

ANNEXE I : Méthodologie

Analyses effectuées

- La mesure des **radioéléments émetteurs gamma** a été réalisée au laboratoire de l'Association pour le Contrôle de la Radioactivité dans l'Ouest.
- La détermination de **la granulométrie** a été effectuée au laboratoire de Géomorphologie du C.N.R.S. de Caen sous la direction du Dr Brun-Cottan.
- La mesure du **carbone organique total** a été effectuée au laboratoire de Géomorphologie du C.N.R.S. de Caen sous la direction du Dr Valter.

A – Matériels

1) Mesure des émetteurs gamma

a) les chaînes d'analyses

Les matériels mis en œuvre sont des chaînes de spectrométrie gamma CANBERRA et ORTEC équipées de châteaux de plomb d'épaisseur respective 5 et 10 cm. Les chaînes d'analyses comprennent :

- **Pour la type P : CANBERRA P(23%)**

- un analyseur 8192 canaux « TRUMP 8K » ; codeur 100 Mhz (ORTEC) ;
- un détecteur au germanium hyperpur coaxial type P (CANBERRA), efficacité 23%, monté dans un cryostat vertical ;
- plage d'énergie prise en référence : 60 à 2000 keV.

- **Pour la type N : ORTEC N(32%)**

- un analyseur « DSPEC », système d'acquisition numérique (ORTEC) ;
- un détecteur au germanium hyperpur coaxial type N (ORTEC), efficacité 32%, monté dans un cryostat vertical ;
- plage d'énergie prise en référence : 27 à 2000 keV.

b) les sources étalons

La source de référence primaire est une multi-radionucléides liquide, étalon fourni par le LMRI (Laboratoire de Métrologie des Rayonnements Ionisants).

c) les géométries de comptage

- Géométrie de type E : flacon d'un volume jaugé de 50 ml ; référence 9AC-ETL5 ; distributeur L.M.R.I.
- Géométrie de type H : flacon d'un volume jaugé de 500 ml ; référence 9AC-ETL6 ; distributeur L.M.R.I.
- Géométrie de type 300 ml : flacon d'un volume jaugé de 300 ml ; distributeur Provence Caoutchouc.

2) Détermination de la granulométrie

L'analyse microgranulométrique a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser Coultronics LS 230.

3) Mesure du carbone organique total (COT)

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un auto-analyseur à flux continu (TECHNICOM) à la longueur d'onde de 627 nm.

B – Procédures

1) *Traitement des échantillons*

a) les eaux usées

Afin de minimiser la perte d'information due à la décroissance physique de certains radioéléments, la mesure des émetteurs gamma sur les échantillons d'eaux usées s'est effectuée sur l'échantillon brut, préalablement décanté sur deux heures, afin de garantir des conditions de comptage favorables.

Une aliquote de 500 ml d'eau décantée est alors prélevée par pipetage puis conditionnée en géométrie de comptage adaptée (type H)¹.

Avant toute intervention l'échantillon est stocké au froid (4°C).

b) les boues de décantation

Après homogénéisation de l'échantillon, une quantité d'un volume de 300cc est prélevée puis conditionnée directement en géométrie de comptage adaptée (type 300cc).

A l'issue du comptage, l'échantillon est placé à l'étuve (105°C) afin d'en déterminer le poids sec.

c) les sables et graisses

Après homogénéisation de l'échantillon, une quantité d'un volume de 500cc est prélevée puis conditionnée directement en géométrie de comptage (type H).

A l'issue du comptage, l'échantillon est placé à l'étuve (105°C) afin d'en déterminer le poids sec.

¹ Flacon d'un volume jaugé de 500ml ; référence 9AC-ETL6 du L.M.R.I.

d) Les eaux et cendres

L'échantillon d'eau chargée en cendres est placé au repos le temps nécessaire à la sédimentation à gravité unitaire.

- **fraction eau**

Une aliquote de 500 ml d'eau décantée est prélevée par pipetage puis conditionnée en géométrie de comptage adaptée (type H).

- **fraction cendre**

Les cendres résultant du décantât sont placées à l'étuve (60°C) pour dessiccation puis conditionnées en géométrie adaptée à leur volume final (type E ou type H).

e) le sable de lit d'incinération

Après homogénéisation de l'échantillon, une quantité d'un volume de 500cc est prélevée puis conditionnée directement en géométrie de comptage (type H).

f) les sédiments continentaux

L'échantillon initial (frais) est tamisé (maille 2 mm) afin de le débarrasser des fractions indésirables (détritiques, végétaux, etc.). La fraction fine (≤ 2 mm) est étuvée à 60°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Le résidu sec est alors réduit en poudre et une aliquote d'un volume de 500 ml est conditionnée respectivement en géométrie de type H.

g) les végétaux aquatiques continentaux

Dès leur retour au laboratoire, les végétaux aquatiques sont triés et les racines sont ôtées. Soigneusement lavés à l'eau courante afin d'éliminer toute trace de sédiment, ils sont ensuite égouttés. Une aliquote d'un volume de 300cc ou de 500cc de l'échantillon frais est conditionnée respectivement en géométrie de type E ou de type 300 ml pour comptage en spectrométrie gamma.

2) Principe des mesures

a) mesures en spectrométrie gamma

La méthode permet la détermination de l'activité massique (ou volumique) des radioéléments émetteurs gamma dans des échantillons par comptage des photons donnant naissance à un phénomène photoélectrique. Seuls les radioéléments émetteurs gamma présentant des raies d'émission sur la plage énergétique étalonnée peuvent être quantifiés.

L'échantillon, conditionné dans une géométrie identique à celle de la source d'étalonnage employée, est placé à l'intérieur d'un château de plomb pour comptage.

Lors de l'interaction d'un photon gamma avec le détecteur, celui-ci délivre une impulsion électrique mise en forme par l'électronique associée. L'analyseur multicanaux enregistre cette impulsion selon son amplitude, directement liée à l'énergie du photon cédée dans le détecteur, constituant ainsi un spectre en énergie.

Le spectre est caractérisé par un fond continu, décroissant avec l'énergie et la présence de pics d'absorption totale ou raies.

A partir de la position des pics d'absorption totale, on identifie à l'aide des tables de données du L.M.R.I² les radionucléides présents.

A partir de la surface (nombre d'impulsions) des pics, on détermine l'activité de ces radionucléides.

Chaque mesure fait l'objet d'une double vérification.

Les radioéléments présentés dans les tableaux de résultats ont été systématiquement recherchés.

b) Mesures pour la détermination de la granulométrie

La distribution granulométrique des échantillons s'étend de 0,04 à 2000 μ m (2mm) (une extrapolation au-delà de cette limite est possible sous certaines conditions). Cette méthode de mesure permet d'atteindre l'ensemble du spectre granulométrique avec une seule technique de mesure, ce qui n'était pas le cas avec les techniques antérieures.

La mesure est basée sur les propriétés optiques de diffraction et d'adsorption des particules. Elle ne nécessite aucune préparation préalable de l'échantillon, ce qui conduit à une évaluation de la granulométrie de l'échantillon dans son état naturel.

² L.R.M.I. : Laboratoire de Métrologie des Rayonnements Ionisants.

La méthode maintenant utilisée permet de différencier et de quantifier les populations granulométriques constituantes et de les utiliser éventuellement comme marqueurs de transport. Il est de plus possible d'évaluer les surfaces de ces populations, fortement liées aux processus d'adsorption.

c) Pour la détermination du COT

La mesure est effectuée sur une prise de 0,5 g de sédiment finement broyé (particules \leq 0,2mm) et homogène. La matière organique est oxydée par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique selon la méthode « Anne ». Après attaque de l'échantillon, la quantité d'ion Cr^{3+} est déterminée par colorimétrie avec un autoanalyseur à flux continu à la longueur d'onde de 627 nm. La teneur en carbone organique est alors obtenue par comparaison à la quantité d'ion Cr^{3+} mesurée pour un étalon de glucose anhydre ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) préparé dans les mêmes conditions.

C - Expression des résultats

1) Pour la détermination des radioéléments

Seules les activités supérieures à la limite de détection de la chaîne d'analyse sont exprimées ; dans le cas contraire, la limite de détection précédée du signe « < » est rapportée.

L'activité de chaque radioélément présent dans l'échantillon est donnée en becquerel par kilogramme sec (Bq/kg sec), en becquerel par kilogramme frais (Bq/kg frais) et becquerel par litre (Bq/L) en fonction des cas, suivi de son incertitude absolue calculée pour un intervalle de confiance de 95%. Toute activité exprimée est rapportée à la fin du prélèvement. Dans certains cas et pour prendre en compte la décroissance physique des radioéléments, la durée de collection est prise en compte dans le calcul.

« **NR** » :

Lorsqu'un radioélément présenté n'a pas été recherché, la mention « **Non Recherché** » (NR) est rapportée.

« < **x.x** » :

Lorsque le radioélément concerné n'a pas été décelé, la limite de détection précédée du signe « < » est rapportée.

« **INQ** » :

Lorsqu'un radioélément artificiel émetteur gamma a été décelé mais ne peut être quantifié, la mention « Identifié Non Quantifié » (INQ) est rapportée.

2) Pour la détermination du COT

La teneur en carbone organique total est rapportée en pourcentage de la masse d'échantillon. A partir de cette teneur, il est possible de déduire, par calcul, celle de la matière organique en multipliant par un coefficient de 1,724.

3) Pour la détermination de la granulométrie

Les résultats sont présentés sous forme de pourcentages des différentes fractions utilisées par les sédimentologues.

Argiles	:	fraction < 2 µm
Limons fins	:	fraction entre 2 et 20 µm
Limons grossiers	:	fraction entre 20 et 50 µm
Sables fins	:	fraction entre 50 et 200 µm
Sables grossiers	:	fraction entre 200 et 2000 µm (2mm)

D - Les contaminants radioactifs recherchés

Dans cette étude nous nous sommes limités aux radioéléments émetteurs gamma. Le tableau suivant présente les caractéristiques physiques des radio-isotopes émetteurs gamma susceptibles d'être utilisés en sources « non scellées » dans le milieu médical et ayant fait l'objet d'une recherche systématique dans le cadre de ce travail.

Tableau A.1 : *Caractéristiques physiques des radio-isotopes émetteurs gamma pouvant être utilisés dans le cadre médical.*

Radioéléments		Période	Emission	Energie γ (keV)
^{99m} Tc	technétium 99m	6 heures	γ, e	<u>141</u>
²⁰¹ Tl	thallium 201	3 jours	γ, e	<u>71</u> ; 167
¹³¹ I	iode 131	8 jours	β, γ	<u>365</u> ; 284 ; 637
¹²³ I	iode 123	13,2 heures	X, γ, e	<u>159</u> ; 27
⁶⁷ Ga	gallium 67	3,26 jours	γ, e	<u>93</u> ; 185 ; 300
¹¹¹ In	indium 111	2,8 jours	γ, e	<u>245</u> ; 171
⁵⁹ Fe	fer 59	44,5 jours	β, γ	<u>1099</u> ; 1292
⁵⁷ Co	cobalt 57	272 jours	γ	<u>122</u> ; 137
⁵⁸ Co	cobalt 58	70,8 jours	β, γ	<u>811</u> ; 511
¹⁸⁶ Re	rhénium 186	3,78 jours	X, γ, β, e	<u>137</u> ; 59
¹⁵³ Sm	samarium 153	1,95 jours	X, γ, β, e	<u>41</u> ; 103 ; 47
⁵¹ Cr	chrome 51	27,7 jours	γ	<u>320</u>
²² Na	sodium 22	2,6 ans	β, γ	<u>511</u> ; 1275
¹²⁵ I	iode 125	60 jours	X, γ, e	<u>27</u> ; 31 ; 36

Note : La raie d'énergie principale est soulignée pour chaque radionucléide

E - Problèmes liés à la décroissance radioactive

1) Cadre théorique

L'activité d'une substance radioactive décroît exponentiellement en fonction du temps. Cette décroissance est d'autant plus rapide que la période du radioélément est courte. La représentation graphique de cet effet est montrée sur la figure A1, dans le cas d'un échantillon contenant au temps t_0 une activité de 500 Bq/L de ^{99m}Tc . Au delà d'une période (6 heures), l'activité a été réduite de moitié. Après 24 heures, l'activité de l'échantillon n'est plus que de 31 Bq/L.

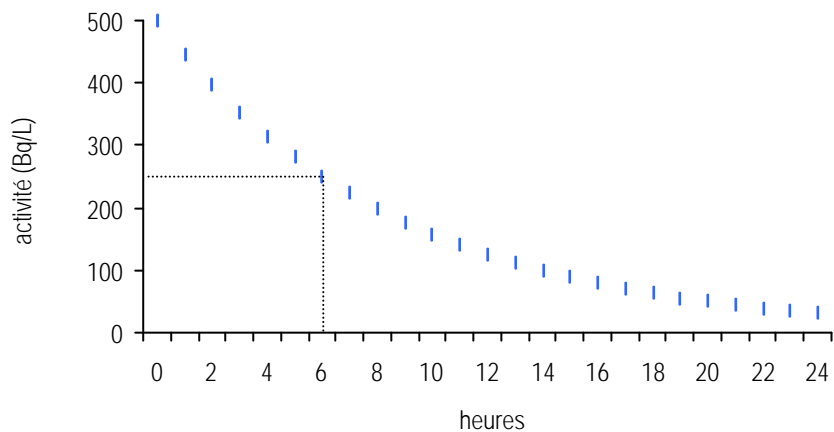


Figure A.1 : Décroissance de l'activité du ^{99m}Tc en fonction du temps

2) Cadre de l'étude

Lorsque l'activité d'un échantillon est rapportée à la fin de collection, et dans le cas d'un prélèvement effectué sur une longue durée, il faut tenir compte de la perte d'activité due à la décroissance radioactive des radioéléments de période courte.

La figure suivante (figure A2) montre l'activité mesurée heure par heure du Tc^{99m} à l'entrée de la station d'épuration et ce qu'il reste de cette activité lorsque celle-ci n'est mesurée que le lendemain à 9h (fin de prélèvement dans le cas d'un prélèvement moyen sur 24h).

Les activités présentées ont été mesurées lors de la caractérisation horaire des activités en entrée de la station le mercredi 16 juin 99. Lors de cette caractérisation heure par heure des activités entrantes, un échantillon moyen sur la journée a été prélevé.

Si l'on compare la somme totale des activités mesurées, heure par heure, rapportées chacune à la fin de prélèvement (le lendemain 9h) et l'activité obtenue sur l'échantillon moyen 24h, on constate une bonne adéquation (différence de 5%) entre les deux résultats en ce qui concerne le ^{99m}Tc . Dans ce calcul, nous nous sommes affranchis des problèmes de dilution en incluant dans le calcul les débits horaires.

Pour les deux autres radioéléments la différence est plus importante (35 % pour ^{123}I et 27% pour ^{131}I), les activités étant plus faibles et leur apparition, plus aléatoires dans le temps.

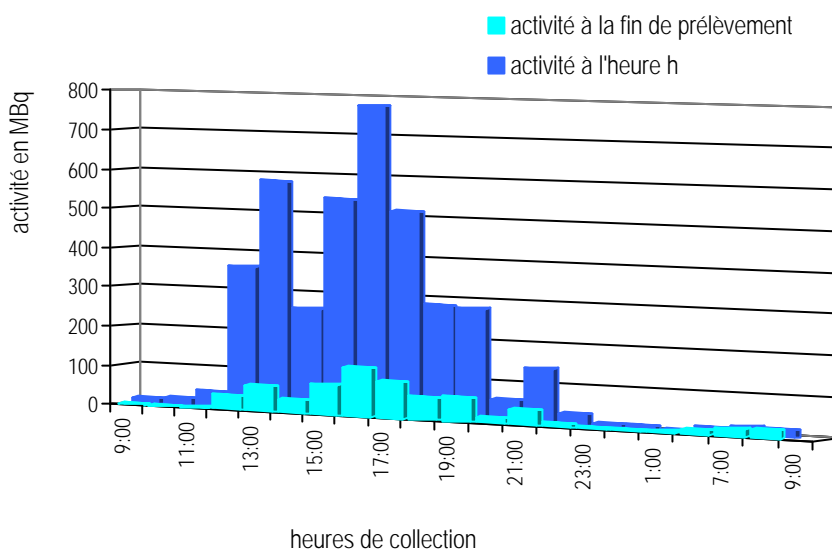


Figure A.2 : *Activité de ^{99m}Tc mesurée heure par heure (bleu foncé) et son activité résiduelle mesurée en fin de collection (bleu clair).*

Si l'on regarde maintenant la variation d'activité horaire sur la journée du mercredi 16 juin, on constate que 95% de l'activité total de ^{99m}Tc entre dans la station entre 12h et 22h. L'étude des variations d'activités effectuées sur une semaine montre que cela est en moyenne vraie quelque soit le jour (du lundi au vendredi) de la semaine.

Connaissant en moyenne les heures d'arrivée de ^{99m}Tc à l'entrée de la station d'épuration, il est possible de corriger la perte due à la décroissance radioactive lorsque l'on évalue l'activité entrante à partir d'un échantillon moyen collecté pendant 24 heures. Pour cela, on applique l'hypothèse d'une arrivée continue de la pollution entre 12 et 22 heures en intégrant au calcul d'activité la perte effective en fonction de l'heure considérée.

Si on applique cette hypothèse au calcul de l'activité de ^{99m}Tc dans l'échantillon moyen sur 24h collecté le mercredi 16 juin, le résultat obtenu est proche (différence évaluée à 7%) de la somme des activités mesurées heure par heure.

Dans le cas de ^{99m}Tc , il est donc possible à partir de prélèvement moyen 24h d'estimer l'activité totale entrante au cours de la journée. Cette méthode ne peut s'appliquer aux autres radioéléments à courte période dont l'apparition est moins régulière.

Dans le cas de ^{131}I , on estime que la perte due à la décroissance radioactive de l'élément est négligeable du fait de sa période relativement longue (8 jours) comparée aux durées de collection (sur 24 h au maximum).