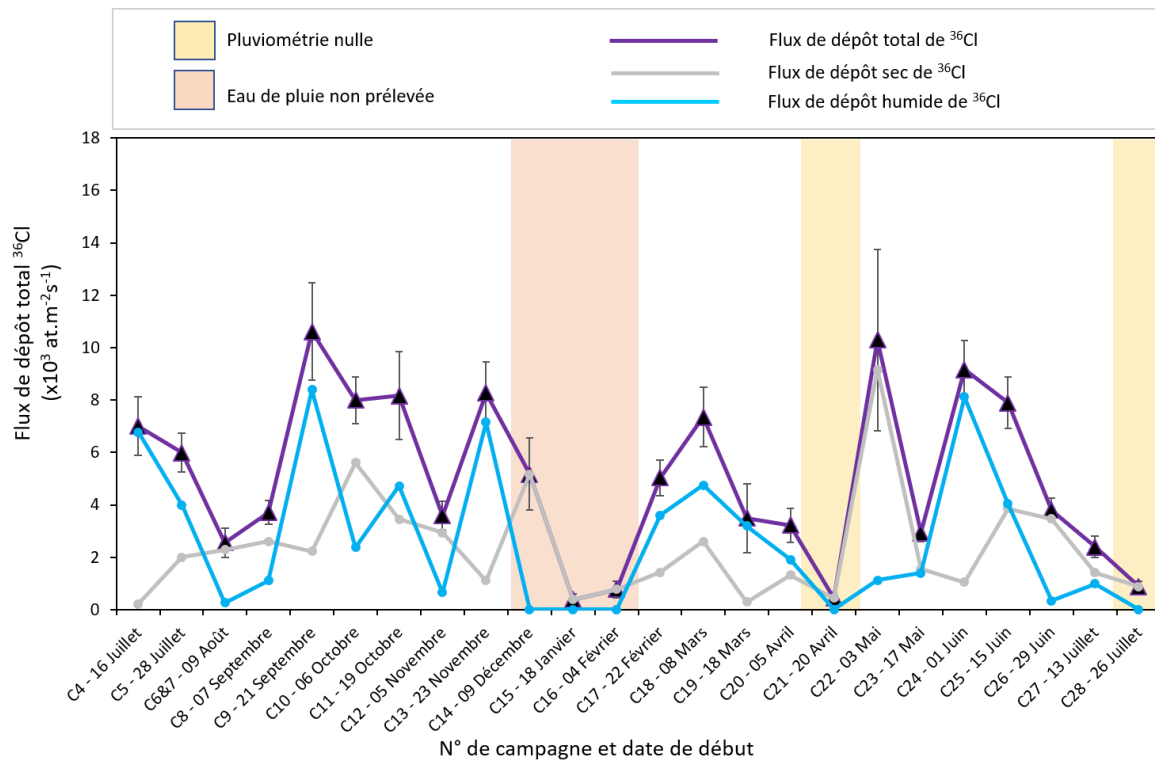
**Figure IV.56 :** Flux de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  sur la durée des précipitations en comparaison du flux de dépôt de  $^{36}\text{Cl}$  sur la durée de la campagne.

On observe donc globalement que ce flux de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  durant les précipitations est 1 à 2 ordres de grandeur au-dessus de celui rapporté à toute la durée de précipitations. Il est aussi intéressant de noter que ce flux varie peu entre les différentes campagnes ; cela est d'autant plus visible avec la valeur de la moyenne très proche de celle de la médiane. Il reste toutefois intéressant d'observer que les flux de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  durant les précipitations sont légèrement plus importants pour les campagnes n°4, 5 et 24 ce qui soutient l'hypothèse de la présence d'un "rainout" lors de ces campagnes. Quant au flux de dépôt particulièrement élevé observé en campagne n°27, il s'explique par une durée de pluie relativement faible (90 minutes) et du lessivage du panache de  $^{36}\text{Cl}$  lors des précipitations.

#### IV.4.3 Dépôts totaux de $^{36}\text{Cl}$

A partir des flux de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe et de celui du dépôt humide de  $^{36}\text{Cl}$  sur le site d'étude, les flux du dépôt total de  $^{36}\text{Cl}$  ont été calculés (Figure IV.57). Ces flux de dépôt total (sec et humide) de  $^{36}\text{Cl}$  sur notre site d'étude sont compris entre  $3,8 \pm 2,2 \cdot 10^2$  et  $1,0 \pm 0,1 \cdot 10^4 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  avec une moyenne de  $5,0 \pm 0,9 \cdot 10^3 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  (médiane =  $4,4 \pm 0,9 \cdot 10^3 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ).

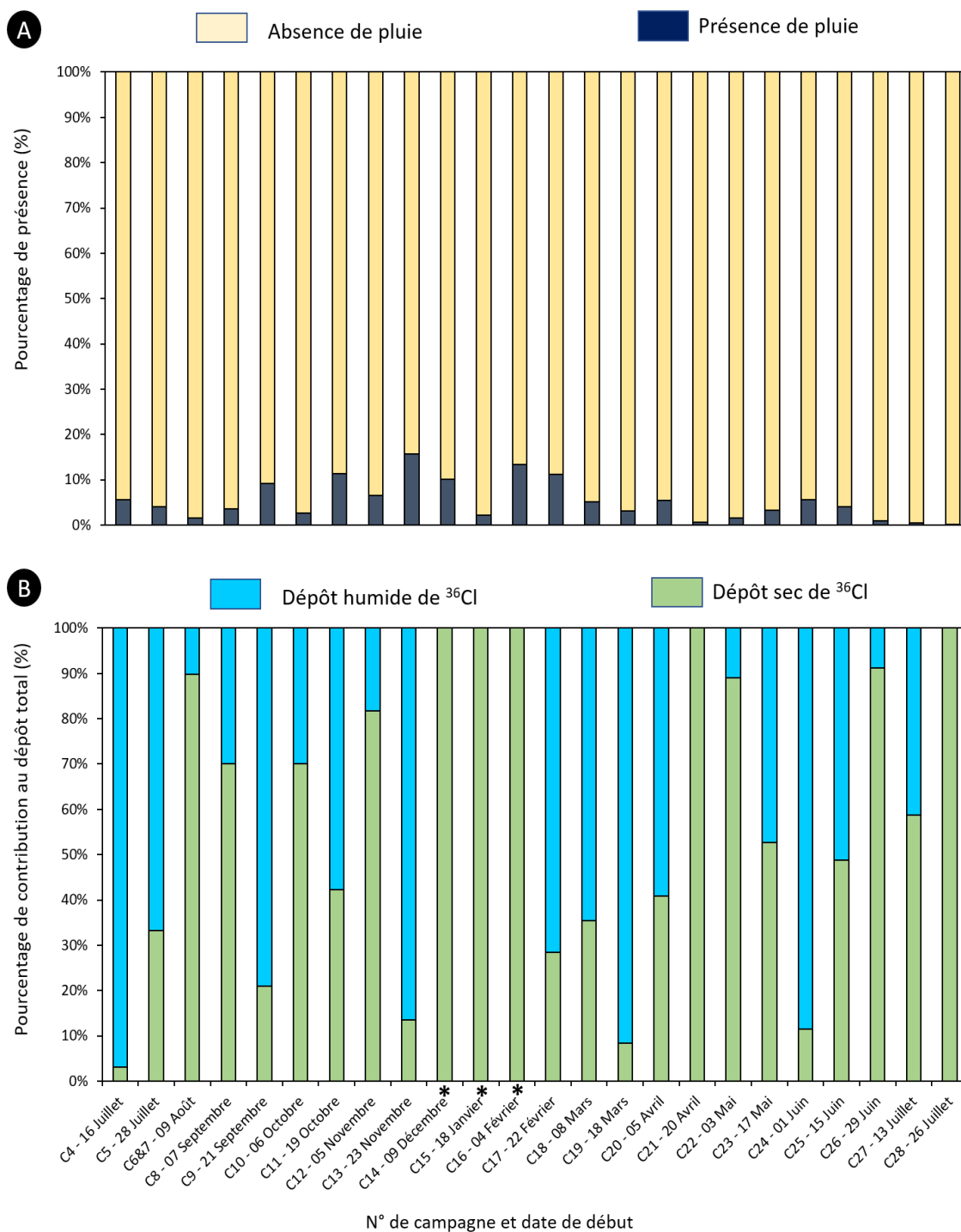




**Figure IV.57** : Flux de dépôt total (sec et humide) de  $^{36}\text{Cl}$  sur le site d'étude pour chaque campagne.

Il est important de noter que le flux de dépôt total en  $^{36}\text{Cl}$  mesuré lors des campagnes n°14 à 16 est certainement plus important que celui présenté en Figure IV.57 du fait de la non prise en compte du flux de dépôt humide malgré la présence de précipitations lors de ces 3 campagnes.

A première vue, on remarque les flux de dépôt de  $^{36}\text{Cl}$  les moins importants sont retrouvés sur les campagnes n'ayant enregistré aucune précipitation (campagnes n°21 et 28) et les campagnes où le prélèvement d'eau de pluie n'a pu être réalisé. On pourrait donc conclure que les dépôts humides dominent les dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  sur le site d'étude. Cependant, afin d'avoir une analyse plus objective il convient de présenter le pourcentage de contribution des dépôts secs et humides au dépôt total (Figure IV.58.A), mais aussi les proportions de présence de précipitations pour chaque campagne (Figure IV.58.B).



**Figure IV.58 :** Pourcentage (A) de présence/absence de précipitations sur la durée de chaque campagne ; (B) de la contribution du dépôt sec et du dépôt humide au dépôt total de  $^{36}\text{Cl}$  pour chaque campagne ; les campagnes marquées d'un \* indiquent celles où l'eau de pluie n'a pu être prélevée.

En faisant abstraction des campagnes n°14 à 16 pour ne pas biaiser cette analyse, on observe que la présence de pluie sur le site d'étude (Figure IV.58.A) est comprise entre 0,10% (campagne n°28) et 15,7% (campagne n°13) de la durée de la campagne avec une moyenne de 4,8%. La période sèche (sans précipitation) est de ce fait majoritaire pour toutes les campagnes avec un pourcentage moyen de 95,1% sur la durée de la campagne. Lorsqu'on se penche sur la contribution du dépôt sec et du dépôt humide au dépôt total, on observe que sur notre site d'étude, en faisant abstraction des campagnes

n°14 à 16, les dépôts secs contribuent de 3,1% (campagne n°4) à 100% (campagne n°28) avec une moyenne de 51,9%. Quant au dépôt humide, il contribue en moyenne à 48,1% du dépôt total de  $^{36}\text{Cl}$  sur le site d'étude. Il faut toutefois noter que ces contributions relatives varient fortement entre les différentes campagnes. Et en se reportant aux pourcentages de présence de pluie sur le site d'étude, on se rend compte que malgré une présence relativement faible sur la durée d'une campagne, les quantités de  $^{36}\text{Cl}$  déposées lors des précipitations sont égales voire supérieures à celles déposées tout au long des périodes sèches ; cela a d'ailleurs été montré à travers les flux de dépôt de  $^{36}\text{Cl}$  exprimés sur la durée des précipitations. En conclusion, les quantités de  $^{36}\text{Cl}$  déposées lors des événements pluvieux sont plus importantes que celles déposées lors des périodes sèches, mais la prédominance des périodes sèches par rapport aux événements pluvieux entraîne des dépôts secs de  $^{36}\text{Cl}$  tout aussi consistants.

Peu d'études dans la littérature ont mesuré de façon simultanée les dépôts secs et humides de  $^{36}\text{Cl}$ . Hainsworth et al. (1994) ont mesuré une contribution du dépôt sec de  $^{36}\text{Cl}$  représentant 25% du dépôt total. Les résultats d'Anatolaki and Tsitouridou (2007) sur les dépôts de Cl montrent que les dépôts humides représentent 65% des dépôts totaux contre 35% pour les dépôts secs. Les résultats de notre étude sont toutefois en meilleure adéquation avec les conclusions de Svensson et al. (2012) ayant estimé que les dépôts secs et humides de Cl seraient en quantités équivalentes.

Comme illustré en Figure IV.59, les flux de dépôt total de  $^{36}\text{Cl}$  sur notre site d'étude sont globalement 1 ordre de grandeur au-dessus des flux de dépôt sec ou humide précédemment cités (Hainsworth et al., 1994 ; Johnston and McDermott, 2008 ; Keywood et al., 1998 ; Knies et al., 1994 ; Pupier et al., 2016 ; Santos et al., 2004 ; Sasa et al., 2022 ; Scheffel et al., 1999 ; Tosaki et al., 2012 ; Wang and Michalski, 2020). Néanmoins, ils restent inférieurs au flux de retombées induit par les bombes durant la décennie des essais nucléaires avec des flux de dépôt de  $^{36}\text{Cl}$  atteignant  $6,75 \cdot 10^4 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Il semble aussi important d'ajouter que les flux de dépôt mesurés dans notre étude sont spécifiques à notre site d'étude et liés à la proximité des sources anthropiques de  $^{36}\text{Cl}$ . Ces flux de dépôt se réduiront certainement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de ces sources du fait d'une réduction des teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique.

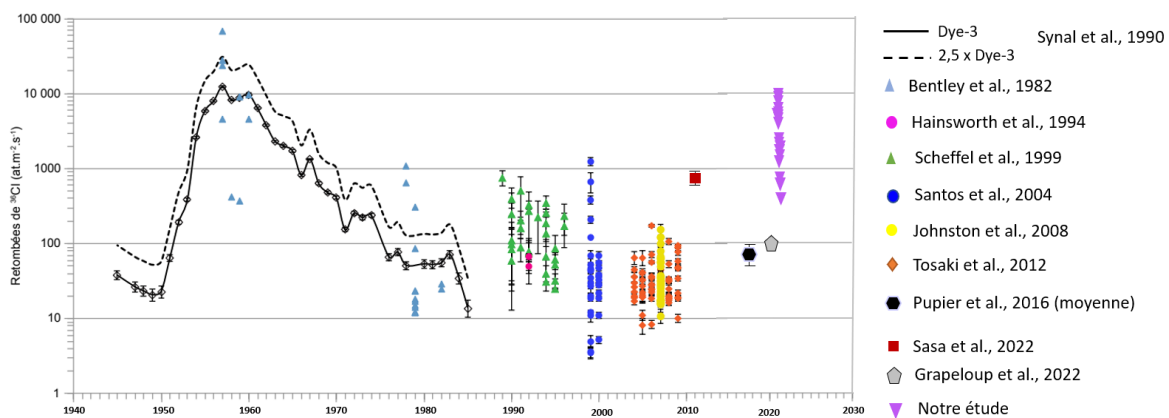


Figure IV.59 : Mesures des flux de dépôt du  $^{36}\text{Cl}$  depuis les essais nucléaires atmosphériques.

## IV.5 Conclusions

Afin de répondre au premier objectif de cette thèse qu'est la quantification expérimentale des dépôts de  $^{36}\text{Cl}$ , une méthode d'extraction du Cl contenu dans les matrices solides (végétales ou minérales) a été développée. Cette méthode nommée fusion alcaline a été appliquée à des standards NIST de feuilles et a permis l'extraction des chlorures avec un rendement de 84%. La réplicabilité de cette nouvelle méthode d'extraction a aussi été validée à partir d'un standard interne d'herbe.

A travers des campagnes expérimentales réalisées sur une année, le  $^{36}\text{Cl}$  a été mesuré continuellement dans les échantillons environnementaux (gaz, aérosol, eau de pluie et herbes) sur le site de la plateforme technique IRSN La Hague (PTILH) situé sous les vents dominants de l'usine Orano La Hague, émetteur chronique de faibles quantités de  $^{36}\text{Cl}$  dans l'environnement. Globalement les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans les matrices environnementales étaient 1 à 2 ordres de grandeur au-dessus du bruit du fond naturel ce qui montre le marquage de l'environnement au  $^{36}\text{Cl}$  sur ce site. Concernant le  $^{36}\text{Cl}$  dans l'atmosphère, nos résultats montrent qu'il est majoritairement présent sur la fraction gazeuse pour la majorité des campagnes expérimentales. Nos résultats ont aussi montré que le transfert du  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique à la plante était rapide malgré la durée des campagnes expérimentales. Il a aussi été remarqué que même en l'absence du panache  $^{36}\text{Cl}$  issu de l'usine Orano sur le site d'étude, le  $^{36}\text{Cl}$  mesuré dans l'atmosphère restait supérieur à celui du bruit de fond naturel suggérant ainsi la présence d'autres sources de  $^{36}\text{Cl}$  en dehors des émissions gazeuses d'Orano dans la zone. L'hypothèse la plus plausible est celle d'un  $^{36}\text{Cl}$  d'origine marine libéré à la suite des rejets liquides de  $^{36}\text{Cl}$  dans la mer.

Pour la première fois, les flux de dépôt sec et humide ont été déterminés expérimentalement et de façon indépendante pour le  $^{36}\text{Cl}$ . Les flux de dépôt déterminés dans cette étude étaient 1 à 2 ordres de grandeur au-dessus de la production cosmogénique et des flux de dépôt fréquemment mesurés dans la littérature. Ces résultats restent toutefois spécifiques à notre site d'étude. Nos résultats ont aussi montré que la proportion du dépôt sec est équivalente à celle du dépôt humide.

Les vitesses de dépôt par temps sec du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe ont aussi été déterminées expérimentalement pour la première fois. Ces vitesses de dépôts variaient selon la saison avec les valeurs les plus importantes en été et au printemps et les valeurs les plus faibles en hiver, ce qui indique qu'elles sont fortement liées à l'écophysiologie de la plante.

Le Cl étant un élément très répandu à la surface du globe et essentiel pour les organismes vivants, les vitesses de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  obtenues dans cette étude serviront à une meilleure compréhension des mécanismes de transfert vers les plantes. Plus globalement, tous les résultats obtenus dans cette étude serviront à l'amélioration de la caractérisation des transferts des radionucléides dans l'environnement et vers l'humain. Elles permettront en outre une meilleure évaluation des études d'impact en cas de démantèlement ou d'accident de centrales nucléaires pour une meilleure prise en compte de l'impact dosimétrique et une réduction des incertitudes associées.

Cependant, dans un contexte de rejet accidentel, il est impératif de pouvoir estimer rapidement les dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  qui s'en suivront afin de prendre les décisions qui s'imposent. La dernière partie de cette thèse sera donc consacrée à la mise en place de modèles opérationnels (dépôt sec et dépôt humide) à partir des mesures expérimentales et des données météorologiques et micrométéorologiques.

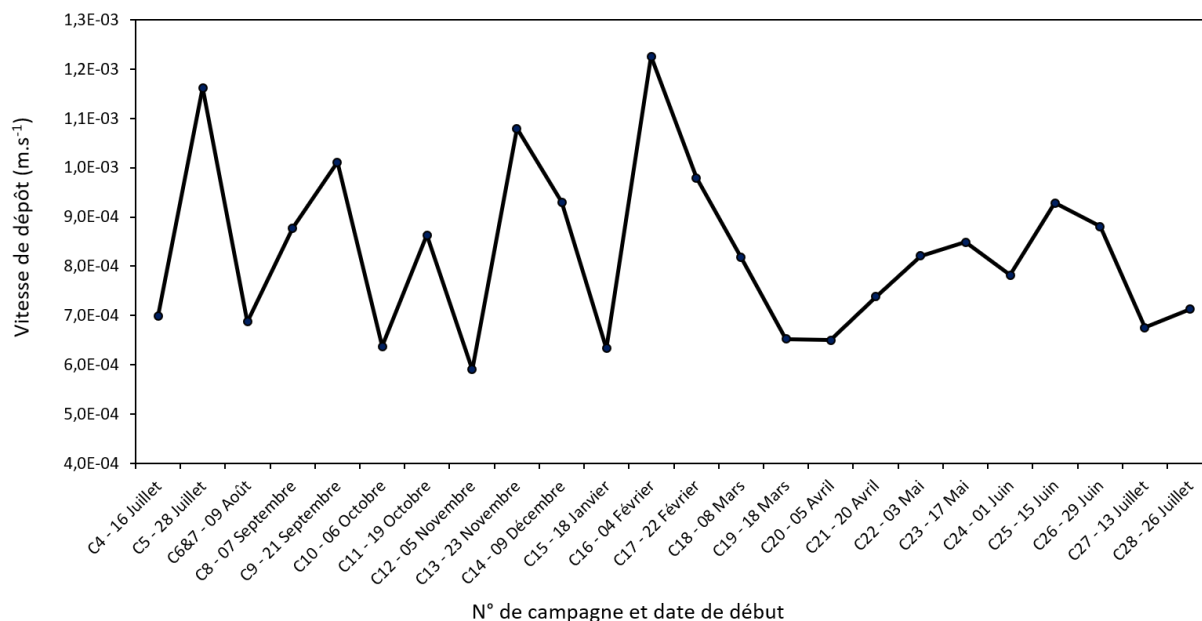
Chapitre V : Modélisation des dépôts secs et humides  
du  $^{36}\text{Cl}$  sous forme gazeuse et particulaire

---

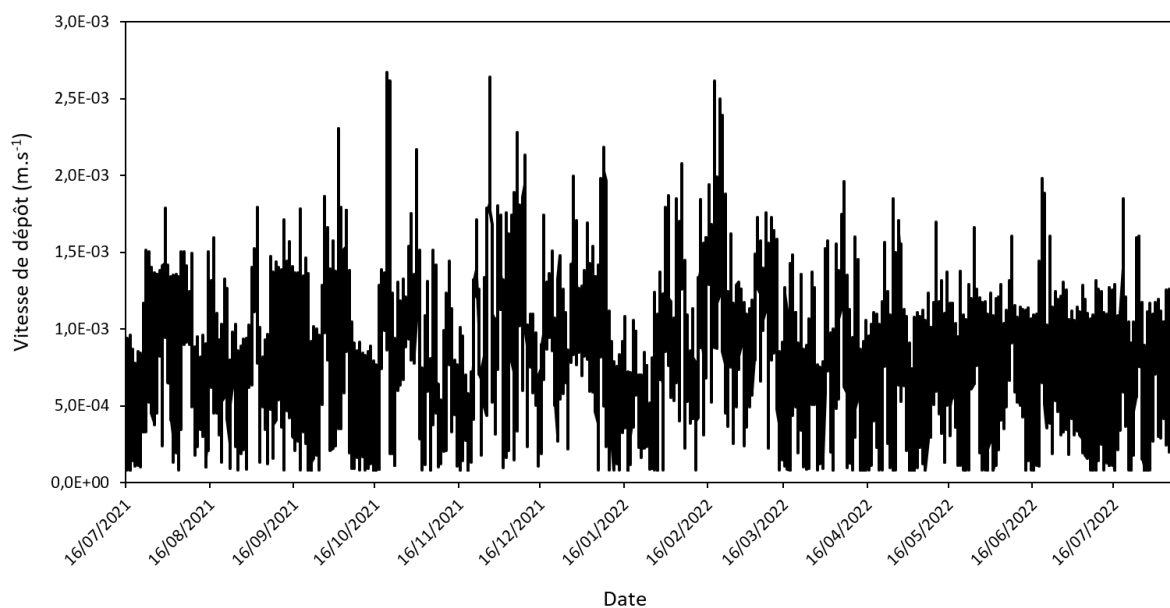
## V.1 Modélisation des dépôts secs

### V.1.1 Modélisation du dépôt sec du $^{36}\text{Cl}$ particulaire

A partir des vitesses de frottement de l'air ( $u^*$ ) et de la stabilité atmosphérique ont été calculées les vitesses de dépôt sec ( $V_d$ ) du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire ( $d_p = 0,4 \mu\text{m}$ ) à un pas de temps de 30 minutes. Les  $V_d$  moyennes du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire pour chacune des campagnes sont illustrées en Figure V.1 tandis que les  $V_d$  à fréquence de 30 minutes sont présentées en Figure V.2.

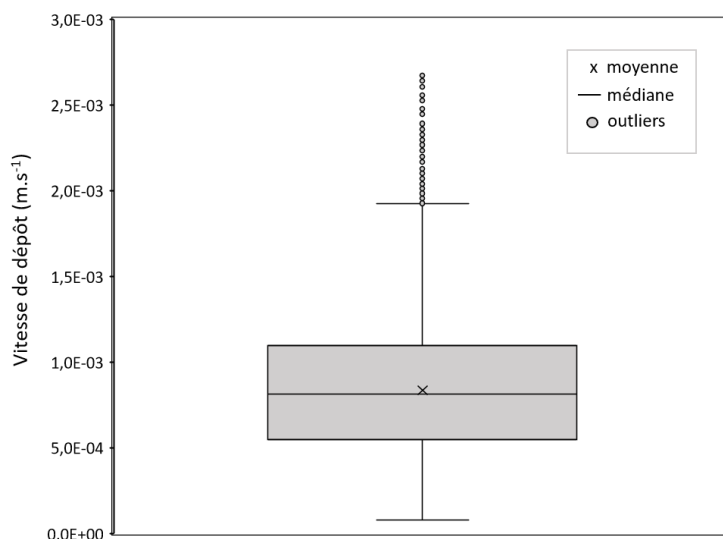


**Figure V.1 :** Vitesses de dépôt sec moyennes du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire calculées par le modèle pour chacune des campagnes.



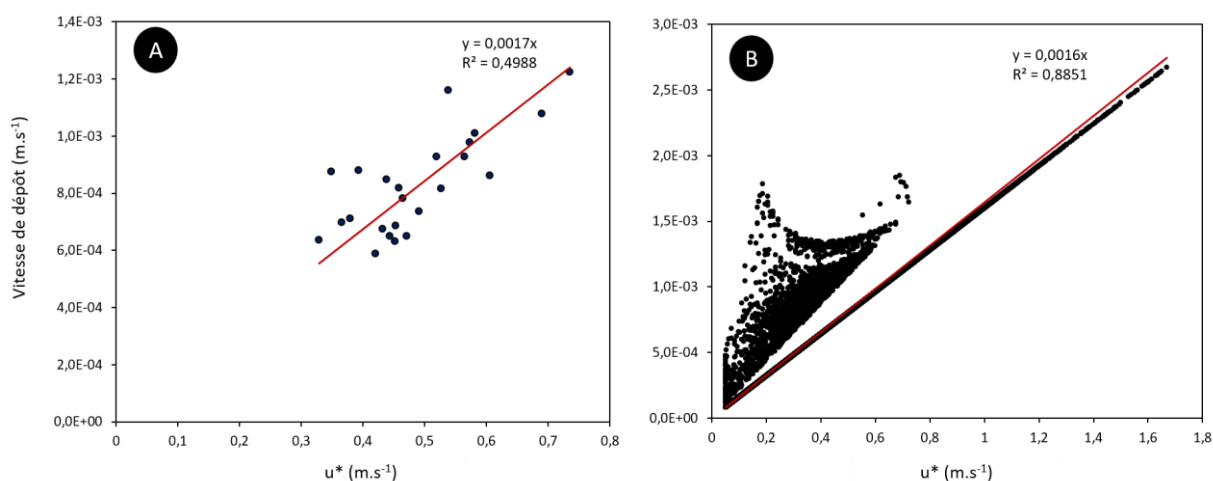
**Figure V.2 :** Vitesses de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire calculées par le modèle à fréquence de 30 minutes pour la totalité des campagnes.

Les  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire étaient comprises entre  $8,0 \cdot 10^{-5}$  et  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  avec une valeur moyenne de  $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$  (médiane =  $8,1 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ ). Comme illustrée en Figure V.3, la majorité des  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire est en dessous de  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  et les vitesses de dépôt au-dessus de cette valeur restent exceptionnelles.



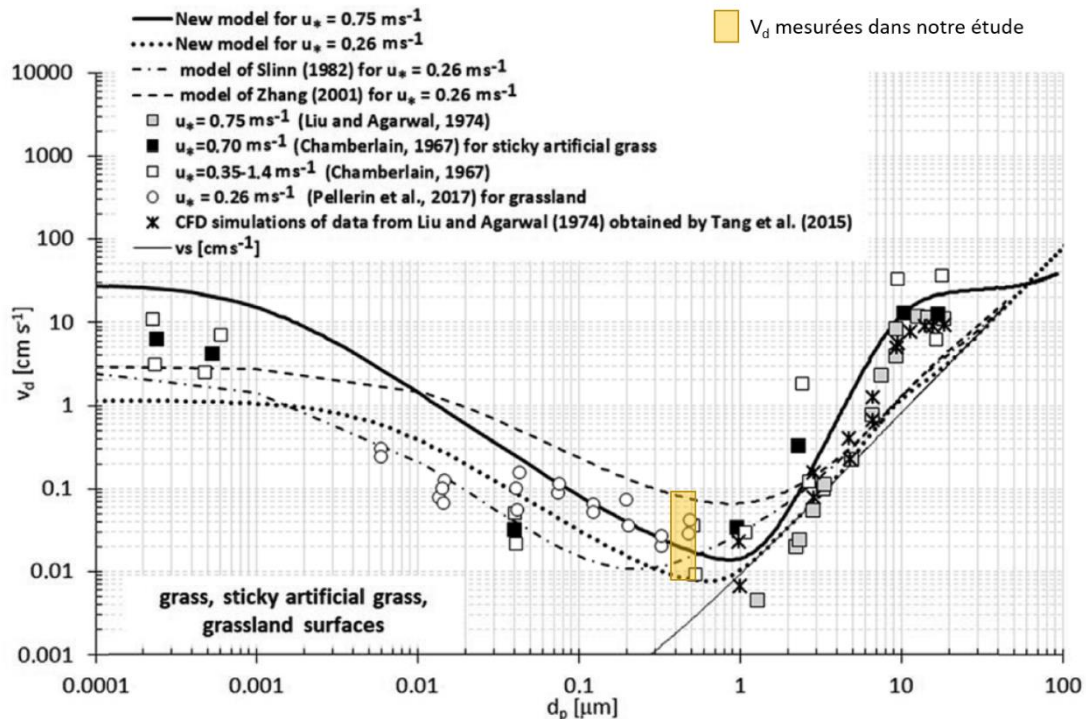
**Figure V.3** : Boîte à moustache illustrant la distribution des  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire calculées par le modèle.

On observe également que les  $V_d$  les plus importantes ont été déterminées entre les mois d'Octobre et de Mars, tout comme la vitesse de frottement de l'air ( $u^*$ ). Cela n'est pas surprenant vu qu'il a été montré par de nombreuses études que le dépôt sec des particules était fortement dépendant de  $u^*$  (Connan et al., 2018 ; Damay et al., 2009 ; Pellerin et al., 2017). On remarque en effet qu'en conditions stables ou neutres, les  $V_d$  des particules augmentent linéairement avec l'augmentation de  $u^*$  (Figure V.4). En conditions instables en revanche, les  $V_d$  des particules sont plus importantes que celles calculées en conditions stables ou neutre pour de mêmes valeurs de  $u^*$ .



**Figure V.4** : Régression linéaire (A) des  $V_d$  moyennes du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire calculées par campagne en fonction des  $u^*$  moyens par campagne ; (B) des  $V_d$  calculées à fréquence de 30 minutes du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire en fonction des  $u^*$  à la même fréquence.

Les  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire sur l'herbe déterminées par le modèle "Damay-Pellerin" dans cette étude sont du même ordre de grandeur de celles déterminées expérimentalement par diverses paramétrisations et expérimentation du dépôt sec des particules sur l'herbe et pour des valeurs de  $u^*$  du même ordre de grandeur que le  $u^*$  moyen de notre étude (Figure V.5).



**Figure V.5 :**  $V_d$  sec des particules sur l'herbe calculées par diverses paramétrisations et expérimentations (Giardina and Buffa, 2018).

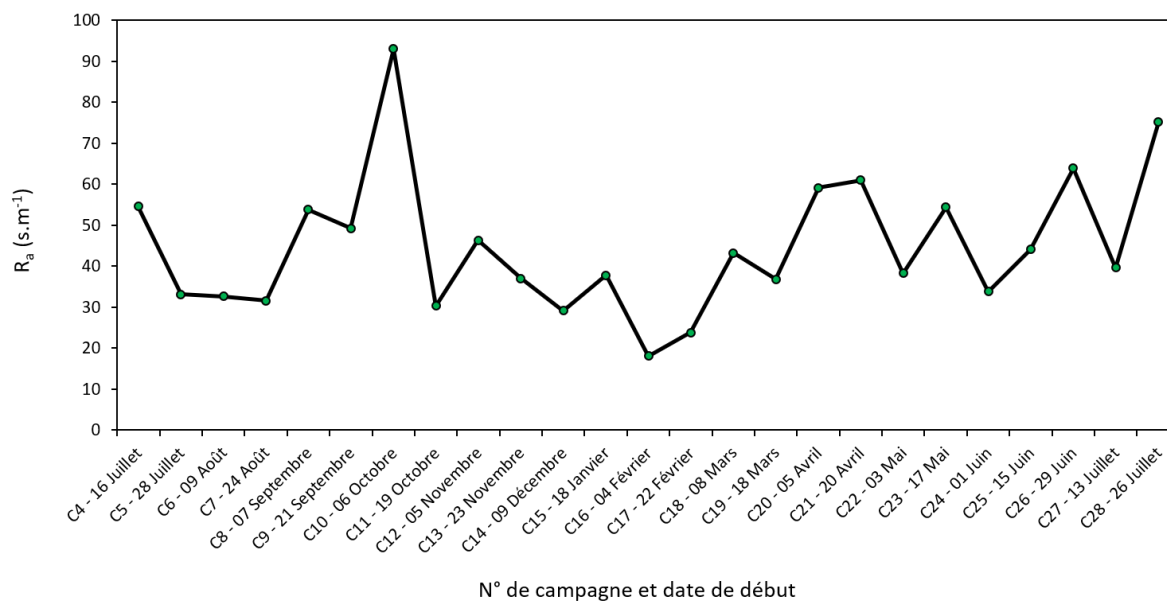
### V.1.2 Modélisation du dépôt sec du $^{36}\text{Cl}$ gazeux

La détermination des  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux par le modèle "Big-Leaf" reposant sur la détermination de toutes les résistances au dépôt de la molécule gazeuse sur la plante, les résistances calculées par le modèle à partir des paramètres météorologiques et micrométéorologiques seront brièvement présentées.

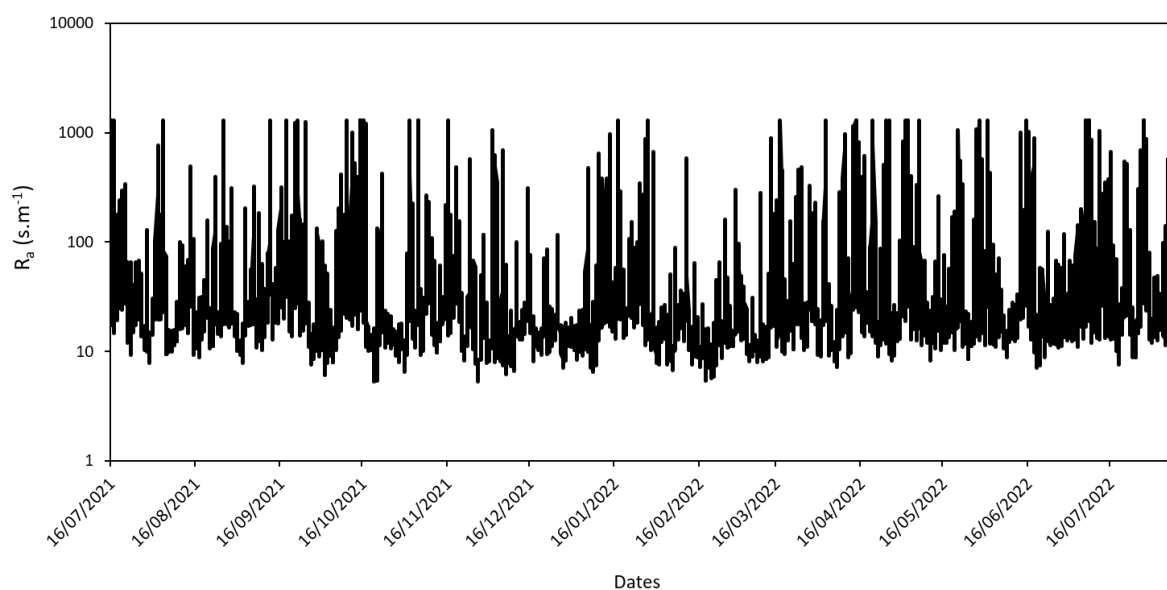
#### V.1.2.1 Résistance aérodynamique

La résistance aérodynamique ( $R_a$ ) moyenne par campagne ainsi qu'à fréquence de 30 minutes sont présentées en Figure V.6 et Figure V.7 respectivement. On peut y observer que la  $R_a$  moyenne par campagne est comprise entre 18,1 et 93,1  $\text{s.m}^{-1}$  tandis que les valeurs de  $R_a$  à fréquence de 30 minutes sont comprises entre 5,2 et  $1,2 \cdot 10^3 \text{ s.m}^{-1}$  avec une valeur moyenne de 42,8  $\text{s.m}^{-1}$  (médiane = 19,1  $\text{s.m}^{-1}$ ). Il faut toutefois noter que les valeurs de  $R_a$  de l'ordre de 1000  $\text{s.m}^{-1}$  sont particulièrement retrouvées en présence d'une vitesse de frottement de l'air très faible ( $u^* \leq 0,05$ ). Cependant, comme on peut le voir à travers les valeurs moyennes et médiane de  $R_a$ , ces valeurs particulièrement élevées de  $R_a$  restent occasionnelles. En effet, les valeurs de  $R_a$  supérieures à 100  $\text{s.m}^{-1}$  ne représentent que 6,7% de l'ensemble des données tandis que les valeurs de  $R_a$  supérieures à 1000  $\text{s.m}^{-1}$  ne représentent que 0,4% des données.



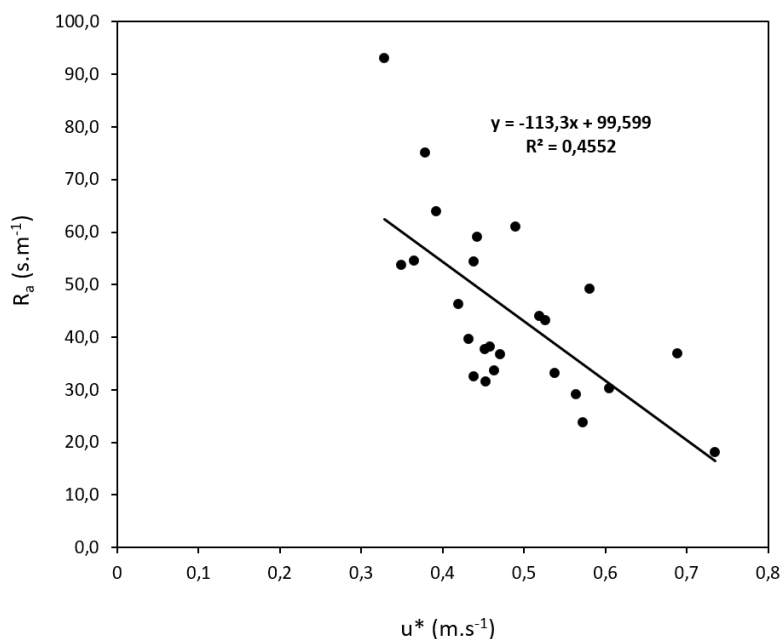


**Figure V.6 :** Résistance aérodynamique moyenne par campagne.



**Figure V.7 :** Résistances aérodynamiques à fréquence de 30 minutes calculées pour la totalité des campagnes expérimentales.

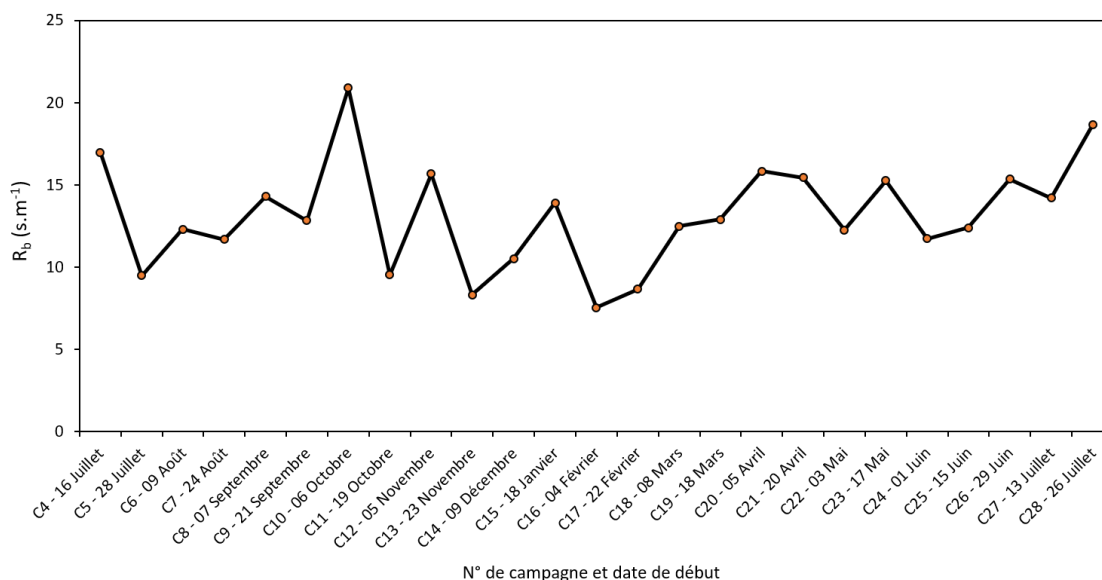
Sur la Figure V.6, on observe que les valeurs moyennes de  $R_a$  par campagne les plus faibles sont retrouvées d'Octobre 2021 à Mars 2022, ce qui correspond à la tendance inverse de la vitesse de frottement de l'air  $u^*$ . Cela met toutefois en lumière la relation entre ces deux paramètres. En effet, comme on l'observe en Figure V.8, les  $R_a$  les plus élevées sont observées pour les  $u^*$  les plus faibles traduisant ainsi que l'augmentation de  $u^*$  contribue à la diminution de  $R_a$  et donc l'augmentation de  $V_d$ .



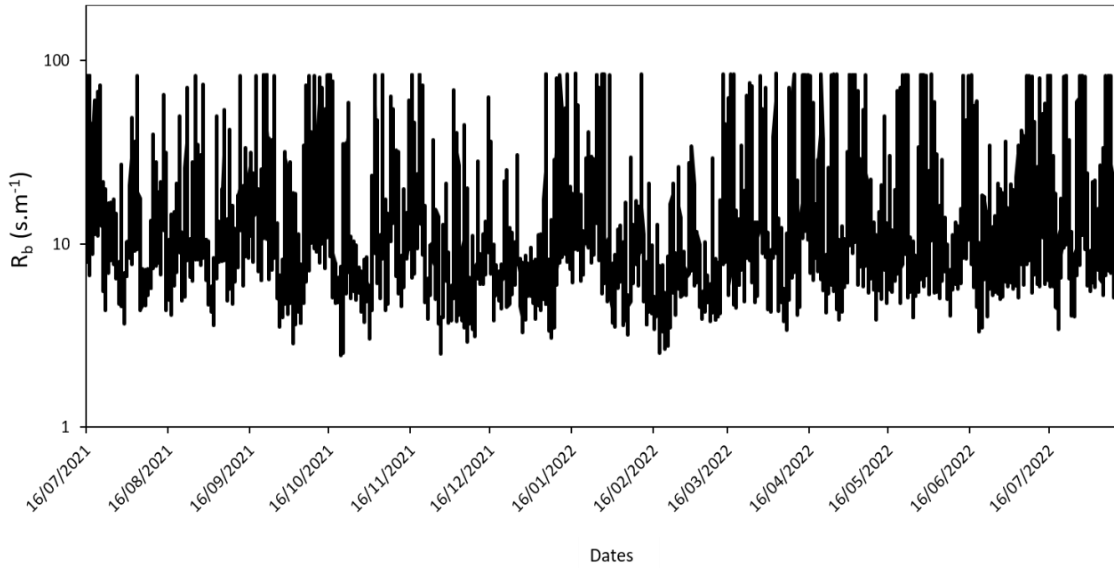
**Figure V.8 :** Droite de régression linéaire de la  $R_a$  moyenne par campagne en fonction du  $u^*$  moyen par campagne.

#### V.1.2.1 Résistance quasi-laminaire

La résistance quasi-laminaire ( $R_b$ ) moyenne par campagne ainsi que les  $R_b$  à fréquence de 30 minutes sont présentées en Figure V.9 et Figure V.10 respectivement. On peut y observer que la  $R_b$  moyenne par campagne est comprise entre 7,5 et 20,9  $\text{s.m}^{-1}$  tandis que les valeurs de  $R_b$  à fréquence de 30 minutes sont comprises entre 2,4 et 84,8  $\text{s.m}^{-1}$  avec une valeur moyenne de 12,8  $\text{s.m}^{-1}$  (médiane = 8,7  $\text{s.m}^{-1}$ ). Les valeurs de  $R_b$  au dépôt du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux sont donc inférieures à celles de  $R_a$ .

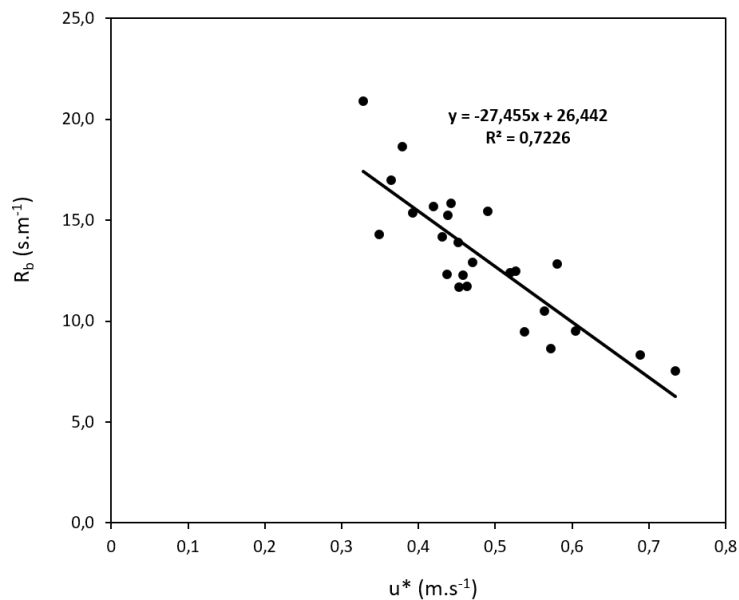


**Figure V.9 :** Résistance quasi-laminaire moyenne par campagne.



**Figure V.10** : Résistances quasi-laminaires à fréquence de 30 minutes calculées pour la totalité des campagnes expérimentales.

Tout comme pour les  $R_a$ , on observe des  $R_b$  moyennes par campagne bien plus faibles sur la période d'Octobre 2021 à Mars 2022. Cela n'est pas étonnant car ce dernier est aussi fortement dépendant de  $u^*$ . En effet, comme on l'observe en Figure V.11, il existe une corrélation négative entre ces deux paramètres.



**Figure V.11** : Droite de régression linéaire de la  $R_b$  moyenne par campagne en fonction du  $u^*$  moyen par campagne.

### V.1.2.3 Résistance de canopée

#### V.1.2.3.1 Résistance stomatique

La résistance stomatique ( $R_{st}$ ) moyenne par campagne est illustrée en Figure V.12. On y observe une forte dépendance de la résistance stomatique à l'écophysiologie de la plante et particulièrement aux saisons (Figure V.13). La  $R_{st}$  en automne et hiver (correspondant à la fermeture des stomates) est deux ordres de grandeur au-dessus de celles calculées en été et au printemps.

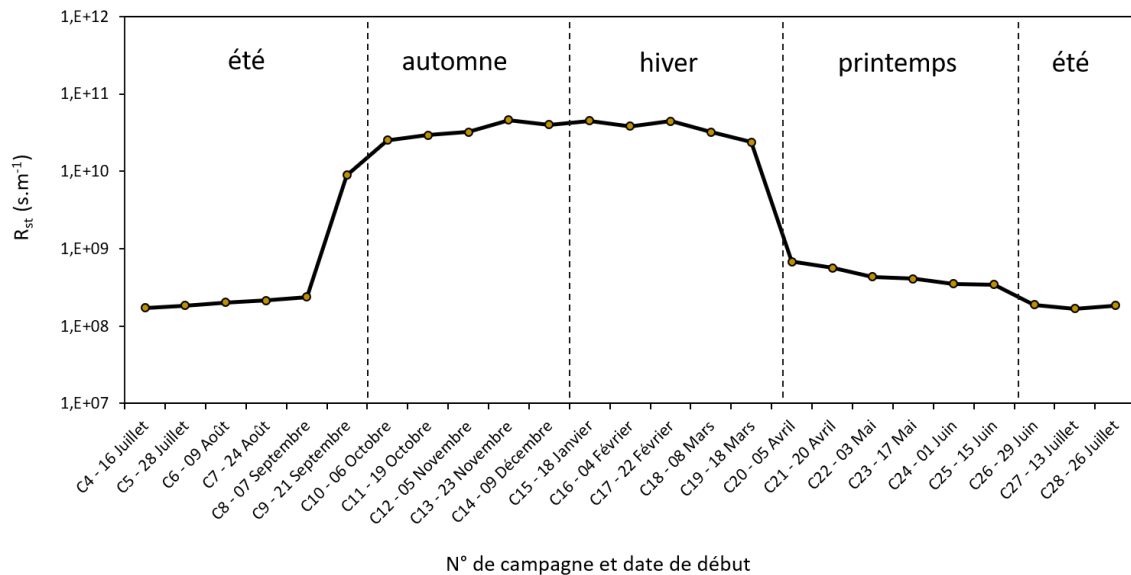


Figure V.12 : Résistance stomatique moyenne par campagne.

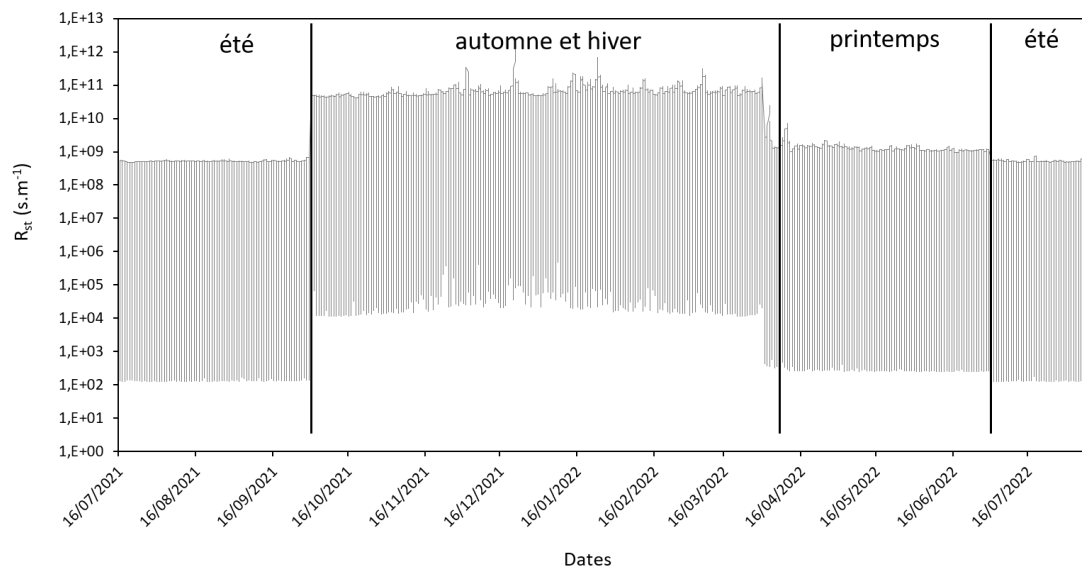
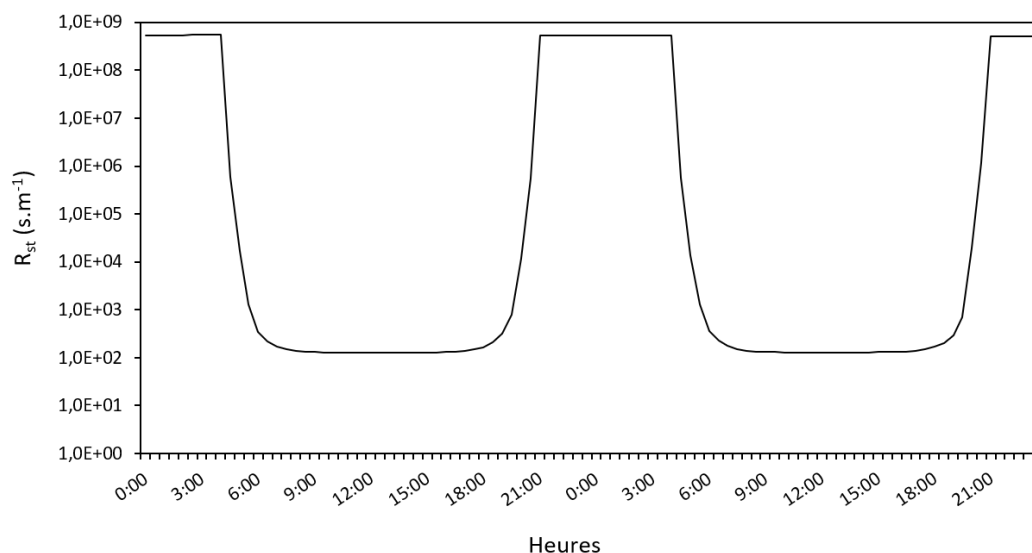


Figure V.13 : Résistances stomatiques à fréquence de 30 minutes calculées pour la totalité des campagnes expérimentales.

En plus de la variabilité saisonnière de  $R_{st}$ , on peut également observer une variabilité journalière correspondant au cycle jour/nuit (Figure V.14).



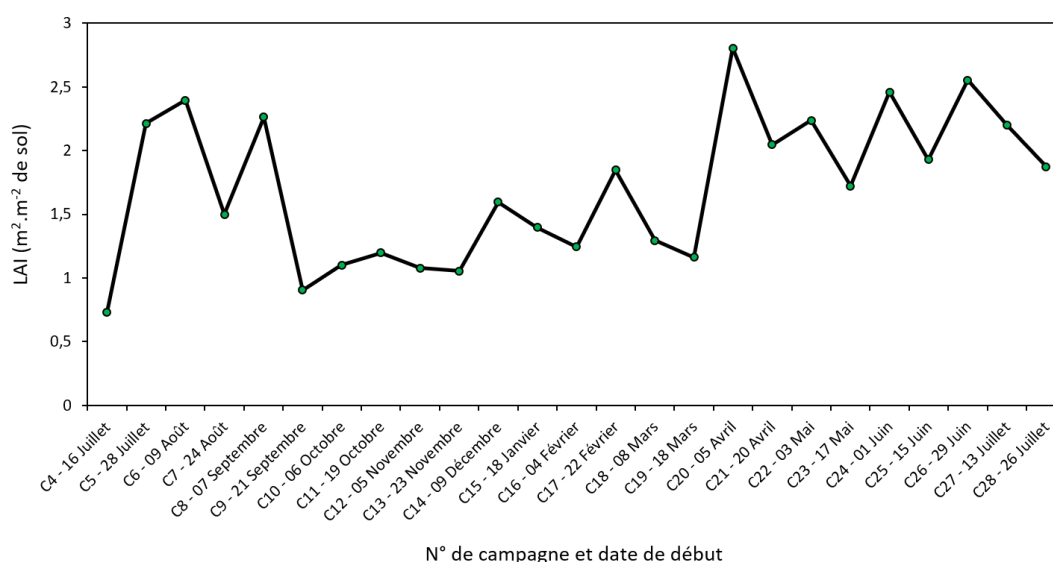
**Figure V.14** : Résistances stomatiques à fréquence de 30 minutes du 17 au 18 Juillet (48 heures).

La  $R_{st}$  étant dépendante du rayonnement solaire et de la température, au sein d'une même saison les valeurs de  $R_{st}$  sont plus élevées la nuit et plus faibles en journée ensoleillée. En été, la  $R_{st}$  varie donc entre  $10^2 s.m^{-1}$  en journée et  $8.10^8 s.m^{-1}$  durant la nuit ; en hiver et en automne elle est comprise entre  $10^4 s.m^{-1}$  en journée et  $10^{11} s.m^{-1}$  durant la nuit ; au printemps, elle va de  $5.10^2 s.m^{-1}$  en journée à  $10^9 s.m^{-1}$  durant la nuit.

#### V.1.2.3.2 Résistance non stomatique

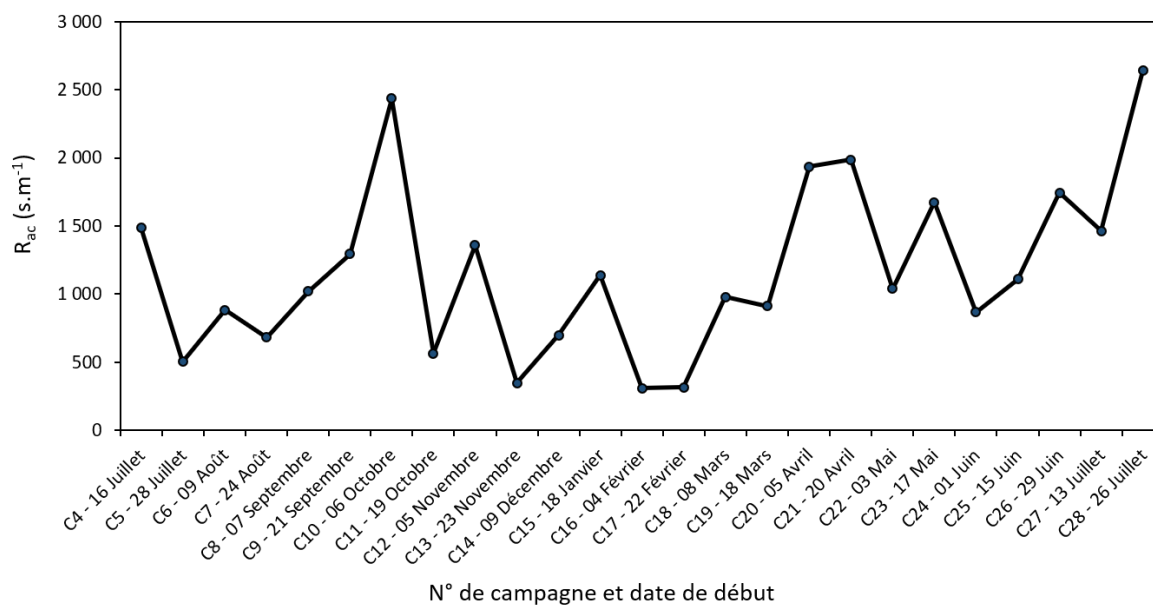
##### V.1.2.3.2.1 Résistance aérodynamique de canopée

La résistance aérodynamique de canopée ( $R_{ac}$ ) a été calculée à partir de l'indice de surface foliaire (LAI) et la vitesse de frottement de l'air ( $u^*$ ) ; la LAI par campagne est illustrée en Figure V.15.



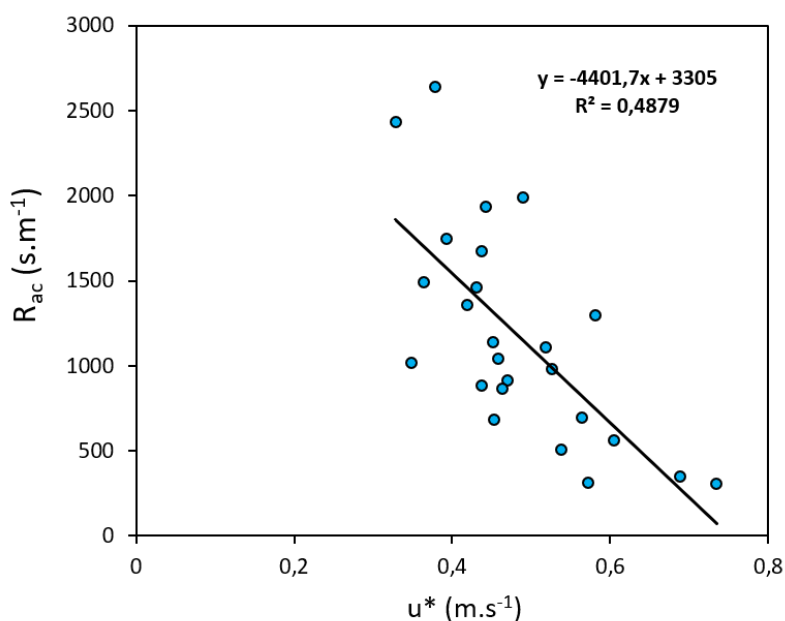
**Figure V.15** : Indice de surface foliaire (LAI) pour chaque campagne.

La  $R_{ac}$  moyenne par campagne calculée par le modèle est présentée en Figure V.16. On peut y observer que la  $R_{ac}$  moyenne par campagne est comprise entre  $307,6$  et  $2,6.10^3 s.m^{-1}$  et que les valeurs les plus basses ont été observées pour les périodes avec de fortes valeurs de  $u^*$  et une faible LAI.



**Figure V.16** : Résistance aérodynamique de canopée moyenne par campagne.

On observe en effet sur la Figure V.17 que les valeurs de  $R_{ac}$  diminuent avec l'augmentation de  $u^*$ .



**Figure V.17** : Droite de régression linéaire de la  $R_{ac}$  moyenne par campagne en fonction du  $u^*$  moyen par campagne.

#### V.1.2.3.2.2 Résistances de cuticule et de sol

La résistance de sol ( $R_g$ ) variant peu selon les saisons ou l'humidité de la canopée, cette partie abordera principalement les résistances de cuticules ( $R_{cut}$ ) calculées en fonction des méthodes utilisées. Pour rappel, trois approches d'estimation du  $R_{cut}$  du Cl gazeux ont été mis en œuvre dans cette étude :

- l'utilisation des valeurs de  $R_{cut}$  par saison de l'ozone ( $O_3$ ) ;

- le calcul du  $R_{cut}$  à partir des paramètres météorologiques et micrométéorologiques en utilisant les valeurs de  $R_{cut0}$  de l'ozone ( $O_3$ ) ;
- le calcul du  $R_{cut}$  à partir des paramètres météorologiques et micrométéorologiques en utilisant les valeurs de  $R_{cut0}$  de l'iode ( $I_2$ ).

Le Tableau V.1 présente les valeurs moyennes par campagne du  $R_{cut}$ , de la résistance non stomatique ( $R_{ns}$ ) et de la résistance de canopée ( $R_c$ ) calculées en utilisant les 3 approches de détermination du  $R_{cut}$ .

On observe que la variabilité du  $R_{cut}$  déterminée à partir de l'approche n°1 est surtout liée à la saison avec une faible variabilité durant la même saison. Suivant l'écophysiologie de la plante, les valeurs de  $R_{cut}$  sont donc très fortes en hiver et en automne mais moins importantes en été et au printemps. La variabilité observée au cours d'une même saison est liée à l'humidité de la canopée retrouvée 23,2% sur la durée totale des campagnes.

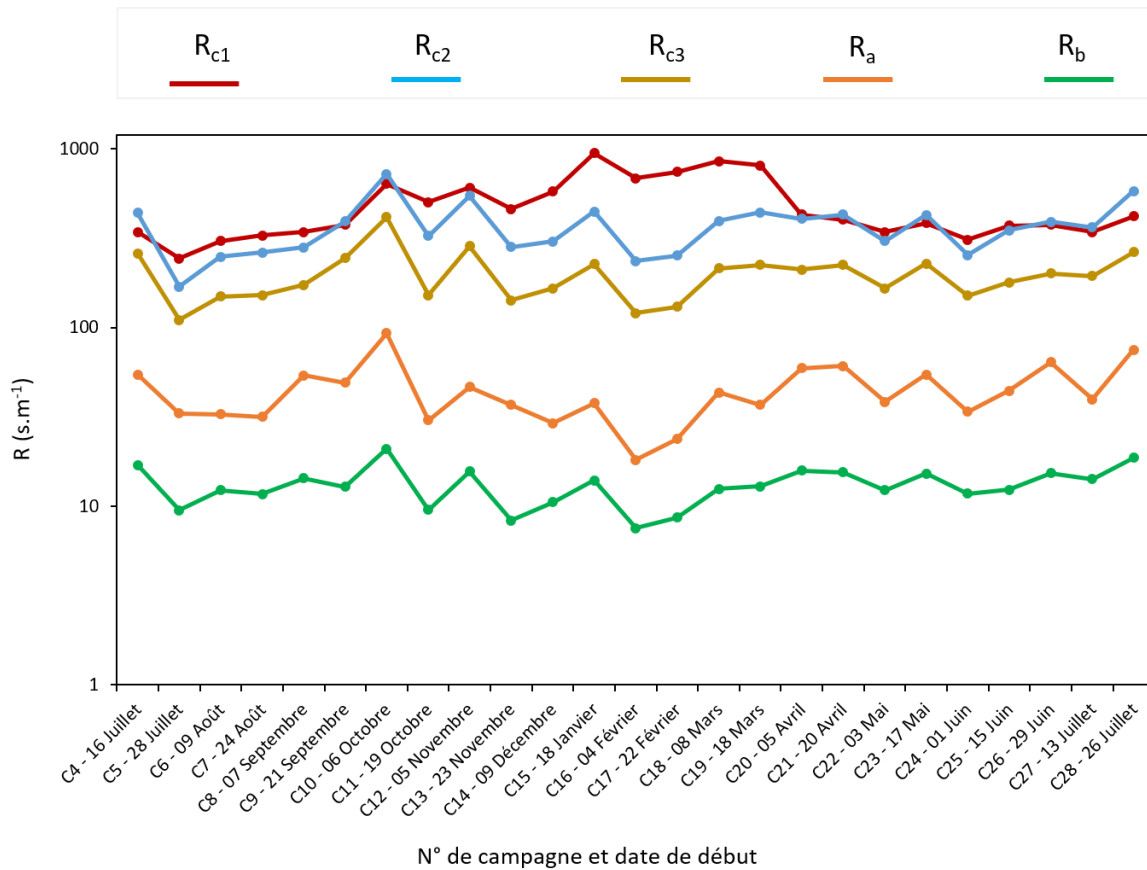
A l'image de  $R_a$ ,  $R_b$  et  $R_{ac}$ , la variabilité de la  $R_{cut}$  déterminée à partir des approches n°2 et 3 est surtout liée à  $u^*$  et dans une moindre mesure à la LAI. On observe en effet une corrélation négative entre les valeurs de  $R_{cut}$  et  $u^*$  traduisant ainsi une réduction de la  $R_{cut}$  en présence de fortes valeurs de  $u^*$  ( $R^2 = 0,3$  lorsque que le calcul est effectué avec le  $R_{cut0}$  de  $O_3$  et  $R^2 = 0,4$  lorsque que le calcul est effectué avec le  $R_{cut0}$  de  $I_2$ ). De même, l'augmentation de la LAI implique une surface de dépôt plus importante ce qui réduit la résistance au dépôt.

**Tableau V.1** : Valeurs moyennes par campagne de  $R_{cut}$ ,  $R_{ns}$  et de  $R_c$  calculées en utilisant les deux méthodes de détermination du  $R_{cut}$ .

N° de campagne et date de début	Méthode utilisée								
	Approche 1 : utilisation du $R_{cut}$ par saison de $O_3$			Approche 2 : calcul de $R_{cut}$ à partir de la micrométéorologie et le $R_{cut0}$ de $O_3$			Approche 3 : calcul du $R_{cut}$ à partir de la micrométéorologie et le $R_{cut0}$ de $I_2$		
	$R_{cut}$	$R_{ns}$	$R_c$	$R_{cut}$	$R_{ns}$	$R_c$	$R_{cut}$	$R_{ns}$	$R_c$
C4 - 16 Juillet	1298,32	575,07	341,11	1473,34	703,20	438,58	561,75	377,88	259,15
C5 - 28 Juillet	1112,74	409,73	243,11	436,51	253,61	169,52	191,34	139,39	110,32
C6 - 09 Août	1177,90	471,90	304,44	565,50	340,33	248,78	238,98	182,31	149,17
C7 - 24 Août	1342,85	488,96	326,31	683,86	355,33	261,86	263,68	185,54	151,25
C8 - 07 Septembre	1191,84	530,23	341,78	676,23	402,16	279,85	281,60	216,31	172,41
C9 - 21 Septembre	1498,13	457,54	375,33	834,94	451,22	392,10	378,50	270,05	244,94
C10 - 06 Octobre	1583,21	643,24	636,68	1194,28	724,60	720,98	540,79	416,34	415,35
C11 - 19 Octobre	1933,20	503,86	501,18	677,55	325,41	324,42	225,60	152,01	151,74
C12 - 05 Novembre	1772,92	609,00	606,07	1007,05	549,22	545,23	391,42	285,38	284,45
C13 - 23 Novembre	1860,63	461,45	460,67	654,28	281,92	281,62	229,37	141,71	141,63
C14 - 09 Décembre	2444,97	579,84	577,71	534,03	303,31	302,84	234,36	165,39	165,28
C15 - 18 Janvier	4636,65	949,25	943,51	801,25	447,53	446,03	308,18	226,59	226,28
C16 - 04 Février	4326,35	687,18	681,49	483,00	236,36	234,93	188,27	120,58	120,23
C17 - 22 Février	5011,36	749,04	741,42	548,99	252,88	251,95	201,44	130,86	130,61
C18 - 08 Mars	5107,94	862,64	849,54	750,31	397,24	394,98	298,72	214,45	213,86
C19 - 18 Mars	4036,43	843,45	807,66	959,56	454,06	438,98	347,01	228,89	223,67
C20 - 05 Avril	1370,90	576,75	427,47	882,04	525,27	406,32	319,77	250,53	210,48
C21 - 20 Avril	1367,00	518,85	400,03	810,71	497,56	427,85	317,04	248,28	224,44
C22 - 03 Mai	1281,57	487,51	342,62	701,93	393,36	305,02	263,69	194,47	165,45
C23 - 17 Mai	1319,91	535,08	384,13	904,89	516,52	425,48	345,74	258,86	227,87
C24 - 01 Juin	1182,82	461,85	309,45	582,39	331,42	254,21	237,39	176,45	150,80
C25 - 15 Juin	1444,66	528,41	371,23	890,89	461,82	349,82	303,17	217,44	178,45
C26 - 29 Juin	1442,05	588,30	376,22	942,51	526,01	390,46	331,85	250,52	200,69
C27 - 13 Juillet	1417,24	553,03	342,25	1058,42	509,66	363,41	372,02	252,21	193,54
C28 - 26 Juillet	1441,81	633,88	419,66	1329,69	759,02	578,44	446,55	334,80	263,66



Les  $R_c$  moyennes par campagne calculées à partir de ces 3 approches de détermination de la  $R_{cut}$  sont illustrées en Figure V.18 ; on appellera respectivement  $R_{c1}$ ,  $R_{c2}$  et  $R_{c3}$  les résistances de canopée calculées à partir des approches n°1, 2 et 3 de détermination de  $R_{cut}$ .



**Figure V.18** : Résistances de canopée moyennes par campagne en comparaison des résistances aérodynamiques et quasi-laminaires.

Les statistiques descriptives associées aux valeurs de  $R_{c1}$ ,  $R_{c2}$  et  $R_{c3}$  calculées à fréquence de 30 minutes sont présentées sur le Tableau V.2.

**Tableau V.2** : Statistiques descriptives des valeurs de  $R_{c1}$ ,  $R_{c2}$  et  $R_{c3}$ .

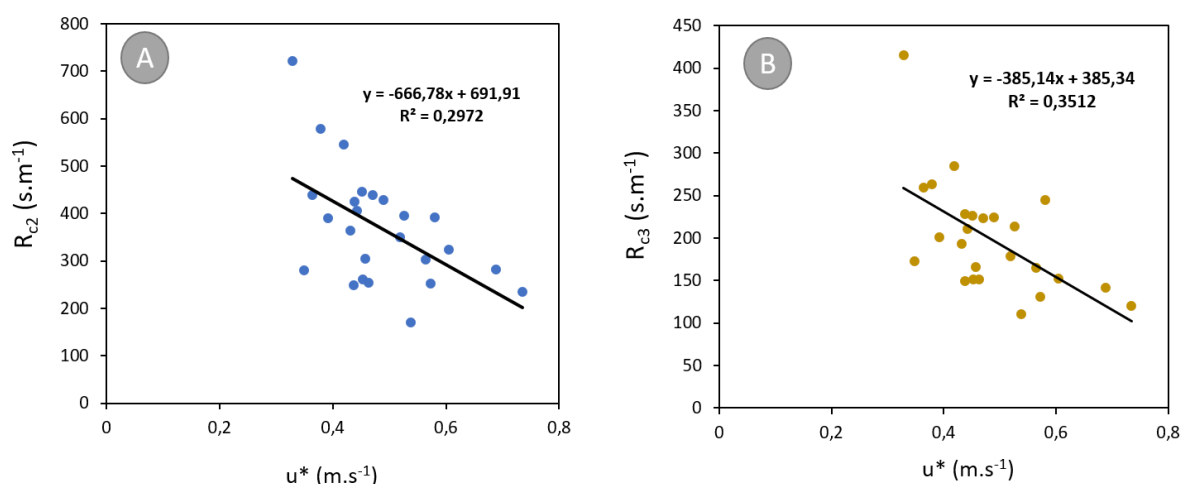
Paramètre	$R_{c1}$ ( $s.m^{-1}$ )	$R_{c2}$ ( $s.m^{-1}$ )	$R_{c3}$ ( $s.m^{-1}$ )
Minimum	92,5	63,9	32,4
Maximum	4751,4	6257,9	2507,0
Moyenne	498,1	365,6	196,5
Médiane	407,3	193,3	108,2

Qu'importe l'approche de calcul de  $R_{cut}$  choisie, on observe que les valeurs moyennes par campagne de  $R_c$  ( $R_{c1}$ ,  $R_{c2}$  et  $R_{c3}$ ) sont un à deux ordres de grandeur supérieures à celles de  $R_a$  et  $R_b$ . On observe aussi que les valeurs de  $R_{c1}$  (calculées à partir du  $R_{cut}$  par saison de l'ozone) sont les plus importantes avec un effet de saisonnalité lié à la paramétrisation du  $R_{cut}$ . On peut aisément remarquer en effet que

$R_{c1}$  est plus importante en hiver tandis que les valeurs les moins importantes sont retrouvées en été et au printemps.

Les valeurs moyennes par campagne de  $R_{c2}$  (calculées à partir des données micrométéorologiques et du  $R_{cut0}$  de l'ozone) sont relativement inférieures à celle de  $R_{c1}$  même si elles en restent très proches sur certaines campagnes. De plus, on n'observe plus de dépendance à la saison et la variation observée entre les différentes campagnes est liée principalement à  $u^*$  (Figure V.19.A).

Les valeurs moyennes par campagne de  $R_{c3}$  (calculées à partir des données micrométéorologiques et du  $R_{cut0}$  de l'iode) sont en dessous de celles de  $R_{c1}$  et  $R_{c2}$ . Dépendant également de  $u^*$ , les valeurs de  $R_{c3}$  suivent la même tendance que celle du  $R_{c2}$  (Figure V.19.B) ; la seule différence entre  $R_{c2}$  et  $R_{c3}$  étant les valeurs de  $R_{cut0}$ , le  $R_{cut0}$  moins important de l'iode par rapport à celui de l'ozone induit donc une  $R_{c3}$  moins importante que  $R_{c2}$ .



**Figure V.19** : Droites de régression linéaire de (A)  $R_{c2}$  moyenne par campagne en fonction du  $u^*$  moyen par campagne ; (B)  $R_{c3}$  moyenne par campagne en fonction du  $u^*$  moyen par campagne.

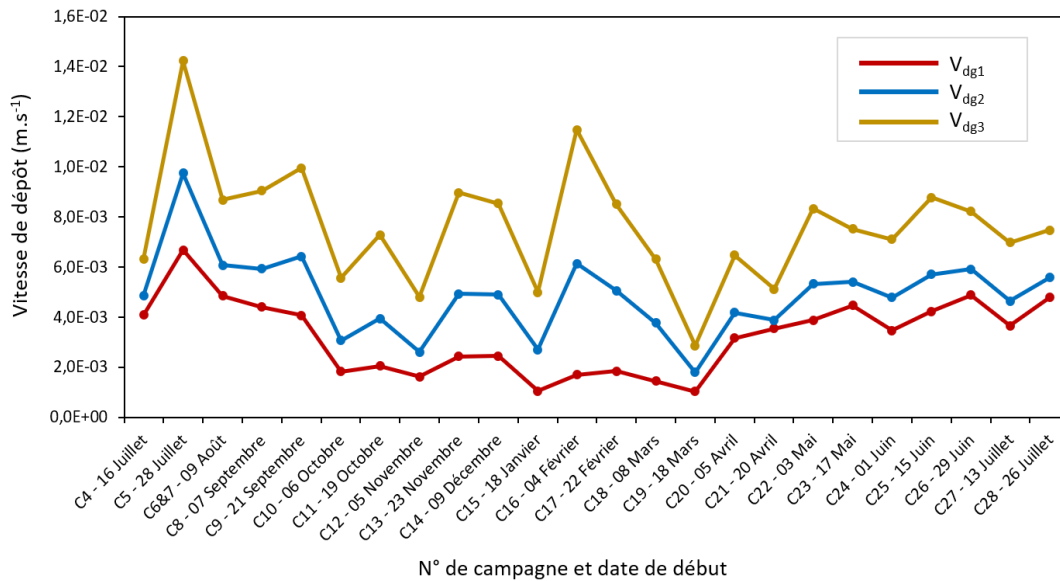
#### V.1.2.4 Vitesses de dépôt du $^{36}\text{Cl}$ gazeux

Sachant que la  $V_d$  dépend fortement de  $R_c$  et que 3 valeurs de  $R_c$  ont été déterminées dans cette étude, 3 vitesses de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux ( $V_{dg1}$ ,  $V_{dg2}$  et  $V_{dg3}$  découlant respectivement de  $R_{c1}$ ,  $R_{c2}$  et  $R_{c3}$ ) ont été calculées. Les statistiques descriptives associées aux valeurs de  $V_{dg1}$ ,  $V_{dg2}$  et  $V_{dg3}$  calculées à fréquence de 30 minutes sont présentées sur le Tableau V.3.

**Tableau V.3** : Statistiques descriptives des valeurs de  $V_{dg1}$ ,  $V_{dg2}$  et  $V_{dg3}$ .

Paramètre	$V_{dg1}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$V_{dg2}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$V_{dg3}$ (m.s <sup>-1</sup> )
Minimum	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Maximum	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Moyenne	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$
Médiane	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$

Les  $V_{dg1}$ ,  $V_{dg2}$  et  $V_{dg3}$  moyennes par campagnes sont illustrées en Figure V.20.

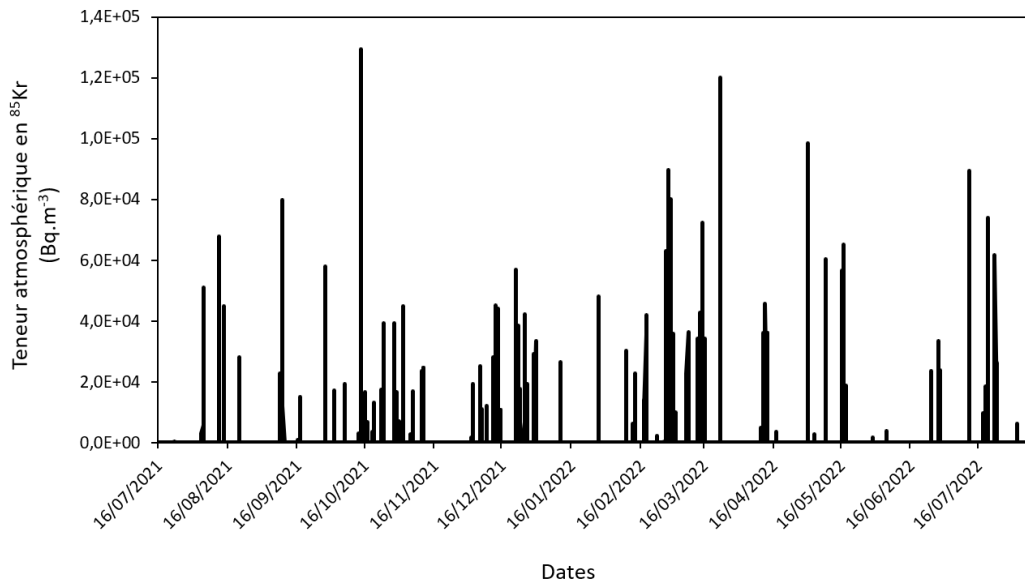


**Figure V.20 :** Vitesses de dépôt sec moyennes du <sup>36</sup>Cl gazeux pour chaque campagne.

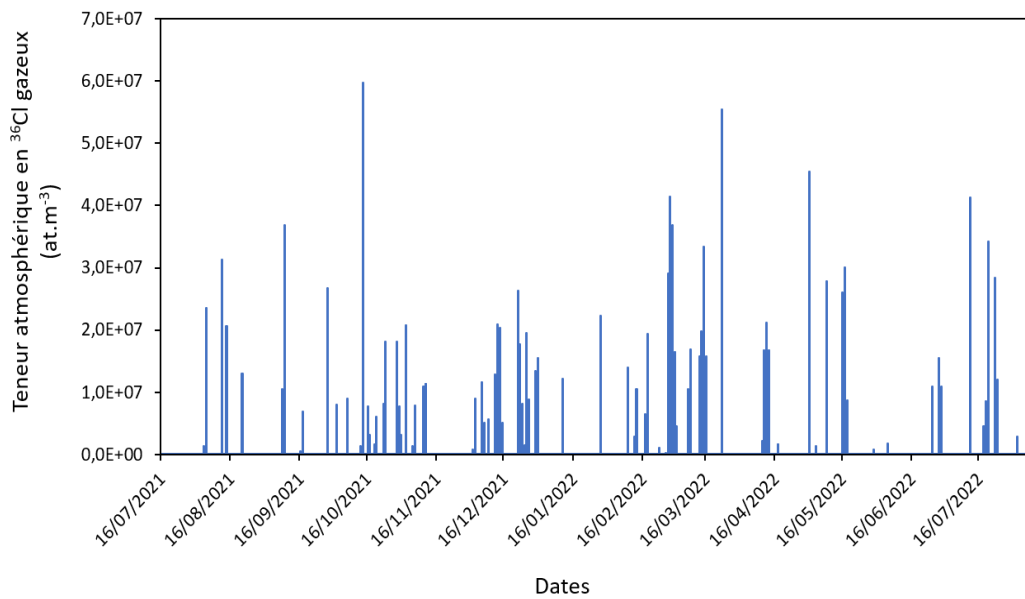
Sans surprise les valeurs de V<sub>dg3</sub> et V<sub>dg2</sub> sont les plus importantes avec des vitesses de dépôt atteignant respectivement  $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$  et  $1 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$  en campagne n°5. Les V<sub>dg1</sub> sont en revanche toujours inférieures à  $1 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$  et varient surtout en fonction des saisons avec les V<sub>d</sub> les moins importantes en hiver et les plus importantes en été et au printemps.

#### V.1.3 Comparaison modèle-mesure des vitesses de dépôt sec du <sup>36</sup>Cl.

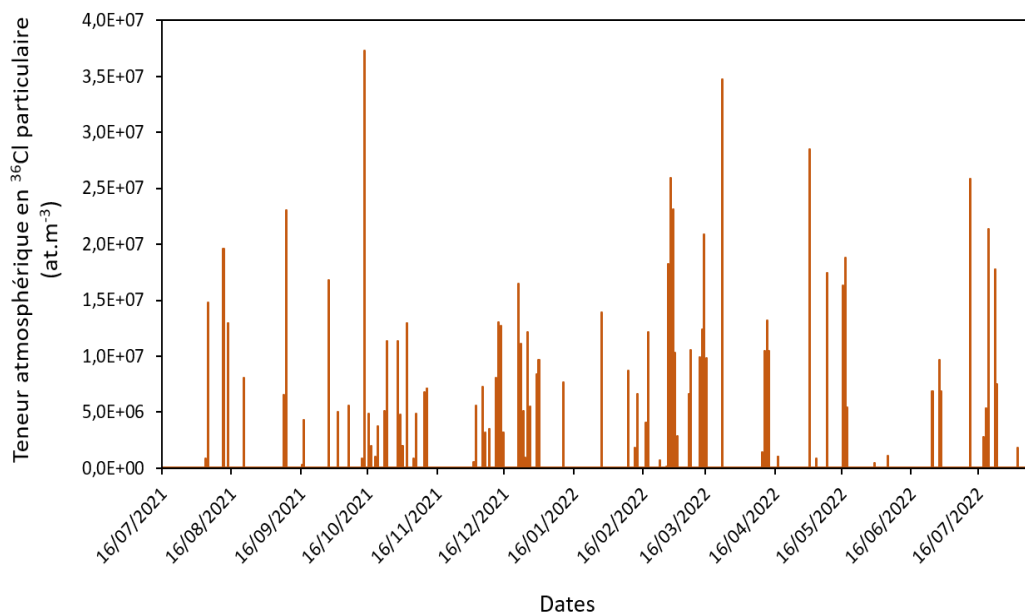
Disposant de trois V<sub>d</sub> sec du <sup>36</sup>Cl gazeux, trois comparaisons modèle-mesure seront donc présentées et comparées. La V<sub>d</sub> totale (gaz et particules) du modèle a été calculée en utilisant les chroniques de <sup>85</sup>Kr à un pas de temps de 30 minutes pour recalculer les concentrations chroniques de <sup>36</sup>Cl gazeux et de <sup>36</sup>Cl particulaire afin de déterminer la quantité de <sup>36</sup>Cl déposée par chaque fraction. Les concentrations atmosphériques en <sup>85</sup>Kr, en <sup>36</sup>Cl gazeux et en <sup>36</sup>Cl particulaire à fréquence de 30 minutes sont illustrées respectivement en Figure V.21, Figure V.22 et Figure V.23.



**Figure V.21** : Concentrations atmosphériques en  $^{85}\text{Kr}$  à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes.

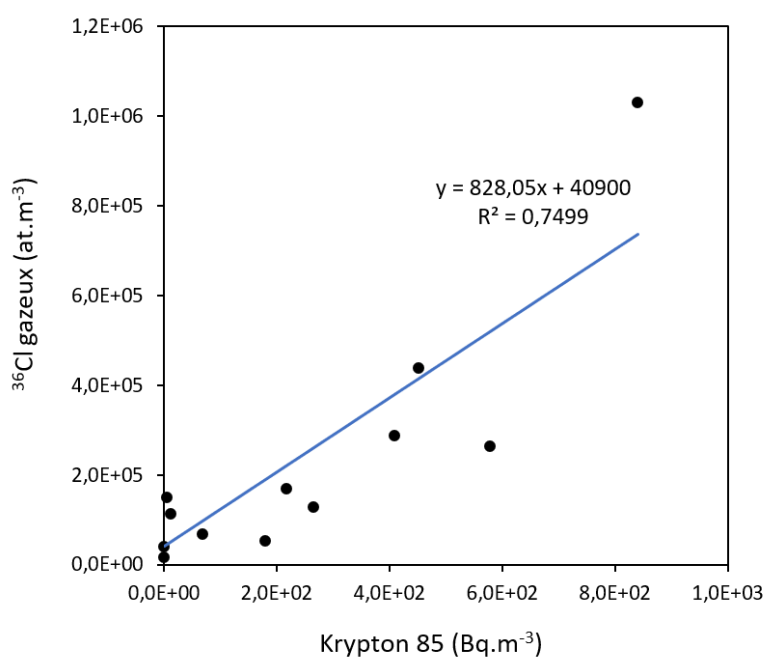


**Figure V.22** : Concentrations atmosphériques recalculées du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes.

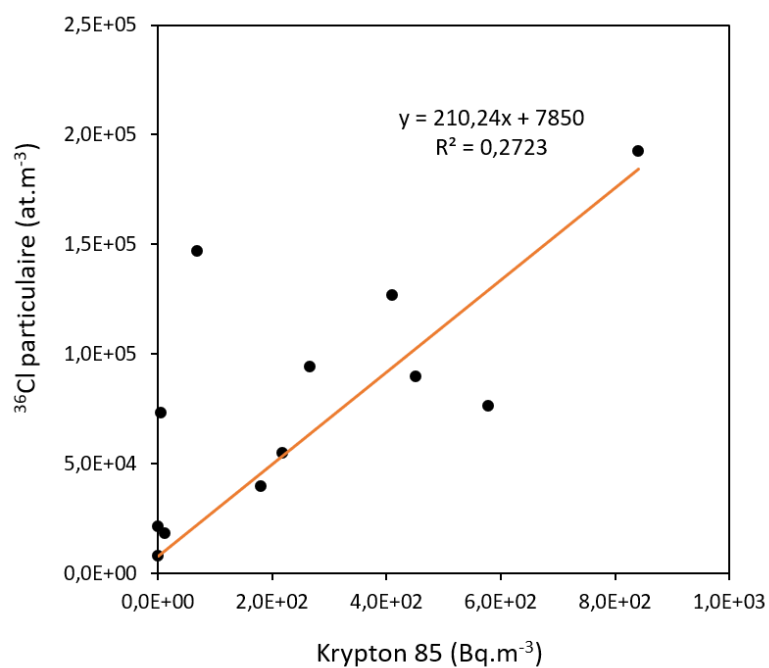


**Figure V.23** : Concentrations atmosphériques recalculées du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire à fréquence de 30 minutes sur la totalité des campagnes.

Afin d'affiner les concentrations chroniques en  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique, il a été entrepris d'estimer à l'aide du  $^{85}\text{Kr}$  un facteur de rabattement moyen ( $F_r$ ) des teneurs atmosphériques de  $^{36}\text{Cl}$  entre le point de rejet et le site d'étude lorsqu'il pleut. Pour cela, deux droites de régression linéaire du  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique (gaz et particules) en fonction des teneurs de  $^{85}\text{Kr}$  ont été dressées en utilisant uniquement les campagnes où le panache issu de l'usine n'a pas été rabattu par la pluie (Figure V.24 et Figure V.25).



**Figure V.24** : Droites de régression linéaire du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux en fonction du  $^{85}\text{Kr}$  (pour les campagnes sans rabattement de panache).



**Figure V.25** : Droites de régression linéaire du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire en fonction du  $^{85}\text{Kr}$  (pour les campagnes sans rabattement de panache).

Les équations de droite de ces deux régressions ont ensuite été utilisées pour déterminer théoriquement, à partir du  $^{85}\text{Kr}$ , les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et particulaire pour les campagnes où le panache a été rabattu par la pluie (Tableau V.4).

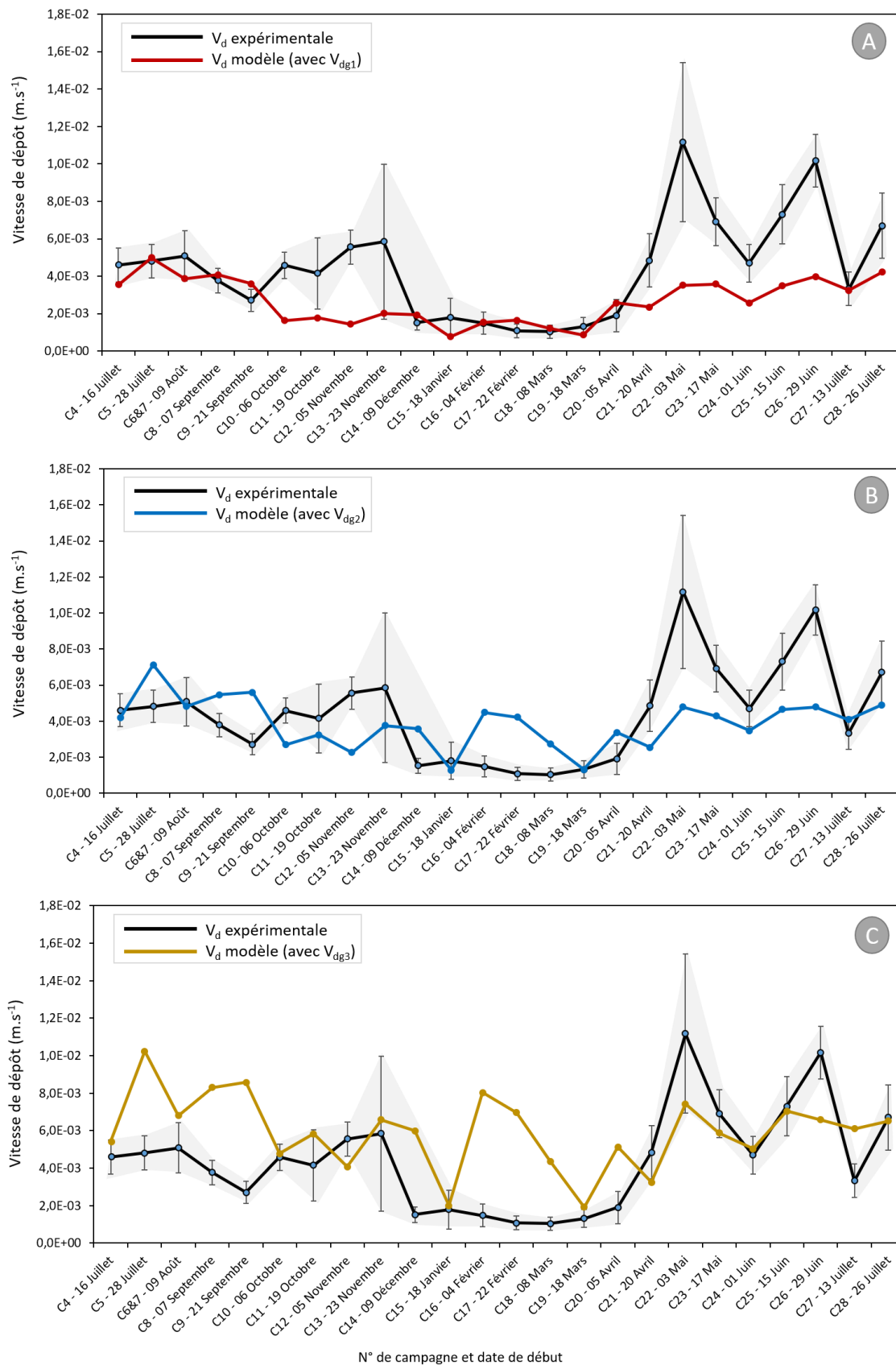
**Tableau V.4** : Concentrations théoriques en  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et particulaire (pour les campagnes avec rabattement du panache) en comparaison des concentrations mesurées.

N° de campagne	Teneur expérimentale en $^{36}\text{Cl}$ gazeux ( $\text{at.m}^{-3}$ )	Teneur en $^{36}\text{Cl}$ gazeux calculée par $^{85}\text{Kr}$ ( $\text{at.m}^{-3}$ )	Facteur de rabattement observé (gaz)	Teneur expérimentale en $^{36}\text{Cl}$ particulaire ( $\text{at.m}^{-3}$ )	Teneur en $^{36}\text{Cl}$ particulaire calculée par $^{85}\text{Kr}$ ( $\text{at.m}^{-3}$ )	Facteur de rabattement observé (particules)
6	$6,7 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^5$	0,5	$1,9 \cdot 10^5$	$9,0 \cdot 10^4$	0,5
8	$6,3 \cdot 10^5$	$6,9 \cdot 10^5$	1,1	$6,2 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^5$	2,8
9	$7,0 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^5$	0,5	$1,3 \cdot 10^5$	$8,0 \cdot 10^4$	0,6
11	$6,4 \cdot 10^5$	$5,2 \cdot 10^5$	0,8	$1,9 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	0,7
13	$1,3 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	1,5	$5,7 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^4$	0,8
14	$2,3 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^6$	1,0	$1,1 \cdot 10^6$	$5,8 \cdot 10^5$	0,5
16	$3,5 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^5$	1,3	$1,8 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$	0,7
17	$1,1 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^6$	3,3	$2,7 \cdot 10^5$	$8,8 \cdot 10^5$	3,2
18	$1,6 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$	1,1	$8,9 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^5$	0,5
20	$5,3 \cdot 10^5$	$6,1 \cdot 10^5$	1,1	$1,6 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	1,0
22	$7,2 \cdot 10^5$	$9,3 \cdot 10^5$	1,3	$9,7 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^5$	2,4
25	$4,1 \cdot 10^5$	$4,7 \cdot 10^5$	1,2	$1,2 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	1,0
27	$3,6 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^5$	1,5	$5,9 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$	2,3

On observe que les teneurs théoriques du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux sont en majorités supérieures à celles mesurées expérimentalement mettant ainsi en avant l'effet du lessivage. Cela n'est toutefois pas le cas du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire dont l'effet du rabattement n'est visible que pour quelques campagnes. Il faut cependant noter que ces résultats restent empreints d'incertitudes d'une part du fait de la corrélation entre le  $^{85}\text{Kr}$  et le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire relativement faible, et d'autre part par les apports de  $^{36}\text{Cl}$  d'origine marin ( $^{36}\text{Cl}$  gazeux et particulaire) pouvant masquer l'effet du lessivage du panache. Néanmoins, en réalisant une moyenne des facteurs de rabattements calculés, on obtient un  $F_r$  de  $1,4 \pm 0,8$  pour le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et de  $1,1 \pm 0,8$  pour le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire.

Ces facteurs de rabattement entre le point de rejet et la PTILH ont donc été intégrés dans le modèle. Les concentrations en  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et particulaire calculées à fréquence de 30 minutes ont ensuite été corrigées par un facteur de correction afin que la concentration moyenne du  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique du modèle soit la même que celle mesurée expérimentalement.

Après intégration de ces paramètres dans le modèle, les  $V_a$  expérimentales et calculées par le modèle sont présentés en Figure V.26.



**Figure V.26 :** Vitesse de dépôt sec expérimentales du  $^{36}\text{Cl}$  en comparaison des vitesses de dépôt calculées par le modèle (A) en utilisant  $V_{dg1}$  pour le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux ; (B) en utilisant  $V_{dg2}$  pour le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux ; (C) en utilisant  $V_{dg3}$  pour le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux.



Les statistiques descriptives associées aux  $V_d$  sec du  $^{36}\text{Cl}$  calculées par les différentes paramétrisations sont présentées sur le Tableau V.5.

**Tableau V.5** : Statistiques descriptives des 3 paramétrisations de  $V_d$  sec du  $^{36}\text{Cl}$ .

Paramètre	$V_d$ modèle du $^{36}\text{Cl}$ avec $V_{dg1}$ pour le $^{36}\text{Cl}$ gazeux	$V_d$ modèle du $^{36}\text{Cl}$ avec $V_{dg2}$ pour le $^{36}\text{Cl}$ gazeux	$V_d$ modèle du $^{36}\text{Cl}$ avec $V_{dg3}$ pour le $^{36}\text{Cl}$ gazeux
Minimum	$7,6 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$
Maximum	$4,9 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	$7,1 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$
Moyenne	$2,7 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	$5,9 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$
Médiane	$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$

La paramétrisation des  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  en utilisant les  $V_{dg1}$  pour le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux présentent une forte dépendance à la saison à l'image des  $V_d$  expérimentales. Cependant, les  $V_d$  obtenues par cette paramétrisation sont globalement en dessous de celles mesurées expérimentalement. Et de plus, on observe des  $V_d$  expérimentales bien plus importantes en automne et au printemps par rapport à celles du modèle. Il en résulte donc un rapport  $V_d \text{ expérimentale} / V_d \text{ modèle}$  moyen de 1,6.

La paramétrisation des  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  en utilisant les  $V_{dg2}$  pour le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux présentent une variabilité moins importante entre les différentes campagnes sans dépendance significative à la saison. Toutefois, en dépit de l'absence de saisonnalité, les  $V_d$  obtenues par cette paramétrisation permettent une très bonne estimation des  $V_d$  sec du  $^{36}\text{Cl}$  tout en donnant une plus grande importance aux paramètres micrométéorologiques. Cela explique sans doute le rapport  $V_d \text{ expérimentale} / V_d \text{ modèle}$  moyen de 1,2.

La paramétrisation des  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  en utilisant les  $V_{dg3}$  pour le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux présente des  $V_d$  en grande partie supérieures à celles obtenues expérimentalement. Cela est certainement lié aux valeurs de  $R_{cut0}$  de l'iode trois fois plus faibles que celle de l'ozone. Aucune variation saisonnière n'est observée sur cette paramétrisation mais cela n'est pas étonnant vu que les  $V_d$  de l'iode moléculaire sur l'herbe mesurées par Bah (2021) ne montraient aucun effet de saisonnalité significatif. De ce fait, le rapport  $V_d \text{ expérimentale} / V_d \text{ modèle}$  moyen avec cette paramétrisation est de 0,7.

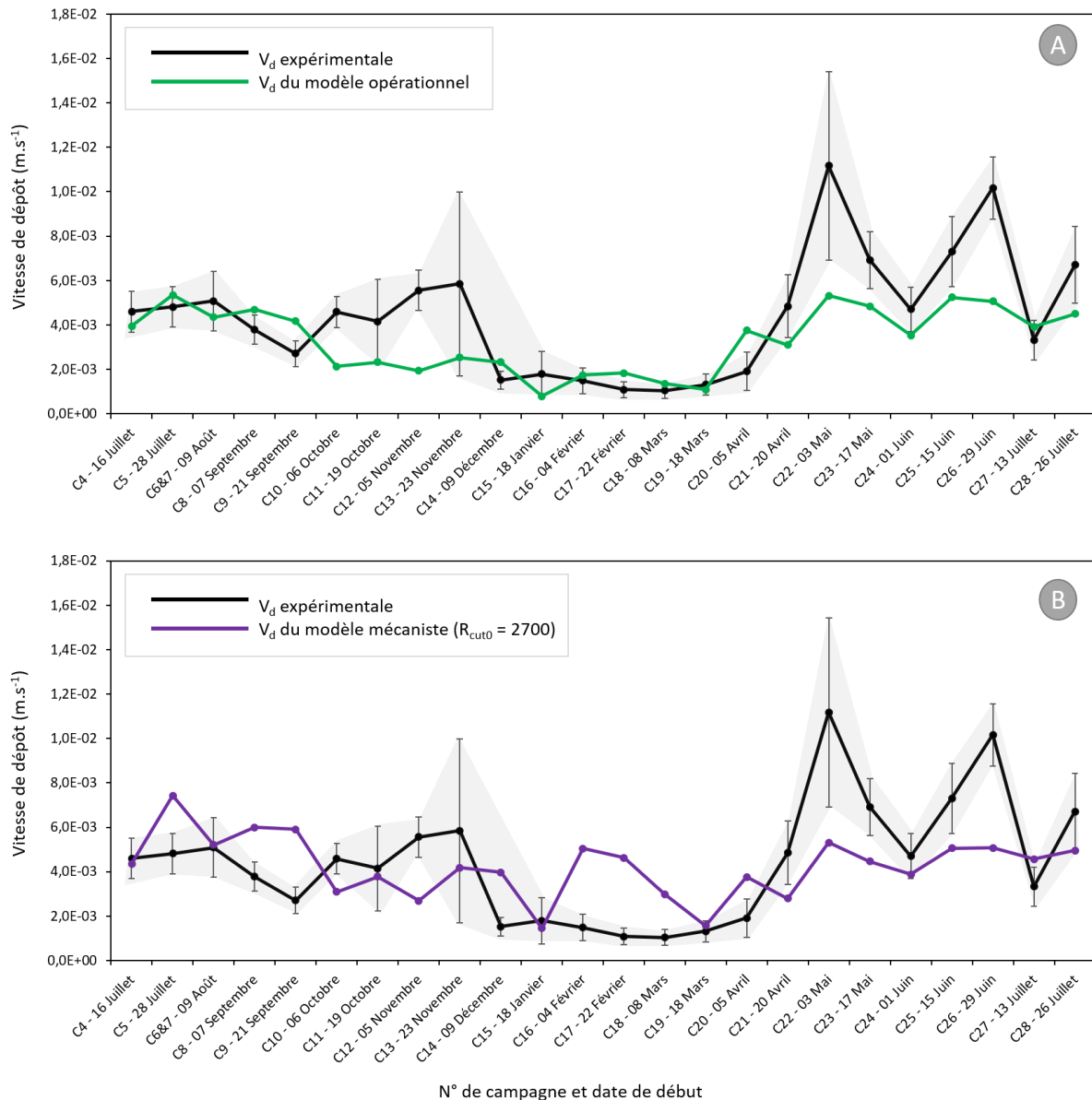
Bien que permettant une bonne estimation des  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$ , il a été entrepris d'améliorer les paramétrisations basées sur l'ozone à partir de  $V_d$  expérimentales du  $^{36}\text{Cl}$ . Ainsi, à des fins opérationnelles, une nouvelle paramétrisation a été réalisée en utilisant des valeurs de  $R_{cut}$  et  $R_g$  par saison déterminées empiriquement. Sachant que la solubilité du Cl est supérieure à celle de  $\text{O}_3$ , les valeurs de  $R_{cut}$  et  $R_g$  propres au Cl sont certainement moins importantes que celle de  $\text{O}_3$  (Hill, 1971). Ces valeurs de  $R_{cut}$  et  $R_g$  ont donc été déterminées empiriquement par saison de façon à réduire au maximum les écarts modèle-mesure (Tableau V.6).

**Tableau V.6** : Estimation semi-empirique des valeurs de  $R_{cut}$  et  $R_g$  par saisons (canopée sèche) pour le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux à partir des  $V_d$  expérimentales du  $^{36}\text{Cl}$ .

Paramètre	Saisons			
	Été	Automne	Hiver	Printemps
$R_{cut}$	700	1000	3000	400
$R_g$	300	300	600	200

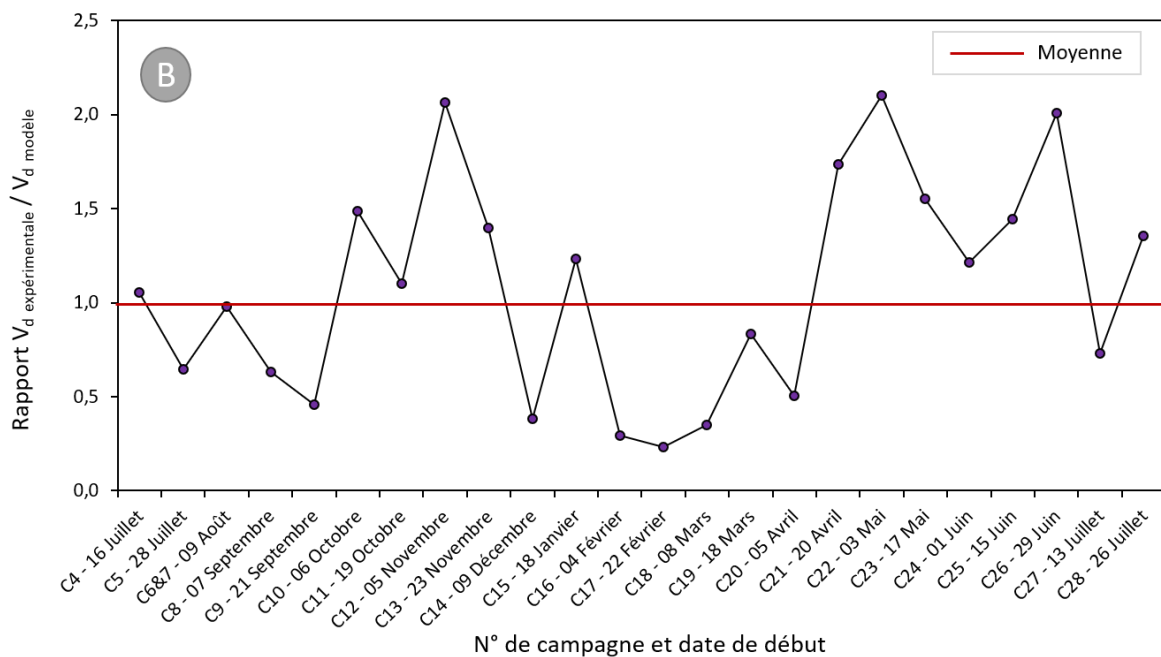
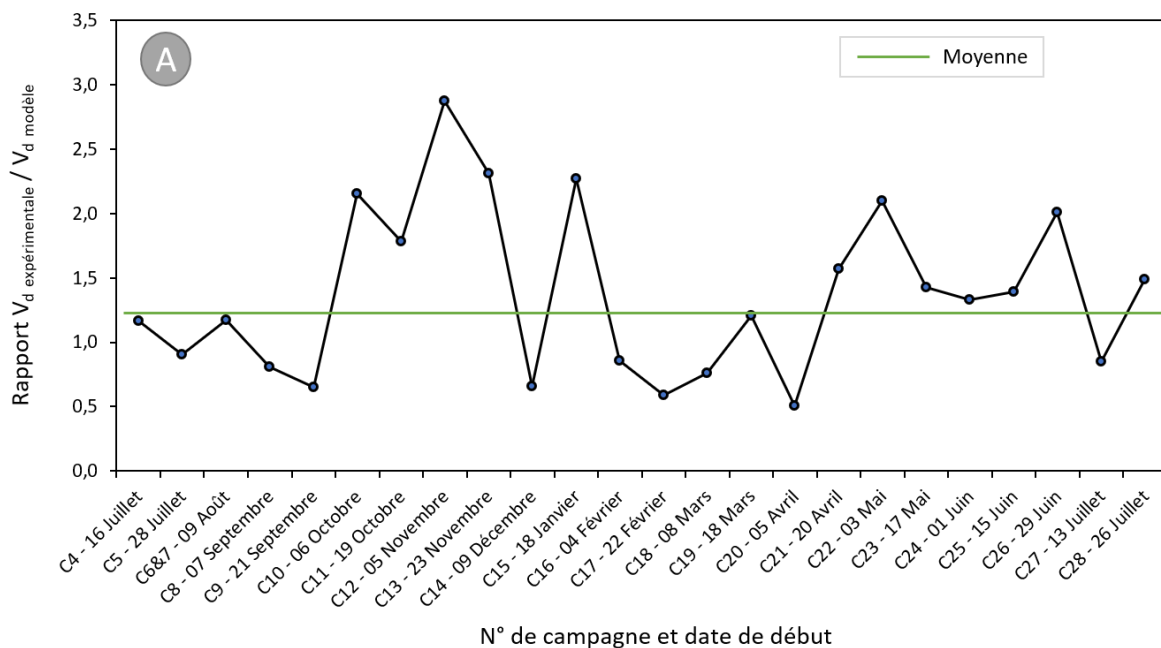
Dans une logique mécaniste, une seconde paramétrisation a été réalisée déterminant un  $R_{cut0}$  du  $\text{Cl}_2$  en utilisant un solveur de façon que le rapport  $V_d \text{ expérimentale} / V_d \text{ modèle}$  moyen soit égale à 1,0.

Les  $V_d$  expérimentales et calculées par ces deux dernières paramétrisations sont présentées en Figure V.27.



**Figure V.27 :** Vitesse de dépôt sec expérimentales du  $^{36}Cl$  en comparaison des vitesses de dépôt calculées (A) à partir du modèle par saison ; (B) à partir du modèle mécaniste.

Les rapports  $V_d$  expérimentale /  $V_d$  modèle par campagne issues de ces dernières paramétrisations sont illustrées en Figure V.28.



**Figure V.28 :** Rapports  $V_d$  expérimentale /  $V_d$  modèle par campagne (A) pour le modèle par saison ; (B) pour le modèle mécaniste.

Bien qu'empirique, la paramétrisation par saison permet une meilleure estimation des  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  (gaz et particules). Les  $V_d$  calculées à partir de cette dernière paramétrisation sont comprises entre  $7,8 \cdot 10^{-4}$  et  $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . De façon globale, les  $V_d$  calculées par le modèle diffèrent de moins d'un ordre de grandeur par rapport aux  $V_d$  obtenues expérimentalement. La plus grosse différence est observée en campagnes n° 12 avec un rapport  $V_d$  expérimentale /  $V_d$  modèle égale à 2,8. Pour la majorité des autres campagnes, les  $V_d$  du modèle montrent moins d'un facteur 2 de différence par rapport aux  $V_d$  expérimentales ou demeurent dans la zone d'incertitude. On observe aussi que les  $V_d$  modélisées

varient peu au sein d'une même saison contrairement au  $V_d$  expérimentales (particulièrement en automne et au printemps) ce qui explique sans doute le rapport  $V_d \text{ expérimentale} / V_d \text{ modèle}$  moyen de 1,3.

Avec un  $R_{\text{cut}0}$  de  $2700 \text{ s.m}^{-1}$ , les  $V_d$  calculées par le modèle mécaniste sont comprises entre  $1,4.10^{-3}$  et  $7,4.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$  avec une valeur moyenne de  $4,2.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ . La  $V_d$  moyenne calculée par le modèle est très proche de la  $V_d$  expérimentale ( $4,4.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ). Cependant, on observe que les  $V_d$  du modèle sont particulièrement élevées en hiver par rapport aux  $V_d$  expérimentales (exemple des campagnes n°16 et 17). Néanmoins, cette nouvelle paramétrisation permet une détermination raisonnable des  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe en donnant plus de poids aux paramètres micrométéorologiques.

En effet, bien qu'elle permette une bonne estimation des  $V_d$  de  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe, l'une des limites de la paramétrisation par saison est la non prise en compte des paramètres météorologiques et micrométéorologiques dans la paramétrisation de  $R_{\text{cut}}$  pour la fraction gazeuse. En effet, les résistances impactant les  $V_d$  du modèle dans cette paramétrisation des dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  gazeux sont la résistance stomatique et la résistance de cuticule. Lorsque les stomates sont ouverts (en journée d'été ou de printemps) ou partiellement ouverts (en automne), il y a un transfert du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux atmosphérique par les stomates en plus des dépôts physiques sur les feuilles. Cependant, lors de la fermeture des stomates (durant la nuit et durant tout l'hiver), la  $R_{\text{cut}}$  devient la résistance ayant le plus grand impact sur les  $V_d$  du gaz. L'absence de  $u^*$  dans la paramétrisation du  $R_{\text{cut}}$  explique sans doute les différences observées en automne entre les  $V_d$  du modèle par saison et celles mesurées expérimentalement.

En dehors des paramètres météorologiques et micrométéorologiques, le facteur susceptible d'augmenter le transfert de  $^{36}\text{Cl}$  vers la plante est l'humidité de la surface foliaire. Il a en effet été prouvé qu'une surface foliaire mouillée réduisait considérablement la résistance de surface augmentant donc les dépôts des gaz (Zhang et al., 2003). Bien que l'humidité de la canopée ait été paramétrée dans le modèle de dépôt de gaz, on ne peut éliminer l'hypothèse que la canopée ait été mouillée en dehors des moments prédits par le modèle.

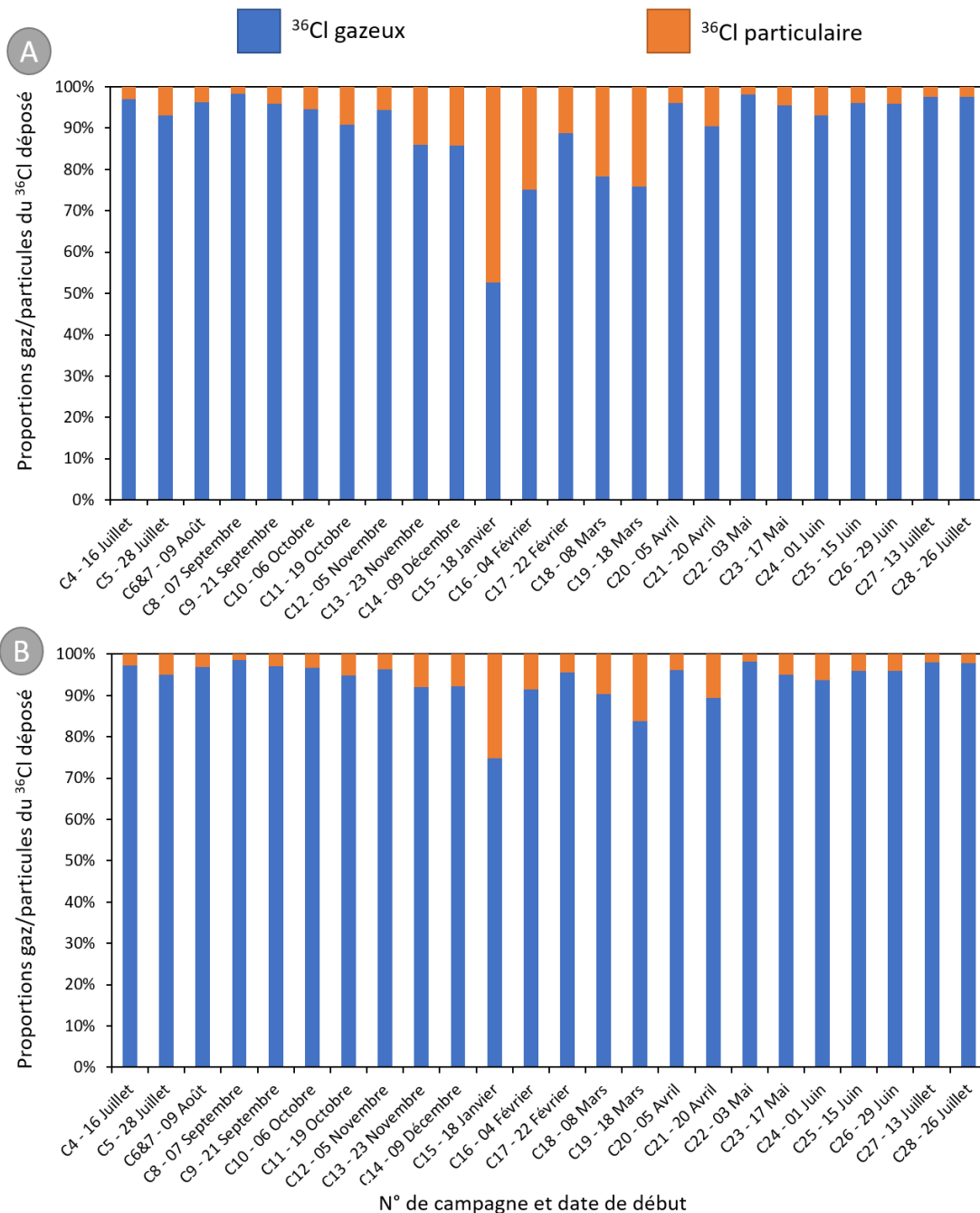
Aussi, concernant le diamètre du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire, il a été fixé dans le modèle à la suite d'une seule mesure qui pourrait ne pas refléter le profil du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire du site d'étude sur toute l'étendue des campagnes. Bien que la taille de particule paramétrée soit la plus représentative du mode accumulation de l'aérosol atmosphérique, la condensation du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux sur des particules de plus grande taille ou la présence de nucléation à la suite des émissions gazeuses du  $^{36}\text{Cl}$  pourraient aussi impacter les  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe.

Il faut toutefois retenir que le dépôt sec est un processus complexe affecté par les conditions météorologiques, les facteurs biologiques, et les propriétés physico-chimiques de l'espèce considérée. Tous ces facteurs sont source d'incertitudes rendant difficile une modélisation parfaite des dépôts (Zhang et al., 2003). Même pour des conditions atmosphériques et de surface homogène, une mauvaise description des propriétés du couvert végétal ou un stress hydrique de la plante peut conduire à de grosses différences entre les vitesses de dépôt calculées et celles observées. En dépit de ces incertitudes, les deux modèles (modèle par saison et modèle mécaniste) développés dans cette étude permettent une bonne estimation des  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  à partir des concentrations de  $^{36}\text{Cl}$  atmosphériques et des paramètres météorologiques et micrométéorologiques.

#### V.1.4 Contribution du $^{36}\text{Cl}$ gazeux et du $^{36}\text{Cl}$ particulaire aux flux de dépôt sec du $^{36}\text{Cl}$

Les flux de dépôt déterminés expérimentalement dans cette étude ne permettent pas de discriminer l'apport dû au  $^{36}\text{Cl}$  gazeux de celui résultant du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire. Toutefois, les  $V_d$  du modèle étant du

même ordre de grandeur que les  $V_d$  expérimentales, on peut utiliser les modèles de dépôt afin d'évaluer les dépôts liés à chaque fraction (Figure V.29).



**Figure V.29 :** Proportion de  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et de  $^{36}\text{Cl}$  particulaire déposée pour chacune des campagnes (proportion calculée (A) à partir du modèle par saison ; (B) à partir du modèle mécaniste).

Sur le modèle par saison, on observe que pour l'ensemble des campagnes, les dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  gazeux représentent en moyenne 90,5% contre 9,5% pour le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire. On observe aussi que les dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  particulaire sont plus importants sur les campagnes ayant eu lieu en hiver. Cela s'explique d'une part par de teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  particulaire plus importantes à cette période, les fortes valeurs de  $u^*$  mais aussi le dépôt moins important de  $^{36}\text{Cl}$  gazeux du fait de fortes valeurs de  $R_{st}$  et  $R_{cut}$  dans la paramétrisation du dépôt gazeux.

Sur le modèle mécaniste, on observe également que les dépôts du  $^{36}\text{Cl}$  sont dominés par la fraction gazeuse qui représente en moyenne 93,8% contre 6,2% pour la fraction particulaire. On observe également que la proportion de dépôt du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire est moins importante en hiver par rapport à celle calculée par le modèle opérationnel. Cela s'explique par le fait que les  $R_{\text{cut}}$  du gaz dans le modèle mécaniste sont fortement liés à  $u^*$ . Ainsi, les fortes valeurs de  $u^*$  en hiver augmentent simultanément les  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire et du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux.

Les dépôts du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire particulièrement importants en campagne n°15 sont donc dus d'une part à la dominance de la fraction particulaire du  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique sur cette campagne mais aussi aux faibles vitesses de dépôt du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux induisant un dépôt moins important du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux. En effet, les dépôts plus importants du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux sur les autres campagnes sont liés aux concentrations en  $^{36}\text{Cl}$  gazeux plus importantes dans l'atmosphère et aux  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux calculées par le modèle étant un ordre de grandeur au-dessus de celles calculées pour les particules. Il faut aussi ajouter que la diffusivité des gaz est supérieure à celle des particules (Telly Bah et al., 2020). Il faut néanmoins garder à l'esprit que ces résultats restent estimatifs et dépendent fortement de la paramétrisation du modèle de dépôt et du diamètre des particules.

#### V.1.5 Contribution des dépôts secs aux études géochimiques du $^{36}\text{Cl}$

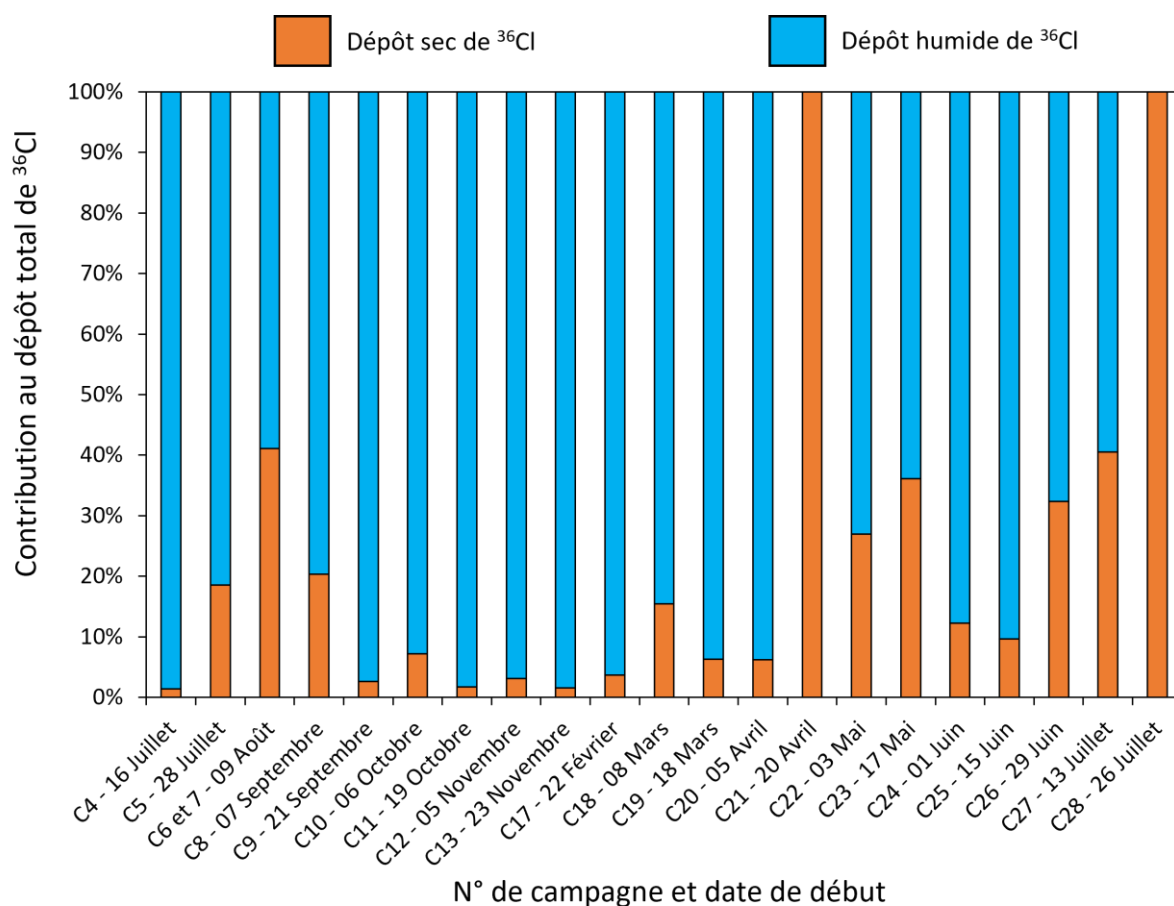
Dans la littérature, les dépôts secs de  $^{36}\text{Cl}$  sont généralement considérés comme négligeables par rapport aux dépôts humides. Or, les résultats obtenus dans cette étude ont montré que les dépôts secs et humides étaient équivalents sur notre site d'étude. Cependant, la PTILH est assez spécifique car soumise aux rejets chroniques (gazeux et liquides) de  $^{36}\text{Cl}$  par l'usine Orano La Hague. De ce fait, la proportion des dépôts secs par rapport aux dépôts humides de  $^{36}\text{Cl}$  pourrait être différente sur des sites plus éloignés. Afin de déterminer la contribution des dépôts secs au dépôt total du  $^{36}\text{Cl}$ , il a été entrepris de calculer des flux de dépôt sec et humide du  $^{36}\text{Cl}$  sur notre site d'étude en utilisant le Cl mesuré dans nos échantillons et le rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  du bruit de fond environnemental. L'utilisation du Cl pour le calcul du  $^{36}\text{Cl}$  permet en effet de s'affranchir des apports de  $^{36}\text{Cl}$  liés aux rejets de l'usine. Les flux de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  ont ainsi été calculés à partir des flux de dépôt du Cl et en utilisant un rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  de  $2,9 \cdot 10^{-14}$ . Ce rapport correspondant à celui de l'eau de pluie mesuré au Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg est similaire à celui estimé par Johnston and McDermott (2008) pour cette région. A travers son étude sur le Cl atmosphérique en milieu côtier, Junge (1957) a mesuré du Cl gazeux en quantité équivalente avec le Cl particulaire. Sachant que les teneurs en Cl gazeux dans notre étude présentent de fortes incertitudes, le Cl gazeux sur notre site d'étude a été considéré comme équivalent à celui du Cl particulaire. Les concentrations en  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et  $^{36}\text{Cl}$  particulaires ont donc été calculées à partir des concentrations du Cl particulaire et en utilisant un rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  de  $2,9 \cdot 10^{-14}$ . Les flux de dépôt sec ont ensuite été calculés par le modèle de dépôt sec en considérant une concentration atmosphérique constante en  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et en  $^{36}\text{Cl}$  particulaire.

Le Tableau V.7 présente les teneurs recalculées en  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et particulaire, ainsi que les flux de dépôt sec et humide obtenus avec cette approche.

**Tableau V.7** : Teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique et flux de dépôt sec et humide de  $^{36}\text{Cl}$  (hors influence des rejets chroniques de l'usine).

N° campagne et date de début	Flux dépôt humide du $^{36}\text{Cl}$ ( $\text{at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )	Teneur en $^{36}\text{Cl}$ (gazeux et particulaire) $10^3 \text{at.m}^{-3}$ d'air	Flux dépôt sec du $^{36}\text{Cl}$ ( $\text{at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )
C4 - 16 Juillet	83,5	0,2	1,2
C5 - 28 Juillet	49,6	1,8	11,3
C6 et 7 - 09 Août	6,9	0,9	4,8
C8 - 07 Septembre	10,3	0,5	2,6
C9 - 21 Septembre	323,2	1,7	8,6
C10 - 06 Octobre	18,2	0,5	1,4
C11 - 19 Octobre	366,2	1,6	6,3
C12 - 05 Novembre	90,6	1,0	2,9
C13 - 23 Novembre	419,6	1,6	6,6
C17 - 22 Février	125,2	1,8	4,7
C18 - 08 Mars	25,9	2,0	4,7
C19 - 18 Mars	49,1	1,1	3,3
C20 - 05 Avril	72,6	0,9	4,8
C21 - 20 Avril	0,0	0,9	4,9
C22 - 03 Mai	12,1	0,8	4,5
C23 - 17 Mai	10,7	1,1	6,1
C24 - 01 Juin	56,1	1,4	7,9
C25 - 15 Juin	48,9	0,8	5,2
C26 - 29 Juin	4,7	0,4	2,2
C27 - 13 Juillet	5,6	0,7	3,8
C28 - 26 Juillet	0,0	0,4	2,34

La Figure V.30 présente la contribution de chaque mécanisme de dépôt au dépôt total de  $^{36}\text{Cl}$ .



**Figure V.30** : Contribution de chaque mécanisme au dépôt total de <sup>36</sup>Cl sur la PTILH (hors influence des rejets chroniques de l'usine).

On peut y observer que même sans l'influence des rejets chroniques de <sup>36</sup>Cl par l'usine, les dépôts secs représentent en moyenne 19,4% du dépôt total de <sup>36</sup>Cl contre 80,6% pour les dépôts humides. Il est également intéressant de noter que la contribution du dépôt sec sur certaines campagnes peut atteindre 40% du dépôt total malgré la présence de précipitations lors de ces campagnes. Il faut toutefois retenir que ces flux de dépôt sec sont calculés pour l'herbe et pourraient donc être plus importants pour les végétaux supérieurs et moins importants sur d'autres couverts.

## V.2 Modélisation des dépôts humides

### V.2.1 Modélisation du dépôt humide du <sup>36</sup>Cl particulaire

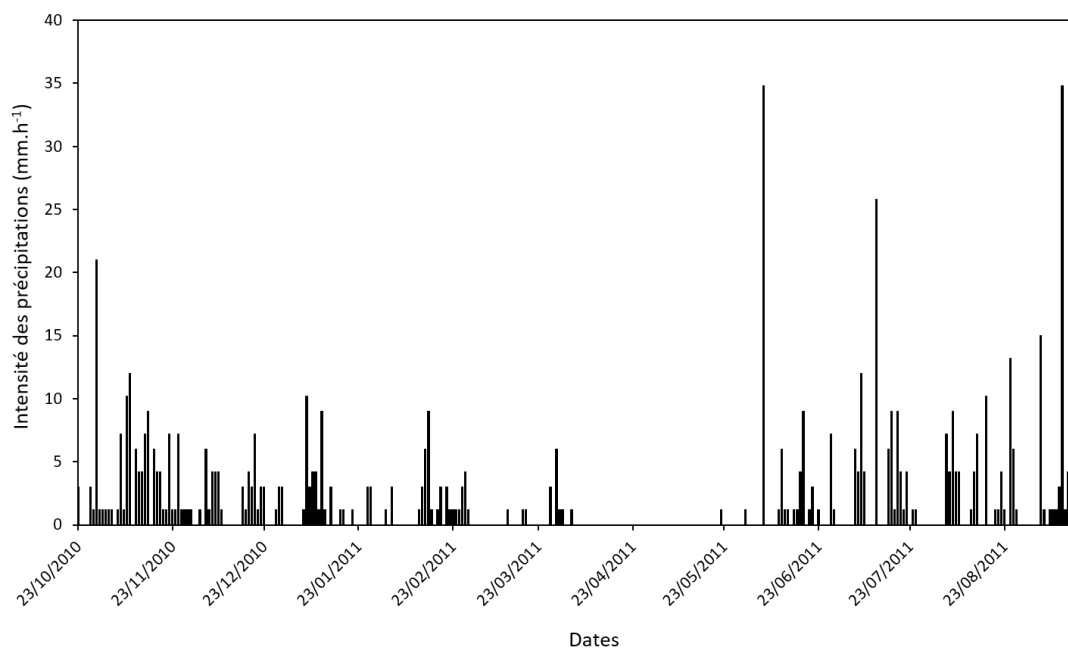
Dans la littérature, il existe des différences de plusieurs ordres de grandeur dans la paramétrisation du coefficient de rabattement pour une même taille de particule. Il convient donc dans un premier temps de déterminer la meilleure paramétrisation à appliquer au <sup>36</sup>Cl particulaire.

#### V.2.1.1 Détermination des coefficients A et B pour la paramétrisation $A P_o^B$

Sachant que la modélisation du dépôt humide des particules dépend fortement de leur diamètre, trois paramétrisations issues de la littérature ont été appliquées au <sup>210</sup>Pb du fait de son diamètre de particule très proche de celui du <sup>36</sup>Cl. Pour rappel, le but de cette paramétrisation du rabattement du <sup>210</sup>Pb est de déterminer les coefficients A et B permettant la meilleure estimation des dépôts humides par "washout" des particules de diamètre 0,4 µm. Ces paramétrisations ont été réalisées sur les données du projet INOGEV réalisé en 2011 à partir des données météorologiques relatives aux



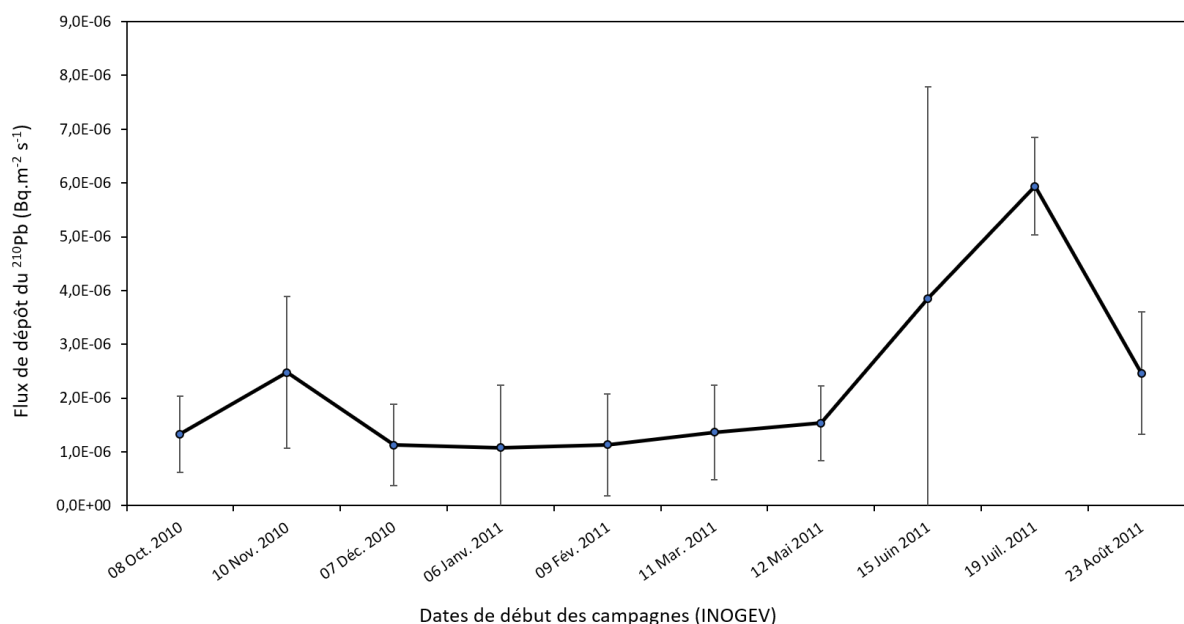
précipitations, aux concentrations de  $^{210}\text{Pb}$  dans l'air (fraction particulaire) et dans l'eau de pluie (Laguionie et al., 2014). L'intensité des précipitations ( $P_o$ ) était comprise entre 1,2 et 34,8  $\text{mm.h}^{-1}$  avec une valeur moyenne de 2,1  $\text{mm.h}^{-1}$  sur toute la période des précipitations (Figure V.31).



**Figure V.31** : Intensité des précipitations ( $P_o$ ) sur toute la durée des prélèvements du projet INOGEV.

Les intensités de précipitations comprises entre 1,2 et 1,7  $\text{mm.h}^{-1}$  représentaient 72,2% des données ; celles comprises entre 1,7 et 3,2  $\text{mm.h}^{-1}$  représentaient 16,5% des données ; et celles supérieures à 3,2  $\text{mm.h}^{-1}$  représentaient 11,3% des données. On observe donc  $P_o$  était majoritairement inférieure à 2  $\text{mm.h}^{-1}$ .

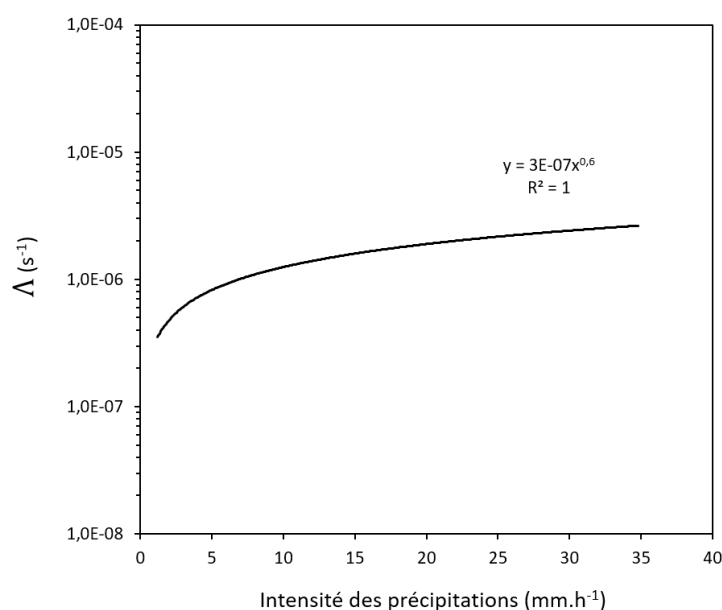
Les flux de dépôt humide de  $^{210}\text{Pb}$  mesurés lors des campagnes INOGEV sont présentés en Figure V.32. Ces flux de dépôt humide sont compris entre  $1,1 \cdot 10^{-6}$  et  $5,9 \cdot 10^{-6} \text{ Bq.m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  avec une valeur moyenne de  $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ Bq.m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (médiane =  $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ Bq.m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). On observe que ces flux de dépôt sont relativement stables entre décembre et mai tandis que les flux les plus importants ont été mesurés en Juin et en Juillet.



**Figure V.32** : Flux de dépôt humide de <sup>210</sup>Pb (INOGEV).

#### V.2.1.1.1 Paramétrisation de Sparmacher et al. (1993)

Les coefficients de rabattement ( $\Lambda$ , s<sup>-1</sup>) du <sup>210</sup>Pb obtenus sur les données INOGEV par la paramétrisation du rabattement des particules ( $d_p = 0,43 \mu\text{m}$ ) de Sparmacher sont illustrés en Figure V.33.

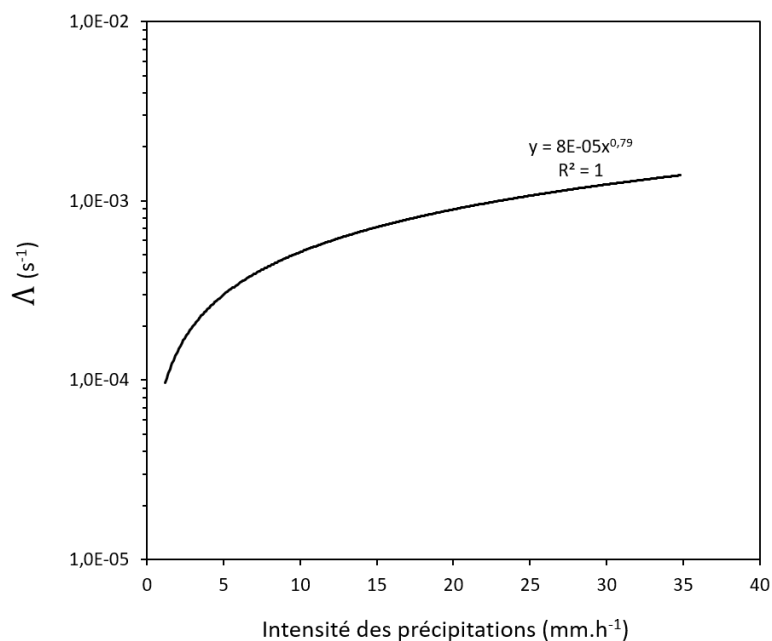


**Figure V.33** : Coefficients de rabattement du <sup>210</sup>Pb (paramétrisation de Sparmacher et al. (1993)).

On observe qu'avec la paramétrisation de Sparmacher, le  $\Lambda$  du <sup>210</sup>Pb est compris entre  $3,5 \cdot 10^{-7}$  et  $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  avec un rabattement moyen sur tous les épisodes de pluie de  $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

#### V.2.1.1.2 Paramétrisation de Baklanov and Sørensen (2001)

Les coefficients de rabattement ( $\Lambda$ , s<sup>-1</sup>) du <sup>210</sup>Pb obtenus sur les données INOGEV par la paramétrisation du rabattement des particules ( $d_p < 2,8 \mu\text{m}$ ) de Baklanov sont illustrés en Figure V.34.

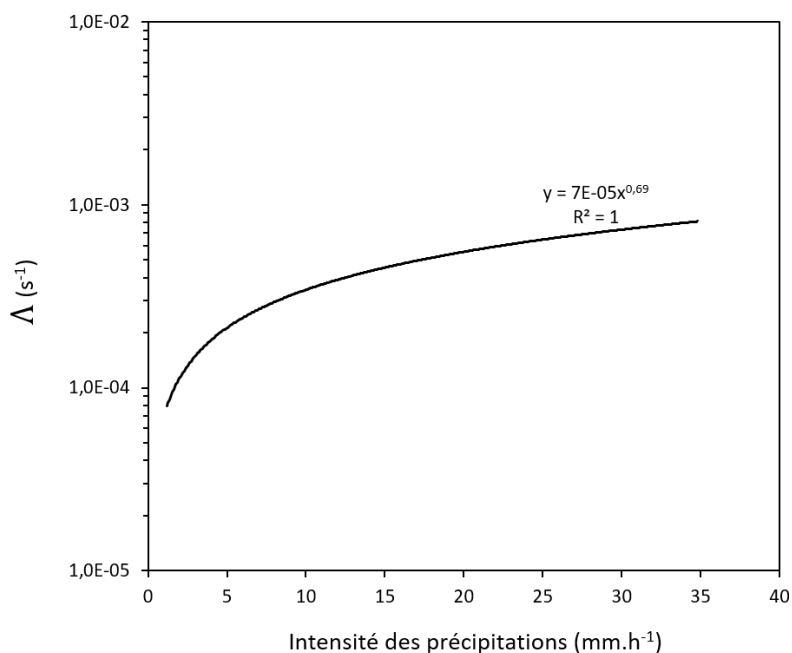


**Figure V.34** : Coefficients de rabattement du <sup>210</sup>Pb (paramétrisation de Baklanov and Sørensen (2001)).

On observe qu'avec la paramétrisation de Baklanov, le  $\Lambda$  du <sup>210</sup>Pb est compris entre  $9,7 \cdot 10^{-5}$  et  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  avec un rabattement moyen sur tous les épisodes de pluie de  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Ces  $\Lambda$  sont deux ordres de grandeur au-dessus de ceux de Sparmacher.

#### V.2.1.1.3 Paramétrisation de Jylhä (1991)

Les coefficients de rabattement ( $\Lambda, \text{ s}^{-1}$ ) du <sup>210</sup>Pb obtenus sur les données INOGEV par la paramétrisation du rabattement des particules ( $d_p = 0,48 \text{ }\mu\text{m}$ ) de Jylhä sont illustrés en Figure V.35.



**Figure V.35** : Coefficients de rabattement du <sup>210</sup>Pb (paramétrisation de Jylhä (1991)).

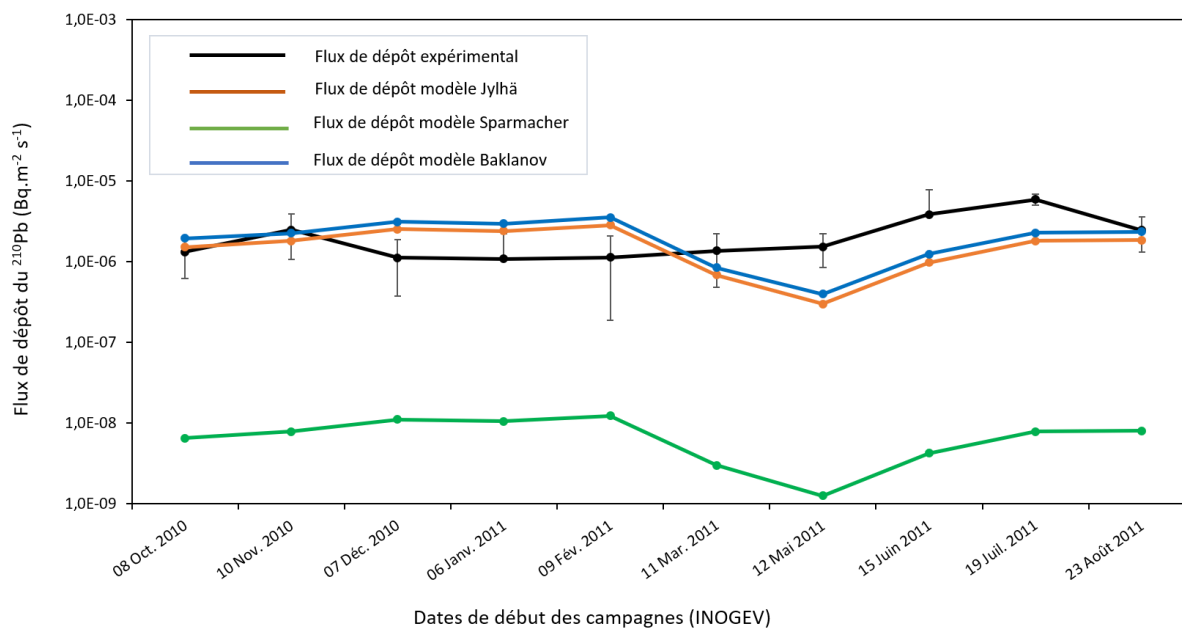
On observe qu'avec la paramétrisation de Jylhä, le  $\Lambda$  du  $^{210}\text{Pb}$  est compris entre  $7,9 \cdot 10^{-5}$  et  $8,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  avec un rabattement moyen sur tous les épisodes de pluie de  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Ces  $\Lambda$  sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés avec la paramétrisation de Baklanov mais deux ordres de grandeur au-dessus de ceux calculés par la paramétrisation de Sparmacher.

#### V.2.1.1.4 Comparaison modèle-mesure

A partir des  $\Lambda$  ont été déterminées des concentrations en  $^{210}\text{Pb}$  dans l'air à l'issue de chaque épisode pluvieux. Les flux de dépôt humide ont par la suite été déterminés en calculant la portion de  $^{210}\text{Pb}$  dans l'atmosphère ayant été rabattu. Les flux de dépôt humide du  $^{210}\text{Pb}$  calculés à partir des 3 paramétrisations testées ont été réalisés moyennant un certain nombre d'hypothèses :

- la concentration atmosphérique du  $^{210}\text{Pb}$  dans la colonne d'air est homogène ;
- pendant les périodes de pluie, la hauteur de la couche limite atmosphérique coïncide avec la hauteur sous les nuages ;
- sur la base du temps de recharge atmosphérique du  $^{210}\text{Pb}$  estimé à 1,2 jour par Caillet et al. (2001), la concentration atmosphérique en  $^{210}\text{Pb}$  est considérée comme nulle à la suite d'un épisode de pluie ; cependant, la recharge de l'atmosphère en  $^{210}\text{Pb}$  est considérée comme totale entre deux épisodes pluvieux ;
- le dépôt humide est considéré comme étant principalement du "washout".

Les flux de dépôt calculés par les différentes paramétrisations sont illustrés en Figure V.36.



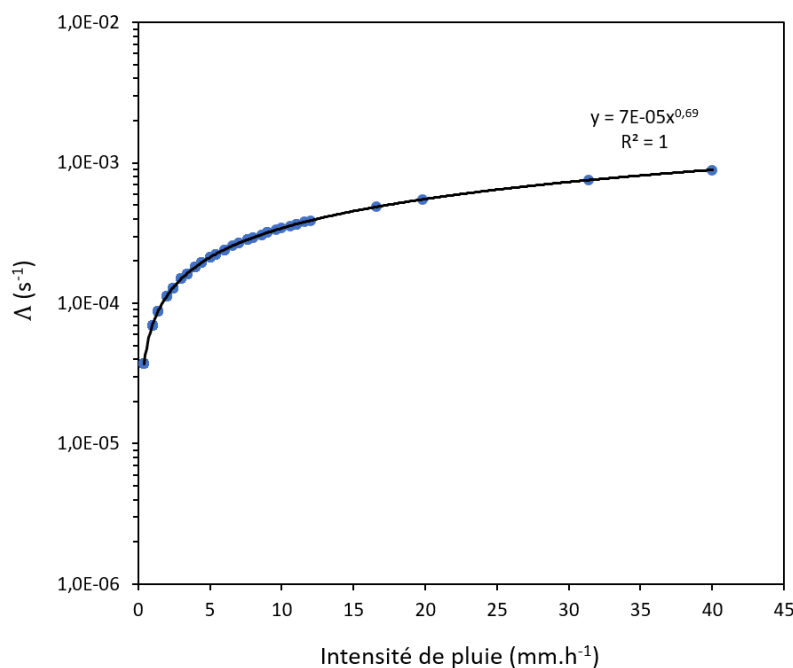
**Figure V.36** : Flux de dépôt humide du  $^{210}\text{Pb}$  calculés par les trois paramétrisations testées en comparaison des flux de dépôt expérimentaux.

Les flux de dépôt humide calculés par la paramétrisation de Sparmacher sont compris entre  $1,2 \cdot 10^{-9}$  et  $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  avec un flux de dépôt moyen de  $7,3 \cdot 10^{-9} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (valeur médiane =  $7,8 \cdot 10^{-9} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Les flux de dépôt calculés en utilisant cette paramétrisation sont 2 ordres de grandeur en dessous du flux de dépôt expérimental.

En revanche, les flux de dépôt humide calculés par les paramétrisations de Baklanov et Jylhä sont du même ordre de grandeur que les flux de dépôt expérimentaux. Les flux calculés par la paramétrisation de Baklanov sont compris entre  $3,9.10^{-7}$  et  $3,5.10^{-6}$   $\text{Bq.m}^{-2} \text{s}^{-1}$  avec un flux moyen de  $2,1.10^{-6}$   $\text{Bq.m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (valeur médiane =  $2,2.10^{-6}$   $\text{Bq.m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ). Quant aux flux calculés par la paramétrisation de Jylhä, ils sont compris entre  $2,9.10^{-7}$  et  $2,8.10^{-6}$   $\text{Bq.m}^{-2} \text{s}^{-1}$  avec un flux moyen de  $1,6.10^{-6}$   $\text{Bq.m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (valeur médiane =  $1,8.10^{-6}$   $\text{Bq.m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ). Les flux de dépôt humide calculés par les paramétrisations de Baklanov et Jylhä sont globalement en bon accord avec les flux de dépôt mesurés expérimentalement. Elles demeurent cependant au-dessus des flux de dépôt expérimentaux de Décembre à Février et en dessous de ces derniers entre Mai et Juillet. L'une des limites de ces paramétrisations est leur dépendance à l'intensité des précipitations principalement mais aussi à la répartition des épisodes pluvieux au cours de la campagne expérimentale. Toutefois, sachant qu'il existe bien souvent des différences de plusieurs ordres de grandeur entre les paramétrisations du dépôt humide et les dépôts expérimentaux, les paramétrisations de Jylhä et Baklanov raisonnablement proche des mesures effectuées peuvent conséquemment être utilisées afin de paramétrer le dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire. Sur la base du diamètre de particule plus précis et correspondant parfaitement à celui du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire, la paramétrisation du rabattement du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire sera réalisée en utilisant la paramétrisation de Jylhä.

#### V.2.1.2 Modélisation des dépôts humides du $^{36}\text{Cl}$ particulaire

A partir de l'intensité des précipitations et des coefficients A et B déterminés par Jylhä pour les particules de  $0,48 \mu\text{m}$  de diamètre, les  $\Lambda$  du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire ont été déterminés sur le site d'étude à fréquence de 30 minutes. La Figure V.37 illustre les  $\Lambda$  du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire en fonction de l'intensité des précipitations.



**Figure V.37** : Coefficient de rabattement du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire en fonction de l'intensité des précipitations ; les points correspondent aux intensités de précipitations rencontrées lors des campagnes sur la PTILH.

On observe que les  $\Lambda$  du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire lors des événements pluvieux sont compris entre  $3,7.10^{-5}$  et  $8,9.10^{-4} \text{s}^{-1}$  avec une valeur moyenne de  $7,7.10^{-5} \text{s}^{-1}$ . Ne dépendant que de l'intensité de la pluie, on observe que le  $\Lambda$  du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire est particulièrement important pour les grosses intensités

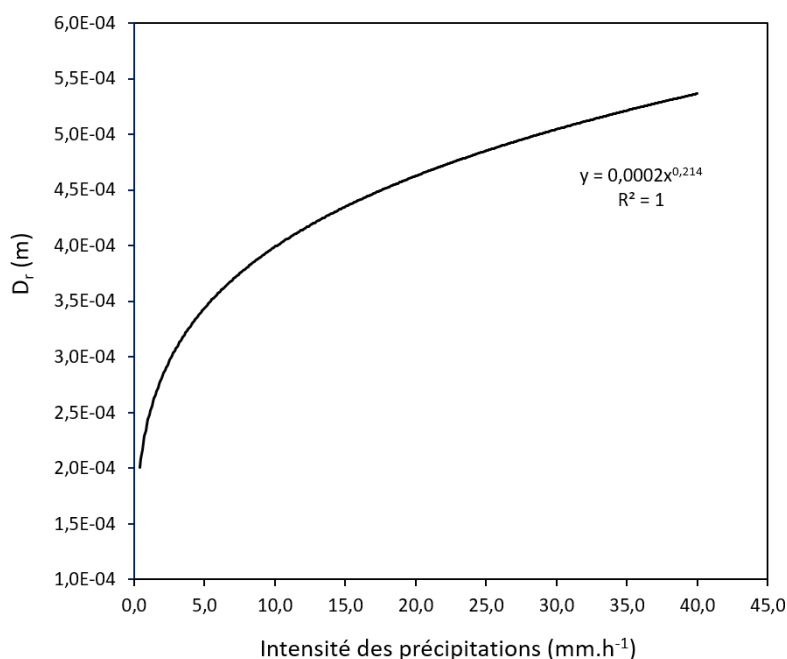
pluvieuses. Toutefois, sachant que durant les campagnes expérimentales, l'intensité des précipitations était majoritairement comprise entre 0,4 et 2,2 mm.h<sup>-1</sup> (87,6% des données), le  $\Lambda$  du <sup>36</sup>Cl particulaire est donc majoritairement autour de 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup>. Le  $\Lambda$  moyen du <sup>36</sup>Cl particulaire calculé par le modèle est du même ordre de grandeur que celui généralement mesuré pour les particules submicroniques qui est de 5.10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> (Sportisse, 2007). Il reste toutefois inférieur au  $\Lambda$  générique des radionucléides défini par l'IRSN à 1.10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> (Vendel, 2007).

#### V.2.2 Modélisation du dépôt humide du <sup>36</sup>Cl gazeux

Afin de calculer le coefficient du rabattement du <sup>36</sup>Cl gazeux à partir de l'expression générique du "washout" des gaz solubles, il faut préalablement déterminer trois grandeurs à savoir le diamètre représentatif des gouttes de pluie ( $D_r$ ), la vitesse terminale de chute ( $U_r$ ) et le coefficient de transfert de masse ( $K_c$ ).

##### V.2.2.1 Diamètre représentatif des gouttes de pluie

A partir de l'intensité des précipitations acquise sur le site d'étude à fréquence de 30 minutes, le diamètre représentatif des gouttes de pluie ( $D_r$ ) a été calculé à la même fréquence en utilisant la paramétrisation proposée par Andronache (2003). La Figure V.38 illustre les  $D_r$  en fonction de l'intensité des précipitations.

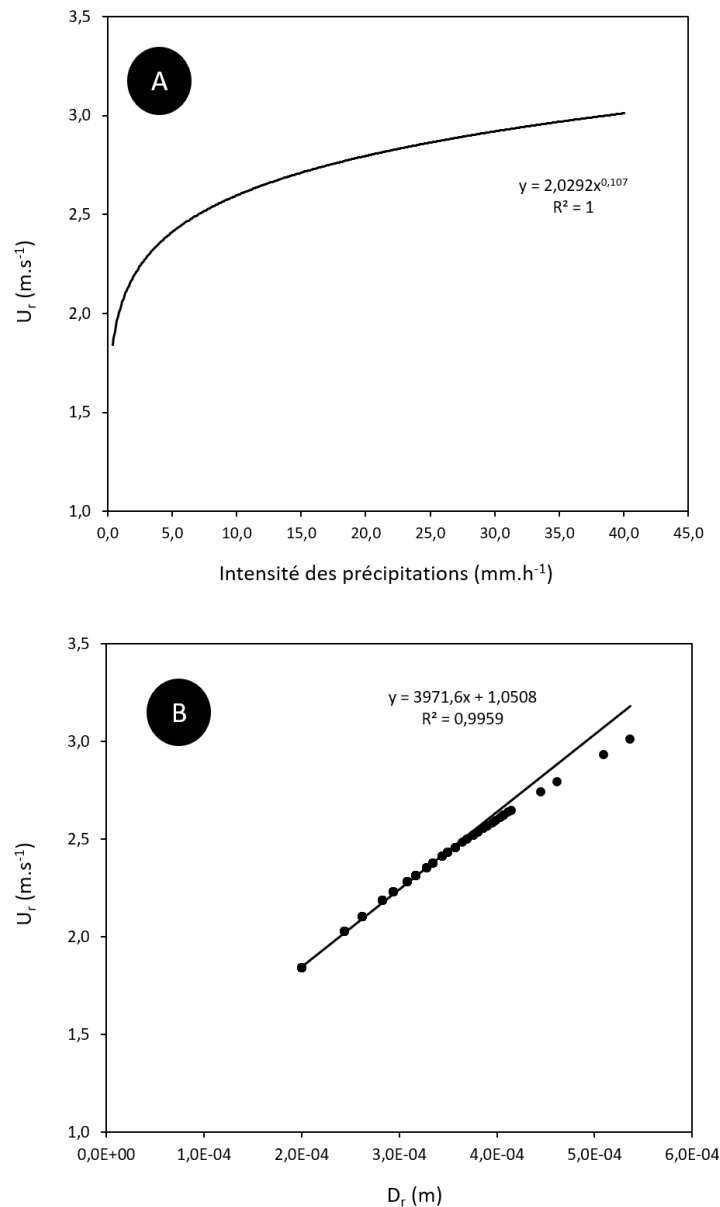


**Figure V.38** : Diamètre représentatif des gouttes de pluie en fonction de l'intensité des précipitations.

On observe donc que les gouttes de pluie sur le site d'étude ont un diamètre compris entre 0,2 et 0,5 mm avec un diamètre moyen de 0,2 mm. Selon les travaux de Pruppacher and Beard (1970), les gouttes ayant un diamètre inférieur à 0,3 mm peuvent être considérées comme parfaitement sphériques et les changements de forme lors de la chute peuvent être négligés. Or, 90% des  $D_r$  calculés par le modèle sont en dessous de 0,3 mm traduisant donc que les gouttes ont globalement une forme parfaitement sphérique. Cela s'explique sans doute par l'intensité des précipitations sur le site d'étude qui était principalement en dessous de 2 mm.h<sup>-1</sup> ce qui correspond à des événements pluvieux dits faibles selon la classification des événements pluvieux de Mircea and Stefan (1998).

### V.2.2.2 Vitesse terminale de chute des gouttes de pluie

La vitesse terminale de chute des gouttes de pluie ( $U_r$ ) a été calculée à partir du diamètre représentatif des gouttes à fréquence de 30 minutes en utilisant la paramétrisation de Kessler (1969). La Figure V.39 illustre les  $U_r$  en fonction de l'intensité des précipitations et du diamètre représentatif des gouttes.

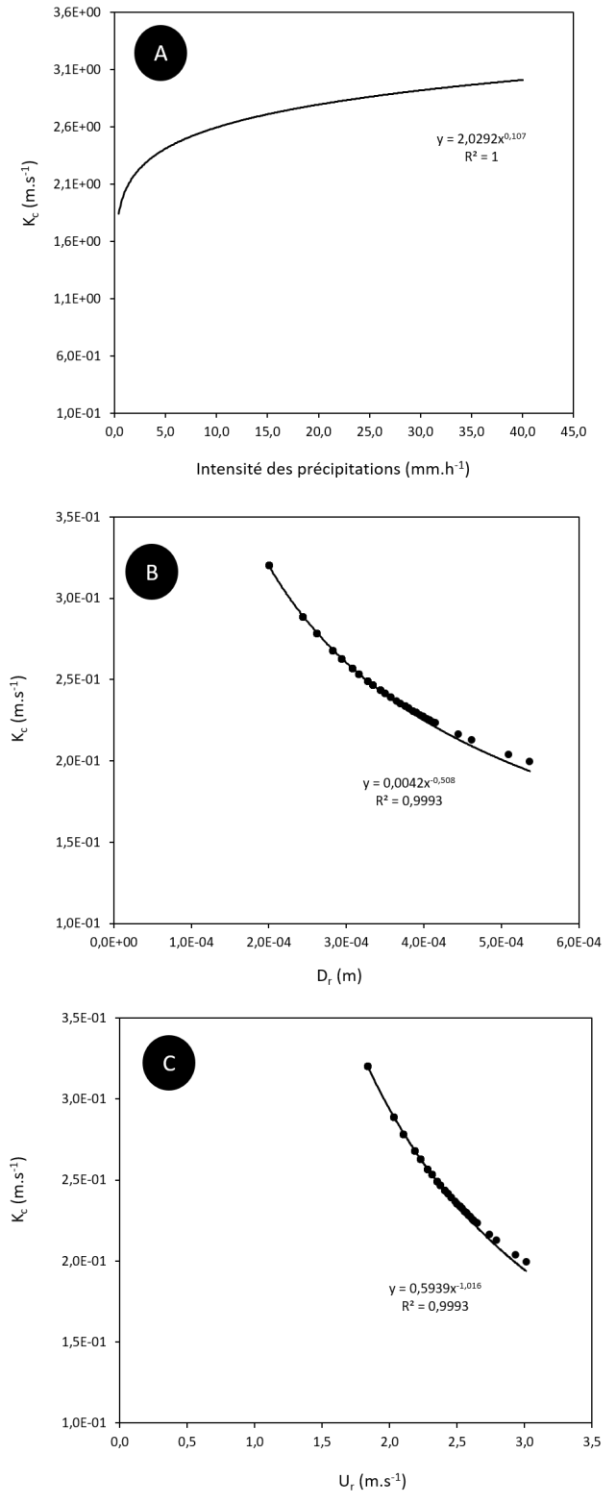


**Figure V.39** : Vitesse terminale de chute des gouttes de pluie en fonction (A) de l'intensité des précipitations ; (B) du diamètre représentatif des gouttes.

Les vitesses terminales de chute des gouttes de pluie sur le site d'étude étaient comprises entre 1,8 et 3 m.s<sup>-1</sup> avec une valeur moyenne de 2 m.s<sup>-1</sup>. Bien qu'elle ne soit pas directement liée à l'intensité des précipitations, on observe en Figure V.39.A que les valeurs de  $U_r$  croissent à mesure que l'intensité des précipitations augmente. Cela s'explique par sa relation au  $D_r$  qui est lui-même paramétré en fonction de l'intensité des précipitations (Figure V.39.B). De plus, sur un plan physique, l'augmentation en taille du  $D_r$  implique une masse plus importante de la goutte de pluie, donc une énergie cinétique de chute plus importante.

### V.2.2.3 Coefficient de transfert de masse du $^{36}\text{Cl}$ gazeux

Le coefficient de transfert de masse ( $K_c$ ) a été calculé à fréquence de 30 minutes à partir du diamètre représentatif, de la vitesse terminale de chute des gouttes et du coefficient de diffusivité dans l'air du  $\text{Cl}_2$ . La Figure V.40 illustre les  $K_c$  calculés par le modèle en fonction de l'intensité des précipitations, du diamètre représentatif et de la vitesse terminale de chute des gouttes.



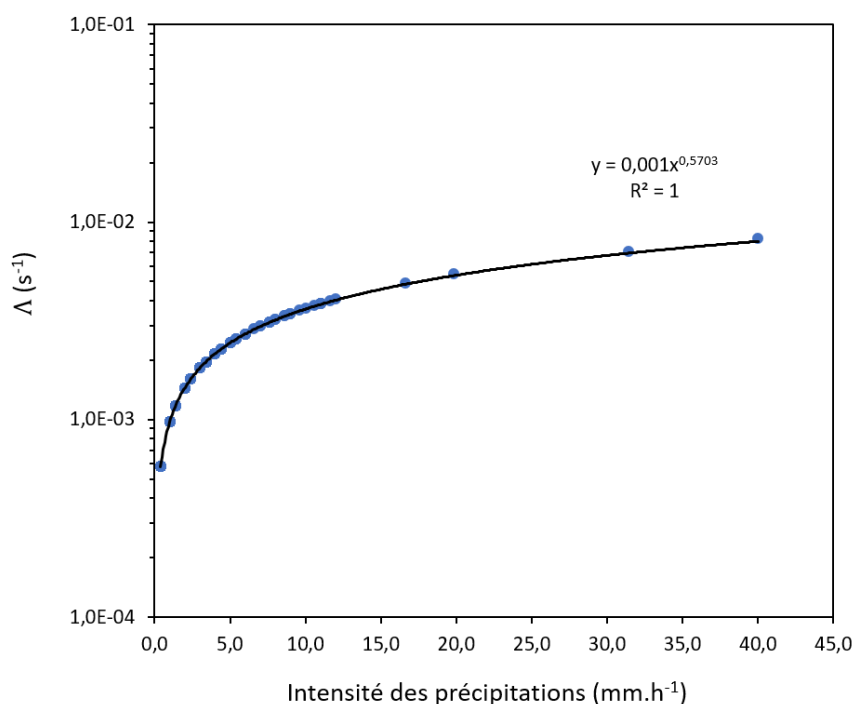
**Figure V.40 :** Coefficient de transfert de masse en fonction (A) de l'intensité de la pluie ; (B) du diamètre représentatif des gouttes ; (C) de la vitesse terminale de chute des gouttes.



On observe donc que les valeurs de  $K_c$  du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux sont comprises entre  $0,1$  et  $0,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  avec une valeur moyenne de  $0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les valeurs de  $K_c$  du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux calculé par le modèle sont proche du  $K_c$  de  $0,3$  de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (réputé pour être facilement lessivé par la pluie) pour des conditions environnementales assez proches ( $P_o = 1 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$  ;  $D_r = 0,1 \text{ mm}$  et  $U_r = 0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (Seinfeld and Pandis, 2016). On observe aussi que le  $K_c$  est plus important pour les faibles intensités pluvieuses et moins important pour les fortes intensités pluvieuses (Figure V.40.A). Sur un plan mathématique, cela s'explique par sa paramétrisation en fonction de  $U_r$  et  $D_r$ . On peut en effet observer en Figure V.40.B que  $K_c$  décroît avec des valeurs croissantes de  $D_r$  ;  $U_r$  étant paramétrée à partir du  $D_r$ , il est tout à fait logique que la régression du  $K_c$  en fonction de  $U_r$  montre la même tendance (Figure V.40.C). Sur un plan physique, cela s'explique par le fait que les plus petites gouttes ont une surface globale en contact avec l'air plus importante que les grosses gouttes ce qui facilite donc le transfert de masse entre l'air et la goutte de pluie.

#### V.2.2.4 Coefficient de rabatement du $^{36}\text{Cl}$ gazeux

A partir de l'intensité des précipitations ayant servi à paramétrer  $D_r$ ,  $U_r$  et  $K_c$ , les  $\Lambda$  du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux ont été déterminés sur le site d'étude à fréquence de 30 minutes. La Figure V.41 illustre les  $\Lambda$  du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux en fonction de l'intensité des précipitations.



**Figure V.41** : Coefficient de rabatement du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux en fonction de l'intensité des précipitations ; les points correspondent aux intensités de précipitation rencontrées lors des campagnes sur la PTILH.

On observe que les  $\Lambda$  du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux lors des événements pluvieux sont compris entre  $5,7\cdot 10^{-4}$  et  $8,2\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  avec une valeur moyenne de  $1,0\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Fortement dépendante de l'intensité des précipitations, on observe que le  $\Lambda$  du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux est particulièrement important pour les grosses intensités pluvieuses. Il faut toutefois noter que les  $\Lambda$  du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux au-dessus de  $1,0\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ne représente que 31,9% des données ; la majorité des  $\Lambda$  calculés pour le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux sont en effet autour de  $6,0\cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (68,1% des données). Les  $\Lambda$  du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux calculés par le modèle sont toutefois du même ordre de grandeur que ceux des gaz solubles ( $\Lambda = 10^{-4}$  à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) en l'occurrence  $\text{HNO}_3$  (Duhanyan and Roustan, 2011). Cependant, les  $\Lambda$  du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux calculés par le modèle sont un ordre de grandeur au-dessus de ceux du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire et de celui de l'iode moléculaire ( $5,8\cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ; (Budyka, 2000)).

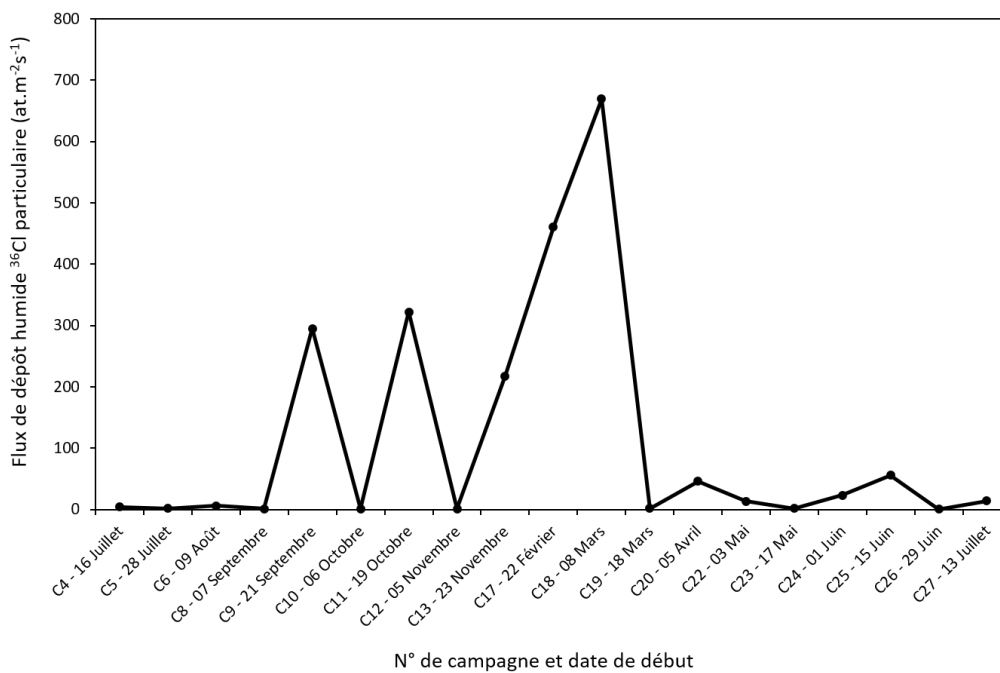
### V.2.3 Flux de dépôt humide du $^{36}\text{Cl}$ calculés par le modèle

Les flux de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire ont été calculés à fréquence de 30 minutes en utilisant les coefficients de rabattement calculés pour chacune de ces fractions et les concentrations atmosphériques chroniques du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire recalculées par le  $^{85}\text{Kr}$ .

Les flux de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  ont été calculés par le modèle moyennant un certain nombre d'hypothèses :

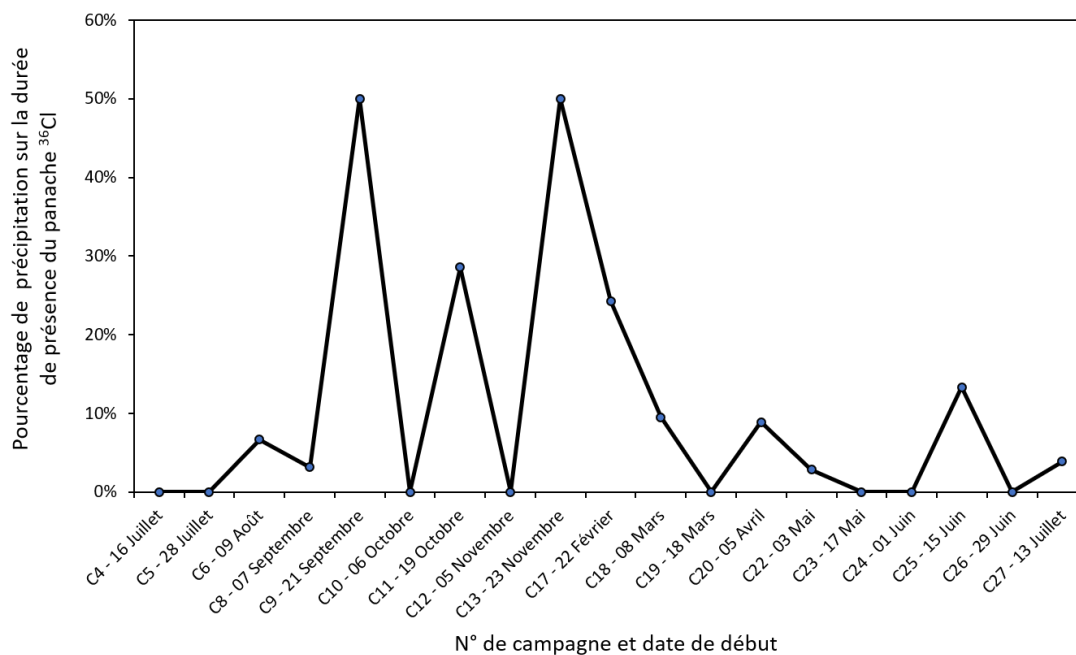
- la concentration du  $^{36}\text{Cl}$  (gazeux et particulaire) dans la colonne d'air est homogène ;
- le site d'étude se situant dans le champ proche de l'usine, le dépôt humide est considéré comme étant principalement lié au "washout" du panache de  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique ;
- dû à la présence de subsidences et à la topographie du site d'étude, la hauteur du panache a été fixée à 100 m ;
- le  $^{36}\text{Cl}$  (gazeux et particulaire) rabattu est dissous une fois dans la goutte de pluie ;
- le  $^{36}\text{Cl}$  dissous dans la goutte n'est plus libéré dans l'air.

Les flux de dépôt humide moyens par campagne du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire sont illustrés en Figure V.42.



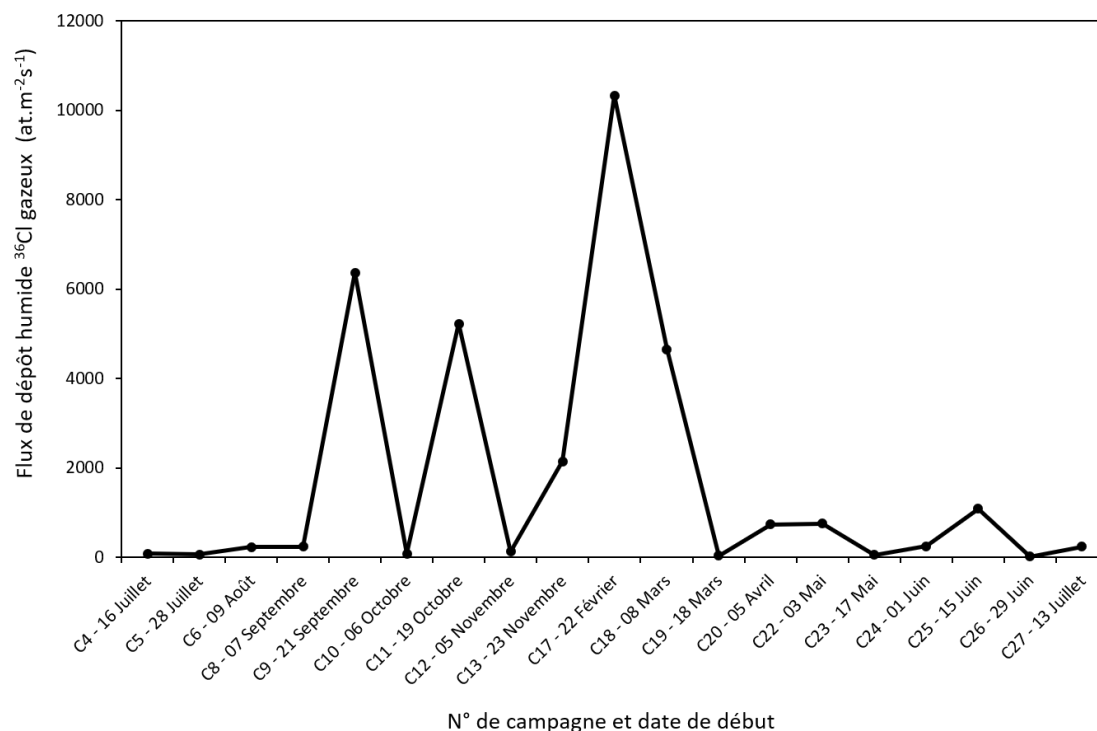
**Figure V.42** : Flux de dépôt humide moyens du chlore 36 particulaire par campagne (calculé par le modèle).

On observe que les flux de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire sur le site d'étude étaient compris entre  $0,1$  et  $6,6.10^2$  at.m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> avec une valeur moyenne de  $1,1.10^2$  at.m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. On observe que ces flux de dépôt sont plus importants pour les campagnes durant lesquelles il y a eu des événements pluvieux en présence du panache ce qui est en accord avec la paramétrisation du modèle de dépôt reposant principalement sur le "washout" (Figure V.43).



**Figure V.43** : Pourcentage d'évènements pluvieux sur la durée de présence du panache de krypton 85 sur le site d'étude.

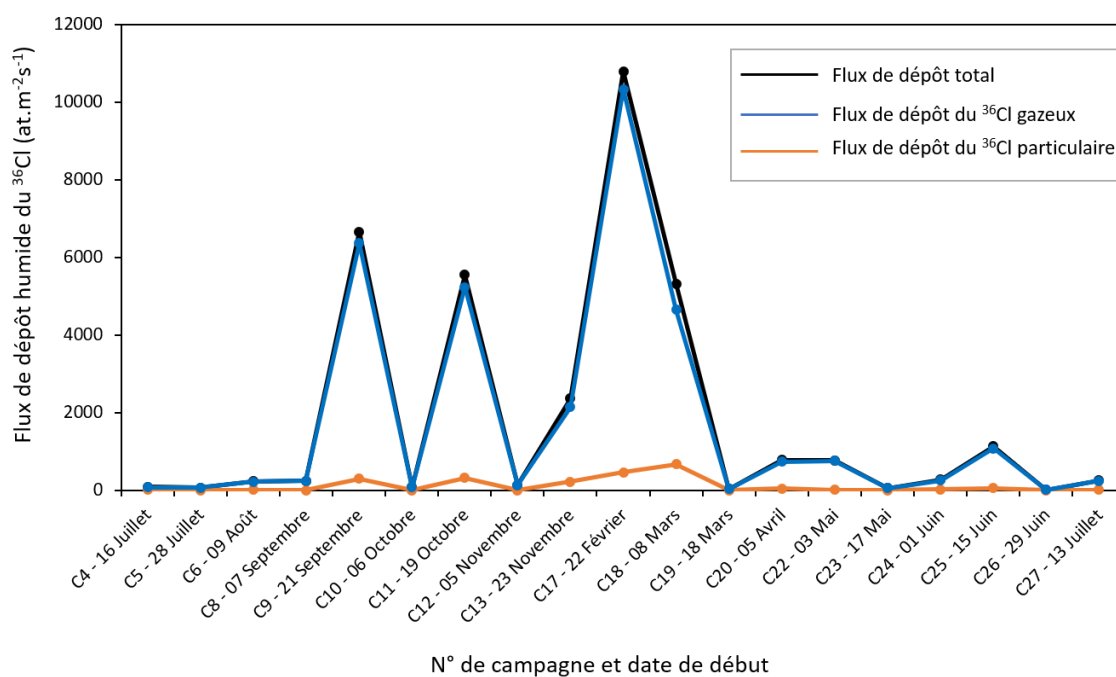
Quant aux flux de dépôt humide moyens par campagne du <sup>36</sup>Cl gazeux, ils sont présentés en Figure V.44.



**Figure V.44** : Flux de dépôt humide moyens du chlore 36 gazeux par campagne (calculé par le modèle).

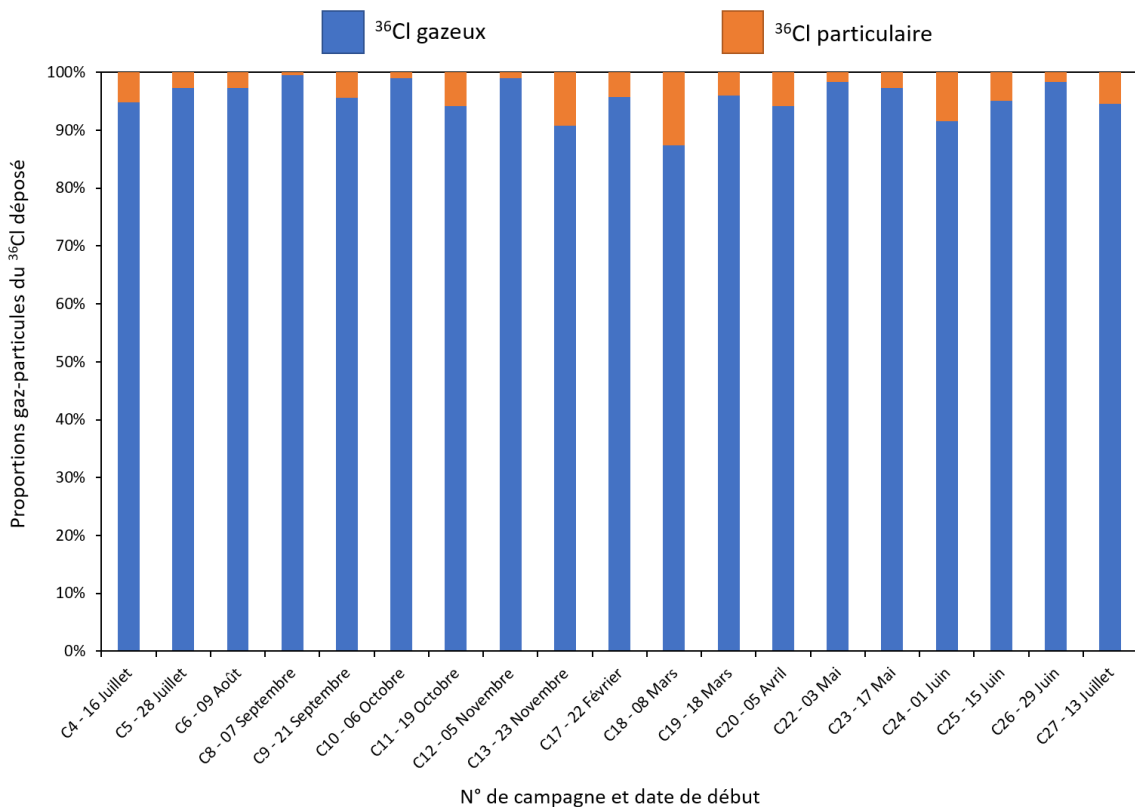
Les flux de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux sur le site d'étude étaient compris entre  $9,5$  et  $1,02 \cdot 10^4 \text{ at.m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  avec une valeur moyenne de  $1,7 \cdot 10^3 \text{ at.m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . On observe que ces flux de dépôt sont bien plus importants que ceux calculés pour le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire. Toutefois, tout comme dans le cas des dépôts humides du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire, les flux de dépôt calculés pour le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux sont plus importants pour les campagnes durant lesquelles il y a eu des événements pluvieux en présence du panache  $^{36}\text{Cl}$ .

Les flux de dépôt humide totaux ( $^{36}\text{Cl}$  gazeux et  $^{36}\text{Cl}$  particulaire) par campagne sont présentés en Figure V.45. Ces derniers sont compris entre  $9,7$  et  $1,1 \cdot 10^4 \text{ at.m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  avec un flux de dépôt moyen de  $1,8 \cdot 10^3 \text{ at.m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .



**Figure V.45** : Flux de dépôt humide moyens du chlore 36 par campagne (calculé par le modèle).

La proportion de  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et  $^{36}\text{Cl}$  particulaire rabattue pour chaque campagne est présentée en Figure V.46.

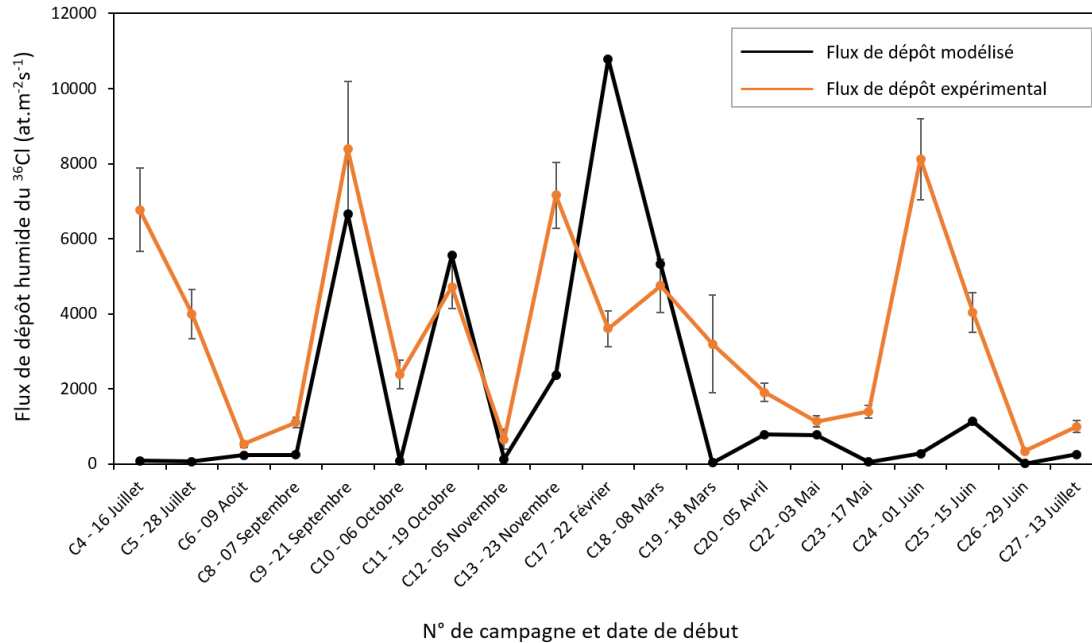


**Figure V.46 :** Proportion en chlore 36 gazeux et en chlore 36 particulaire rabattue pour chaque campagne (calculé à partir du modèle).

On observe que les flux de dépôt du <sup>36</sup>Cl gazeux représentent en moyenne 95,5% des dépôts humides du <sup>36</sup>Cl contre 4,5% pour la fraction particulaire. Cela s'explique par le  $\Delta$  du <sup>36</sup>Cl gazeux qui est un ordre de grandeur au-dessus de celui du <sup>36</sup>Cl particulaire, mais aussi aux teneurs en <sup>36</sup>Cl gazeux plus importantes dans l'atmosphère. Ces proportions restent toutefois une estimation dépendant fortement de la paramétrisation utilisée pour chacune de ces deux fractions.

#### V.2.4 Comparaison modèle-mesure des flux de dépôt humide de <sup>36</sup>Cl

Les flux de dépôt humide du <sup>36</sup>Cl calculés par le modèle pour chaque campagne sont présentés en Figure V.47 en comparaison des flux de dépôt expérimentaux.



**Figure V.47** : Flux de dépôt humide du chlore 36 calculés par le modèle en comparaison des flux de dépôt expérimentaux pour chaque campagne.

On observe que les flux de dépôt calculés par le modèle sont en dessous de ceux mesurés expérimentalement pour la majorité des campagnes. Les trois campagnes faisant exception à ce constat sont les campagnes n°11, 17 et 18. Il est toutefois intéressant de noter que les flux de dépôt calculés par le modèle montrent moins d'un ordre de grandeur de différence par rapport aux flux de dépôt expérimentaux pour les campagnes durant lesquelles il y a eu des événements pluvieux en présence du panache de <sup>36</sup>Cl. Les différences observées sur ces campagnes pourraient donc s'expliquer par le facteur de rabattement des teneurs atmosphériques en <sup>36</sup>Cl entre l'usine et la PTILH défini comme constant pour toutes les campagnes et tous les événements pluvieux. Or, ce facteur de rabattement varie certainement d'un événement pluvieux à l'autre. Les incertitudes sur ce facteur de rabattement peuvent donc expliquer les écarts observés entre les flux de dépôt expérimentaux et ceux modélisés.

Pour les autres campagnes cependant, le flux de dépôt calculé par le modèle est 1 à 2 ordres de grandeur en dessous du flux de dépôt expérimental ce qui suggère fortement la présence d'autres phénomènes impliqués dans le dépôt humide en plus du "washout".

Comme discuté précédemment lors de l'analyse des flux de dépôt humide expérimentaux, il est fortement probable qu'en plus du "washout", il y ait aussi un phénomène de "rainout" sur le site d'étude issu de l'incorporation du <sup>36</sup>Cl d'origine marine dans le nuage.

Bien qu'il existe de fortes incertitudes sur les dépôts humides par "rainout" (variation des émissions marine de <sup>36</sup>Cl, incorporation au nuage, régime météorologique dépressionnaire, direction du vent, etc), un flux de dépôt humide global par "rainout" a été estimé en utilisant un solveur mathématique de façon que le rapport moyen  $F_{\text{expérimental}} / F_{\text{modélisé}}$  soit égal à 1. Ce flux de dépôt humide par "rainout" a été calculé à partir de la pluviométrie annuelle de façon à intégrer toutes les incertitudes mentionnées plus haut. Calculé à  $6,1 \cdot 10^4$  at.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> pour une pluviométrie de 547 mm, ce flux de dépôt par "rainout" a été intégré au modèle.

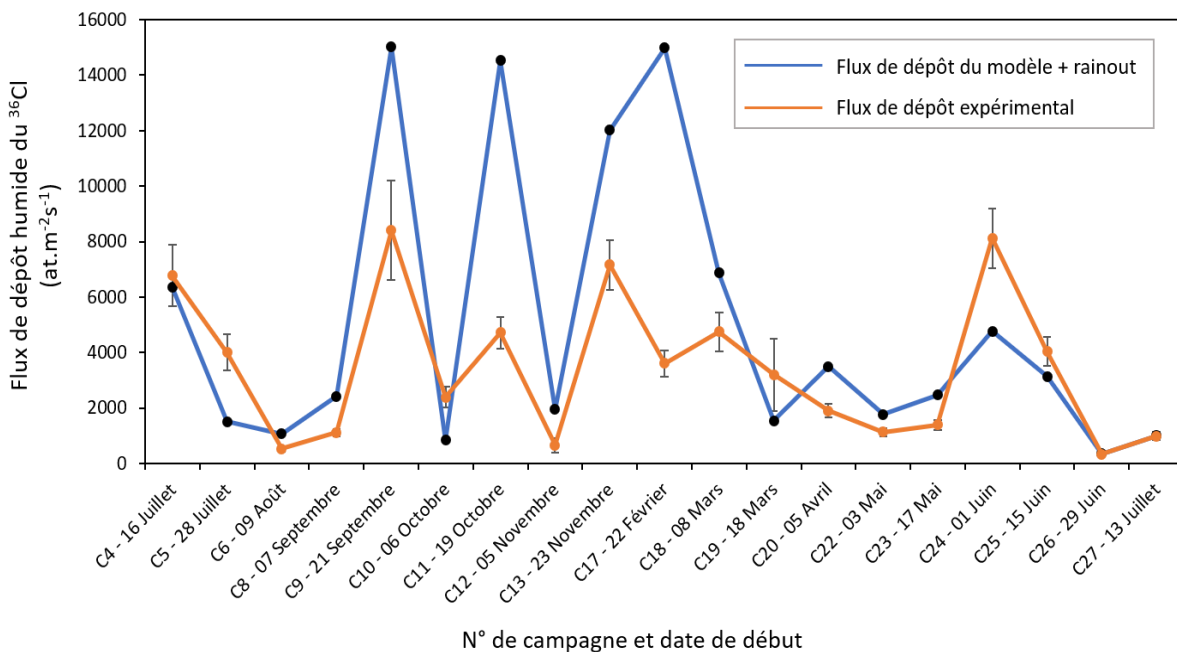
Ainsi, les flux de dépôt humide du modèle ont été recalculés suivant les équations (Eq. V.1 et Eq. V.2) :

$$F_{\text{modèle}} = F_{\text{washout}} + F_{\text{rainout}} \quad (\text{Eq. V.1})$$

Avec

$$F_{\text{rainout}} = \frac{6,1 \cdot 10^4 \text{ at} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \times \text{pluviométrie de la campagne (mm)}}{547 \text{ mm}} \quad (\text{Eq. V.2})$$

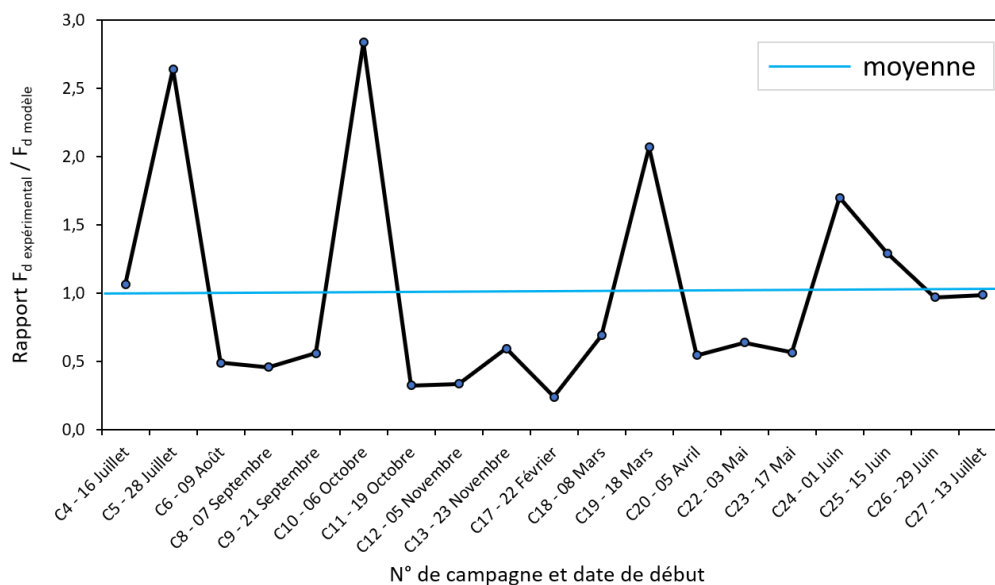
Les nouveaux flux de dépôt humide calculés par le modèle sont illustrés en Figure V.48.



**Figure V.48** : Flux de dépôt humide du chlore 36 ("washout" et "rainout") calculés par le modèle en comparaison des flux de dépôt expérimentaux pour chaque campagne.

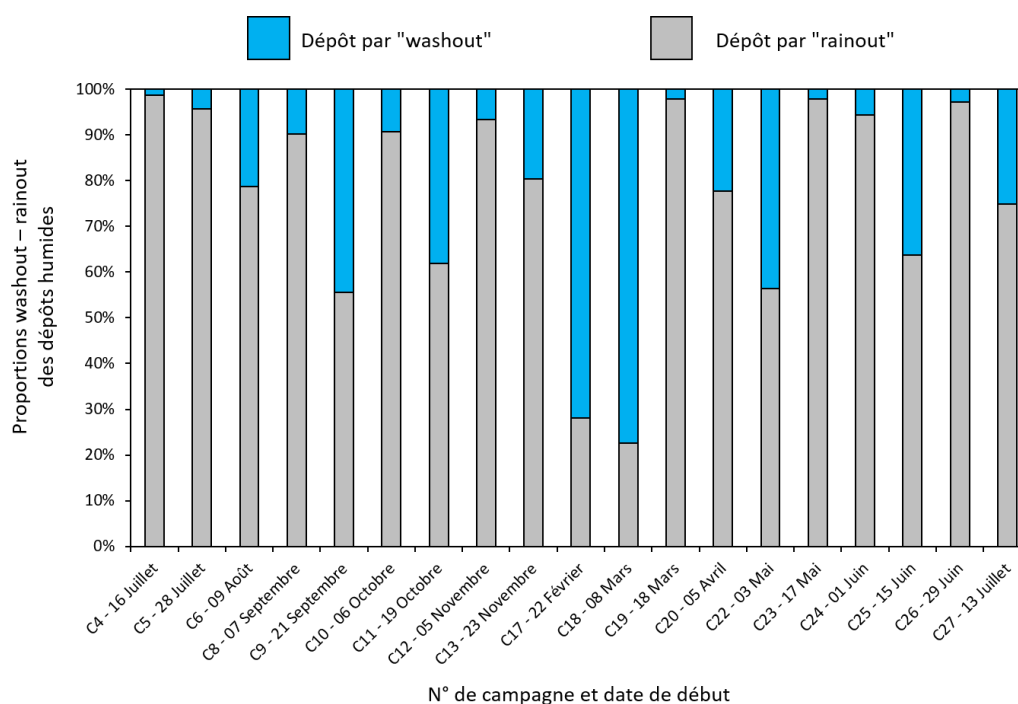
En intégrant un "rainout" estimé à partir de la pluviométrie, les flux de dépôt humide du <sup>36</sup>Cl sont à présent compris entre  $3,4 \cdot 10^2$  et  $1,5 \cdot 10^4$   $\text{at} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  avec une valeur moyenne de  $5,0 \cdot 10^3$   $\text{at} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . On observe que ces flux de dépôt du modèle sont particulièrement importants pour les campagnes ayant déjà un dépôt humide par "washout" important. Toutefois, les flux de dépôt calculés par le modèle sont à présent du même ordre de grandeur que ceux mesurés expérimentalement.

En effet, avec un rapport moyen  $F_{\text{expérimental}} / F_{\text{modélisé}}$  égal à 1, cette paramétrisation montre moins d'un facteur 4 de différence pour toutes les campagnes entre les valeurs expérimentales et les valeurs du modèle (Figure V.49).



**Figure V.49 :** Rapports  $F_{\text{expérimental}} / F_{\text{modélisé}}$  pour chacune des campagnes.

Cette nouvelle paramétrisation étant plus proche des flux de dépôt expérimentaux, on peut l'utiliser afin d'estimer la proportion des dépôts humides par "rainout" pour chacune des campagnes (Figure V.50).



**Figure V.50 :** Proportion des dépôts humides par "washout" et "rainout" pour chacune des campagnes (calculé par le modèle).

On observe donc que le "rainout" constitue une part importante des dépôts humides sur le site d'étude avec une contribution moyenne au dépôt humide total de 76,6% contre 23,4% pour les dépôts par "washout". Il est toutefois intéressant de noter que les dépôts par "washout" sont principalement importants pour les campagnes où le panache de  $^{36}\text{Cl}$  a été rabattu par la pluie sur le site d'étude. Cela montre donc que les dépôts par "washout" peuvent surpasser les dépôts par "rainout" dans certaines

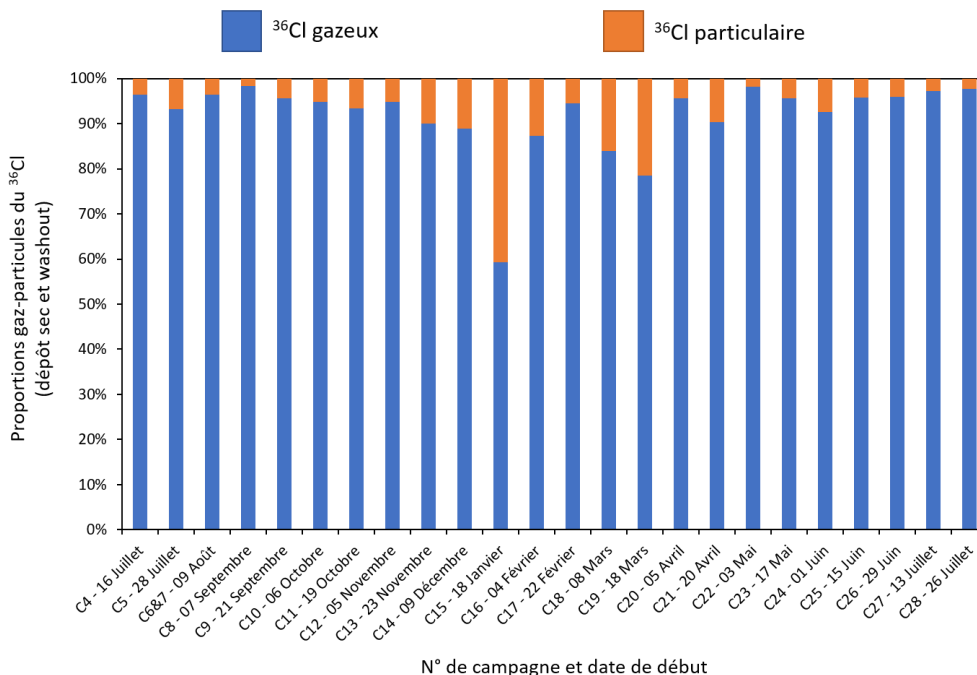


conditions. Ainsi, en cas de rejet accidentel de  $^{36}\text{Cl}$ , le principal mécanisme de dépôt humide dans le champ proche sera certainement le "washout".

Bien qu'elle réponde très bien aux conditions environnementales de notre site, la paramétrisation du "rainout" comme dépendante de la pluviométrie reste approximative. Cette paramétrisation suppose en effet que ce phénomène est constant dans le temps. Or, on le sait, le flux de dépôt humide issu du "rainout" dépend des teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  libérées dans l'atmosphère par suite des rejets liquides de l'usine d'Orano La Hague et de la direction du vent. Une paramétrisation plus précise du "rainout" sur le site d'étude nécessiterait une étude plus poussée en ce sens afin de déterminer toutes les conditions impliquées dans ce phénomène. Néanmoins, l'amélioration du modèle de dépôt humide en intégrant le "rainout" montre que le modèle développé dans un cadre opérationnel pour les dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  par "washout" est en mesure de fournir une bonne estimation des dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire.

### V.3 Synthèse des modèles de dépôt du $^{36}\text{Cl}$

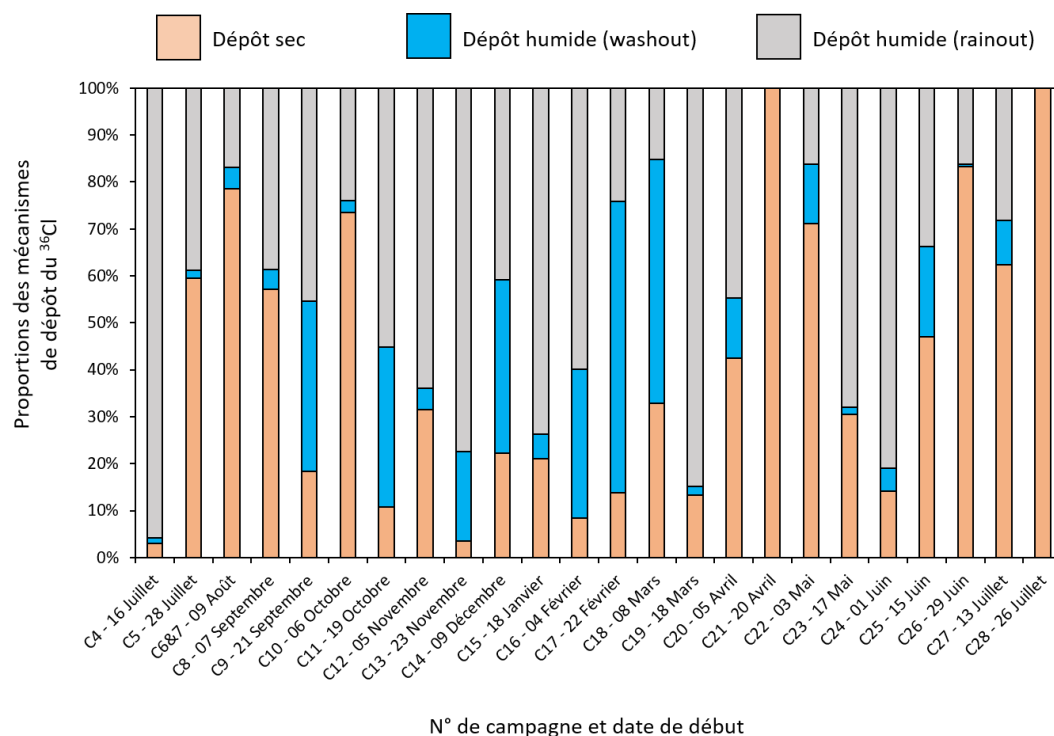
Des modèles de dépôt sec et humide du  $^{36}\text{Cl}$  ont été développés pour la fraction gazeuse et la fraction particulaire de ce radionucléide. Les comparaisons modèle-mesure des dépôts secs et humides ont montré que les modèles développés permettent une bonne détermination des  $V_d$  ainsi que les flux de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$ . En se reposant sur ces paramétrisations, on peut donc déterminer les contributions du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire au dépôt total (sec et humide). La Figure V.51 dépeint la contribution de chaque fraction au dépôt (dépôt sec et dépôt humide par "washout"). Les flux de dépôt humide pour les campagnes n°14, 15 et 16 ont été calculés en utilisant le modèle de dépôt humide.



**Figure V.51 :** Contribution du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire aux dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  (dépôt sec et "washout") pour chaque campagne (calculé par le modèle).

En termes de contribution, on observe donc que les dépôts du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux représentent en moyenne 91,9% contre 8,1% pour le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire. On peut ainsi conclure que les dépôts du  $^{36}\text{Cl}$  sur le site d'étude sont dominés majoritairement par le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux.

A partir des modèles de dépôts développés, on peut également déterminer la contribution de chaque mécanisme de dépôt du  $^{36}\text{Cl}$  au dépôt total. La Figure V.52 présente la contribution de chaque mécanisme de dépôt au dépôt total calculé par le modèle.



**Figure V.52 :** Contribution du dépôt sec, du "washout" et du "rainout" au dépôt total de  $^{36}\text{Cl}$  (calculé par le modèle).

Sur la PTILH, les dépôts secs représentaient en moyenne 41,6% des dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  contre 15,0% pour le dépôt humide par "washout" et 43,4% pour le dépôt humide par "rainout". La proportion dépôt sec – dépôt humide calculée par le modèle est très proche de celle des mesures expérimentales. Il ressort donc de cette analyse que les dépôts secs et les dépôts humides par "rainout" sont les mécanismes de dépôt de  $^{36}\text{Cl}$  les plus importants sur notre site d'étude. L'importance des dépôts humides par "washout" dépend fortement du lessivage du panache. En effet, en absence de panache, le lessivage sous nuage du  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique d'origine marine est négligeable face au  $^{36}\text{Cl}$  présent dans le nuage. L'importance de la contribution du "rainout" aux dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  montre bien l'influence des rejets liquides de  $^{36}\text{Cl}$  dans le marquage environnemental en  $^{36}\text{Cl}$  sur notre zone d'étude.

#### V.4 Conclusions

Afin de répondre au second objectif de cette thèse, des modèles opérationnels de dépôt sec et de dépôt humide ont été développés pour le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire et le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux. Ces modèles ont été développés par adaptation des modèles de dépôts extraits de la littérature.

La paramétrisation du dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux a été réalisée à partir du modèle "Big-Leaf" tandis que celle de la fraction particulaire a été réalisée en utilisant le modèle "Damay-Pellerin" et en fixant un diamètre granulométrique à  $0,4 \mu\text{m}$ . Les  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire étaient comprises entre  $8,0 \cdot 10^{-5}$  et  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les variations des  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire étaient principalement liés à la vitesse de frottement de l'air. Quant aux  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux, en fonction de la paramétrisation utilisée, elles étaient comprises entre  $1,7 \cdot 10^{-4}$  et  $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les  $V_d$  globales (fraction gazeuse + fraction particulaire) du

$^{36}\text{Cl}$  déterminées par le modèle montraient moins d'un facteur 3 de différence avec les  $V_d$  expérimentales. En utilisant le modèle, la contribution de chaque fraction au dépôt sec totale a également été estimée. Les dépôts secs de  $^{36}\text{Cl}$  gazeux représentaient en moyenne 90,5% contre 9,5% pour la fraction particulaire.

La paramétrisation du dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  a été réalisée en déterminant préalablement les coefficients de rabatement de chaque fraction. Le coefficient de rabatement du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux a été paramétré en utilisant une formule générique du rabatement des gaz solubles tandis que celui du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire a été paramétré sous la forme  $\Lambda = A P_o^B$  ; avec A et B deux constantes. En utilisant le  $^{210}\text{Pb}$ , il a été déterminé que les constantes A et B définies par Jylhä offraient la meilleure paramétrisation du rabatement des particules de  $0,4 \mu\text{m}$  de diamètre ; cette paramétrisation a donc été utilisée pour le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire. Le coefficient de rabatement moyen du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux était de  $1.10^{-3} \text{ s}^{-1}$  tandis que celui du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire était de  $7,7.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Les dépôts humides de  $^{36}\text{Cl}$  calculés par le modèle étaient dominés par la fraction gazeuse qui représentait en moyenne 95,5% des dépôts. Les flux de dépôt humide calculés par le modèle étaient du même ordre de grandeur que les flux de dépôt expérimentaux pour les campagnes ayant subi un lessivage du panache de  $^{36}\text{Cl}$  sur le site d'étude. Pour les autres campagnes en revanche, les flux de dépôt calculés par le modèle étaient 1 à 2 ordres de grandeur en dessous des valeurs expérimentales mettant ainsi en avant l'existence de dépôts humides par "rainout" en plus du "washout". Un flux de "rainout" a donc été calculé sur la base de la pluviométrie et intégrée au modèle. Les flux de dépôt du modèle à la suite de cette intégration du "rainout" présentaient moins d'un ordre de grandeur de différence avec les flux de dépôt expérimentaux pour la totalité des campagnes.

En unissant le modèle de dépôt sec et le modèle de dépôt humide, il ressort que les dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  sur la PTILH sont en majorité dominés par la fraction gazeuse avec une contribution de 91,9% au dépôt total (dépôt sec et dépôt humide par "washout") contre 8,1% pour la fraction particulaire. Concernant les mécanismes de dépôts, il a été calculé que le dépôt sec représentait en moyenne 41,6% des dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  contre 15,0% pour le dépôt humide par "washout" et 43,4% pour le dépôt humide par "rainout".

## Chapitre VI : Conclusions générales et perspectives

---

## VI.1 Conclusions générales

Compte tenu du manque de données sur les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans l'environnement ainsi que des processus contrôlant les dépôts de  $^{36}\text{Cl}$  une fois libéré dans l'atmosphère, les objectifs de cette thèse étaient la mise au point d'un protocole expérimental de prélèvement et de traitement des échantillons de l'environnement validé pour la mesure par SMA, la quantification expérimentale des dépôts (secs et humides) du  $^{36}\text{Cl}$  sur la PTILH et la réalisation d'une modélisation de ces dépôts pour les fractions gazeuses et particulaires de ce radionucléide.

La démarche mise en place afin de réaliser ces objectifs a d'abord consisté à présenter le Cl et le  $^{36}\text{Cl}$  à travers leurs sources dans l'environnement ainsi que les cycles biogéochimiques dans lesquels ils sont impliqués. Ensuite une attention particulière a été apportée aux notions de turbulence atmosphérique et aux mécanismes de dépôts secs et humides des éléments atmosphériques (gaz et aérosols).

Afin de répondre aux objectifs de cette thèse, 28 campagnes expérimentales ont été effectuées sans interruption du 02 Juin 2021 au 09 Août 2022 sur la Plateforme Technique IRSN La Hague (PTILH). Par sa position géographique, ce site offrait en effet la possibilité d'effectuer des prélèvements environnementaux sous les vents de l'usine Orano La Hague qui est un émetteur chronique de faibles quantités de  $^{36}\text{Cl}$ . Un dispositif de prélèvement a donc été installé sur ce site afin d'échantillonner le  $^{36}\text{Cl}$  présent dans l'atmosphère (phase gazeuse et phase particulaire), dans l'eau de pluie et sur l'herbe. Les paramètres météorologiques (température de l'air, température du point de rosée, rayonnement solaire global, humidité relative et pluviométrie) et micrométéorologiques (flux de chaleur sensible, vitesse de frottement de l'air, longueur de Monin-Obukhov) ont également été acquis à fréquence de 30 minutes par une station météo Watchdog et un anémomètre à ultrasons respectivement. Le  $^{36}\text{Cl}$  étant émis de façon concomitante avec le krypton 85, ce dernier a également été mesuré à un pas de temps d'une minute. A la suite des prélèvements, les échantillons ont subi une extraction du Cl par fusion alcaline (pour les matrices solides) suivi d'une préparation radiochimique nécessaire à la mesure du  $^{36}\text{Cl}$ . Cette mesure a ensuite été opérée par Spectrométrie de Masse par Accélérateur au LN2C-CEREGE par l'équipe ASTER.

Dans l'optique de s'assurer de l'absence de contamination en  $^{36}\text{Cl}$  lors de la préparation radiochimique des échantillons, des blancs chimiques (hydroxyde de sodium et eau ultrapure) et des blancs de matrices de prélèvement (charbon actif et filtre particulaire) ont été réalisés. Le rapport  $^{36}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  de l'ensemble des blancs était de l'ordre de  $10^{-15}$  à  $10^{-14}$  traduisant ainsi l'absence de contaminations durant la préparation des échantillons.

L'application de l'extraction du Cl par fusion alcaline à des standards NIST de feuilles de pommier et de pêcher a permis de déterminer un rendement d'extraction compris entre 77,3% et 90,3%. Le coefficient de variation de 6% témoigne de la faible variabilité de ce rendement et valide ainsi la réplicabilité du protocole d'extraction et de préparation radiochimique des échantillons. Les étapes de la fusion alcaline étant relativement simples, peu coûteuses, rapides et faisant appel à des produits chimiques et à des équipements facilement disponibles, la validation de cette méthode d'extraction ouvre un champ de possibilités sur l'étude du devenir et des transferts d'éléments tels que le  $^{36}\text{Cl}$  dans les milieux riches en matière organique.

Le rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  était en moyenne de  $7,8 \cdot 10^{-12}$  sur la cartouche de charbon actif et  $3,9 \cdot 10^{-12}$  sur le filtre particulaire. Sachant que la teneur en Cl dans la cartouche de charbon actif est relativement importante, le rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  réel de la fraction gazeuse de l'atmosphère est donc plus important que celui mesuré sur le charbon actif. Ces rapports isotopiques étaient 1 à 2 ordres de grandeur au-dessus du bruit de fond naturel traduisant ainsi un marquage de l'atmosphère en  $^{36}\text{Cl}$ . Les concentrations atmosphériques du  $^{36}\text{Cl}$  ont été déterminées pour la première fois dans cette étude avec une

concentration moyenne de  $5,1 \pm 0,2 \cdot 10^5 \text{ at.m}^{-3}$  pour la fraction gazeuse et de  $1,7 \pm 0,1 \cdot 10^5 \text{ at.m}^{-3}$  pour la fraction particulaire. Sur notre site d'étude, le  $^{36}\text{Cl}$  était donc majoritairement retrouvé sur la fraction gazeuse de l'atmosphère. En effet, le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux représentait en moyenne 72,9% du  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique contre 27,1% pour le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire. Le rapport  $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$  variait selon les campagnes et était compris entre 0,5 et 10,0 avec une valeur moyenne de 3,6. Cependant, sur les prélèvements atmosphériques réalisés exclusivement dans le panache de l'usine Orano, ce rapport  $^{36}\text{Cl}_{\text{gazeux}} / ^{36}\text{Cl}_{\text{particulaire}}$  était de 1,6. Ce constat a mis en lumière l'importance des apports marins de  $^{36}\text{Cl}$  atmosphériques sur notre site d'étude par suite des rejets liquides de  $^{36}\text{Cl}$  par l'usine Orano La Hague. Ces résultats montrent également qu'environ la moitié du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux émis par l'usine forme du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire par nucléation ou par condensation sur l'aérosol atmosphérique présent dans le milieu.

Dans l'eau de pluie, le rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  était en moyenne de  $2,3 \cdot 10^{-12}$  avec des teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans l'eau de pluie comprises entre  $6,2 \pm 2,5 \cdot 10^7$  et  $3,9 \pm 0,5 \cdot 10^8 \text{ at.l}^{-1}$ . La teneur en  $^{36}\text{Cl}$  dans l'eau de pluie était en partie influencée par la présence du panache de l'usine Orano sur le site d'étude pendant les épisodes pluvieux. Ce dernier, matérialisé par la mesure du de  $^{85}\text{Kr}$ , témoignait d'une concentration atmosphérique plus importante en  $^{36}\text{Cl}$ . Toutes les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans nos échantillons d'eau de pluie restent cependant 1 à 2 ordres de grandeur au-dessus du bruit de fond naturel qui est de l'ordre de  $10^6 \text{ at.l}^{-1}$ . Aucune variabilité saisonnière n'a pu être observée sur nos résultats car face à des niveaux de  $^{36}\text{Cl}$  élevés dans l'atmosphère, la production naturelle de  $^{36}\text{Cl}$  influencée par la latitude et la saison est totalement négligeable.

Dans les échantillons d'herbe, le rapport  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  était en moyenne de  $4,7 \cdot 10^{-14}$  pour les blancs d'herbes et de  $1,7 \cdot 10^{-13}$  pour les échantillons d'herbes à l'issue des campagnes. Un enrichissement en  $^{36}\text{Cl}$  a été observé dans les échantillons d'herbes pour toutes les campagnes traduisant un transfert du  $^{36}\text{Cl}$  de l'atmosphère vers l'herbe au cours des campagnes. Les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  étaient en moyenne de  $9,0 \pm 0,5 \cdot 10^6 \text{ at.g}^{-1}$  pour les blancs d'herbes et de  $3,9 \pm 0,3 \cdot 10^7 \text{ at.g}^{-1}$  pour les échantillons d'herbes du lysimètre qui étaient protégées des précipitations. Il a également été observé que les teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  dans l'herbe étaient plus importantes lors des saisons de croissance active des herbes (été et printemps) mais aussi pour les campagnes ayant duré plus de deux semaines.

Les vitesses de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe ont été déterminées pour la première fois dans cette étude avec des valeurs comprises entre  $1,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$  et  $1,1 \pm 0,4 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$  et une  $V_d$  moyenne de  $4,4 \pm 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ . Une variation saisonnière des  $V_d$  a été observée à travers des  $V_d$  plus importantes au printemps et en été. L'augmentation des  $V_d$  avec l'augmentation de la température et du rayonnement global a mis en lumière l'influence des stomates dans les transferts de  $^{36}\text{Cl}$  de l'atmosphère vers l'herbe. Les  $V_d$  plus importantes en été et au printemps s'expliquent donc par la présence d'un transfert stomatique du  $^{36}\text{Cl}$  en plus du dépôt cuticulaire. Ces résultats mettent en avant la nécessité de tenir compte de l'écophysiologie de la plante dans les études de transferts du  $^{36}\text{Cl}$  vers les couverts végétaux.

Pour la première fois, les flux de dépôt sec et humide du  $^{36}\text{Cl}$  ont été déterminés expérimentalement et de façon indépendante. Les flux de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe étaient compris entre  $2,2 \pm 0,9 \cdot 10^2$  et  $9,1 \pm 3,4 \cdot 10^3 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  avec une valeur moyenne de  $2,3 \pm 0,6 \cdot 10^3 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . La variabilité des flux de dépôt sec entre les différentes campagnes était liée aux concentrations atmosphériques en  $^{36}\text{Cl}$  mais aussi à l'importance de l'activité stomatique induisant un transfert plus important de  $^{36}\text{Cl}$  vers la plante. Quant aux flux de dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$ , ils étaient compris entre  $3,3 \pm 0,4 \cdot 10^2$  et  $8,3 \pm 1,7 \cdot 10^3 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$  avec une valeur moyenne de  $3,4 \pm 0,5 \cdot 10^3 \text{ at.m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Les flux de dépôt étaient plus importants pour les campagnes durant lesquelles il y a eu un lessivage du panache de  $^{36}\text{Cl}$  sur le site d'étude. Cependant, il a aussi été observé sur certaines campagnes des flux de dépôt humide particulièrement importants malgré de faibles teneurs en  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique et l'absence de lessivage du panache de  $^{36}\text{Cl}$  durant ces campagnes. Ces résultats ont mis en lumière la présence de dépôts humides par

"rainout" sur notre zone d'étude par suite de l'incorporation du  $^{36}\text{Cl}$  d'origine marine dans le nuage en amont des précipitations. Les flux de dépôt total (dépôt sec et dépôt humide) étaient compris entre  $3,8 \pm 2,2 \cdot 10^2$  et  $1,0 \pm 0,1 \cdot 10^4$   $\text{at} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  avec une moyenne de  $5,0 \pm 0,9 \cdot 10^3$   $\text{at} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . La présence de précipitations sur le site d'étude représentait 4,8% de la durée totale des campagnes. La période sèche (absence de précipitation) était donc prédominante au cours de cette étude. Il a aussi été observé que le dépôt sec contribuait en moyenne à 51,9% du dépôt total de  $^{36}\text{Cl}$  sur notre site d'étude contre 48,1% pour les dépôts humides. En effet, bien que les quantités de  $^{36}\text{Cl}$  déposées lors des événements pluvieux étaient plus importantes que celles déposées lors des périodes sèches, la prédominance des périodes sèches par rapport aux événements pluvieux a conduit à des dépôts secs de  $^{36}\text{Cl}$  tout aussi consistants. Les flux de dépôt total de  $^{36}\text{Cl}$  sur notre site d'étude étaient 1 ordre de grandeur au-dessus des flux de dépôt recensés dans la littérature montrant ainsi le marquage de notre site d'étude au  $^{36}\text{Cl}$ .

La paramétrisation des dépôts secs et des dépôts humides du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire a été réalisée en utilisant comme données d'entrée les paramètres météorologiques et micrométéorologiques acquis à un pas de temps de 30 minutes. Les concentrations du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire ont également été calculées à fréquence de 30 minutes à partir du krypton 85. Un facteur de rabattement des teneurs de  $^{36}\text{Cl}$  atmosphérique entre l'usine et le site d'étude (en présence de précipitations) a également été calculé en utilisant le krypton 85. Ce facteur de rabattement était en moyenne de 1,4 pour le  $^{36}\text{Cl}$  gazeux et de 1,1 pour le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire.

Le modèle de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire a été réalisé sur la base du modèle "Damay-Pellerin" à partir de  $u^*$ , de la stabilité atmosphérique et du diamètre granulométrique du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire. Ce diamètre granulométrique a été fixé à  $0,4 \mu\text{m}$  à la suite d'un prélèvement du Cl sur le site d'étude en utilisant un impacteur basse pression. Les  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire calculées par le modèle étaient comprises entre  $8,0 \cdot 10^{-5}$  et  $2,6 \cdot 10^{-3}$   $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les variations des  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire étaient principalement liées à la vitesse de frottement de l'air. Le modèle de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux a été réalisé sur la base du modèle "Big-leaf" reposant sur l'analogie à la résistance électrique dans laquelle le transfert du gaz de l'atmosphère vers la surface est régi par trois résistances en série (la résistance aérodynamique, la résistance quasi-laminaire et la résistance de surface). En pratique, la modélisation du dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux a consisté à la paramétrisation de la résistance de surface. En utilisant des valeurs de  $R_{\text{cut}}$  et  $R_g$  par saison, les  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux montraient une forte dépendance à la saison et étaient comprises entre  $2,7 \cdot 10^{-4}$  et  $1,1 \cdot 10^{-2}$   $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . En calculant les valeurs de  $R_{\text{cut}}$  à partir des données micrométéorologiques (principalement  $u^*$ ) et en utilisant un  $R_{\text{cut}0}$  de  $2700 \text{ s} \cdot \text{m}^{-1}$ , les  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux étaient comprises entre  $1,6 \cdot 10^{-4}$  et  $1,6 \cdot 10^{-2}$   $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les  $V_d$  globales du  $^{36}\text{Cl}$  (fraction gazeuse + fraction particulaire) calculées par le modèle montraient moins d'un facteur 4 de différence avec les  $V_d$  expérimentales. Le rapport  $V_d \text{ expérimentale} / V_d \text{ modèle}$  moyen était de 1,3 en utilisant des valeurs de  $R_{\text{cut}}$  et  $R_g$  par saison dans la paramétrisation du modèle des gaz ; et de 1,0 en calculant les valeurs de  $R_{\text{cut}}$  du  $^{36}\text{Cl}$  à partir des données micrométéorologiques. Le modèle de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe développé dans cette étude permet donc une détermination des  $V_d$  du  $^{36}\text{Cl}$  et peut à ce titre être utilisé à des fins opérationnelles ou dans le cadre d'étude sur les dépôts du  $^{36}\text{Cl}$ .

La paramétrisation du dépôt humide du  $^{36}\text{Cl}$  a été réalisée en déterminant préalablement les coefficients de rabattement de chaque fraction. Le coefficient de rabattement du  $^{36}\text{Cl}$  gazeux a été calculé en utilisant une formule générique pour le rabattement des gaz solubles, tandis que celui du  $^{36}\text{Cl}$  particulaire a été établi sous la forme  $\Lambda = A P_o^B$ , avec A et B comme constantes. Sachant que dans la littérature, il existe des différences de plusieurs ordres de grandeur dans la paramétrisation du coefficient de rabattement pour une même taille de particule, il a été entrepris donc dans un premier temps de déterminer la meilleure paramétrisation à appliquer au  $^{36}\text{Cl}$  particulaire. En se basant sur l'utilisation du  $^{210}\text{Pb}$  ayant le même diamètre granulométrique que le  $^{36}\text{Cl}$  particulaire ( $0,4 \mu\text{m}$ ) , il a été

déterminé que les constantes A et B définies par Jylhä offraient la meilleure paramétrisation du rabatement des particules de 0,4 µm de diamètre ; elles ont conséquemment été utilisées pour le <sup>36</sup>Cl particulaire. Le coefficient de rabatement moyen du <sup>36</sup>Cl gazeux était de  $1.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , tandis que celui du <sup>36</sup>Cl particulaire était de  $7,7.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . En comparant les flux de dépôt humide calculés par le modèle avec les flux de dépôt expérimentaux, il est ressorti que pour les campagnes ayant subi un lessivage du panache de <sup>36</sup>Cl sur le site d'étude, les valeurs du modèle étaient du même ordre de grandeur que celles expérimentales. Cependant, pour les autres campagnes, les flux de dépôt calculés par le modèle étaient de 1 à 2 ordres de grandeur inférieurs aux valeurs expérimentales, ce qui suggérait l'existence de dépôts humides par "rainout" en plus du "washout". En réponse à cela, un flux de "rainout" a été calculé en fonction de la pluviométrie et intégré au modèle. Après cette intégration, les flux de dépôt du modèle présentaient moins d'un facteur 4 de différence avec les flux de dépôt expérimentaux et un rapport  $F_{\text{expérimental}} / F_{\text{modélisé}}$  moyen égale à 1. L'amélioration du modèle de dépôt humide en intégrant le "rainout" montre que le modèle développé dans un cadre opérationnel pour les dépôts de <sup>36</sup>Cl par "washout" est en mesure de fournir une bonne estimation des dépôts du <sup>36</sup>Cl gazeux et du <sup>36</sup>Cl particulaire.

En unissant le modèle de dépôt sec et le modèle de dépôt humide, il ressort que les dépôts de <sup>36</sup>Cl sur la PTILH sont à majorité dominés par la fraction gazeuse avec une contribution de 91,9% au dépôt total (dépôt sec et dépôt humide par "washout") contre 8,1% pour la fraction particulaire. Concernant les mécanismes de dépôt, il a été calculé que le dépôt sec représentait en moyenne 41,6% des dépôts de <sup>36</sup>Cl contre 15,0% pour le dépôt humide par "washout" et 43,4% pour le dépôt humide par "rainout". Ces valeurs restent toutefois spécifiques à notre site d'étude (soumis aux rejets gazeux et liquides de <sup>36</sup>Cl) et la contribution de chaque mécanisme au dépôt total peut être différente sur des sites plus éloignés.

## VI.2 Perspectives

Bien que cette thèse ait apporté de nouvelles données expérimentales sur le <sup>36</sup>Cl dans un contexte de rejets chroniques, certaines questions restent toutefois en suspens. Les prélèvements du <sup>36</sup>Cl dans le panache issu de l'usine ont montré qu'une partie du <sup>36</sup>Cl gazeux est transformé en <sup>36</sup>Cl particulaire. Sachant que le dépôt du <sup>36</sup>Cl est lié à sa forme physico-chimique, il serait intéressant d'étudier plus en profondeur ce phénomène de formation du <sup>36</sup>Cl particulaire et particulièrement les processus intervenant dans ce phénomène. Dans ce cadre, un prélèvement d'aérosol sur impacteur basse pression peut être réalisé dans le panache gazeux issu de l'usine. La réalisation de ce prélèvement à différentes distances de l'usine tout en demeurant dans le panache permettra une meilleure appréciation du devenir du <sup>36</sup>Cl gazeux émis par l'usine. L'utilisation d'une grille de diffusion en tête de l'impacteur basse pression permettra également d'investiguer la présence du phénomène de nucléation. L'influence du <sup>36</sup>Cl d'origine marine ayant été mise en lumière par cette étude, il serait donc aussi intéressant de réaliser des prélèvements atmosphériques (fraction gazeuse et particulaire) au bord de la mer afin de déterminer le flux d'émission du <sup>36</sup>Cl à la suite des rejets liquides d'Orano. Une mesure de l'eau de mer à l'interface pourrait également fournir des informations sur les réactions intervenant dans ces rejets de <sup>36</sup>Cl. La réalisation de ces mesures apporterait plus de réponses sur les conditions de formation de "rainout" dans le milieu.

En dépit de tous ces questionnements, les données acquises au cours de cette thèse serviront à une meilleure compréhension des mécanismes de transfert du <sup>36</sup>Cl vers les plantes. Plus globalement, elles serviront à l'amélioration de la caractérisation des transferts des radionucléides dans l'environnement et vers l'humain. Les modèles de dépôt sec et de dépôt humide du <sup>36</sup>Cl développés dans cette étude



permettront une meilleure évaluation des impacts radiologique à l'humain, à la faune et à la flore sauvage et une réduction des incertitudes liées au démantèlement de centrales nucléaires. Dans le cadre du projet TREC (Transfert du chlore 36 en écosystème rural), le modèle de dépôt sec du  $^{36}\text{Cl}$  sur l'herbe pourra être appliqué à d'autres couverts (salade et maïs) sous réserve de déterminer les résistances stomatiques minimales, les résistances de cuticule et de sol propres à ces couverts.

## Bibliographie

- Abel, S., Shipway, B., 2007. A comparison of cloud-resolving model simulations of trade wind cumulus with aircraft observations taken during RICO. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 133, 781–794. <https://doi.org/10.1002/qj.55>
- Abrahamson, K., Ekdahl, A., Collen, J., Pedersen, M., 1994. Formation and distribution of halogenated volatile organics in sea water, in *Naturally Produced Organohalogen*. Kluwer Acad. Norwell Mass.
- Ader, M., Coleman, M.L., Doyle, S.P., Stroud, M., Wakelin, D., 2001. Methods for the Stable Isotopic Analysis of Chlorine in Chlorate and Perchlorate Compounds. *Anal. Chem.* 73, 4946–4950. <https://doi.org/10.1021/ac010489u>
- Affre, C., 1997. Méthodologie de la mesure (aéroportée et au sol) des flux turbulents. Application à l’ozone aux échelles locale et régionale (These de doctorat). Toulouse 3.
- Anatolaki, Ch., Tsitouridou, R., 2007. Atmospheric deposition of nitrogen, sulfur and chloride in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Res.* 85, 413–428. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.02.010>
- Andronache, C., 2004. Diffusion and electric charge contributions to below-cloud wet removal of atmospheric ultra-fine aerosol particles. *J. Aerosol Sci.* 35, 1467–1482. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.07.005>
- Andronache, C., 2003. Estimated variability of below-cloud aerosol removal by rainfall for observed aerosol size distributions. *Atmospheric Chem. Phys.* 3, 131–143. <https://doi.org/10.5194/acp-3-131-2003>
- Argento, D.C., Stone, J.O., Keith Fifield, L., Tims, S.G., 2010. Chlorine-36 in seawater. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At., Proceedings of the Eleventh International Conference on Accelerator Mass Spectrometry* 268, 1226–1228. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.10.139>
- Arnold, M., Aumaître, G., Bourlès, D.L., Keddadouche, K., Braucher, R., Finkel, R.C., Nottoli, E., Benedetti, L., Merchel, S., 2013. The French accelerator mass spectrometry facility ASTER after 4years: Status and recent developments on <sup>36</sup>Cl and <sup>129</sup>I. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At., Proceedings of the Twelfth International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, Wellington, New Zealand, 20-25 March 2011* 294, 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.01.049>
- Arya, S.P., 1999. *Air Pollution Meteorology and Dispersion*. Oxford University Press.
- Atlas, D., 1953. Optical extinction by rainfall. *J. Atmospheric Sci.* 10, 486–488.
- Atlas, D., Srivastava, R.C., Sekhon, R.S., 1973. Doppler Radar Characteristics of Precipitation at Vertical Incidence. *Rev. Geophys. Space Phys.* 11, 1. <https://doi.org/10.1029/RG011i001p00001>
- Azevedo Coutinho, M., Pereira Tomás, P., 1995. Characterization of raindrop size distributions at the Vale Formoso Experimental Erosion Center. *CATENA, Experimental Geomorphology and Landscape Ecosystem Changes* 25, 187–197. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(95\)00009-H](https://doi.org/10.1016/0341-8162(95)00009-H)
- Bah, O.T., 2021. Détermination expérimentale et modélisation du dépôt par temps sec de l’iode élémentaire gazeux (These de doctorat). Aix-Marseille.
- Baklanov, A., Sørensen, J.H., 2001. Parameterisation of radionuclide deposition in atmospheric long-range transport modelling. *Phys. Chem. Earth Part B Hydrol. Oceans Atmosphere* 26, 787–799. [https://doi.org/10.1016/S1464-1909\(01\)00087-9](https://doi.org/10.1016/S1464-1909(01)00087-9)
- Balcone-Boissard, H., Michel, A., Villemant, B., 2009. Simultaneous Determination of Fluorine, Chlorine, Bromine and Iodine in Six Geochemical Reference Materials Using Pyrohydrolysis, Ion Chromatography and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostand. Geoanalytical Res.* 33, 477–485. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2009.00018.x>
- Balestrucci, A., Brandelet, B., 2013. Caractéristiques des particules issues du chauffage domestique au bois (Rapport de projet de fin d’étude).

- Barnum, T.P., Coates, J.D., 2022. The biogeochemical cycling of chlorine. *Geobiology* 20, 634–649. <https://doi.org/10.1111/gbi.12513>
- Bastviken, D., Svensson, T., Sandén, P., Kylin, H., 2013. Chlorine cycling and fates of <sup>36</sup>Cl in terrestrial environments. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- Bentley, H. W., Phillips, F.M., Davis, S.N., 1986. Chlorine-36 in the terrestrial environment. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 2, Part B.
- Bentley, H.W., Phillips, F.M., Davis, S.N., Gifford, S., Elmore, D., Tubbs, L.E., Gove, H.E., 1982. Thermonuclear <sup>36</sup>Cl pulse in natural water. *Nature* 300, 737–740. <https://doi.org/10.1038/300737a0>
- Bentley, Harold W., Phillips, F.M., Davis, S.N., Habermehl, M.A., Airey, P.L., Calf, G.E., Elmore, D., Gove, H.E., Torgersen, T., 1986. Chlorine 36 dating of very old groundwater: 1. The Great Artesian Basin, Australia. *Water Resour. Res.* 22, 1991–2001. <https://doi.org/10.1029/WR022i013p01991>
- Bérard, P., Le Guen, B., Perrin, M.L., Gaillard-Lecanu, E., Chambrette, V., Brenot, J., Crabol, B., 2001. Le krypton 85 (Fiche radionucléide).
- Berg, W.W., Winchester, J.W., 1977. Organic and inorganic gaseous chlorine concentrations in relation to the particle size distribution of chloride in the marine aerosol. *J. Geophys. Res.* 1896-1977 82, 5945–5953. <https://doi.org/10.1029/JC082i037p05945>
- Best, A.C., 1950. The size distribution of raindrops, *QJ Roy. Meteorol. Soc.*, 76, 16–36.
- Beysens, D., Ohayon, C., Muselli, M., Clus, O., 2006. Chemical and biological characteristics of dew and rain water in an urban coastal area (Bordeaux, France). *Atmos. Environ.* 40, 3710–3723. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.007>
- Blackwell, P.A., Cave, M.R., Davis, A.E., Malik, S.A., 1997. Determination of chlorine and bromine in rocks by alkaline fusion with ion chromatography detection. *J. Chromatogr. A* 770, 93–98. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00028-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00028-9)
- Blanchard, D.C., 1953. RAINDROP SIZE-DISTRIBUTION IN HAWAIIAN RAINS. *J. Atmospheric Sci.* 10, 457–473. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1953\)010<0457:RSDIHR>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1953)010<0457:RSDIHR>2.0.CO;2)
- Blanchard, D.C., Woodcock, A.H., 1957. Bubble Formation and Modification in the Sea and its Meteorological Significance. *Tellus* 9, 145–158. <https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1957.tb01867.x>
- Blinov, A., Massonet, S., Sachsenhauser, H., Stan-Sion, C., Lazarev, V., Beer, J., Synal, H.-A., Kaba, M., Masarik, J., Nolte, E., 2000. An excess of <sup>36</sup>Cl in modern atmospheric precipitation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 172, 537–544. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(00\)00336-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(00)00336-0)
- Bouchez, C., 2015. Bilan et dynamique des interactions rivières-lac(s)-aquifères dans le bassin hydrologique du lac Tchad.
- Bouchez, C., Pupier, J., Benedetti, L., Deschamps, P., Guillou, V., Keddadouche, K., Aumaître, G., Arnold, M., Bourlès, D., 2015. Isotope Dilution-AMS technique for <sup>36</sup>Cl and Cl determination in low chlorine content waters. *Chem. Geol.* 404, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.03.022>
- Braucher, R., Keddadouche, K., Aumaître, G., Bourlès, D.L., Arnold, M., Pivot, S., Baroni, M., Scharf, A., Rugel, G., Bard, E., 2018. Chlorine measurements at the 5MV French AMS national facility ASTER: Associated external uncertainties and comparability with the 6MV DREAMS facility. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 420, 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.01.025>
- Budyka, A.K., 2000. Phase transformations of iodine and other volatile radionuclides in free atmosphere. *J. Aerosol Sci., European Aerosol Conference 2000* 31, 480–481. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(00\)90493-2](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(00)90493-2)
- Businger, J.A., 1986. Evaluation of the Accuracy with Which Dry Deposition Can Be Measured with Current Micrometeorological Techniques. *J. Appl. Meteorol. Climatol.* 25, 1100–1124. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(1986\)025<1100:EOTAWW>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1986)025<1100:EOTAWW>2.0.CO;2)
- Butzen, S., Jeschke, M., 2022. Les micronutriments en agriculture.

- Caillet, S., Arpagaus, P., Monna, F., Dominik, J., 2001. Factors controlling <sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb atmospheric deposition as revealed by sampling individual rain events in the region of Geneva, Switzerland. *J. Environ. Radioact.* 53, 241–256. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(00\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(00)00130-2)
- Calderón, S.M., Poor, N.D., Campbell, S.W., Tate, P., Hartsell, B., 2008. Rainfall scavenging coefficients for atmospheric nitric acid and nitrate in a subtropical coastal environment. *Atmos. Environ.* 42, 7757–7767. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.05.040>
- Calec, N., 2013. DEPOT SEC DES AEROSOLS SUBMICRONIQUES SUR UNE SURFACE LIQUIDE EN MOUVEMENT.
- Calmet, D., coreau, germain, goutelard, letessier, frechou, maro, 2001. Chlorine-36 Measurement in the Near-field Environment of a Spent Nuclear Fuel Reprocessing Plant. BAER.
- Campos, E., Zawadzki, I., Petitdidier, M., Fernandez, W., 2006. Measurement of raindrop size distributions in tropical rain at Costa Rica. *J. Hydrol.* 328, 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.11.047>
- Carlson, C.A., Phillips, F.M., Elmore, D., Bentley, H.W., 1990. Chlorine-36 tracing of salinity sources in the Dry Valleys of Victoria Land, Antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 311–318. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90320-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90320-K)
- Cerro, C., Codina, B., Bech, J., Lorente, J., 1997. Modeling Raindrop Size Distribution and Z(R) Relations in the Western Mediterranean Area. *J. Appl. Meteorol. Climatol.* 36, 1470–1479. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(1997\)036<1470:MRSDAZ>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1997)036<1470:MRSDAZ>2.0.CO;2)
- Chamberlain, A.C., 1966. Transport of gases to and from grass and grass-like surfaces. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* 290, 236–265. <https://doi.org/10.1098/rspa.1966.0047>
- Chang, T.Y., 1984. Rain and snow scavenging of HNO<sub>3</sub> vapor in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 18, 191–197. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90242-7](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90242-7)
- Chapon, B., Delrieu, G., Gosset, M., Boudevillain, B., 2008. Variability of rain drop size distribution and its effect on the Z–R relationship: A case study for intense Mediterranean rainfall. *Atmospheric Res.* 87, 52–65. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.07.003>
- Clarke, N., Fuksová, K., Gryndler, M., Lachmanová, Z., Liste, H.-H., Rohlenová, J., Schroll, R., Schröder, P., Matucha, M., 2009. The formation and fate of chlorinated organic substances in temperate and boreal forest soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16, 127–143. <https://doi.org/10.1007/s11356-008-0090-4>
- Clifton, O.E., Fiore, A.M., Massman, W.J., Baublitz, C.B., Coyle, M., Emberson, L., Fares, S., Farmer, D.K., Gentine, P., Gerosa, G., Guenther, A.B., Helmig, D., Lombardozzi, D.L., Munger, J.W., Patton, E.G., Pusede, S.E., Schwede, D.B., Silva, S.J., Sörgel, M., Steiner, A.L., Tai, A.P.K., 2020. Dry Deposition of Ozone Over Land: Processes, Measurement, and Modeling. *Rev. Geophys.* 58, e2019RG000670. <https://doi.org/10.1029/2019RG000670>
- CNRM, 2014. Couche limite atmosphérique - Centre National de Recherches Météorologiques [WWW Document]. URL <http://www.umr-cnrm.fr/spip.php?rubrique186> (accessed 5.28.23).
- Colle, C., Adam, C., 2002. Chlore 36 et environnement (Fiche radionucléides). IRSN.
- Connan, O., Pellerin, G., Maro, D., Damay, P., Hébert, D., Rouspard, P., Rozet, M., Laguionie, P., 2018. Dry deposition velocities of particles on grass: Field experimental data and comparison with models. *J. Aerosol Sci.* 126, 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.08.004>
- Connan, O., Solier, L., Hébert, D., Maro, D., Lamotte, M., Voiseux, C., Laguionie, P., Cazimajou, O., Le Cavelier, S., Godinot, C., Morillon, M., Thomas, L., Percot, S., 2014. Near-field krypton-85 measurements in stable meteorological conditions around the AREVA NC La Hague reprocessing plant: estimation of atmospheric transfer coefficients. *J. Environ. Radioact.* 137, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.07.012>
- Cornett, R.J., Andrews, H.R., Chant, L., Chaput, T., Imahori, Y., Jirovec, J., Kramer, S., Koslowsky, V.T., Milton, G.M., Milton, J.C.D., 1996. High temperature pyrolysis to extract <sup>36</sup>Cl for Accelerator Mass Spectrometry measurements. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 117, 436–440. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(96\)00326-6](https://doi.org/10.1016/0168-583X(96)00326-6)
- Cornett, R.J., Andrews, H.R., Chant, L.A., Davies, W.G., Greiner, B.F., Imahori, Y., Koslowsky, V.T., Kotzer, T., Milton, J.C.D., Milton, G.M., 1997. Is <sup>36</sup>Cl from weapons' test fallout still cycling in

- the atmosphere? *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At., Accelerator Mass Spectrometry* 123, 378–381. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(96\)00733-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(96)00733-1)
- Coughtrey, P.J., Jackson, D., Thorne, M.C., 1983. Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems. A critical review of data. Volume 3. *Radionucl. Distrib. Transp. Terr. Aquat. Ecosyst. Crit. Rev. Data Vol. 3*.
- Daillant, O.R., Bernollin, A., Josset, M., Fifield, K.L., 2009. Potential of lichens for monitoring iodine-129 and chlorine-36. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 281, 241–245. <https://doi.org/10.1007/s10967-009-0110-y>
- Damay, P., 2010. Détermination expérimentale de la vitesse de dépôt sec des aérosols submicroniques en milieu naturel : influence de la granulométrie, des paramètres micrométéorologiques et du couvert (These de doctorat). Rouen, INSA.
- Damay, P.E., Maro, D., Coppalle, A., Lamaud, E., Connan, O., Hébert, D., Talbaut, M., Irvine, M., 2009. Size-resolved eddy covariance measurements of fine particle vertical fluxes. *J. Aerosol Sci.* 40, 1050–1058. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2009.09.010>
- Dandrieux, A., Dusserre, G., Ollivier, J., 2002. Small scale field experiments of chlorine dispersion. *J. Loss Prev. Process Ind.* 15, 5–10. [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(01\)00019-5](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(01)00019-5)
- Davis, S.N., Moysey, S., Cecil, D.L., Zreda, M., 2003. Chlorine-36 in groundwater of the United States: empirical data. *Hydrogeol. J.* 11, 217–227. <https://doi.org/10.1007/s10040-002-0232-6>
- Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V.-H., 2005. *Physique et chimie de l’atmosphère avec 1 Cédérom - Robert Delmas, Gérard Mégie, Vincent-henri Peuch.*
- Delrieu, G., Caoudal, S., Creutin, J.D., 1997. Feasibility of Using Mountain Return for the Correction of Ground-Based X-Band Weather Radar Data. *J. Atmospheric Ocean. Technol.* 14, 368–385. [https://doi.org/10.1175/1520-0426\(1997\)014<0368:FOUMRF>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0426(1997)014<0368:FOUMRF>2.0.CO;2)
- Dépée, A., 2019. Etude expérimentale et théorique des mécanismes microphysiques mis en jeu dans la capture des aérosols radioactifs par les nuages (These de doctorat). Université Clermont Auvergne (2017-2020).
- Dépée, A., Lemaitre, P., Gelain, T., Mathieu, A., Monier, M., Flossmann, A., 2019. Theoretical study of aerosol particle electroscavenging by clouds. *J. Aerosol Sci.* 135, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2019.04.001>
- Depuydt, G., 2013. Etude expérimentale in situ du potentiel de lessivage de l’aérosol atmosphérique par les précipitations (phd).
- Deventer, M.J., Held, A., El-Madany, T.S., Klemm, O., 2015. Size-resolved eddy covariance fluxes of nucleation to accumulation mode aerosol particles over a coniferous forest. *Agric. For. Meteorol.* 214–215, 328–340. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2015.08.261>
- Dimbour, J.P., Dandrieux, A., Dusserre, G., 2002. Reduction of chlorine concentrations by using a greenbelt. *J. Loss Prev. Process Ind.* 15, 329–334. [https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(02\)00032-3](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(02)00032-3)
- Dolske, D.A., Gatz, D.F., 1985. A field intercomparison of methods for the measurement of particle and gas dry deposition. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 90, 2076–2084. <https://doi.org/10.1029/JD090iD01p02076>
- Duce, R.A., Winchester, J.W., Van Nahl, T.W., 1965. Iodine, bromine, and chlorine in the Hawaiian marine atmosphere. *J. Geophys. Res.* 1896-1977 70, 1775–1799. <https://doi.org/10.1029/JZ070i008p01775>
- Duhyanan, N., Roustan, Y., 2011. Below-cloud scavenging by rain of atmospheric gases and particulates. *Atmos. Environ.* 45, 7201–7217. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.09.002>
- Dyer, A.J., 1974. A review of flux-profile relationships. *Bound.-Layer Meteorol.* 7, 363–372. <https://doi.org/10.1007/BF00240838>
- El-Quartassy, Y., Korsakissok, I., Plu, M., Connan, O., Descamps, L., Raynaud, L., 2022. Combining short-range dispersion simulations with fine-scale meteorological ensembles: probabilistic

- indicators and evaluation during a  $^{85}\text{Kr}$  field campaign. *Atmospheric Chem. Phys.* 22, 15793–15816. <https://doi.org/10.5194/acp-22-15793-2022>
- Emerson, E.W., Hodshire, A.L., DeBolt, H.M., Bilsback, K.R., Pierce, J.R., McMeeking, G.R., Farmer, D.K., 2020. Revisiting particle dry deposition and its role in radiative effect estimates. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 117, 26076–26082. <https://doi.org/10.1073/pnas.2014761117>
- Eriksson, E., 1960. The Yearly Circulation of Chloride and Sulfur in Nature; Meteorological, Geochemical and Pedological Implications. Part II. *Tellus* 12, 63–109. <https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1960.tb01284.x>
- Farmer, D.K., Boedicker, E.K., DeBolt, H.M., 2021. Dry Deposition of Atmospheric Aerosols: Approaches, Observations, and Mechanisms. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 72, 375–397. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-090519-034936>
- Fiévet, B., Bailly du Bois, P., Voiseux, C., Godinot, C., Cazimajou, O., Solier, L., De Vismes Ott, A., Cossonnet, C., Habibi, A., Fleury, S., 2020. A comprehensive assessment of two-decade radioactivity monitoring around the Channel Islands. *J. Environ. Radioact.* 223–224, 106381. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106381>
- Finkel, R., Arnold, M., Aumaître, G., Benedetti, L., Bourlès, D., Keddadouche, K., Merchel, S., 2013. Improved  $^{36}\text{Cl}$  performance at the ASTER HVE 5MV accelerator mass spectrometer national facility. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At., Proceedings of the Twelfth International Conference on Accelerator Mass Spectrometry, Wellington, New Zealand, 20-25 March 2011* 294, 121–125. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.05.019>
- Finkel, R.C., Nishiizumi, K., Elmore, D., Ferraro, R.D., Gove, H.E., 1980.  $^{36}\text{Cl}$  in polar ice, rainwater and seawater. *Geophys. Res. Lett.* 7, 983–986. <https://doi.org/10.1029/GL007i011p00983>
- Finlayson-Pitts, B.J., 1993. Chlorine atoms as a potential tropospheric oxidant in the marine boundary layer. *Res. Chem. Intermed.* 19, 235–249. <https://doi.org/10.1163/156856793X00091>
- Foken, T., Dlugi, R., Kramm, G., 1995. On the determination of dry deposition and emission of gaseous compounds at the biosphere-atmosphere interface. *Meteorol. Z.* 4, 91–118.
- Foken, Th., Wichura, B., 1996. Tools for quality assessment of surface-based flux measurements. *Agric. For. Meteorol.* 78, 83–105. [https://doi.org/10.1016/0168-1923\(95\)02248-1](https://doi.org/10.1016/0168-1923(95)02248-1)
- Fowler, D., Cape, J.N., Unsworth, M.H., Mayer, H., Crowther, J.M., Jarvis, P.G., Gardiner, B., Shuttleworth, W.J., Jarvis, P.G., Monteith, J.L., Shuttleworth, W.J., Unsworth, M.H., 1997. Deposition of atmospheric pollutants on forests. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* 324, 247–265. <https://doi.org/10.1098/rstb.1989.0047>
- Fujiwara, M., 1965. Raindrop-size Distribution from Individual Storms. *J. Atmospheric Sci.* 22, 585–591. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1965\)022<0585:RSDFIS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1965)022<0585:RSDFIS>2.0.CO;2)
- Galindo-Uribarri, A., Beene, J.R., Danchev, M., Douppé, J., Fuentes, B., Gomez del Campo, J., Hausladen, P.A., Juras, R.C., Liang, J.F., Litherland, A.E., Liu, Y., Meigs, M.J., Mills, G.D., Mueller, P.E., Padilla-Rodal, E., Pavan, J., Sinclair, J.W., Stracener, D.W., 2007. Pushing the limits of accelerator mass spectrometry. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At., Accelerator Mass Spectrometry* 259, 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.01.295>
- Gallagher, M.W., Beswick, K.M., Duyzer, J., Westrate, H., Choularton, T.W., Hummelshøj, P., 1997. Measurements of aerosol fluxes to speulder forest using a micrometeorological technique. *Atmos. Environ.* 31, 359–373. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00057-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00057-X)
- Gallagher, M.W., Nemitz, E., Dorsey, J.R., Fowler, D., Sutton, M.A., Flynn, M., Duyzer, J., 2002. Measurements and parameterizations of small aerosol deposition velocities to grassland, arable crops, and forest: Influence of surface roughness length on deposition. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 107, AAC 8-1-AAC 8-10. <https://doi.org/10.1029/2001JD000817>
- Ghaouaci, S., 2020. Chimie marine - cours Licence Aquaculture et Pisciculture.
- Giardina, M., Buffa, P., 2018. A new approach for modeling dry deposition velocity of particles. *Atmos. Environ.* 180, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.038>

- Giardina, M., Buffa, P., Cervone, A., Rosa, F.D., Lombardo, C., Casamirra, M., 2017. Dry deposition models for radionuclides dispersed in air: a new approach for deposition velocity evaluation schema. *J. Phys. Conf. Ser.* 923, 012057. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/923/1/012057>
- Giorgi, F., Chameides, W.L., 1986. Rainout lifetimes of highly soluble aerosols and gases as inferred from simulations with a general circulation model. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 91, 14367–14376. <https://doi.org/10.1029/JD091iD13p14367>
- Goldbio, n.d. How Column Chromatography Works to Separate Proteins | GoldBio [WWW Document]. URL <https://goldbio.com/articles/article/how-column-chromatography-works-to-separate-proteins> (accessed 6.30.23).
- Golder, D., 1972. Relations among stability parameters in the surface layer. *Bound.-Layer Meteorol.* 3, 47–58. <https://doi.org/10.1007/BF00769106>
- Gott dang, A., Mous, D.J.W., Haitsma, R.G., 2002. The novel HVEE 5 MV Tandetron™. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 190, 177–182. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)00458-5](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)00458-5)
- Graedel, T.E., Keene, W.C., 1995. Tropospheric budget of reactive chlorine. *Glob. Biogeochem. Cycles* 9, 47–77. <https://doi.org/10.1029/94GB03103>
- Grapeloup, C., 2023. Caractérisation de la variabilité du Cl et 36Cl dans les sols en France: facteurs contrôlant les stocks et lien avec la dynamique de la matière organique.
- Grapeloup, C., Cornu, S., Giraud, X., Pupier, J., Team, A., Guillou, V., Ciffroy, P., Cabana, B.L., Couegnas, C., Hatté, C., Benedetti, L., 2023. 36Cl, a new tool to assess soil carbon dynamics. *Sci. Rep.* 13, 15085. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-41555-x>
- Green, J.R., Cecil, L.D., Synal, H.-A., Santos, J., Kreuz, K.J., Wake, C.P., 2004. A high resolution record of chlorine-36 nuclear-weapons-tests fallout from Central Asia. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At., Proceedings of the Ninth International Conference on Accelerator Mass Spectrometry* 223–224, 854–857. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.04.157>
- Greenfield, S.M., 1957. RAIN SCAVENGING OF RADIOACTIVE PARTICULATE MATTER FROM THE ATMOSPHERE. *J. Atmospheric Sci.* 14, 115–125. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1957\)014<0115:RSORPM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1957)014<0115:RSORPM>2.0.CO;2)
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 2012. *Chemistry of the Elements*. Elsevier.
- Gribble, G.W., 1994. The abundant natural sources and uses of chlorinated chemicals. *Am. J. Public Health* 84, 1183–1183. <https://doi.org/10.2105/AJPH.84.7.1183>
- Gribble, G.W., 1992. Naturally Occurring Organohalogen Compounds--A Survey. *J. Nat. Prod.* 55, 1353–1395. <https://doi.org/10.1021/np50088a001>
- GRNC, 1999. GRNC, Groupe Radioécologie Nord Cotentin, Work group no.1 report: inventory of radioactive waste from nuclear installations. [WWW Document]. URL [http://www.gep-nucleaire.org/norcot/gepnc/sections/travauxgep/premiere\\_mission5339/volume\\_1\\_publie\\_en/view](http://www.gep-nucleaire.org/norcot/gepnc/sections/travauxgep/premiere_mission5339/volume_1_publie_en/view) (accessed 2.16.23).
- Grönholm, T., Aalto, P.P., Hiltunen, V.J., Rannik, Ü., Rinne, J., Laakso, L., Hyvönen, S., Vesala, T., Kulmala, M., 2007. Measurements of aerosol particle dry deposition velocity using the relaxed eddy accumulation technique. *Tellus B Chem. Phys. Meteorol.* 59, 381–386. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2007.00268.x>
- Guo, L.-C., Bao, L.-J., She, J.-W., Zeng, E.Y., 2014. Significance of wet deposition to removal of atmospheric particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons: A case study in Guangzhou, China. *Atmos. Environ.* 83, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.012>
- Guo, L.-C., Zhang, Y., Lin, H., Zeng, W., Liu, T., Xiao, J., Rutherford, S., You, J., Ma, W., 2016. The washout effects of rainfall on atmospheric particulate pollution in two Chinese cities. *Environ. Pollut.* 215, 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.003>
- Gurriaran, R., Maro, D., Bouisset, P., Hebert, D., Leclerc, G., Mekhlouche, D., Rozet, M., Solier, L., 2004. In situ metrology of 85Kr plumes released by the COGEMA La Hague nuclear reprocessing plant. *J. Environ. Radioact.* 72, 137–144. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(03\)00195-4](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(03)00195-4)

- Gurriarian, R., Maro, D., Solier, L., 2001. Etude de la dispersion atmosphérique en champ proche en cas de rejet en hauteur (Rapport technique No. DPRE/SERNAT).
- Hainsworth, L.J., Mignerey, A.C., Helz, G.R., Sharma, P., Kubik, P.W., 1994. Modern chlorine-36 deposition in southern Maryland, U.S.A. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 92, 345–349. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)96032-1](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)96032-1)
- Hales, J.M., 1972. Fundamentals of the theory of gas scavenging by rain. *Atmospheric Environ.* 1967 6, 635–659. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(72\)90023-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(72)90023-6)
- Hales, J.M., Wolf, M.A., Dana, M.T., 1973. A linear model for predicting the washout of pollutant gases from industrial plumes. *AIChE J.* 19, 292–297. <https://doi.org/10.1002/aic.690190213>
- Hall, G.E.M., MacLaurin, A.I., Vaive, J., 1986. The analysis of geological materials for fluorine, chlorine and sulphur using pyrohydrolysis and ion chromatography. *J. Geochem. Explor.* 26, 177–186. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(86\)90066-X](https://doi.org/10.1016/0375-6742(86)90066-X)
- Harrison, R.M., Rapsomanikis, S., Turnbull, A., 1989. Land-surface exchange in a chemically-reactive system; surface fluxes of HNO<sub>3</sub>, HCl and NH<sub>3</sub>. *Atmospheric Environ.* 1967 23, 1795–1800. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(89\)90062-0](https://doi.org/10.1016/0004-6981(89)90062-0)
- Hearn, J., Eichler, J., Hare, C., Henley, M., 2014. Effect of soil moisture on chlorine deposition. *J. Hazard. Mater.* 267, 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.044>
- Hearn, J.D., Weber, R., Nichols, R., Henley, M.V., Fox, S., 2013. Deposition of Cl<sub>2</sub> on soils during outdoor releases. *J. Hazard. Mater.* 252–253, 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.038>
- Heikkilä, U., Beer, J., Feichter, J., Alfimov, V., Synal, H.-A., Schotterer, U., Eichler, A., Schwikowski, M., Thompson, L., 2009. <sup>36</sup>Cl bomb peak: comparison of modeled and measured data. *Atmospheric Chem. Phys.* 9, 4145–4156. <https://doi.org/10.5194/acp-9-4145-2009>
- Henner, P., Hurtevent, P., Thiry, Y., Levchuk, S., Yoschenko, V., Kashparov, V., 2013. Translocation of <sup>125</sup>I, <sup>75</sup>Se and <sup>36</sup>Cl to edible parts of radish, potato and green bean following wet foliar contamination under field conditions. *J. Environ. Radioact.* 124, 171–184. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.05.012>
- Herod, M.N., Cornett, R.J., Clark, I.D., Kieser, W.E., Jean, G.St., 2014. Extraction of <sup>129</sup>I and <sup>127</sup>I via combustion from organic rich samples using <sup>125</sup>I as a quantitative tracer. *J. Environ. Radioact.* 138, 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.02.005>
- Herut, B., Starinsky, A., Katz, A., Paul, M., Boaretto, E., Berkovits, D., 1992. <sup>36</sup>Cl in chloride-rich rainwater, Israel. *Earth Planet. Sci. Lett.* 109, 179–183. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90082-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90082-7)
- Hewitt, C.N., Jackson, A.V., 2008. *Handbook of Atmospheric Science: Principles and Applications*. John Wiley & Sons.
- Hill, A.C., 1971. Vegetation: A Sink for Atmospheric Pollutants. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 21, 341–346. <https://doi.org/10.1080/00022470.1971.10469535>
- Holsen, T.M., Noll, K.E., Liu, S.P., Lee, W.J., 1991. Dry deposition of polychlorinated biphenyls in urban areas. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1075–1081. <https://doi.org/10.1021/es00018a009>
- Hoose, C., Lohmann, U., Bennartz, R., Croft, B., Lesins, G., 2008. Global simulations of aerosol processing in clouds. *Atmospheric Chem. Phys.* 8, 6939–6963. <https://doi.org/10.5194/acp-8-6939-2008>
- Hosker, R.P., Lindberg, S.E., 1982. Review: Atmospheric deposition and plant assimilation of gases and particles. *Atmospheric Environ.* 1967 16, 889–910. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(82\)90175-5](https://doi.org/10.1016/0004-6981(82)90175-5)
- Hoven, I.V. der, 1957. POWER SPECTRUM OF HORIZONTAL WIND SPEED IN THE FREQUENCY RANGE FROM 0.0007 TO 900 CYCLES PER HOUR. *J. Atmospheric Sci.* 14, 160–164. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1957\)014<0160:PSOHWS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1957)014<0160:PSOHWS>2.0.CO;2)
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, n.d. PubChem [WWW Document]. URL <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (accessed 5.14.23).
- Huang, C.-J., Chen, K.-S., Lai, Y.-C., Wang, L.-C., Chang-Chien, G.-P., 2011. Characterization of Atmospheric Dry Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofuran in a Rural



- Area of Taiwan. *Aerosol Air Qual. Res.* 11, 448–459. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2011.03.0033>
- Huggle, D., Blinov, A., Stan-Sion, C., Korschinek, G., Scheffel, C., Massonet, S., Zerle, L., Beer, J., Parrat, Y., Gaeggeler, H., Hajdas, W., Nolte, E., 1996. Production of cosmogenic <sup>36</sup>Cl on atmospheric argon. *Planet. Space Sci.* 44, 147–151. [https://doi.org/10.1016/0032-0633\(95\)00085-2](https://doi.org/10.1016/0032-0633(95)00085-2)
- Hurtevent, P., Thiry, Y., Levchuk, S., Yoschenko, V., Henner, P., Madoz-Escande, C., Leclerc, E., Colle, C., Kashparov, V., 2013. Translocation of <sup>125</sup>I, <sup>75</sup>Se and <sup>36</sup>Cl to Wheat edible parts following wet foliar contamination under field conditions. *J. Environ. Radioact., Special Issue: 2011 ICRER meeting 121*, 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.04.013>
- HYSPLIT, n.d. NOAA HYSPLIT Trajectory Model [WWW Document]. URL <https://www.ready.noaa.gov/hypub-bin/trajtype.pl?runtype=archive> (accessed 10.13.23).
- Ihara, T., Furuhashi, Y., Manabe, T., 1984. Inference of Raindrop Size Distribution from Rain Attenuation Statistics at 12, 35, and 82 GHz. *IEICE Trans.* 1976-1990 E67-E, 211–217.
- Itoh, M., Watanabe, K., Hatakeyama, M., Tachibana, M., 2002. Determination of <sup>36</sup>Cl in biological shield concrete using pyrohydrolysis and liquid scintillation counting. *Analyst* 127, 964–966. <https://doi.org/10.1039/B200250G>
- Jaenicke, R., 1993. Chapter 1 Tropospheric Aerosols, in: Hobbs, P.V. (Ed.), *International Geophysics, Aerosol–Cloud–Climate Interactions*. Academic Press, pp. 1–31. [https://doi.org/10.1016/S0074-6142\(08\)60210-7](https://doi.org/10.1016/S0074-6142(08)60210-7)
- Jaenicke, R., 1988. *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series | Subseries of this series, New Series, Vol. 4, Meteorology Sub. Vol. b, Physical and Chem. Properties of Air*. Springer, Berlin, p. 391. ed.
- Johnston, V., McDermott, F., 2008. The distribution of meteoric Cl-36 in precipitation across Europe in spring 2007. *Earth Planet. Sci. Lett.* 275, 154–164. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.08.021>
- Jones, D., 1956. Rainfall drop size-distribution and radar reflectivity. ISWS Contract Rep. CR 009.
- Joss, J., Thams, J., Waldgövel, A., 1967. The Variation of raindropsize distribution at Locarno, in: *Proc. of Inter. Conf. on Cloud Physics, 1968*. pp. 369–373.
- Junge, C.E., 1957. Chemical Analysis of Aerosol Particles and of Gas Traces on the Island of Hawaii. *Tellus* 9, 528–537. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v9i4.9122>
- Jylhä, K., 2000. Assessing precipitation scavenging of air pollutants by using weather radar. *Phys. Chem. Earth Part B Hydrol. Oceans Atmosphere* 25, 1085–1089. [https://doi.org/10.1016/S1464-1909\(00\)00157-X](https://doi.org/10.1016/S1464-1909(00)00157-X)
- Jylhä, K., 1999. Relationship between the scavenging coefficient for pollutants in precipitation and the radar reflectivity factor. (vol 38, pg 1421, 1999). *J. Appl. Meteorol.* 40, 850–851. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(2001\)040<0850:C>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(2001)040<0850:C>2.0.CO;2)
- Jylhä, K., 1991. Empirical scavenging coefficients of radioactive substances released from chernobyl. *Atmos. Environ.* 25, 263–270. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90297-K](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90297-K)
- Kaimal, J.C., Finnigan, J.J., 1994. *Atmospheric Boundary Layer Flows: Their Structure and Measurement*. Oxford University Press.
- Kashparov, V., Colle, C., Levchuk, S., Yoschenko, V., Svydynuk, N., 2007a. Transfer of chlorine from the environment to agricultural foodstuffs. *J. Environ. Radioact.* 94, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2006.12.006>
- Kashparov, V., Colle, C., Levchuk, S., Yoschenko, V., Zvarich, S., 2007b. Radiochlorine concentration ratios for agricultural plants in various soil conditions. *J. Environ. Radioact.* 95, 10–22. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.01.008>
- Kashparov, V., Colle, C., Zvarich, S., Yoschenko, V., Levchuk, S., Lundin, S., 2005. Soil-to-plant halogens transfer studies 2. Root uptake of radiochlorine by plants. *J. Environ. Radioact.* 79, 233–253. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.07.001>
- Kessler, E., 1969. On the Distribution and Continuity of Water Substance in Atmospheric Circulations, in: Kessler, E. (Ed.), *On the Distribution and Continuity of Water Substance in Atmospheric Circulations, Meteorological Monographs*. American Meteorological Society, Boston, MA, pp. 1–84. [https://doi.org/10.1007/978-1-935704-36-2\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-935704-36-2_1)

- Keywood, M.D., Fifield, L.K., Chivas, A.R., Cresswell, R.G., 1998. Fallout of chlorine 36 to the Earth's surface in the southern hemisphere. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 103, 8281–8286. <https://doi.org/10.1029/97JD03125>
- Khalil, M.A.K., 1999. Reactive Chlorine Compounds in the Atmosphere, in: Fabian, P., Singh, O.N. (Eds.), *Reactive Halogen Compounds in the Atmosphere, The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 45–79. [https://doi.org/10.1007/10628761\\_2](https://doi.org/10.1007/10628761_2)
- Klein, M.G., Gott dang, A., Mous, D.J.W., Bourlès, D.L., Arnold, M., Hamelin, B., Aumaître, G., Braucher, R., Merchel, S., Chauvet, F., 2008. Performance of the HVE 5MV AMS system at CEREGE using an absorber foil for isobar suppression. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At., Ion Beam Analysis* 266, 1828–1832. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.11.077>
- Knies, D.L., Elmore, D., Sharma, P., Vogt, S., Li, R., Lipschutz, M.E., Petty, G., Farrell, J., Monaghan, M.C., Fritz, S., Agee, E., 1994. <sup>7</sup>Be, <sup>10</sup>Be, and <sup>36</sup>Cl in precipitation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 92, 340–344. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)96031-3](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)96031-3)
- Knipping, E.M., Dabdub, D., 2002. Modeling Cl<sub>2</sub> formation from aqueous NaCl particles: Evidence for interfacial reactions and importance of Cl<sub>2</sub> decomposition in alkaline solution. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 107, ACH 8-1-ACH 8-30. <https://doi.org/10.1029/2001JD000867>
- Köhler, H., 1936. The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. *Trans. Faraday Soc.* 32, 1152–1161. <https://doi.org/10.1039/TF9363201152>
- Kotroni, V., Lagouvardos, K., 1994. Dynamic structure and evolution of the prefrontal boundary layer: Three case studies of FRONTS 87. *Atmospheric Res.* 35, 55–70. [https://doi.org/10.1016/0169-8095\(94\)90072-8](https://doi.org/10.1016/0169-8095(94)90072-8)
- Kouadio, E., 2021. Étude de la remise en suspension de polluants en milieu urbain (phdthesis). Université de Nantes.
- Krasovitov, B., Elperin, T., Fominykh, A., Vikhansky, A., 2010. Effect of Rain on Evolution of Distribution of Soluble Gaseous Pollutants in the Atmosphere. 2010 14th Int. Heat Transf. Conf. Vol. 8 47–55.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.M., Birmili, W., McMurry, P.H., 2004. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: A review of observations. *J. Aerosol Sci.* 35, 143–176. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2003.10.003>
- Ladram, A., Camus, G., 2012. La chromatographie [WWW Document]. Planet-Vie. URL <https://planet-vie.ens.fr/thematiques/manipulations-en-laboratoire/la-chromatographie> (accessed 6.30.23).
- Laguionie, P., Rroupsard, P., Maro, D., Solier, L., Rozet, M., Hébert, D., Connan, O., 2014. Simultaneous quantification of the contributions of dry, washout and rainout deposition to the total deposition of particle-bound <sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb on an urban catchment area on a monthly scale. *J. Aerosol Sci.* 77, 67–84. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2014.07.008>
- Laird, A.R., Miksad, R.W., 1978. Observations on the particulate chlorine distribution in the Houston-Galveston area. *Atmospheric Environ.* 1967 12, 1537–1542. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(78\)90098-7](https://doi.org/10.1016/0004-6981(78)90098-7)
- Laws, O.J., Parsons, D.A., 1943. The relation of raindrop-size to intensity. *Eos Trans. Am. Geophys. Union* 24, 452–460. <https://doi.org/10.1029/TR024i002p00452>
- Lazarev, V., 2003. The cosmogenic and anthropogenic <sup>36</sup>Cl in the environment. Technische Universität München.
- Le Dizès, S., Gonze, M.A., 2019. Behavior of <sup>36</sup>Cl in agricultural soil-plant systems: A review of transfer processes and modelling approaches. *J. Environ. Radioact.* 196, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.10.011>
- Lee, W.-J., Su, C.-C., Sheu, H.-L., Fan, Y.-C., Chao, H.-R., Fang, G.-C., 1996. Monitoring and modeling of PCB dry deposition in urban area. *J. Hazard. Mater.* 49, 57–88. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(95\)00159-X](https://doi.org/10.1016/0304-3894(95)00159-X)
- Lemaitre, P., 2021. Atelier “Interactions aérosols - nuages” | Workshops [WWW Document]. URL <http://www-loa.univ-lille1.fr/workshops/LEFE-2020/> (accessed 5.17.23).

- Lemaitre, P., Nuboer, A., Porcheron, E., 2009. LECEV/09-18 - PLUIE, NUAGES ET AEROSOL ATMOSPHERIQUE : LEURS INTERACTIONS DANS LA TROPOSPHERE - RAPPORT DE SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE (No. DSU/SERAC/LECEV/09-18).
- Lemaitre, P., Querel, A., Monier, M., Menard, T., Porcheron, E., Flossmann, A.I., 2017. Experimental evidence of the rear capture of aerosol particles by raindrops. *Atmospheric Chem. Phys.* 17, 4159–4176. <https://doi.org/10.5194/acp-17-4159-2017>
- Lembrechts, J.J., van den Hoogen, J., Aalto, J., Ashcroft, M.B., De Frenne, P., Kemppinen, J., Kopecký, M., Luoto, M., Maclean, I.M.D., Crowther, T.W., Bailey, J.J., Haesen, S., Klings, D.H., Niittynen, P., Scheffers, B.R., Van Meerbeek, K., Aartsma, P., Abdalaze, O., Abedi, M., Aerts, R., Ahmadian, N., Ahrends, A., Alatalo, J.M., Alexander, J.M., Allonsius, C.N., Altman, J., Ammann, C., Andres, C., Andrews, C., Ardö, J., Arriga, N., Arzac, A., Aschero, V., Assis, R.L., Assmann, J.J., Bader, M.Y., Bahalkeh, K., Barančok, P., Barrio, I.C., Barros, A., Barthel, M., Basham, E.W., Bauters, M., Bazzichetto, M., Marchesini, L.B., Bell, M.C., Benavides, J.C., Benito Alonso, J.L., Berauer, B.J., Bjerke, J.W., Björk, R.G., Björkman, M.P., Björnsdóttir, K., Blonder, B., Boeckx, P., Boike, J., Bokhorst, S., Brum, B.N.S., Brúna, J., Buchmann, N., Buysse, P., Camargo, J.L., Campoe, O.C., Candan, O., Canessa, R., Cannone, N., Carbognani, M., Carnicer, J., Casanova-Katny, A., Cesarz, S., Chojnicki, B., Choler, P., Chown, S.L., Cifuentes, E.F., Čiliak, M., Contador, T., Convey, P., Cooper, E.J., Cremonese, E., Curasi, S.R., Curtis, R., Cutini, M., Dahlberg, C.J., Daskalova, G.N., de Pablo, M.A., Della Chiesa, S., Dengler, J., Deronde, B., Descombes, P., Di Cecco, V., Di Musciano, M., Dick, J., Dimarco, R.D., Dolezal, J., Dorrepaal, E., Dušek, J., Eisenhauer, N., Eklundh, L., Erickson, T.E., Erschbamer, B., Eugster, W., Ewers, R.M., Exton, D.A., Fanin, N., Fazlioglu, F., Feigenwinter, I., Fenu, G., Ferlian, O., Fernández Calzado, M.R., Fernández-Pascual, E., Finckh, M., Higgens, R.F., Forte, T.G.W., Freeman, E.C., Frei, E.R., Fuentes-Lillo, E., García, R.A., García, M.B., Géron, C., Gharun, M., Ghosn, D., Gigauri, K., Gobin, A., Goded, I., Goeckede, M., Gottschall, F., Goulding, K., Govaert, S., Graae, B.J., Greenwood, S., Greiser, C., Grelle, A., Guénard, B., Guglielmin, M., Guillemot, J., Haase, P., Haider, S., Halbritter, A.H., Hamid, M., Hammerle, A., Hampe, A., Haugum, S.V., Hederová, L., Heinesch, B., Helfter, C., Hepenstrick, D., Herberich, M., Herbst, M., Hermanutz, L., Hik, D.S., Hoffrén, R., Homeier, J., Hörtnagl, L., Høy, T.T., Hrbacek, F., Hylander, K., Iwata, H., Jackowicz-Korczynski, M.A., Jactel, H., Järveoja, J., Jastrzębowski, S., Jentsch, A., Jiménez, J.J., Jónsdóttir, I.S., Jucker, T., Jump, A.S., Juszczak, R., Kanka, R., Kašpar, V., Kazakis, G., Kelly, J., Khuroo, A.A., Klemmedtsson, L., Klisz, M., Kljun, N., Knohl, A., Kobler, J., Kollár, J., Kotowska, M.M., Kovács, B., Kreyling, J., Lamprecht, A., Lang, S.I., Larson, C., Larson, K., Laska, K., le Maire, G., Leihy, R.I., Lens, L., Liljebladh, B., Lohila, A., Lorite, J., Loubet, B., Lynn, J., Macek, M., Mackenzie, R., Magliulo, E., Maier, R., Malfasi, F., Málíš, F., Man, M., Manca, G., Manco, A., Manise, T., Manolaki, P., Marciniak, F., Matula, R., Mazzolari, A.C., Medinets, S., Medinets, V., Meeussen, C., Merinero, S., Mesquita, R. de C.G., Meusburger, K., Meysman, F.J.R., Michaletz, S.T., Milbau, A., Moiseev, D., Moiseev, P., Mondoni, A., Monfries, R., Montagnani, L., Moriana-Armendariz, M., Morra di Cella, U., Mörsdorf, M., Mosedale, J.R., Muffler, L., Muñoz-Rojas, M., Myers, J.A., Myers-Smith, I.H., Nagy, L., Nardino, M., Naujokaitis-Lewis, I., Newling, E., Nicklas, L., Niedrist, G., Niessner, A., Nilsson, M.B., Normand, S., Noretto, M.D., Nouvellon, Y., Nuñez, M.A., Ogaya, R., Ogée, J., Okello, J., Olejnik, J., Olesen, J.E., Opedal, Ø.H., Orsenigo, S., Palaj, A., Pampuch, T., Panov, A.V., Pärtel, M., Pastor, A., Pauchard, A., Pauli, H., Pavelka, M., Pearse, W.D., Peichl, M., Pellissier, L., Penczykowski, R.M., Penuelas, J., Petit Bon, M., Petraglia, A., Phartyal, S.S., Phoenix, G.K., Pio, C., Pitacco, A., Pitteloud, C., Plichta, R., Porro, F., Portillo-Estrada, M., Poulénard, J., Poyatos, R., Prokushkin, A.S., Puchalka, R., Puşcaş, M., Radujković, D., Randall, K., Ratier Backes, A., Remmele, S., Remmers, W., Renault, D., Risch, A.C., Rixen, C., Robinson, S.A., Robroek, B.J.M., Rocha, A.V., Rossi, C., Rossi, G., Rroupsard, O., Rubtsov, A.V., Saccone, P., Sagot, C., Sallo Bravo, J., Santos, C.C., Sarneel, J.M., Scharnweber, T., Schmeddes, J., Schmidt, M., Scholten, T., Schuchardt, M., Schwartz, N., Scott, T., Seeber, J., Segalin de Andrade, A.C., Seipel, T., Semenchuk, P., Senior, R.A., Serra-Díaz, J.M., Sewerniak, P., Shekhar, A., Sidenko, N.V., Siebicke, L., Siegwart Collier, L., Simpson, E., Siqueira, D.P., Sitková, Z., Six, J., Smiljanic,

- M., Smith, S.W., Smith-Tripp, S., Somers, B., Sørensen, M.V., Souza, J.J.L.L., Souza, B.I., Souza Dias, A., Spasojevic, M.J., Speed, J.D.M., Spicher, F., Stanisci, A., Steinbauer, K., Steinbrecher, R., Steinwandter, M., Stemkovski, M., Stephan, J.G., Stiegler, C., Stoll, S., Svátek, M., Svoboda, M., Tagesson, T., Tanentzap, A.J., Tanneberger, F., Theurillat, J.-P., Thomas, H.J.D., Thomas, A.D., Tielbörger, K., Tomaselli, M., Treier, U.A., Trouillier, M., Turtureanu, P.D., Tutton, R., Tyystjärvi, V.A., Ueyama, M., Ujházy, K., Ujházyová, M., Uogintas, D., Urban, A.V., Urban, J., Urbaniak, M., Ursu, T.-M., Vaccari, F.P., Van de Vondel, S., van den Brink, L., Van Geel, M., Vandvik, V., Vangansbeke, P., Varlagin, A., Veen, G.F., Veenendaal, E., Venn, S.E., Verbeeck, H., Verbruggen, E., Verheijen, F.G.A., Villar, L., Vitale, L., Vittoz, P., Vives-Ingla, M., von Oppen, J., Walz, J., Wang, R., Wang, Y., Way, R.G., Wedegärtner, R.E.M., Weigel, R., Wild, J., Wilkinson, M., Wilmking, M., Wingate, L., Winkler, M., Wipf, S., Wohlfahrt, G., Xenakis, G., Yang, Y., Yu, Z., Yu, K., Zellweger, F., Zhang, J., Zhang, Z., Zhao, P., Ziemblínska, K., Zimmermann, R., Zong, S., Zyryanov, V.I., Nijs, I., Lenoir, J., 2022. Global maps of soil temperature. *Glob. Change Biol.* 28, 3110–3144. <https://doi.org/10.1111/gcb.16060>
- Leong, K.H., 1984. Thermophoresis and diffusiophoresis of large aerosol particles of different shapes. *J. Aerosol Sci.* 15, 511–517. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(84\)90047-8](https://doi.org/10.1016/0021-8502(84)90047-8)
- Leporini, M., 2005. Development and evaluation of a three-dimensional warm cloud model with bin microphysics.
- Leroux, M., 2014. Étude des mécanismes de régulation de la mort cellulaire apoptotique par les particules atmosphériques et leurs composés métalliques.
- Leroy, C., Maro, D., Hébert, D., Solier, L., Rozet, M., Le Cavalier, S., Connan, O., 2010. A study of the atmospheric dispersion of a high release of krypton-85 above a complex coastal terrain, comparison with the predictions of Gaussian models (Briggs, Doury, ADMS4). *J. Environ. Radioact.* 101, 937–944. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.06.011>
- Levchuk, S., Kashparov, V., Lazarev, N., Colle, C., Howard, B., Yoschenko, V., Yoschenko, L., 2008. Transfer of Cl from herbage into tissues and milk products of dairy cattle and pigs. *Radiat. Environ. Biophys.* 47, 111–9. <https://doi.org/10.1007/s00411-007-0137-9>
- Liu, J.Y., Orville, H.D., 1969. Numerical Modeling of Precipitation and Cloud Shadow Effects on Mountain-Induced Cumuli. *J. Atmospheric Sci.* 26, 1283–1298. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1969\)026<1283:NMOPAC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1969)026<1283:NMOPAC>2.0.CO;2)
- Llopart-Babot, I., Vasile, M., Dobney, A., Boden, S., Bruggeman, M., Leermakers, M., Qiao, J., Warwick, P., 2022. On the determination of <sup>36</sup>Cl and <sup>129</sup>I in solid materials from nuclear decommissioning activities. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08327-9>
- Loosmore, G.A., Cederwall, R.T., 2004. Precipitation scavenging of atmospheric aerosols for emergency response applications: testing an updated model with new real-time data. *Atmos. Environ.* 38, 993–1003. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.10.055>
- Mammarella, I., Rannik, Ü., Aalto, P., Keronen, P., Vesala, T., Kulmala, M., 2011. Long-term aerosol particle flux observations. Part II: Particle size statistics and deposition velocities. *Atmos. Environ.* 45, 3794–3805. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.04.022>
- Marchand, D., 2008. Washout study of fission products under aerosol form by a droplets pulverization of PWR water spray containment. France.
- Mariraj Mohan, S., 2016. An overview of particulate dry deposition: measuring methods, deposition velocity and controlling factors. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 13, 387–402. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0898-7>
- Maro, D., 2011. Gas and aerosol radionuclide transfers in complex environments: experimental studies of atmospheric dispersion and interfaces exchanges. France.
- Maro, D., Vermorel, F., Rozet, M., Aulagnier, C., Hébert, D., Le Dizès, S., Voiseux, C., Solier, L., Cossonnet, C., Godinot, C., Fiévet, B., Laguionie, P., Connan, O., Cazimajou, O., Morillon, M., Lamotte, M., 2017. The VATO project: An original methodology to study the transfer of tritium as HT and HTO in grassland ecosystem. *J. Environ. Radioact.* 167, 235–248. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.10.016>

- Marshall, J.S., Palmer, W.M.K., 1948. THE DISTRIBUTION OF RAINDROPS WITH SIZE. *J. Atmospheric Sci.* 5, 165–166. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1948\)005<0165:TDORWS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1948)005<0165:TDORWS>2.0.CO;2)
- Martins-Costa, M.T.C., Anglada, J.M., Ruiz-López, M.F., 2017. Computational Insights into the CH<sub>3</sub>Cl+OH Chemical Reaction Dynamics at the Air–Water Interface. *ChemPhysChem* 18, 2747–2755. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700437>
- Masanori, T., Shuichi, S., 2014. Estimation of dry deposition velocities of radionuclides released by the accident at the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant. *Prog. Nucl. Sci. Technol.* 4, 64–67. <https://doi.org/10.15669/pnst.4.64>
- Masarik, J., Beer, J., 2009. An updated simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 114. <https://doi.org/10.1029/2008JD010557>
- Masarik, J., Beer, J., 1999. Simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 104, 12099–12111. <https://doi.org/10.1029/1998JD200091>
- Masson, O., Tschiersch, J., Lebel, L.S., Wershofen, H., Mietelski, J.W., Steinhäuser, G., Blanchardon, É., Cantrel, L., Grégoire, A.-C., Quélo, D., 2019. Radioiodine Releases in Nuclear Emergency Scenarios, in: Steinhäuser, G., Koizumi, A., Shozugawa, K. (Eds.), *Nuclear Emergencies: A Holistic Approach to Preparedness and Response, Current Topics in Environmental Health and Preventive Medicine*. Springer, Singapore, pp. 175–204. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-8327-4\\_15](https://doi.org/10.1007/978-981-13-8327-4_15)
- Merchel, S., Bremser, W., Alfimov, V., Arnold, M., Aumaître, G., Benedetti, L., Bourlès, D.L., Caffee, M., Fifield, L.K., Finkel, R.C., Freeman, S.P.H.T., Martschini, M., Matsushi, Y., Rood, D.H., Sasa, K., Steier, P., Takahashi, T., Tamari, M., Tims, S.G., Tosaki, Y., Wilcken, K.M., Xu, S., 2011. Ultra-trace analysis of <sup>36</sup>Cl by accelerator mass spectrometry: an interlaboratory study. *Anal. Bioanal. Chem.* 400, 3125–3132. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4979-2>
- Mestayer, P., 2007. L'atmosphère habitée: dynamique, thermodynamique et dispersion des polluants. Météo France, 2020. C'est quoi, l'atmosphère ? | Météo-France [WWW Document]. URL <https://meteofrance.com/actualites-et-dossiers/comprendre-la-meteo/cest-quoi-latmosphere> (accessed 5.28.23).
- Meyers, T.P., Finkelstein, P., Clarke, J., Ellestad, T.G., Sims, P.F., 1998. A multilayer model for inferring dry deposition using standard meteorological measurements. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 103, 22645–22661. <https://doi.org/10.1029/98JD01564>
- Mi, H.-H., Wu, Z.-S., Lin, L.-F., Lai, Y.-C., Lee, Y.-Y., Wang, L.-C., Chang-Chien, G.-P., 2012. Atmospheric Dry Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins/Dibenzofurans (PCDD/Fs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Southern Taiwan. *Aerosol Air Qual. Res.* 12, 1016–1029. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.07.0172>
- Milton, G.M., Andrews, H.R., Causey, S.E., Chant, L.A., Cornett, R.J., Davies, W.G., Greiner, B.F., Koslowsky, V.T., Imahori, Y., Kramer, S.J., McKay, J.W., Milton, J.C.D., 1994. Chlorine-36 dispersion in the Chalk River area. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 92, 376–379. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)96037-2](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)96037-2)
- Milton, G.M., Kramer, S.J., Kotzer, T.G., Milton, J.C.D., Andrews, H.R., Chant, L.A., Cornett, R.J., Davies, W.G., Greiner, B.F., Imahori, Y., Koslowsky, V.T., McKay, J.W., 1997. Cl 36 — A potential paleodating tool. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At., Accelerator Mass Spectrometry* 123, 371–377. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(96\)00748-3](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(96)00748-3)
- Milton, G.M., Milton, J.C.D., Schiff, S., Cook, P., Kotzer, T.G., Cecil, L.D., 2003. Evidence for chlorine recycling—hydrosphere, biosphere, atmosphere—in a forested wet zone on the Canadian Shield. *Appl. Geochem.* 18, 1027–1042. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00240-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00240-8)
- Milton, J.C.D., Andrews, H.R., Chant, L.A., Cornett, R.J.J., Davies, W.G., Greiner, B.F., Imahori, Y., Koslowsky, V.T., McKay, J.W., Milton, G.M., 1994. <sup>36</sup>Cl in the Laurentian Great Lakes basin. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 92, 440–444. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)96051-8](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)96051-8)

- Milton, J.C.D., Milton, G.M., Andrews, H.R., Chant, L.A., Cornett, R.J.J., Davies, W.G., Greiner, B.F., Imahori, Y., Koslowsky, V.T., Kotzer, T., Kramer, S.J., McKay, J.W., 1997. A new interpretation of the distribution of bomb-produced chlorine-36 in the environment, with special reference to the Laurentian Great Lakes. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At., Accelerator Mass Spectrometry* 123, 382–386. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(96\)00602-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(96)00602-7)
- Mircea, M., Stefan, S., 1998. A theoretical study of the microphysical parameterization of the scavenging coefficient as a function of precipitation type and rate. *Atmos. Environ.* 32, 2931–2938. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00018-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00018-1)
- Mircea, M., Stefan, S., Fuzzi, S., 2000. Precipitation scavenging coefficient: influence of measured aerosol and raindrop size distributions. *Atmos. Environ., Sixth Scientific Conference of the International Global Atmospheric* 34, 5169–5174. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00199-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00199-0)
- Mishra, V.G., Das, M.K., Shah, D.J., Jeyakumar, S., Tomar, B.S., Ramakumar, K.L., 2018. Simultaneous determination of borate, chloride and molybdate in pyrohydrolysis distillates of plant and soil samples by ion chromatography. *J. Chromatogr. A* 1532, 144–149. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.12.003>
- Mizak, C., Campbell, S., Luther, M., Carnahan, R., Murphy, R., Poor, N., 2005. Below-Cloud Ammonia Scavenging in Convective Thunderstorms at a Coastal Research Site in Tampa, FL, USA. *Atmos. Environ.* 39, 1575–1584. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.10.008>
- Mochida, M., Hirokawa, J., Kajii, Y., Akimoto, H., 1998. Heterogeneous reactions of Cl<sub>2</sub> with sea salts at ambient temperature: Implications for halogen exchange in the atmosphere. *Geophys. Res. Lett.* 25, 3927–3930. <https://doi.org/10.1029/1998GL900100>
- Molina, M.J., Molina, L.T., 2004. Megacities and Atmospheric Pollution. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 54, 644–680. <https://doi.org/10.1080/10473289.2004.10470936>
- Möller, D., 1990. The Na/Cl ratio in rainwater and the seasalt chloride cycle. *Tellus B* 42, 254–262. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0889.1990.t01-1-00004.x>
- Monin, A.S., Obukhov, A.M., 1954. Basic laws of turbulent mixing in the surface layer of the atmosphere. *N Tr Akad Nauk SSSR Geophys Inst* 24151163-187.
- Montassier, N., Boulaud, D., Renoux, A., 1991. Experimental study of thermophoretic particle deposition in laminar tube flow. *J. Aerosol Sci.* 22, 677–687. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(91\)90020-I](https://doi.org/10.1016/0021-8502(91)90020-I)
- Moon, H.-B., Lee, S.-J., Choi, H.-G., Ok, G., 2005. Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in urban and suburban areas of Korea. *Chemosphere* 58, 1525–1534. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.014>
- Moysey, S., Davis, S.N., Zreda, M., Cecil, L.D., 2003. The distribution of meteoric <sup>36</sup>Cl/Cl in the United States: a comparison of models. *Hydrogeol. J.* 11, 615–627. <https://doi.org/10.1007/s10040-003-0287-z>
- Muramatsu, Y., Takada, Y., Matsuzaki, H., Yoshida, S., 2008. AMS analysis of <sup>129</sup>I in Japanese soil samples collected from background areas far from nuclear facilities. *Quat. Geochronol.* 3, 291–297. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2007.08.002>
- Nakata, K., Hasegawa, T., 2011. Improvement of pre-treatment method for <sup>36</sup>Cl/Cl measurement of Cl in natural groundwater by AMS. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 269, 300–307. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.11.022>
- NARSTO, 2004. Stratégie nord-américaine de recherche sur l’ozone troposphérique. 2004. Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment, J. (éd.) Cambridge (Royaume-Uni) : Cambridge University Press. ISBN 0-52-184287-5.
- Nottoli-Lepage, E., 2013. Détermination de la concentration des radionucléides à vie longue <sup>129</sup>I, <sup>41</sup>Ca et <sup>10</sup>Be par spectrométrie de masse par accélérateur dans les résines usées de l’industrie nucléaire (These de doctorat). Aix-Marseille.
- Öberg, G., 2002. The natural chlorine cycle – fitting the scattered pieces. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 58, 565–581. <https://doi.org/10.1007/s00253-001-0895-2>

- Öberg, G.M., 2003. The Biogeochemistry of Chlorine in Soil, in: Gribble, G. (Ed.), *Natural Production of Organohalogen Compounds*, The Handbook of Environmental Chemistry. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 43–62. <https://doi.org/10.1007/b10447>
- O'Dell, R.A., Taheri, M., Kabel, R.L., 1977. A Model for Uptake of Pollutants by Vegetation. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 27, 1104–1109. <https://doi.org/10.1080/00022470.1977.10470533>
- Ogorodnikov, B.I., Budyka, A.K., Skitovitch, V.I., 1994. 17.P.12 Radioactive aerosols near chernobyl in 1986-1992. *J. Aerosol Sci.* 25. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(94\)90365-4](https://doi.org/10.1016/0021-8502(94)90365-4)
- Oksanen, E., Kontunen-Soppela, S., 2021. Plants have different strategies to defend against air pollutants. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health* 19, 100222. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.10.010>
- Omasa, K., Tobe, K., Kondo, T., 2002. Absorption of Organic and Inorganic Air Pollutants by Plants, in: Omasa, K., Saji, H., Youssefian, S., Kondo, N. (Eds.), *Air Pollution and Plant Biotechnology: Prospects for Phytomonitoring and Phytoremediation*. Springer Japan, Tokyo, pp. 155–178. [https://doi.org/10.1007/978-4-431-68388-9\\_8](https://doi.org/10.1007/978-4-431-68388-9_8)
- O'Neil, M.J. (Ed.), 2013. *The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*, Fifteenth edition. ed. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Oum, K.W., Lakin, M.J., DeHaan, D.O., Brauers, T., Finlayson-Pitts, B.J., 1998. Formation of Molecular Chlorine from the Photolysis of Ozone and Aqueous Sea-Salt Particles. *Science* 279, 74–76. <https://doi.org/10.1126/science.279.5347.74>
- Päesler-Sauer, 2003. Description of the atmospheric dispersion model ATSTEP. Version RODOS PV 5.0. Technical Report RODOS(RA2)-TN(03)-01.
- Palmer, T.Y., 1976. Combustion sources of atmospheric chlorine. *Nature* 263, 44–46. <https://doi.org/10.1038/263044a0>
- Papastefanou, C., 2008. Chapter 3 Radioactive nuclides as tracers of environmental processes, in: Papastefanou, Constantin (Ed.), *Radioactivity in the Environment, Radioactive Aerosols*. Elsevier, pp. 59–70. [https://doi.org/10.1016/S1569-4860\(07\)12003-9](https://doi.org/10.1016/S1569-4860(07)12003-9)
- Pearson, R.D.H., Stedman, D.H., 1980. Instrumentation for fast response ozone measurements from aircraft, *Atmos. Tech.*, 12, 51-55. *Natl. Cent. Atmospheric Res. Boulder CO.*
- Pellerin, G., 2017. Quantification des vitesses de dépôt par temps sec et documentation des processus d'émission des aérosols sur couvert naturel : du nanomètre au micron (phdthesis). Université Paris-Est.
- Pellerin, G., Maro, D., Damay, P., Gehin, E., Connan, O., Laguionie, P., Hébert, D., Solier, L., Boulaud, D., Lamaud, E., Charrier, X., 2017. Aerosol particle dry deposition velocity above natural surfaces: Quantification according to the particles diameter. *J. Aerosol Sci.* 114, 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2017.09.004>
- Peng, B., Wu, D., Lai, J., Xiao, H., Li, P., 2012. Simultaneous determination of halogens (F, Cl, Br, and I) in coal using pyrohydrolysis combined with ion chromatography. *Fuel* 94, 629–631. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.011>
- Peng, B.-X., Wu, D.-S., 2013. Simultaneous Rapid Determination of Halogens in Clay Using Pyrohydrolysis Combined with Ion Chromatography. *Chin. J. Anal. Chem.* 41, 1499–1504. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(13\)60683-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(13)60683-0)
- Petroff, A., 2005. Etude mécaniste du dépôt sec d'aérosols sur les couverts végétaux (These de doctorat). Aix-Marseille 2.
- Petroff, A., Mailliat, A., Amielh, M., Anselmet, F., 2008. Aerosol dry deposition on vegetative canopies. Part I: Review of present knowledge. *Atmos. Environ.* 42, 3625–3653. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.043>
- Petroff, A., Zhang, L., 2010. Development and validation of a size-resolved particle dry deposition scheme for application in aerosol transport models. *Geosci. Model Dev.* 3, 753–769. <https://doi.org/10.5194/gmd-3-753-2010>
- Petrov, B.F., Pokhitonov, Yu.A., 2020. Content of Long-Lived Radionuclides of Carbon-14 and Chlorine-36 in Reactor Graphite and in the Biosphere (Is there a Problem with Carbon-14 and Chlorine-

- 36 when It Comes to the Processing of Reactor Graphite?). *Radiochemistry* 62, 138–140. <https://doi.org/10.1134/S106636222001018X>
- Phillips, F.M., 2013. Chlorine-36 dating of old groundwater. Chapter 6.
- Phillips, F.M., 2000. Chlorine-36, in: Cook, P.G., Herczeg, A.L. (Eds.), *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Springer US, Boston, MA, pp. 299–348. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4557-6\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4557-6_10)
- Phillips, F.M., Bentley, H.W., Davis, S.N., Elmore, D., Swanick, G.B., 1986. Chlorine 36 dating of very old groundwater: 2. Milk River Aquifer, Alberta, Canada. *Water Resour. Res.* 22, 2003–2016. <https://doi.org/10.1029/WR022i013p02003>
- Phillips, F.M., Mattick, J.L., Duval, T.A., Elmore, D., Kubik, P.W., 1988. Chlorine 36 and tritium from nuclear weapons fallout as tracers for long-term liquid and vapor movement in desert soils. *Water Resour. Res.* 24, 1877–1891. <https://doi.org/10.1029/WR024i011p01877>
- Pilat, M.J., Prem, A., 1977. Effect of Diffusiophoresis and Thermophoresis on the Overall Particle Collection Efficiency of Spray Droplet Scrubbers. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 27, 982–988. <https://doi.org/10.1080/00022470.1977.10470521>
- Pivot, S., Baroni, M., Bard, E., Giraud, X., Team, A., 2019. A Comparison of <sup>36</sup>Cl Nuclear Bomb Inputs Deposited in Snow From Vostok and Talos Dome, Antarctica, Using the <sup>36</sup>Cl/Cl<sup>-</sup> ratio. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 124, 10973–10988. <https://doi.org/10.1029/2018JD030200>
- Plumecocq, W., 1997. Etude de l'interaction d'un système d'aspersion liquide avec l'atmosphère environnante (These de doctorat). Aix-Marseille 1.
- Poghosyan, A., Sturchio, N.C., 2015. Temporal evolution of <sup>36</sup>Cl abundances in the Great Lakes. *J. Environ. Radioact.* 144, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.03.006>
- Polkowska, Ż., Górecki, T., Namieśnik, J., 2011. Determination of atmospheric pollutants in wet deposition. *Environ. Rev.* 19, 185–213. <https://doi.org/10.1139/a11-006>
- Poluianov, S.V., Kovaltsov, G.A., Mishev, A.L., Usoskin, I.G., 2016. Production of cosmogenic isotopes <sup>7</sup>Be, <sup>10</sup>Be, <sup>14</sup>C, <sup>22</sup>Na, and <sup>36</sup>Cl in the atmosphere: Altitudinal profiles of yield functions. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 121, 8125–8136. <https://doi.org/10.1002/2016JD025034>
- Powers, D.A., Burson, S.B., 1993. A simplified model of aerosol removal by containment sprays (No. NUREG/CR-5966; SAND-92-2689). Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC (United States). Div. of Safety Issue Resolution; Sandia National Lab. (SNL-NM), Albuquerque, NM (United States). <https://doi.org/10.2172/6503368>
- Pruppacher, H.R., Beard, K.V., 1970. A wind tunnel investigation of the internal circulation and shape of water drops falling at terminal velocity in air. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 96, 247–256. <https://doi.org/10.1002/qj.49709640807>
- Pruppacher, H.R., Klett, J.D., 1978. *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Springer Netherlands, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-9905-3>
- Pryor, S.C., Gallagher, M., Sievering, H., Larsen, S.E., Barthelmie, R.J., Birsan, F., Nemitz, E., Rinne, J., Kulmala, M., Grönholm, T., Taipale, R., Vesala, T., 2008. A review of measurement and modelling results of particle atmosphere–surface exchange. *Tellus B* 60, 42–75. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2007.00298.x>
- Pszenny, A. a. P., Keene, W.C., Jacob, D.J., Fan, S., Maben, J.R., Zetwo, M.P., Springer-Young, M., Galloway, J.N., 1993. Evidence of inorganic chlorine gases other than hydrogen chloride in marine surface air. *Geophys. Res. Lett.* 20, 699–702. <https://doi.org/10.1029/93GL00047>
- Pupier, J., 2015. Contribution du <sup>36</sup>Cl au fond radiologique de Meuse/Haute-Marne : Distribution des pools actuels et transfert entre les compartiments des écosystèmes terrestres.
- Pupier, J., Benedetti, L., Bouchez, C., Bourlès, D., Leclerc, E., Thiry, Y., Guillou, V., 2016. Monthly record of the Cl and <sup>36</sup>Cl fallout rates in a deciduous forest ecosystem in NE France in 2012 and 2013. *Quat. Geochronol.* 35, 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2016.04.002>
- Quérel, A., 2012. Lessivage de l'atmosphère par la pluie : approche microphysique (These de doctorat). Clermont-Ferrand 2.



- Quérel, A., Lemaitre, P., Monier, M., Porcheron, E., Flossmann, A.I., Hervo, M., 2014. An experiment to measure raindrop collection efficiencies: influence of rear capture. *Atmospheric Meas. Tech.* 7, 1321–1330. <https://doi.org/10.5194/amt-7-1321-2014>
- Quérel, Arnaud, Monier, M., Flossmann, A.I., Lemaitre, P., Porcheron, E., 2014. The importance of new collection efficiency values including the effect of rear capture for the below-cloud scavenging of aerosol particles. *Atmospheric Res.*, The 16th International Conference on Clouds and Precipitation 142, 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.06.008>
- Raupach, M.R., 1994. Simplified expressions for vegetation roughness length and zero-plane displacement as functions of canopy height and area index. *Bound.-Layer Meteorol.* 71, 211–216. <https://doi.org/10.1007/BF00709229>
- Redon, P.-O., Jolivet, C., Saby, N.P.A., Abdelouas, A., Thiry, Y., 2013. Occurrence of natural organic chlorine in soils for different land uses. *Biogeochemistry* 114, 413–419. <https://doi.org/10.1007/s10533-012-9771-7>
- Renoux, A., Boulaud, D., 1998. *Les aérosols: physique et métrologie*. Tec & Doc Lavoisier.
- Riffault, V., 2002. Réactions de radicaux halogénés (chlorés, bromés) d'intérêt atmosphérique. <https://doi.org/10.13140/2.1.4706.1289>
- Rodriguez, C. a. M., Massambani, O., 1991. On nature of the drop size distribution from convective precipitation in the tropics. *Prelim. Proc.*
- Rodríguez, M., Piña, G., Lara, E., 2006. Radiochemical analysis of chlorine-36. *Czechoslov. J. Phys.* 56, D211–D217. <https://doi.org/10.1007/s10582-006-1019-0>
- Rosknecht, G.F., Elliott, W.P., Ramsey, F.L., 1973. The Size Distribution and Inland Penetration of Sea-Salt Particles. *J. Appl. Meteorol.* 1962-1982 12, 825–830.
- Roupsard, P., 2013. Etude phénoménologique du dépôt sec d'aérosols en milieu urbain.
- Sadasivan, S., S. Anand, S.J., 1979. Chlorine, bromine and iodine in monsoon rains in India. *Tellus* 31, 290–294. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v31i4.10436>
- Sakai, R.K., Fitzjarrald, D.R., Moore, K.E., 1997. Detecting leaf area and surface resistance during transition seasons. *Agric. For. Meteorol.* 84, 273–284. [https://doi.org/10.1016/S0168-1923\(96\)02359-3](https://doi.org/10.1016/S0168-1923(96)02359-3)
- Sander, R., 2015. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chem. Phys.* 15, 4399–4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>
- Santos, F.J., López-Gutiérrez, J.M., García-León, M., Schnabel, C., Synal, H.-A., Suter, M., 2004. Analysis of <sup>36</sup>Cl in atmospheric samples from Seville (Spain) by AMS. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, Proceedings of the Ninth International Conference on Accelerator Mass Spectrometry 223–224, 501–506. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.04.094>
- Sasa, K., Ochiai, Y., Tosaki, Y., Matsunaka, T., Takahashi, T., Matsumura, M., Sueki, K., 2022. Chlorine-36 deposition at Tsukuba, Japan, after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 532, 73–77. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2022.10.003>
- Saylor, R., Baker, B., Lee, P., Tong, D., Pan, L., Hicks, B., 2019. The particle dry deposition component of total deposition from air quality models: right, wrong or uncertain? *Tellus B Chem. Phys. Meteorol.* 71, 1–22. <https://doi.org/10.1080/16000889.2018.1550324>
- Saylor, R.D., Wolfe, G.M., Meyers, T.P., Hicks, B.B., 2014. A corrected formulation of the Multilayer Model (MLM) for inferring gaseous dry deposition to vegetated surfaces. *Atmos. Environ.* 92, 141–145. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.056>
- Schaeffer, O.A., Thompson, S.O., Lark, N.L., 1960. Chlorine-36 radioactivity in rain. *J. Geophys. Res.* 1896-1977 65, 4013–4016. <https://doi.org/10.1029/JZ065i012p04013>
- Scheffel, C., Blinov, A., Massonet, S., Sachsenhauser, H., Stan-Sion, C., Beer, J., Synal, H.A., Kubik, P.W., Kaba, M., Nolte, E., 1999. <sup>36</sup>Cl in modern atmospheric precipitation. *Geophys. Res. Lett.* 26, 1401–1404. <https://doi.org/10.1029/1999GL900249>
- Sehmel, G.A., 1980. Particle and gas dry deposition: A review. *Atmospheric Environ.* 1967 14, 983–1011. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(80\)90031-1](https://doi.org/10.1016/0004-6981(80)90031-1)

- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 3e édition. ed. Wiley.
- Sekhon, R.S., Srivastava, R.C., 1971. Doppler Radar Observations of Drop-Size Distributions in a Thunderstorm. *J. Atmospheric Sci.* 28, 983–994. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1971\)028<0983:DROODS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1971)028<0983:DROODS>2.0.CO;2)
- Shaw, G., Wadey, P., Bell, J.N.B., 2004. Radionuclide Transport Above a Near-Surface Water Table: IV. Soil Migration and Crop Uptake of Chlorine-36 and Technetium-99, 1990 to 1993. *J. Environ. Qual.* 33, 2272–2280. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.2272>
- Shaw, R.H., Pereira, A.R., 1982. Aerodynamic roughness of a plant canopy: A numerical experiment. *Agric. Meteorol.* 26, 51–65. [https://doi.org/10.1016/0002-1571\(82\)90057-7](https://doi.org/10.1016/0002-1571(82)90057-7)
- Sheppard, S.C., Herod, M., 2012. Variation in background concentrations and specific activities of <sup>36</sup>Cl, <sup>129</sup>I and U/Th-series radionuclides in surface waters. *J. Environ. Radioact.* 106, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.10.015>
- Sheppard, S.C., Johnson, L.H., Goodwin, B.W., Tait, J.C., Wuschke, D.M., Davison, C.C., 1996. Chlorine-36 in nuclear waste disposal—1. Assessment results for used fuel with comparison to <sup>129</sup>I and <sup>14</sup>C. *Waste Manag.* 16, 607–614. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(97\)00001-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(97)00001-9)
- Shih, M., Lee, W.-S., Chang-Chien, G.-P., Wang, L.-C., Hung, C.-Y., Lin, K.-C., 2006. Dry deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in ambient air. *Chemosphere* 62, 411–416. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.064>
- Shimizu, K., Itai, T., Kusakabe, M., 2006. Ion Chromatographic Determination of Fluorine and Chlorine in Silicate Rocks Following Alkaline Fusion. *Geostand. Geoanalytical Res.* 30, 121–129. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2006.tb00919.x>
- Shimizu, K., Suzuki, K., Saitoh, M., Konno, U., Kawagucci, S., Ueno, Y., 2015. Simultaneous determinations of fluorine, chlorine, and sulfur in rock samples by ion chromatography combined with pyrohydrolysis. *Geochem. J.* 49, 113–124. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0338>
- Singh, H.B., Gregory, G.L., Anderson, B., Browell, E., Sachse, G.W., Davis, D.D., Crawford, J., Bradshaw, J.D., Talbot, R., Blake, D.R., Thornton, D., Newell, R., Merrill, J., 1996. Low ozone in the marine boundary layer of the tropical Pacific Ocean: Photochemical loss, chlorine atoms, and entrainment. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 101, 1907–1917. <https://doi.org/10.1029/95JD01028>
- Slinn, W.G.N., 1982. Predictions for particle deposition to vegetative canopies. *Atmospheric Environ.* 1967, *Precipitation chemistry* 16, 1785–1794. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(82\)90271-2](https://doi.org/10.1016/0004-6981(82)90271-2)
- Slinn, W.G.N., 1977. Some approximations for the wet and dry removal of particles and gases from the atmosphere. *Water. Air. Soil Pollut.* 7, 513–543. <https://doi.org/10.1007/BF00285550>
- Smith, K., 2010. Application of Atmospheric Dispersion Models to Predict Mesoscale Krypton-85 Air Concentrations.
- Sow, M., Lemaitre, P., 2015. The effect of electrostatic charges on the removal of radioactive aerosols in the atmosphere by raindrops. *J. Phys. Conf. Ser.* 646, 012011. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/646/1/012011>
- Sparmacher, H., Fülber, K., Bonka, H., 1993. Below-cloud scavenging of aerosol particles: Particle-bound radionuclides—Experimental. *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.* 27, 605–618. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90218-N](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90218-N)
- Spectrum, n.d. WatchDog 2800 Weather Station | Spectrum Technologies [WWW Document]. URL [https://www.specmeters.com/weather-monitoring/weather-stations/2000-full-stations/watchdog2800/?F\\_All=Y](https://www.specmeters.com/weather-monitoring/weather-stations/2000-full-stations/watchdog2800/?F_All=Y) (accessed 6.27.23).
- Spicer, C.W., Chapman, E.G., Finlayson-Pitts, B.J., Plastringe, R.A., Hubbe, J.M., Fast, J.D., Berkowitz, C.M., 1998. Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air. *Nature* 394, 353–356. <https://doi.org/10.1038/28584>
- Spicer, T., Fox, S., 2020. Chlorine Reactivity with Environmental Materials in Atmospheric Dispersion Models (No. CSAC 20-011).

- Spicer, T., Fox, S.B., 2021. Chlorine Reactivity with Environmental Materials in Atmospheric Dispersion Models 104.
- Spicer, T.O., 2022. Continued assessment of chlorine reactivity with environmental materials for hazard assessment of large scale releases. *Atmos. Environ.* 291, 119350. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119350>
- Sportisse, B., 2008. *Pollution atmosphérique*. Springer, Paris. <https://doi.org/10.1007/978-2-287-74962-9>
- Sportisse, B., 2007. A review of parameterizations for modelling dry deposition and scavenging of radionuclides. *Atmos. Environ.* 41, 2683–2698. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.11.057>
- STAR, 2016. STAR project archive [WWW Document]. Welcome Radioecol. Exch. URL <https://radioecology-exchange.org/content/star-project-archive> (accessed 10.13.23).
- Stone, J.O., Allan, G.L., Fifield, L.K., Cresswell, R.G., 1996. Cosmogenic chlorine-36 from calcium spallation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 679–692. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00429-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00429-7)
- Stull, R.B., 1988. *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Springer Science & Business Media.
- Svensson, T., Kylin, H., Montelius, M., Sandén, P., Bastviken, D., 2021. Chlorine cycling and the fate of Cl in terrestrial environments. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 7691–7709. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12144-6>
- Svensson, T., Lovett, G.M., Likens, G.E., 2012. Is chloride a conservative ion in forest ecosystems? *Biogeochemistry* 107, 125–134. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9538-y>
- Synal, H.-A., Beer, J., Bonani, G., Suter, M., Wölfli, W., 1990. Atmospheric transport of bomb-produced <sup>36</sup>Cl. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 52, 483–488. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(90\)90462-4](https://doi.org/10.1016/0168-583X(90)90462-4)
- Tamponnet, C., 2006. *Modélisation des transferts environnementaux du Chlore 36 (RSN/DEI/SECRE No. DEI/SECRE/2006-19)*.
- Tasdemir, Y., Holsen, T.M., 2005. Measurement of particle phase dry deposition fluxes of polychlorinated biphenyls (PCBs) with a water surface sampler. *Atmos. Environ.* 39, 1845–1854. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.11.041>
- Tasdemir, Y., Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Murphy, T.J., Holsen, T.M., 2004. Dry deposition fluxes and velocities of polychlorinated biphenyls (PCBs) associated with particles. *Atmos. Environ.* 38, 2447–2456. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.02.006>
- Taylor Jr, G.E., 1978. *Plant and Leaf Resistance to Gaseous Air Pollution Stress*. *New Phytol.* 80, 523–534. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.1978.tb01584.x>
- Telly Bah, O., Hebert, D., Connan, O., Solier, L., Laguionie, P., Bourlès, D., Maro, D., 2020. Measurement and modelling of gaseous elemental iodine (I<sub>2</sub>) dry deposition velocity on grass in the environment. *J. Environ. Radioact.* 219, 106253. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106253>
- Torgersen, T., Habermehl, M.A., Phillips, F.M., Elmore, D., Kubik, P., Jones, G.B., Hemmick, T., Gove, H.E., 1991. Chlorine 36 Dating of Very Old Groundwater: 3. Further Studies in the Great Artesian Basin, Australia. *Water Resour. Res.* 27, 3201–3213. <https://doi.org/10.1029/91WR02078>
- Tosaki, Y., 2008. *Estimation of Groundwater Residence Time Using Bomb-Produced Chlorine-36 (PhD Thesis)*. PhD thesis, Univ. Tsukuba.
- Tosaki, Y., Tase, N., Sasa, K., Takahashi, T., Nagashima, Y., 2012. Measurement of the <sup>36</sup>Cl deposition flux in central Japan: natural background levels and seasonal variability. *J. Environ. Radioact.* 106, 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.11.010>
- Tuberlin, G., 2000. *Modélisation de la turbulence atmosphérique en vue de l'étude du chargement aérodynamique des structures soumises aux effets du vent*. Université d'Evry Val d'Essonne.
- uel.unisciel.fr, n.d. Diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) du chlore [Le chlore] [WWW Document]. URL [https://uel.unisciel.fr/chimie/elements1/elements1\\_ch04/co/chapitre4\\_25.html](https://uel.unisciel.fr/chimie/elements1/elements1_ch04/co/chapitre4_25.html) (accessed 10.12.23).

- Ulbrich, C.W., 1983. Natural Variations in the Analytical Form of the Raindrop Size Distribution. *J. Clim. Appl. Meteorol.* 22, 1764–1775.
- UN, 2012. Journée internationale contre les essais nucléaires - Mettre fin aux essais nucléaires | Nations Unies [WWW Document]. U. N. URL <https://www.un.org/fr/observances/end-nuclear-tests-day/history> (accessed 6.16.23).
- Van den Hoof, C., Thiry, Y., 2012. Modelling of the natural chlorine cycling in a coniferous stand: implications for chlorine-36 behaviour in a contaminated forest environment. *J. Environ. Radioact.* 107, 56–67. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.12.014>
- Vendel, F., 2011. Modélisation de la dispersion atmosphérique en présence d'obstacles complexes : application à l'étude de sites industriels (phdthesis). Ecole Centrale de Lyon.
- Vendel, F., 2007. DETERMINATION EXPERIMENTALE DU COEFFICIENT DE RABATTEMENT DES AEROSOLS ATMOSPHERIQUES PAR LA PLUIE : COMPARAISON MODELES/MESURES 88.
- Wang, F., Michalski, G., 2020. Modern Meteoric <sup>36</sup>Cl Deposition in the Atacama Desert, Chile. *Geophys. Res. Lett.* 47, e2020GL089982. <https://doi.org/10.1029/2020GL089982>
- Wang, Q., Makishima, A., Nakamura, E., 2010. Determination of Fluorine and Chlorine by Pyrohydrolysis and Ion Chromatography: Comparison with Alkaline Fusion Digestion and Ion Chromatography. *Geostand. Geoanalytical Res.* 34, 175–183. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2010.00043.x>
- Wang, X., Jacob, D.J., Eastham, S.D., Sulprizio, M.P., Zhu, L., Chen, Q., Alexander, B., Sherwen, T., Evans, M.J., Lee, B.H., Haskins, J.D., Lopez-Hilfiker, F.D., Thornton, J.A., Huey, G.L., Liao, H., 2019. The role of chlorine in global tropospheric chemistry. *Atmospheric Chem. Phys.* 19, 3981–4003. <https://doi.org/10.5194/acp-19-3981-2019>
- Wang, Y., Xia, W., Zhang, G.J., 2021. What rainfall rates are most important to wet removal of different aerosol types? *Atmospheric Chem. Phys.* 21, 16797–16816. <https://doi.org/10.5194/acp-21-16797-2021>
- Webber, W.R., Higbie, P.R., McCracken, K.G., 2007. Production of the cosmogenic isotopes <sup>3</sup>H, <sup>7</sup>Be, <sup>10</sup>Be, and <sup>36</sup>Cl in the Earth's atmosphere by solar and galactic cosmic rays. *J. Geophys. Res. Space Phys.* 112. <https://doi.org/10.1029/2007JA012499>
- Wei, C.-H., Fengzhen, Z., Hu, Y., Feng, C., Wu, H., 2017. Ozonation in water treatment: The generation, basic properties of ozone and its practical application. *Rev. Chem. Eng.* 33. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0008>
- Wesely, M.L., 1989. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmospheric Environ.* 1967 23, 1293–1304. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(89\)90153-4](https://doi.org/10.1016/0004-6981(89)90153-4)
- Wesely, M.L., Eastman, J.A., Stedman, D.H., Yalvac, E.D., 1982. An eddy-correlation measurement of NO<sub>2</sub> flux to vegetation and comparison to O<sub>3</sub> flux. *Atmospheric Environ.* 1967 16, 815–820. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(82\)90399-7](https://doi.org/10.1016/0004-6981(82)90399-7)
- Wesely, M.L., Hicks, B.B., 2000. A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmos. Environ.* 34, 2261–2282. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00467-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00467-7)
- Wesely, M.L., Hicks, B.B., 1977. Some Factors that Affect the Deposition Rates of Sulfur Dioxide and Similar Gases on Vegetation. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 27, 1110–1116. <https://doi.org/10.1080/00022470.1977.10470534>
- Whitby, K.T., 1978. THE PHYSICAL CHARACTERISTICS OF SULFUR AEROSOLS, in: Husar, R.B., Lodge, J.P., Moore, D.J. (Eds.), *Sulfur in the Atmosphere*. Pergamon, pp. 135–159. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022932-4.50018-5>
- White, P.J., Broadley, M.R., 2001. Chloride in Soils and its Uptake and Movement within the Plant: A Review. *Ann. Bot.* 88, 967–988. <https://doi.org/10.1006/anbo.2001.1540>
- Wickers, 1982. Drop size distribution in rain.
- Wikimedia Commons, 2006. Français : Schéma en coupe d'une feuille. English: Leaf diagrams.
- Willis, P.T., 1984. Functional Fits to Some Observed Drop Size Distributions and Parameterization of Rain. *J. Atmospheric Sci.* 41, 1648–1661. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1984\)041<1648:FFTSOD>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1984)041<1648:FFTSOD>2.0.CO;2)

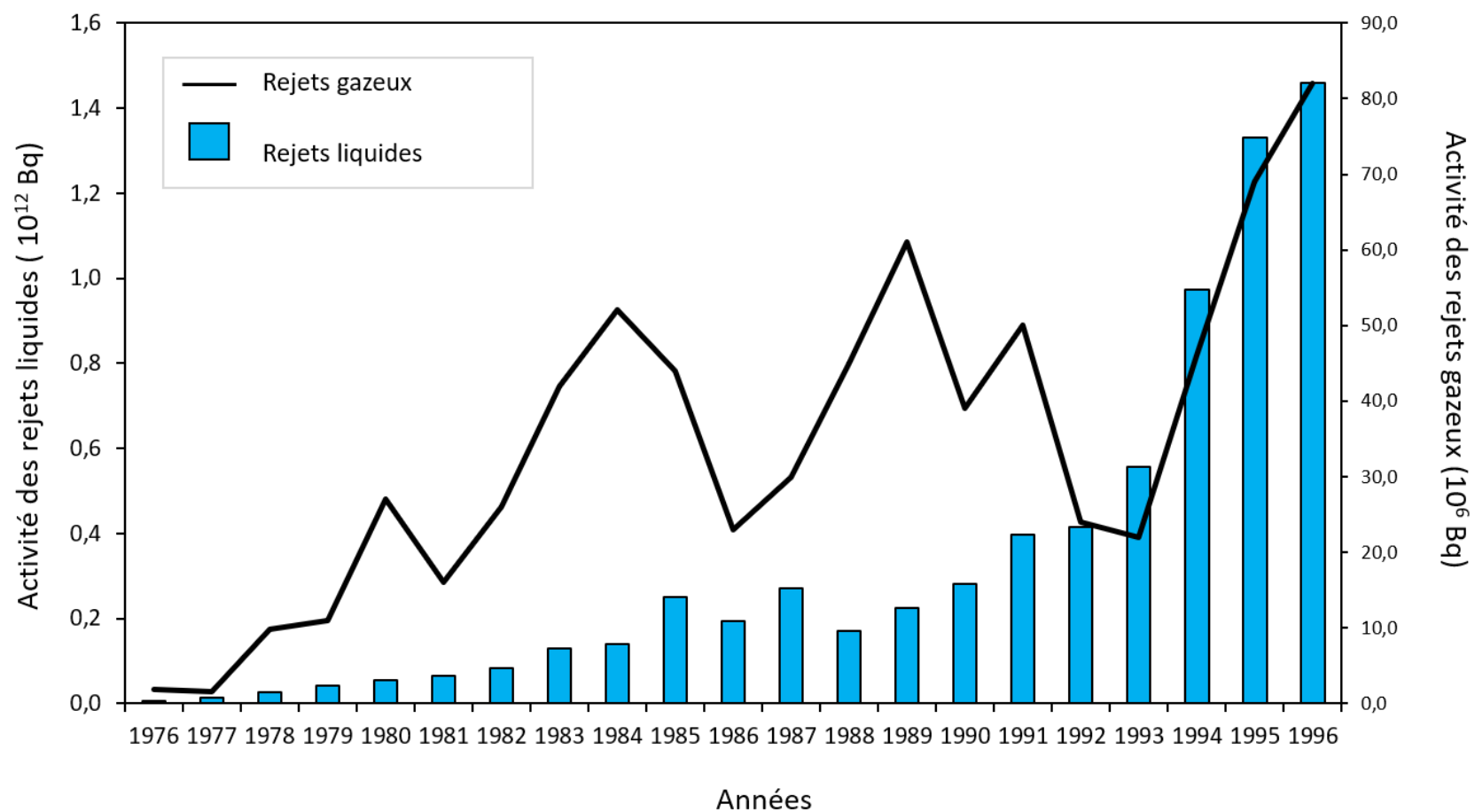
- Willis, P.T., Tattelman, P., 1989. Drop-Size Distributions Associated with Intense Rainfall. *J. Appl. Meteorol. Climatol.* 28, 3–15. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(1989\)028<0003:DSDAWI>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1989)028<0003:DSDAWI>2.0.CO;2)
- Wilson, R., 2016. Une introduction à la physique de la couche planétaire.
- Winterton, N., 2000. Chlorine: the only green element – towards a wider acceptance of its role in natural cycles. *Green Chem.* 2, 173–225. <https://doi.org/10.1039/B003394O>
- Wolf, D.A. de, 2001. On the Laws-Parsons distribution of raindrop sizes. *Radio Sci.* 36, 639–642. <https://doi.org/10.1029/2000RS002369>
- Yang, H., Appleby, P.G., 2016. Use of lead-210 as a novel tracer for lead (Pb) sources in plants. *Sci. Rep.* 6, 21707. <https://doi.org/10.1038/srep21707>
- Yang, Y., Fu, Y., Lin, Q., Jiang, F., Lian, X., Li, L., Wang, Z., Zhang, G., Bi, X., Wang, X., Sheng, G., 2019. Recent Advances in Quantifying Wet Scavenging Efficiency of Black Carbon Aerosol. *Atmosphere* 10, 175. <https://doi.org/10.3390/atmos10040175>
- Young, n.d. 3D Ultrasonic Anemometer | R. M. Young Company. URL <https://www.youngusa.com/product/ultrasonic-anemometer-2/> (accessed 6.27.23).
- Zhang, D., Iwasaka, Y., 2001. Chlorine deposition on dust particles in marine atmosphere. *Geophys. Res. Lett.* 28, 3613–3616. <https://doi.org/10.1029/2001GL013333>
- Zhang, L., Brook, J.R., Vet, R., 2003. A revised parameterization for gaseous dry deposition in air-quality models. *Atmospheric Chem. Phys.* 3, 2067–2082. <https://doi.org/10.5194/acp-3-2067-2003>
- Zhang, L., Brook, J.R., Vet, R., 2002a. On ozone dry deposition—with emphasis on non-stomatal uptake and wet canopies. *Atmos. Environ.* 36, 4787–4799. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00567-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00567-8)
- Zhang, L., Gong, S., Padro, J., Barrie, L., 2001. A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmos. Environ.* 35, 549–560. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00326-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00326-5)
- Zhang, L., He, Z., 2014. Technical Note: An empirical algorithm estimating dry deposition velocity of fine, coarse and giant particles. *Atmospheric Chem. Phys.* 14, 3729–3737. <https://doi.org/10.5194/acp-14-3729-2014>
- Zhang, L., Moran, M.D., Makar, P.A., Brook, J.R., Gong, S., 2002b. Modelling gaseous dry deposition in AURAMS: a unified regional air-quality modelling system. *Atmos. Environ., Seventh International Conference on Atmospheric Science and Applications to Air Quality (ASAAQ)* 36, 537–560. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00447-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00447-2)
- Zhang, L., Vet, R., 2006. A review of current knowledge concerning size-dependent aerosol removal. *China Particuology* 4, 272–282. [https://doi.org/10.1016/S1672-2515\(07\)60276-0](https://doi.org/10.1016/S1672-2515(07)60276-0)
- Zhao, H., Zheng, C., 2006. Monte Carlo solution of wet removal of aerosols by precipitation. *Atmos. Environ.* 40, 1510–1525. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.10.043>



# Annexes

---

Annexe A : Rejets liquides et gazeux de  $^{36}\text{Cl}$  par l'usine Orano La Hague de 1976 à 1996.



**Figure A.1** : Activités annuelles des rejets gazeux et liquides de  $^{36}\text{Cl}$  par l'usine Orano La Hague de 1976 à 1996 (GRNC, 1999).



Annexe B : Certificats d'analyses des standards NIST de feuilles de pêcher et de pommier.



# National Institute of Standards & Technology

## Certificate of Analysis

### Standard Reference Material 1515

#### Apple Leaves

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use as an analytical control material and for evaluating the reliability of analytical methods for the determination of major, minor, and trace elements in botanical materials, agricultural food products, and similar matrices. A unit of SRM 1515 consists of 50 grams of dried apple leaves of the Golden Delicious and Rome varieties.

**Certified and Noncertified Concentrations of Constituent Elements:** The certified concentrations of the constituent elements are given in Table 1. These concentrations are based on the agreement of results from at least two independent analytical methods or the mean of results from a method of known accuracy. Noncertified values, for information only, are provided in Table 2.

#### **NOTICE AND WARNINGS TO USERS:**

**Expiration of Certification:** This certification is valid for five years from the date of shipment. Should any of the certified values change before the expiration of the certification, purchasers will be notified by NIST. Please return the attached registration form to facilitate notification.

**Storage:** The material should be kept tightly closed in its original bottle and stored in the dark at a temperature between 10 and 30 °C. It should not be exposed to intense sources of radiation. Ideally, the bottle should be kept in a desiccator under the conditions indicated above.

**Use:** The bottle should be thoroughly mixed by shaking and/or rolling the bottle before each use. Allow the contents to settle for one minute prior to opening. A minimum sample weight of 150 mg of the material, dried as described in the section on "Instructions for Drying" should be used to relate analytical determinations to the certified values in this certificate. In some cases, especially for volatile elements such as mercury, it is preferable to analyze samples from the bottle without drying, determine the moisture content on a separate sample from the same bottle, and correct the analytical results to a dry weight basis.

**Dissolution of SRM 1515:** Digestion procedures should be designed to avoid loss of volatile elements, such as arsenic, mercury, etc. Digestion of the SRM in nitric and perchloric acids was found to be incomplete, with a small residue of siliceous material remaining. This residue must be considered an integral part of this SRM and should be dissolved with a small amount of hydrofluoric acid to obtain total dissolution.

Coordination of the analyses was performed by D.A. Becker of the NIST Inorganic Analytical Research Division.

Statistical analysis of the experimental data was performed by W. Guthrie and S.B. Schiller of the NIST Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the certification and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by R. Alvarez.

Gaithersburg, MD 20899  
July 2, 1991

William P. Reed, Chief  
Standard Reference Materials Program

(over)

Instructions for Drying: Samples of this SRM must be dried only by one of the following two procedures.

1. Drying in a desiccator at room temperature (approximately 22 °C) for 120 hours over fresh anhydrous magnesium perchlorate. The sample depth should not exceed one cm.
2. Freeze drying for 24 hours at a pressure of 13.3 Pa or lower and a shelf temperature of -5 °C or lower after having frozen the sample (not to exceed one cm in depth) at -40 °C or lower for at least one hour. At the end of the 24-hour period, samples are placed immediately in a desiccator with fresh anhydrous magnesium perchlorate. Samples are weighed after allowing a minimum of four hours to establish temperature equilibrium.

Note: Vacuum drying at room temperature and oven drying at elevated temperatures have resulted in excessive weight losses and therefore are not recommended.

Homogeneity Assessment: Samples from randomly selected bottles of SRM 1515 were tested for homogeneity by instrumental neutron activation analysis. No evidence of chemically significant inhomogeneity was observed (Ref. 1).

Table 1. Certified Concentrations of Constituent Elements.

<u>Element</u>	<u>Concentration, wt. percent</u>	
Calcium	1.526 ± 0.015	
Magnesium	0.271 ± 0.008	
Nitrogen (Total)	2.25 ± 0.19	
Potassium	1.61 ± 0.02	

<u>Element</u>	<u>Concentration,</u> <u>µg/g</u>	<u>Element</u>	<u>Concentration,</u> <u>µg/g</u>
Aluminum	286 ± 9	Mercury	0.044 ± 0.004
Arsenic	0.038 ± 0.007	Molybdenum	0.094 ± 0.013
Barium	49 ± 2	Nickel	0.91 ± 0.12
Boron	27 ± 2	Selenium	0.050 ± 0.009
Chlorine	579 ± 23	Sodium	24.4 ± 1.2
Copper	5.64 ± 0.24	Strontium	25 ± 2
Lead	0.470 ± 0.024	Vanadium	0.26 ± 0.03
Manganese	54 ± 3	Zinc	12.5 ± 0.3

Certified Concentrations and Uncertainties: The certified concentrations are equally weighted means of results from two or more analytical methods or the mean of results from a single method of known high accuracy. In the case of two or more methods, each uncertainty is the sum of a 95% confidence limit and an allowance for systematic error between the methods used. In the case of a method of known accuracy, each uncertainty is the sum of a 95% confidence limit and the known systematic error of the method.

Table 2. Noncertified Concentrations of Constituent Elements

Elements other than those certified are present in this material. Those that were determined but not certified are provided as additional information on the composition. Although total nitrogen is certified, nitrogen determined by the Kjeldahl procedure is not.

<u>Element</u>	<u>Concentration, wt. percent</u>
*Nitrogen (Kjeldahl)	(2.31)
Sulfur	(0.18)

<u>Element</u>	<u>Concentration, μg/g</u>	<u>Element</u>	<u>Concentration, μg/g</u>
Antimony	(0.013)	Neodymium	(17)
Bromine	(1.8)	Rubidium	(9)
Cadmium	(0.014)	Samarium	(3)
Cerium	(3)	Scandium	(0.03)
Chromium	(0.3)	Terbium	(0.4)
Cobalt	(0.09)	Thorium	(0.03)
Europium	(0.2)	Tin	(<0.2)
Gadolinium	(3)	Tungsten	(0.007)
Gold	(0.001)	Uranium	(0.006)
Iodine	(0.3)	Ytterbium	(0.3)
Lanthanum	(20)		
Iron	(80)		

\*Method Reference. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, 14th Ed., 1984, p.16, Nitrogen (Total) in Fertilizers, Kjeldahl Method (Final Action): Method 2.057, Improved Method for Nitrate Free Samples. Samples were dried as described in procedure 1 under "Instructions for Drying".

Source and Preparation of Material: The plant material for this SRM was collected and prepared under the direction of C.B. Smith, College of Agriculture, The Pennsylvania State University, University Park, PA. Mid-shoot leaves were collected from orchards adjacent to the Fruit Research Laboratory at Biglerville, PA and from orchards at the Horticultural Research Farm at Rock Spring, PA. Approximately equal amounts of leaves from Golden Delicious and Rome varieties were used. Fungicide and insecticide sprays were controlled to minimize heavy metal contamination. The leaves were dipped into a non-ionic detergent solution, rinsed in distilled water, dried in ovens at 60 °C, and ground to pass a 425 μm (40 mesh) screen in a stainless steel mill. At NIST, the ground leaves were jet milled and air classified to a particle size of approximately 75 μm (200 mesh). After mixing in a large blender, the leaves were irradiated with cobalt-60 radiation to a minimum absorbed dose of 25.0 kGy for microbiological control and bottled.

Table 3. Methods and Analysts for Certified Elemental Determinations.

<u>Element</u>	<u>Method Code</u>	<u>Analyst Code</u>	<u>Element</u>	<u>Method Code</u>	<u>Analyst Code</u>
Aluminum	ICP	20	Mercury	CVAAS	14, 23
	INAA	3		RNAA	23
Arsenic	HAAS	14	Molybdenum	IDICPMS	9, 11
	RNAA	6		RNAA	6, 23, 24
Barium	IDICPMS	9,11	Nickel	LEIS	5, 7, 8, 17
	INAA	3		IDICPMS	2, 9, 11
				RNAA	23
Boron	IDICPMS	2, 11	Nitrogen	KJEL	15
	PGAA	22		PGAA	22
Calcium	IDTIMS	4, 9, 10	Potassium	IDTIMS	4, 9, 10
	INAA	3, 26		INAA	3
Chlorine	INAA	3	Selenium	HAAS	14
	PGAA	22		INAA	3
				RNAA	6
Copper	POL	13	Sodium	FAES	14
	RNAA	6, 16		INAA	3, 26
Lead	IDTIMS	1, 9, 19	Strontium	IDICPMS	9, 11
Magnesium	IDTIMS	4, 9, 10	Vanadium	INAA	3
	INAA	3		RNAA	23
	FAAS	25			
Manganese	LEIS	5, 7, 8, 17	Zinc	POL	13
	INAA	3		INAA	3
	XRF	12, 15			

Methods Used for Analysis of SRM 1515:

CVAAS = Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry  
 FAAS = Flame Atomic Absorption Spectrometry  
 FAES = Flame Atomic Emission Spectrometry  
 GFAAS = Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry  
 HGAAS = Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry  
 ICP = Inductively-Coupled Plasma Emission Spectrometry  
 IDICPMS = Isotope Dilution, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry  
 IDTIMS = Isotope Dilution, Thermal Ionization Mass Spectrometry  
 INAA = Instrumental Neutron Activation Analysis  
 KJEL = Kjeldahl Nitrogen Determination  
 LEIS = Laser-Enhanced Ionization Spectrometry  
 PGAA = Prompt Gamma Activation Analysis  
 POL = Polarography  
 RNAA = Radiochemical Neutron Activation Analysis  
 XRF = X-Ray Fluorescence Spectrometry

Analysts, National Institute of Standards and Technology

- |                   |                 |
|-------------------|-----------------|
| 1. I.L. Barnes    | 12. P.A. Pella  |
| 2. E.S. Beary     | 13. K.W. Pratt  |
| 3. D.A. Becker    | 14. T.A. Rush   |
| 4. D.S. Braverman | 15. G. Sleater  |
| 5. C.A. Clements  | 16. S.F. Stone  |
| 6. R.R. Greenberg | 17. G.C. Turk   |
| 7. L.B. Jassie    | 18. T.W. Vetter |
| 8. H.M. Kingston  | 19. R.D. Vocke  |
| 9. J.R. Moody     | 20. L.J. Wood   |
| 10. T.J. Murphy   | 21. Xu Zhen     |
| 11. P.J. Paulsen  |                 |

Cooperating Analysts

22. D.L. Anderson, Center for Food Safety and Applied Nutrition, U.S. Food and Drug Administration, Washington, DC
23. A.R. Byrne, Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Yugoslavia
24. J. Kucera, Nuclear Research Institute, Rez, Czechoslovakia
25. N. Miller-Ihli, Nutrient Composition Laboratory, U.S. Department of Agriculture, Beltsville, MD
26. B. Smodis, Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Yugoslavia

Reference

1. Becker, D.A., Homogeneity and evaluation of the new NIST leaf certified reference materials, in Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences, R. Zeisler and V.P. Guinn, eds. Clifton, NJ: Humana Press, 1990, 571-577. [Proceedings of the International Conference, "Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences", held at NIST, Gaithersburg, MD, April, 1989.]

# Standard Reference Material<sup>®</sup> 1547

## Peach Leaves

### CERTIFICATE OF ANALYSIS

**Purpose:** The certified values delivered by this Standard Reference Material (SRM) are intended for use in validating analytical methods for the determination of major, minor, and trace elements in botanical materials, agricultural foodproducts, and similar materials and for quality assurance when assigning values to in-house control materials.

**Description:** A unit of SRM 1547 consists of 50 grams of dried peach leaves of the Coronet variety.

**Certified Mass Fraction Values:** NIST certified values are traceable to the International System of Units (SI). The values are reported on a dry-mass basis [1].

Table 1. Certified Mass Fraction Values for Elements in SRM 1547

Element	Mass Fraction <sup>(a)</sup> (mg/kg)		Element	Mass Fraction <sup>(a)</sup> (mg/kg)	
Aluminum (Al)	248.9	± 6.5	Mercury (Hg)	0.0317	± 0.0043
Arsenic (As)	0.062	± 0.014	Molybdenum (Mo)	0.0603	± 0.0068
Boron (B)	28.73	± 0.81	Nickel (Ni)	0.689	± 0.095
Barium (Ba)	123.7	± 5.5	Nitrogen (Total) (N)	29650	± 540
Cadmium (Cd)	0.0261	± 0.0022	Phosphorus (P)	1371	± 82
Calcium (Ca)	15590	± 160	Potassium (K)	24330	± 380
Chlorine (Cl)	361	± 14	Rubidium (Rb)	19.65	± 0.89
Copper (Cu)	3.75	± 0.37	Selenium (Se)	0.120	± 0.017
Iron (Fe)	219.8	± 6.8	Strontium (Sr)	53.0	± 5.0
Lead (Pb)	0.869	± 0.018	Vanadium (V)	0.367	± 0.038
Magnesium (Mg)	4320	± 150	Zinc (Zn)	17.97	± 0.53
Manganese (Mn)	97.8	± 1.8			

<sup>(a)</sup> Values are expressed as  $x \pm U_{95\%}(x)$ , where  $x$  is the certified value and  $U_{95\%}(x)$  is the expanded uncertainty of the certified value. The true value of the analyte lies within the interval  $x \pm U_{95\%}(x)$  with 95 % confidence. To propagate this uncertainty, treat the certified value as a normally distributed random variable with mean  $x$  and standard deviation  $U_{95\%}(x)/2$  [2–6]. Methods reported by NIST and collaborating laboratories are described in Appendix B.

**Non-Certified Values:** A non-certified value for sodium in SRM 1547 is provided in Appendix A.

**Additional Information:** Values of potential interest to users and additional information are provided in Appendix B [7].

**Period of Validity:** The certified values delivered by SRM 1547 are valid within the measurement uncertainty specified until **01 March 2027**. The certified values are nullified if the SRM is stored or used improperly, damaged, contaminated, or otherwise modified.

Carlos A. Gonzalez, Chief  
Chemical Sciences Division  
*Certificate Revision History on Page 3*

Director  
Materials

Steven J. Choquette,  
Office of Reference



**Maintenance of Certified Values:** NIST will monitor this SRM over the period of its validity. If substantive technical changes occur that affect the certification, NIST will issue an amended certificate through the NIST SRM website (<https://www.nist.gov/srm>) and notify registered users. SRM users can register online from a link available on the NIST SRM website or fill out the user registration form that is supplied with the SRM. Registration will facilitate notification. Before making use of any of the values delivered by this material, users should verify they have the most recent version of this documentation, available through the NIST SRM website (<https://www.nist.gov/srm>).

**Safety:** SRM 1547 is intended for research use only.

**Storage:** The SRM should be stored in the dark at controlled room temperature (20 °C to 25 °C) in its original unopened bottle, until required for use. The SRM should not be exposed to intense sources of radiation. The bottle can be resealed and test portions removed and analyzed until the material reaches its expiration date.

**Use:** The contents of the bottle should be thoroughly mixed by rotating and/or rolling the bottle before each use. Allow the contents to settle for one minute prior to opening to minimize the loss of fine particles. To relate analytical determinations to the certified values in this certificate, the test portion mass indicated in the description of the NIST analyses for each group of analytes (see “Source, Preparation, and Analysis” below and “Analytical Approach for Determination of Elements” in Appendix B) should be used. Test portions should be taken by gently tapping material needed from the SRM bottle. Do not remove test portions from the bottle using a spatula or other outside object. Results in this certificate are reported on a dry-mass basis; sample(s) need to be dried using one of the recommended techniques (see “Determination of Moisture”) to compare results to certified values found in this certificate. Results obtained in analyses should include their own estimates of uncertainty and can be compared to the certified values using procedures described in reference 8.

**Material Acquisition and Preparation:** The material for this SRM is leaves representative of healthy Georgia peach trees, variety “Coronet”, picked from a field in Peach County, GA (150 miles south of Athens, GA). The plant material for this SRM was collected and prepared under the direction of R.A. Isaac, Soil Testing & Plant Analysis Laboratory, The University of Georgia College of Agriculture. Fungicide and insecticide sprays were controlled to minimize heavy metal contamination. The leaves were dried and ground in a stainless-steel mill to pass a 1 mm screen. At NIST, the ground leaves were jet milled and air classified to a particle size of approximately 75 µm (200 mesh). Prior to bottling, the material was irradiated by <sup>60</sup>Co to an estimated minimum absorbed dose of 27.8 kGy for microbial control.

**Determination of Moisture:** Moisture content of SRM 1547 was determined at NIST by (1) drying over fresh anhydrous magnesium perchlorate in a desiccator at room temperature for 120 h (sample depth should not exceed 1 cm) and (2) freeze drying for 24 h at a pressure of 13.3 Pa or lower and a shelf temperature of –5 °C or lower after having frozen the sample (not to exceed 1 cm in depth) at –40 °C or lower for at least 1 h. At the end of the 24-h period, samples were placed immediately in a desiccator with fresh anhydrous magnesium perchlorate. Samples were weighed after allowing a minimum of 4 h to establish temperature equilibrium. It is preferable to analyze volatile elements such as mercury from the bottle without drying, determine the moisture content on a separate sample from the same bottle, and correct the analytical results to a dry-mass basis.

Vacuum drying at room temperature and oven drying at elevated temperatures have resulted in excessive mass losses and therefore are **NOT** recommended.

**Homogeneity Assessment:** The homogeneity was assessed at NIST using INAA and test portion sizes described above from randomly selected bottles of SRM 1547. No evidence of statistically significant inhomogeneity was observed.

**Value Assignment:** Calculations of assigned values are based on results from a single primary method or on weighted means of multiple assessments of the mass fraction of each element made using different chemical methods or in different laboratories. Weighted means were calculated using the DerSimonian-Laird procedure [2], which weights the results from each method in proportion to the inverse of the square of its uncertainty. The weights include uncertainty contributions from both between- and within-method dispersion of values.

## REFERENCES

- [1] Beauchamp, C.R.; Camara, J.E.; Carney, J.; Choquette, S.J.; Cole, K.D.; DeRose, P.C.; Duewer, D.L.; Epstein, M.S.; Kline, M.C.; Lippa, K.A.; Lucon, E.; Molloy, J.; Nelson, M.A.; Phinney, K.W.; Polakoski, M.; Possolo, A.; Sander, L.C.; Schiel, J.E.; Sharpless, K.E.; Toman, B.; Winchester, M.R.; Windover, D.; *Metrological Tools for the Reference Materials and Reference Instruments of the NIST Material Measurement Laboratory*; NIST Special Publication 260-136, 2021 edition; U.S. Government Printing Office: Washington, DC (2021); available at <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/SpecialPublications/NIST.SP.260-136-2021.pdf> (accessed Nov 2022).
- [2] DerSimonian, R; Laird, N.; *Meta-Analysis in Clinical Trials*; Controlled Clin. Trials, Vol. 7, pp. 177–188 (1986).
- [3] Rukhin, A.L.; *Weighted Means Statistics in Interlaboratory Studies*; Metrologia, Vol. 46, pp. 323– 331 (2009).
- [4] Possolo, A.; *RandomEffects-Functions-2011-08-25a.R*, working file of R source code for fitting Gaussian random effects models (2011).
- [5] JCGM 100:2008; *Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*; (GUM 1995 with Minor Corrections), Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM) (2008); available at <https://www.bipm.org/en/committees/jc/jcgm/publications> (accessed Nov 2022); see also Taylor, B.N.; Kuyatt, C.E.; *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*; NIST Technical Note 1297, U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1994); available at <https://www.nist.gov/pml/pubs/index.cfm> (accessed Nov 2022).
- [6] JCGM 101:2008; *Evaluation of Measurement Data – Supplement 1 to the “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement” - Propagation of Distributions using a Monte Carlo Method*; JCGM (2008); available at <https://www.bipm.org/en/committees/jc/jcgm/publications> (accessed Nov 2022).
- [7] Thompson, A.; Taylor, B.N.; *Guide for the Use of the International System of Units (SI)*; NIST Special Publication 811; U.S. Government Printing Office: Washington, DC (2008); available at <https://www.nist.gov/pml/pubs/sp811/index.cfm> (accessed Nov 2022).
- [8] Sharpless, K.E.; Lippa, K.A.; Duewer, D.L.; Rukhin, A.L.; *The ABCs of Using Standard Reference Materials in the Analysis of Foods and Dietary Supplements: A Practical Guide*; NIST Special Publication 260-181; U.S. Government Printing Office: Washington, DC (2014); available at <https://www.nist.gov/srm/upload/SP260-181.pdf> (accessed Nov 2022).

**Certificate Revision History:** 14 November 2022 (Correction to the certificate revision history; editorial changes); 07 October 2022 (Certified value for sodium converted to a non-certified value; updated format; editorial changes); 02 April 2019 (Added certified values for As and Se; editorial changes); 29 January 2019 (Corrected Ytterbium symbol; editorial changes); 21 April 2017 (Certified values brought into compliance with the NIST uncertainty policy; removed values for As and Se; updated instructions for use; editorial changes); 22 January 1993 (Editorial changes); 02 July 1991 (Original certificate date).

*Certain commercial equipment, instruments, or materials may be identified in this Certificate of Analysis to adequately specify the experimental procedure. Such identification does not imply recommendation or endorsement by the National Institute of Standards and Technology, nor does it imply that the materials or equipment identified are necessarily the best available for the purpose.*

*Users of this SRM should ensure that the Certificate of Analysis in their possession is current. This can be accomplished by contacting the Office of Reference Materials 100 Bureau Drive, Stop 2300, Gaithersburg, MD 20899-2300; telephone (301) 975-2200; e-mail [srminfo@nist.gov](mailto:srminfo@nist.gov); or the Internet at <https://www.nist.gov/srm>.*

\* \* \* \* \* End of Certificate of Analysis \* \* \* \* \*

## Annexe C : Incertitudes relatives

**Tableau C.1** : Valeurs des incertitudes relatives.

<b>Incertitude</b>	<b>Valeur</b>
Incertitude sur la masse du spike	$2,0 \cdot 10^{-2} \text{ g}$
Incertitude sur la masse d'échantillon dans le creuset	$2,0 \cdot 10^{-2} \text{ g}$
Incertitude sur la masse totale d'échantillon	$2,0 \text{ g}$
Incertitude sur la surface d'herbe	$2,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$
Incertitude sur le volume d'air prélevé	$1,0 \text{ m}^3$
Incertitude sur le volume d'eau de pluie	$2,0 \cdot 10^{-2} \text{ l}$
Incertitude sur la durée de la campagne	$3,6 \cdot 10^3 \text{ s}$