



Aix-Marseille Université
Ecole Doctorale Sciences de l'Environnement

IRSN - Laboratoire de Recherche sur les Transferts des radionucléides dans les écosystèmes Terrestres
INRA - Unité Mixte de Recherche Ecologie fonctionnelle et biogéochimie des sols et agrosystèmes
CEA - Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement

par

Mohamed Amine CHERIF

Pour obtenir le grade de DOCTEUR

Mention : Géosciences, Spécialité : Géochimie

Modélisation dynamique de la (bio)disponibilité des radionucléides dans les sols : approche comparative modèles-expériences appliquée au transfert de césium dans la rhizosphère

Thèse dirigée par :

Dr. Frederic GERARD, Dr. Olivier BILDSTEIN et Dr. Arnaud MARTIN-GARIN

Soutenue le 18 décembre 2017

Composition du jury :

M. Gilles MONTAVON	Directeur de Recherche – CNRS	Rapporteur
Mme Anna RIGOL	Ingénieur de Recherche – U. de Barcelone	Rapporteur
Mme Catherine KELLER	Professeur des Universités – U. Aix-Marseille	Président
M. Laurent CHARLET	Professeur des Universités – U. de Grenoble-Alpes	Examineur
Mme Laureline FEVRIER	Ingénieur de Recherche – IRSN	Examineur
M. Frederic GERARD	Chargé de Recherche – INRA	Directeur de thèse
M. Olivier BILDSTEIN	Ingénieur de recherche – CEA	Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Cette thèse, financée par la région Provence-Alpes Côte d'Azur et par l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), s'est déroulé au sein du Laboratoire de Recherche sur les Transferts des radionucléides dans les écosystèmes Terrestres de l'IRSN - centre de Cadarache (LR2T, ex-L2BT). Elle a été réalisée en collaboration avec l'Unité Mixte de Recherche Eco&Sol (Ecologie fonctionnelle et biogéochimie des sols et agrosystèmes) rattachée à l'Institut Nationale de Recherche Agronomique (INRA) de Montpellier et le Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement (LMTE) du CEA Cadarache (Commissariat à l'Energie Atomique et des Energies Alternatives). Ces trois années de travaux auront été une expérience unique et enrichissante, tant du point de vue scientifique qu'humain.

Je tiens tout d'abord à remercier très sincèrement les membres de mon jury de thèse qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail. Merci donc à Mme **Anna RIGOL** et M. **Gilles MONTAVON** d'avoir accepté le rôle des rapporteurs ainsi qu'à mes examinateurs les professeurs **Catherine KELLER** et **Laurent CHARLET**. Je tiens également à remercier **Laureline FEVRIER** pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Ensuite, j'exprime toute ma gratitude et je présente mes chaleureux remerciements les plus sincères à **Arnaud MARTIN-GARIN**, mon encadrant IRSN pour l'effort fourni, les conseils prodigués, sa patience et sa persévérance dans le suivi. Je le remercie aussi pour ses qualités humaines exceptionnelles, de m'avoir permis de préparer cette thèse dans les meilleures conditions et ainsi m'avoir transmis l'envie de continuer dans la recherche. Alors merci Arnaud, tout simplement...

Je tiens également à remercier chaleureusement mes deux directeurs de thèse **Frédéric Gerard** et **Olivier BILDSTEIN** tant pour avoir accepté de diriger ce travail que pour leur disponibilité et implication dans les différentes étapes de mon mémoire et leur dévouement à mon égard. Je les remercie aussi pour leur confiance et leur soutien tout au long de ce travail. Les discussions que nous avons partagées, leurs critiques et propositions d'amélioration ont permis d'orienter mon travail d'une manière pertinente. Merci Fred pour tes divers conseils et pour avoir partagé avec moi ton savoir-faire ce qui m'a permis d'enrichir ma formation doctorale et de consolider mes compétences académiques et scientifiques, même si parfois tu as une manière un peu particulière d'exprimer tes opinions ! Un grand Merci aussi à toi Olivier pour ta grande patience, tes mots réconfortants dans les moments difficiles et surtout ton implication dans ma thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à **Jacqueline GARNIER-LAPLACE** et **Rodolphe GILBIN** pour m'avoir permis de participer aux différentes formations, et pour être toujours intéressés de près à mes travaux. Je tiens à remercier **François PAQUET** pour m'avoir

REMERCIEMENTS

permis de participer à la conférence internationale GOLDSCHMIT (Japon, 2016), qui m'a enrichi et donné de l'assurance.

Je tiens également à remercier le personnel du service SRTE (exSERIS (chercheurs, étudiants, doctorants, personnels techniques et administratifs) pour leur accueil chaleureux parmi eux, leurs conseils et l'ambiance pendant toute la durée de ma thèse permettant d'avoir des conditions de travail favorable.

Particulièrement, je présente cordialement mes remerciements aux chercheurs du LR2T : Pascale HENNER, Laureline FEVRIER, Frédéric COPPIN, Laurent GARCIA SANCHEZ, Daniel ORJOLLET ainsi que Pierre HRTEVENT, pour leur suivi de près du déroulement de mes travaux, ainsi que leur soutien, aide précieuse et encouragement pendant les trois années de ma thèse. Merci aussi aux nombreux collègues croisés au sein des locaux du LR2T.

A l'issue de ce travail, je tiens à remercier vivement toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de cette thèse. Je pense en particulier à Vanessa TORMOS pour m'avoir initié aux différentes expérimentations de sorption (réacteurs fermé et ouvert) et pour son ingéniosité dans ce domaine, ainsi que son aide précieuse avec Pascale HENNER, Sylvie PIERRISNARD, Loïc CARASCO en ce qui concerne la réalisation des expériences sol-plante. Enfin, je remercie encore une fois Loïc CARASCO et Daniel ORJOLLET pour les analyses ICP-MS ainsi que Virginie CAMILLERI pour les analyses en solution ICP-AES.

Un grand merci également à mon ami Mohamed H., que j'aurai eu le plaisir de rencontrer au centre de Cadarache et qui m'aura accompagné et supporté plus particulièrement durant les derniers mois de ma thèse. Merci également à mes amis Mohamed K. et Alaa pour leur éternelle bonne humeur et pour être là à l'écoute depuis longtemps malgré la distance.

Une pensée toute particulière à ma famille pour son soutien et l'intérêt que chacun a porté pour mon travail. Je salue le dévouement et les sacrifices prodigués par mes parents à mon égard à qui je dois tant. Merci aussi à mon frère et mes sœurs, de votre soutien, vos encouragements et votre présence tout au long de mon cursus.

Et, Enfin Merci Rym de m'avoir soutenu, compris, remonté, aidé, conseillé et motivé pour réaliser cette thèse et ce manuscrit. Merci pour ta confiance, ta patience, tes sacrifices et de m'avoir accompagnée dans cette aventure si loin de nos familles, sans toi cette thèse n'existerait pas. Merci pour me supporter depuis plusieurs années déjà, et merci aussi pour tout le reste. Un grand merci à ta famille, notamment ma belle-sœur Lilia, pour leur compréhension, soutien et encouragement durant les dernières années de mon cursus.

Merci de croire en moi. Trouvez dans ce travail accompli, tous le respect et l'amour que je vous porte.

Seul on ira plus vite, ensemble on ira plus loin.

Sommaire

Sommaire.....	1
Liste des Figures	6
Liste de Tableaux	11
Liste des abréviations	13
INTRODUCTION GENERALE	17
I. CHAPITRE 1 : Mobilité et biodisponibilité du césium dans les sols : Etat de l’art.....	22
1. (Bio)disponibilité du césium dans la rhizosphère	22
1.1. Concepts de disponibilité et de biodisponibilité	22
1.2. Effets de la rhizosphère	23
1.3. Transport et prélèvement racinaires	23
1.4. Les interactions aux interfaces solide-liquide	26
2. Modèles d’absorption racinaire	27
2.1. Modèle empirique : Facteur de transfert sol-plante.....	27
2.2. Modèle cinétique : Michaelis–Menten	28
3. Mobilité du césium dans les sols	30
3.1. La sorption.....	31
3.2. Les minéraux argileux	31
3.2.1. Structure de minéraux argileux phyllosilicatés	32
3.2.2. Minéraux de type 1:1 (ou T-O).....	32
3.2.3. Minéraux de type 2 :1 (ou T-O-T).....	32
3.2.4. Origine et localisation des charges électriques des minéraux argileux	33
3.2.4.1. Charges et sites des surfaces latérales (Frayed Edge Sites).....	34
3.2.4.2. Charges et sites des surfaces planes	34
3.2.5. Mécanismes d'adsorption des ions sur les minéraux argileux	35
3.3. La matière organique naturelle des sols	36
3.3.1. Définition et propriétés des substances humiques	36
3.3.2. Rôle des substances humiques dans les sols.....	37
3.4. Sorption du césium dans les sols et les sédiments	38
4. Modèles de complexation des ions par les SH.....	40
5. Modélisation de l’interface solide-liquide.....	41
5.1. Modèles empiriques : les isothermes de sorption.....	41

5.1.1.	Isotherme de Langmuir	41
5.1.2.	Isotherme de Freundlich	42
5.1.3.	Coefficient de distribution	42
5.1.4.	Radiocaesium Interception Potential (RIP)	43
5.1.5.	Limites de l'approche par isothermes	45
5.2.	Modèles phénoménologiques : Modèle EK	45
5.3.	Modèles mécanistes.....	47
5.3.1.	Modèles d'échanges d'ions	47
5.3.2.	Modèles de complexation de la surface (SCM).....	48
5.3.2.1.	Les différents modèles de complexation de la surface	49
5.3.2.2.	Réactions et configurations à l'interface solide-liquide	51
a.	Réactions et constantes d'acidité de surface (protonation-déprotonation) .	51
b.	Réactions et constantes de complexation de la surface.....	53
5.3.2.3.	Comparaison des modèles de complexation de la surface	53
5.3.3.	Avantages et limites des modèles mécanistes	54
5.3.4.	Application des modèles mécanistes de sorption	54
II.	CHAPITRE 2 : Matériel et méthodes	57
1.	Caractéristiques du sol étudié.....	57
2.	Caractéristiques de la plante utilisée	58
3.	Etudes expérimentales de la disponibilité du Cs.....	58
3.1.	Prétraitement du sol.....	58
3.2.	Expérience de sorption en réacteur fermé	59
3.2.1.	Expériences en batch classique.....	59
3.2.1.1.	Dispositif expérimental.....	59
3.2.1.2.	Protocole expérimental	60
3.2.2.	Expérience de sorption en batch avec sac à dialyse	61
3.2.2.1.	Dispositif expérimental.....	61
3.2.2.2.	Protocole expérimental	61
3.3.	Expérience de sorption en réacteur ouvert	62
3.3.1.	Dispositif expérimental.....	64
3.3.2.	Protocole expérimental	66
4.	Etude expérimentale de la biodisponibilité du Cs.....	67
4.1.	Dispositif expérimental	68

4.2.	Protocole expérimental.....	70
4.2.1.	Phase de préculture.....	70
4.2.2.	Conditionnement du sol.....	71
4.2.3.	Phase d'exposition au sol.....	72
4.3.	Echantillonnages et analyses.....	73
4.3.1.	Tapis racinaires.....	73
4.3.2.	Solution nutritive.....	74
4.3.3.	Sol.....	74
4.3.4.	Plantes.....	75
III.	CHAPITRE 3 : Développement d'un modèle mécaniste pour la sorption du Cs sur les phases argileuses : Article publié dans Applied Geochemistry.....	77
1.	Introduction.....	77
2.	Résumé en Français.....	77
3.	A robust and parsimonious model for caesium sorption on clay minerals and natural clay materials: application to natural sol (Cherif et al., 2017 - Applied Geochemistry).....	79
3.1.	Introduction.....	80
3.2.	Material and methods.....	82
3.2.1.	Available data on clay minerals and clay materials.....	82
3.2.2.	Sorption models.....	89
3.2.2.1.	Ion Exchange.....	89
3.2.2.2.	Surface Complexation.....	89
3.3.	Modelling approaches.....	90
3.3.1.	Overview of existing models for Cs sorption on clay minerals.....	90
3.3.2.	Building a new, robust and parsimonious model for caesium sorption.....	92
3.3.3.	Geochemical software and statistical analysis.....	93
3.4.	Results and discussion.....	93
3.4.1.	Calibration of the 1-pK DL/IE model for Cs sorption.....	93
3.4.1.1.	Cs sorption on illite.....	95
3.4.1.2.	Cs sorption on montmorillonite.....	99
3.4.1.3.	Cs sorption on kaolinite.....	101
3.4.1.4.	Effect of electrostatic correction factor.....	103
3.4.1.5.	Performance of the model calibration.....	103
3.4.2.	Model evaluation in natural material made of a single type of clay mineral.....	104
3.4.3.	Cs sorption model evaluation for mixed-clays natural materials.....	106

3.4.3.1.	FEBEX clay	106
3.4.3.2.	San Juan clay	110
3.4.3.3.	Callovo-Oxfordian samples (COx).....	111
3.4.3.4.	Opalinus clay	112
3.4.3.5.	Boom clay	112
3.5.	Conclusion.....	113
4.	Conclusion en Français	115
IV.	CHAPITRE 4 : Disponibilité de césium dans les sols : caractérisation de l'interface solide-liquide.....	117
1.	Introduction	117
2.	Mesures et modélisation de la sorption du césium dans le sol en conditions statiques 118	
2.1.	Résultats de l'étude expérimentale.....	118
2.1.1.	Tests cinétiques.....	118
2.1.2.	Isothermes de sorption.....	122
2.2.	Mise en œuvre de la modélisation mécaniste et confrontation modèle - expériences	124
2.2.1.	Application du modèle 1-pK DL/IE	124
2.2.2.	Prise en compte des phases non argileuse dans le modèle 1-pK DL/IE.....	126
2.2.3.	Etude de sensibilité du modèle 1-pK DL/IE.....	129
2.3.	Confrontation modèles (K_d et 1-pK DL/IE) et expériences	131
2.4.	Application de la modélisation mécaniste en solution nutritive	135
3.	Modélisation de la sorption du césium dans le sol en conditions dynamiques	140
3.1.	Résultats de l'étude expérimentale en réacteur ouvert.....	140
3.2.	Confrontation modèles (K_d , EK et 1-pK DL/IE) et -expériences	144
4.	Conclusions	151
V.	CHAPITRE 5 : Biodisponibilité de césium dans les sols : caractérisation de l'interface solide-liquide-plante.....	153
1.	Introduction	153
2.	Résultats expérimentaux et discussion	153
2.1.	Bilan	153
2.2.	Plante.....	155
2.2.1.	Ray-grass	155
2.2.2.	Suivi des flux d'eau	157
2.2.3.	Accumulation du césium dans le ray-grass	158

2.3. Sol.....	161
3. Modélisation du transfert de césium du sol d’Auzeville-ray-grass en rhizotest	166
3.1. Modélisation opérationnelle : le facteur de transfert sol - plante	166
3.2. Modélisation mécaniste.....	167
3.2.1. Absorption du Cs par le ray-grass : paramètres cinétiques	167
3.2.2. Couplage du modèle 1-pK DL/IE et du modèle de Michaelis-Menten	169
3.3. Confrontations modèle-mesures.....	173
4. Discussion et Conclusion	178
CONCLUSION GENERALE	184
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	188
ANNEXES	207

Liste des Figures

Figure I.1 : Représentation schématique de la rhizosphère : identification et conceptualisation des processus (F. Gérard, comm. pers.).	22
Figure I.2 : Effet de la concentration du Cs en solution (S) sur la vitesse de prélèvement racinaire (v) chez les racines excisées du blé d'hiver (Shaw and Bell, 1989). L'insert montre les données de Epstein et al. (1963) pour le prélèvement du K ⁺ chez les racines excisées d'orge.	25
Figure I.3 : Evolution de la concentration du produit en fonction du temps selon le modèle de Michaelis-Menten.	28
Figure I.4 : Flux de haute affinité de Cs ⁺ chez les racines excisées d'orge (<i>Triticum aestivum</i>) en fonction du [Cs ⁺] _{ext} pour une solution contenant du Cs ⁺ et 0.5 mM Ca ²⁺ (Broadley et al., 2001).	29
Figure I.5 : Structure en feuillets des minéraux argileux type T-O (1 :1) (ex. kaolinite) (Rautureau M. et al., 2010).	32
Figure I.6 : Structure en feuillets des minéraux argileux type T-O-T (2:1) (ex. Illite, montmorillonite) (Rautureau M. et al., 2010).	33
Figure I.7 : Localisation des charges électriques (ex. : minéraux argileux type T-O-T) (Zarzycki and Thomas, 2006).	34
Figure I.8 : a. Complexe de sphère interne ; b. Complexe de sphère externe (Viallisse-Terrisse H., 2000).	35
Figure I.9 : Représentation schématique des différentes isothermes d'adsorption (Burnol et al., 2006).	41
Figure I.10 : Représentation schématique du modèle EK.	46
Figure I.11 : Représentation de la couche diffuse mettant en exergue la localisation des ions, la variation du potentiel électrique ainsi que les équations décrivant l'interface de (a) modèle à capacité constante ; (b) modèle à couche diffuse ; (c) modèle à double couche et (d) modèle à triple couche (Goldberg, 2013; Henocq, 2005; Koretsky, 2000; Tournassat et al., 2013).	50
Figure I.12 : Représentation schématique des deux approches pour modéliser les propriétés acides bases des (hydr)oxydes (par analogie avec les sites FES des minéraux argileux) : a) 2-pK et b) 1-pK (premier cas de figure, équation I.22). La couche diffuse est représentée ici selon le Triple Layer Model (TLM) (Piasecki et al., 2010).	52
Figure II.1 : Concentration de Cs accumulé dans la plante et Cs total éliminé après 6 h d'exposition à 20 mL de 10 µmol de CsCl radiomarké (les barres d'erreurs représentent la déviation standard de la moyenne ; "Taxa number" représente le numéro taxonomique des différentes espèces de plantes, 10 =ray-grass).	58
Figure II.2 : Principe de fonctionnement du réacteur ouvert parfaitement agité : allure des courbes de percée obtenues pour un traceur inerte de l'écoulement (ex. Cl) et pour un soluté réactif (ex. Cs).	63
Figure II.3 : Réacteur à flux ouvert fixé verticalement sur l'agitateur à bascule.	65
Figure II.4 : Montage expérimental permettant de fonctionner le réacteur à flux ouvert parfaitement agité à flux continu. Ce dispositif se compose entre autres (de droite à gauche) :	

d'un agitateur à bascule accueillant le réacteur, d'un automate de chromatographie regroupant les pompes d'alimentation, différentes vannes (ex. inversion de flux, commutation de voies) et des capteurs physico-chimiques, de collecteurs de fractions. 66

Figure II.5 : Représentation schématique du dispositif expérimental rhizotest..... 69

Figure II.6 : Phase de préculture en rhizotests en milieu hydroponique..... 70

Figure II.7 : Phase de préparation et de contamination des lots de sol..... 72

Figure II.8 : Photos de la partie intermédiaire de rhizotests avant et après remplissage de sol. 72

Figure II.9 : Schéma et photo d'un rhizotest complet. 73

Figure II.10 : Procédure d'analyse des surfaces non occupées par les racines..... 74

Figure II.11 : Ouverture d'un rhizotest non planté après 1 semaine et échantillonnage du sol. 75

Figure II.12 : Vue de la récupération du raygrass sur un dispositif et en cours d'échantillonnage des racines..... 76

Figure III.1: Cs sorption isotherms for Na, K, Ca and NH₄-illite under different physicochemical conditions (see Table III.1). The continuous lines represent the results of the modelling performed with our model (1-pK DL/IE model). The dotted lines represent the results of simulations performed using different cations exchange models available in the literature (see legend). 98

Figure III.2 : Cs sorption as function of pH for illite measured under different physicochemical conditions (Poinssot et al., 1999). The continuous lines stand the modelling for results of the modelling. The red line represents the results simulated with our-1-pK DL/IE model and the green line represent results obtained by model of Poinssot et al. (1999). 99

Figure III.3 : Cs sorption isotherms as function of Cs Concentration and pH measured for montmorillonite under different physicochemical conditions. These data are from Staunton and Roubaud (1997) and Gorgeon (1994), respectively. Continuous lines represent the results of the modelling performed with our 1-pK DL/IE model. 101

Figure III.4 : Cs sorption isotherms as function of Cs Concentration and pH measured for kaolinite under different physicochemical conditions. These data are from Missana et al. (2014b) and Gorgeon (1994), respectively. Continuous and dotted lines stand for results of the modelling obtained by our 1-pK DL/IE model and cation exchange model proposed by Missana and al. (2014b) for kaolinite, respectively. 102

Figure III.5 : Relationship between measured and simulated distribution coefficient (K_d) using the 1-pK DL/IE model for the different clay minerals (illite, smectite and kaolinite). 104

Figure III.6 : Relationship between measured and simulated distribution coefficient (K_d) using the 1-pK DL/IE model for the different simple clay materials..... 105

Figure III.7 : Cs sorption isotherms (at pH 6.5) for (a) Na, (b) Ca, and (c) K-FEBEX clay at different ionic strengths. Experimental data from Missana et al., (2014a) (see **Table III.6** in text). Continuous lines represent the modelling with 1-pK DL/IE model, using the component additivity approach considering illite-montmorillonite interstratified mixed layers (15% of illite). 108

Figure III.8 : Distribution of adsorbed Cs between frayed-edge-sites (FES) and planar sites of illite–montmorillonite mixed layers (Na-FEBEX clay at 6.5 pH at I = 0.01 M). 109

Figure III.9 : Cs sorption isotherms for San Juan clay measured (a) at pH 7 and different suspended conditions (case A) and (b) in natural saline water (case B). Experimental data are from Missana et al., (2014b). The continuous and dotted lines represent results of the modelling performed with our 1-pK DL/IE model and with cations exchange model of Missana et al., (2014b), respectively.	110
Figure III.10 : Cs sorption isotherms for Boom clay in RBCW (see Table III.6). Experimental data are from Maes and al. (2008). The continuous blue and red lines represent result of the modelling performed with the GCS model proposed by Bradbury and Baeyens, (2000) and the 1-pK DL/IE model by considering 30% of illite, respectively. The dotted red line represents the best fit obtained with our 1-pK DL/IE model using 20% illite, 20% smectite and 10% kaolinite.	113
Figure IV.1 : Cinétique de sorption du Cs sur le sol d’Auzeville réalisée dans une solution CaCl_2 0.01 M, concentration initiale de Cs : $[\text{Cs}]_{\text{ini}} = 2.5 \cdot 10^{-8}$ M et $= 1.0 \cdot 10^{-4}$ M.	119
Figure IV.2 : Test de désorption du Cs sur le sol d’Auzeville réalisé en batch avec sac à dialyse dans la solution low K_{batch} , avec deux conditions de concentration initiale de Cs. $\text{Cs}_{4\text{batch}} : [\text{Cs}]_{\text{ini}} = 1.17 \cdot 10^{-4}$ mol kg^{-1} et $\text{Cs}_{2\text{batch}} : [\text{Cs}]_{\text{ini}} = 1.02 \cdot 10^{-2}$ mol Kg^{-1}	121
Figure IV.3 : Isothermes de sorption (48h) du Cs sur le sol d’Auzeville dans des solutions de KCl et CaCl_2 0.01 M (ratio solide/liquide = $1/5$ kg L^{-1}), marqueurs remplies : sorption et marqueurs non remplies : désorption D1 (1 heure).....	123
Figure IV.4 : Confrontation modèle-mesures des isothermes de sorption du Cs sur le sol d’Auzeville en utilisant le modèle 1-pK DL/IE et l’approche additive pour représenter les propriétés du sol.	125
Figure IV.5 : Simulation de l’évolution de la contribution des minéraux argileux présents dans le sol d’Auzeville (10% illite + 4% montmorillonite + 10% kaolinite) à la sorption totale du Cs, en fonction de la concentration du Cs en solution, dans les solutions (a) CaCl_2 0.01 M et (b) KCl 0.01 M.	126
Figure IV.6 : Confrontation modèle-mesures des simulations des isothermes de sorption du Cs sur le sol d’Auzeville en utilisant le modèle mécaniste développé (modèle 1-pK DL/IE) sans (lignes en pointillés) et avec (lignes continues) la prise en compte des phases non argileuses en modélisation.	128
Figure IV.7 : Etude de sensibilité du modèle 1-pK DL/IE à la variation du (a) ratio solide/liquide (m/V) et de la (b) concentration du cation compétiteur (Ca^{2+}).....	130
Figure IV.8 : Simulation des isothermes de sorption du Cs sur Ca-illite à $I=0.01$ M (données expérimentales de Benedicto et al. (2014b)) et $I=0.1$ M (données expérimentales de Missana et al. (2014b)) avec le modèle 1-pK DL/IE.....	131
Figure IV.9 : Confrontations modèles-expériences et modèles-modèles des isothermes de sorption du Cs sur le sol d’Auzeville (suspension en solution KCl et CaCl_2 0.01 M) obtenues avec les modèles 1-pK DL/IE et $K_{d/\text{IAEA}}$ en utilisant les valeurs minimale (courbe verte), maximale (courbe rouge) et moyenne géométrique (courbe bleue, \pm déviati on standard) proposées par l’AIEA (IAEA (2009, 2010).	132
Figure IV.10 : Simulation de (a) la contribution des deux sites de sorption des minéraux argileux (courbes en traits discontinus) à la sorption totale du Cs sur le sol d’Auzeville (courbe en trait continu) en fonction de la concentration du Cs en solution à équilibre (cas de 0.01 M	

CaCl ₂) et (b) l'évolution de la distribution du Cs total (adsorbé et en solution à l'équilibre) en fonction de la concentration du Cs en solution à l'équilibre.	134
Figure IV.11 : Simulations de la sorption du Cs sur le sol d'Auzeville issues des deux dispositifs batch avec sac à dialyse et rhizotest avec les solutions low K_{batch} et low $K_{rhizotest}$, respectivement. Les courbes discontinues représentent la contribution des sites non spécifiques ($\equiv X^-$) et spécifiques des minéraux argileux ($\equiv SO^{0.5}$) à l'adsorption totale du Cs (courbe continue).....	137
Figure IV.12 : Simulations de la sorption du Cs sur le sol d'Auzeville issues des deux dispositifs (a) batch avec sac à dialyse et (b) rhizotest avec et sans prise en compte des phases porteuses non argileuses dans la modèle 1-pK DL/IE.	139
Figure IV.13 : Comparaison des isothermes de sorption simulées avec le modèle 1-pK DL/IE dans des solutions CaCl ₂ 0.01 M et 0.001 M, et la solution nutritive pauvre en K utilisée dans le dispositif rhizotest (low $K_{rhizotest}$).....	140
Figure IV.14 : Courbes de percée (phases de sorption et de désorption) en coordonnées normalisées du césium en sortie du réacteur ouvert, pour des débits $Q=20$ et 5 mL h^{-1} , $C_0=5.67 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, et courbe de percée du traceur de l'écoulement.	142
Figure IV.15 : Comparaison des taux de sorption et de désorption (en mole de Cs ajoutées ou retirée de la solution) pour la condition 1 ($Q=20 \text{ mL h}^{-1}$).	143
Figure IV.16 : Confrontations modèles-expériences et modèles-modèles des courbes de percée du Cs ($C_0=5.67 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ et $Q=20$ et 5 mL h^{-1}) effectuées en utilisant les modèles étudiés : K_d , EK et 1-pK DL/IE.	145
Figure IV.17 : Comparaison de l'évolution de la concentration du Cs adsorbé simulée par les modèles EK (ajustement 3) et 1-pK DL/IE ainsi que sa distribution sur les deux sites de sorption de chaque modèle (condition $Q=20 \text{ mL h}^{-1}$).	150
Figure V.1 : Biomasses sèches de (a) racines, (b) graines et (c) feuilles sur les différents rhizotests. Cs4 et Cs2 (Concentrations totales en Cs = $1.23 \cdot 10^{-4}$ et $1.05 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ de sol sec ; couleurs bleu et rouge, respectivement) ; t1/t3 : durée d'exposition du sol aux tapis racinaires de 1 semaine (1 tapis) et pendant 3 semaines à raison d'un changement de tapis chaque semaine (tapis 1/2/3 correspond au tapis de la 1 ^{ère} /2 ^{ème} /3 ^{ème} semaine, respectivement). Témoin : témoins culture en hydroponie (couleur orange).	156
Figure V.2 : Photos de la membrane de la partie haute du dispositif supportant le tapis racinaire et le sol : (a) cas où la membrane est peu humide ; (b) rhizotest 22 tapis-2 ; (c) rhizotest 22 tapis-3 ; (d) cas où le contact sol/membrane est correct.	158
Figure V.3 : Quantité cumulée de Cs (nmol/rhizotest) prélevée par le ray-grass pour les différentes durées d'exposition (t1= 1 semaine et t3= 3 semaines) et conditions de Cs (Cs4 et Cs2 : Concentrations totales en Cs = $1.23 \cdot 10^{-4}$ et $1.05 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ de sol sec, respectivement).	159
Figure V.4 : Répartition du Cs prélevé entre les feuilles (a) et les racines (b) par le ray-grass.	160
Figure V.5 : Flux de Cs prélevé par le ray-grass pour les différentes durées d'exposition et conditions de Cs exprimé en (a) nmol g ⁻¹ de biomasse sèche des racines et (b) nmol cm ⁻² de surface racinaire (valeurs logarithmiques).	160
Figure V.6 : Quantité de Cs adsorbé par le sol (a, et b) et coefficient de distribution ($\log K_d$) (c et d) mesurés sur la bases des données expérimentales, en fonction de la concentration du	

Cs en solution pour les différentes durées d'exposition (t_0 = après 48 de la contamination, t_1 = 1 semaine et t_3 = 3 semaines) et conditions de Cs (Cs4 et Cs2 : Concentrations totales en Cs = $1.23 \cdot 10^{-4}$ et $1.05 \cdot 10^{-2}$ mol kg^{-1} de sol sec, respectivement).	162
Figure V.7 : Comparaison des résultats des simulations du Cs dans la rhizosphère : (a) $\log K_d$, (b) concentration du Cs adsorbé et (c) concentration du Cs en solution. Calculs réalisés en utilisant le modèle 1-pK DL/IE et un rapport de contamination moyen initial (à t_0 , soit 3.26 kg L^{-1}) et celui déduit de la teneur en eau moyenne générale calculée à la fin de l'expérience (Tableau V.4), soit 1.93 kg L^{-1}	172
Figure V.8 : Confrontation modèle-expérience de l'évolution des concentrations du Cs adsorbé (a et b) et des coefficients de fractionnement du Cs sur le sol d'Auzeville (c et d), avec le modèle 1-pK DL/IE/MM entre les différentes durées d'exposition (t_0 = après 48 de la contamination, t_1 = 1 semaine et t_3 = 3 semaines) et conditions de Cs (Cs4 et Cs2 : Concentrations totales en Cs = $1.23 \cdot 10^{-4}$ et $1.05 \cdot 10^{-2}$ mol kg^{-1} de sol sec, respectivement). .	176
Figure V.9 : Simulation de l'évolution de l'isotherme de sorption Cs-sol d'Auzeville avec le modèle 1-pK DL/IE/MM pour les durées d'exposition : t_0 = après 48 de la contamination, t_3 = 3 semaines et la durée fictive t_{340} = 340 semaines, et pour les conditions de contamination Cs4 et Cs2 (Concentrations totales en Cs = $1.23 \cdot 10^{-4}$ et $1.05 \cdot 10^{-2}$ mol kg^{-1} de sol sec, respectivement).	181
Figure V.10 : Relation entre le FT_{annuel} sol d'Auzeville – ray-grass et le coefficient de distribution K_d simulés avec le modèle 1-pK DL/IE/MM. Chaque point simulé correspond à une durée d'exposition cumulée d'un an, la première année correspondant au point possédant la plus forte valeur de FT et le plus petit K_d	182

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Valeurs du facteur de transfert sol-plante (FT_{IAEA}) pour des graminées selon le type de sols (IAEA (2010)).	27
Tableau I.2: Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux (Morel, 1996).	33
Tableau I.3 : Valeurs du coefficient de distribution K_d du Cs ($L\ kg^{-1}$) pour plusieurs groupes de sols selon leur texture et taux de matière organique (Gil-García et al., 2009; IAEA, 2009, 2010).	43
Tableau I.4 : Valeurs du K_d ($L\ kg^{-1}$) pour plusieurs gammes du RIP.	45
Tableau I.5 : Comparaison des modèles de la complexation de la surface (Koretsky, 2000).	53
Tableau II.1 : Propriétés basiques et composition minéralogique du sol d'Auzeville.	57
Tableau II.2 : Modalité de l'expérience de biodisponibilité : rhizotests.	67
Tableau IV.1 : Composition chimique de la solution du sol à l'équilibre avant (après l'étape de prétraitement du sol) et après la sorption (48 h).	123
Tableau IV.2 : Valeurs des coefficients de sélectivité attribués aux phases porteuses non spécifiques du sol d'Auzeville.	127
Tableau IV.3 : Comparaison de la composition chimique de la solution du sol, à la fin de l'expérience, mesurée et simulée avec et sans prise en compte des phases porteuses non argileuses dans le cas de l'isotherme 0.01 M KCl.	128
Tableau IV.4 : Moyenne géométrique (\pm déviatoin standard) et valeurs min et max du coefficient de distribution $K_{d/IAEA}$ ($L\ kg^{-1}$) associées au sol d'Auzeville selon la classification proposée par l'AIEA (IAEA (2009, 2010)).	132
Tableau IV.5 : Comparaison des concentrations totales ainsi que les concentrations adsorbée et en solution à l'équilibre, mesurées et simulées par le modèle 1-pK DL/IE, pour les expériences en batch avec sac à dialyse et en rhizotest (t_0).	138
Tableau IV.6 : Conditions des essais en réacteur ouvert et principaux résultats.	141
Tableau IV.7 : Comparaison des résultats de simulations des modèles K_d , EK et 1-pK DL/IE.	144
Tableau IV.8 : Valeurs des paramètres des modèles EK ajustées et 1-pK DL/IE et principaux résultats associés.	147
Tableau V.1 : Répartition de l'activité totale de Cs, exprimée en % de l'activité totale, sur les différents compartiments, à t_0 et à la fin de l'expérience (t_1 et t_3).	154
Tableau V.2 : Taux de couverture racinaire moyen (\pm écart type) des rhizotest selon les modalités de l'expérience (%).	155
Tableau V.3 : Volumes moyens (mL) de solution évaporée en une semaine (pour t_3 moyenne de 3 semaines) pour chacune des conditions.	157
Tableau V.4 : Teneurs en eau moyennes en % (\pm écart type) des rhizotests à la fin de l'expérience.	161
Tableau V.5 : Activité moyenne exportée cumulée après les trois extractions successives (\pm écart type) à la fin de l'expérience, exprimées en % de à l'activité totale du solide à la fin de la durée d'exposition (t_1 et t_3) et à celle à t_0 .	165

Tableau V.6 : Facteur de transfert sol-plante (FT_{IAEA}) proposé par l'IAEA (2010) pour une graminée et un sol limoneux argileux) (Bq kg-1 de feuilles sèches /Bq kg-1 de sol sec)..... 166

Tableau V.7 : Valeurs du $FT_{mesuré}$ sol d'Auzeville – feuilles du ray-grass (Bq kg-1 de ray-grass sec /Bq kg-1 de sol sec)..... 166

Tableau V.8 : Valeurs du $FT_{mesuré}$ sol d'Auzeville – ray-grass (plante entière) (Bq kg-1 de ray-grass sec /Bq kg-1 de sol sec). 167

Tableau V.9 : Valeurs des paramètres du modèle cinétique d'absorption racinaire du Cs par le ray-grass utilisées dans cette étude (\pm écart type). 169

Tableau V.10 : Valeurs des surfaces racinaires ($Surf_{rac}$) et des rapports m/V utilisés afin de simuler les résultats expérimentaux. 170

Tableau V.11 : Illustration de la sensibilité du modèle 1-pK DL/IE à la variation du ratio m/V pour le dispositif rhizotest. 171

Tableau V.12 : Comparaison du taux de Cs moyen prélevés par le ray-grass, exprimé en % de l'activité initiale du solide à t_0 , mesurés expérimentalement et simulés par le modèle mécaniste 1-pK DL/IE/MM. 174

Tableau V.13 : Comparaison des valeurs du facteur de transfert FT sol d'Auzeville - ray-grass (exprimées en Bq kg-1 de ray-grass sec /Bq kg-1 de sol sec), mesurées expérimentalement et simulées par le modèle mécaniste 1-pK DL/IE/MM. 177

Tableau V.14 : Comparaison des simulations de l'évolution du taux de Cs moyen cumulé prélevés par le ray-grass entre t_0 , t_3 et t_{340} , exprimé en % de l'activité initiale du solide à t_0 182

Liste des abréviations

Symbole Abréviation	Signification	Unité
A_d	Quantité du Cs fixée pendant la phase de désorption	mol kg ⁻¹
A_s	Quantité du Cs fixée pendant la phase de sorption	mol kg ⁻¹
B_p	Facteur de bioaccumulation	Bq kg ⁻¹ de matière sèche/Bq L ⁻¹ de solution du sol
C	Capacitance	F m ²
$C(t)$	Concentration du soluté dans le réacteur à l'instant t	M
C_0	Concentration initiale du soluté	M
C_1	Capacitance du complexe de sphère-interne du Triple Layer Model (TLM)	F m ²
C_2	Capacitance du complexe de sphère-externe du Triple Layer Model (TLM)	F m ²
C_{ads}	Concentration du soluté (radionucléide, Cs) adsorbée sur le solide	mg (g ou mol ou Bq) kg ⁻¹
C_{aq}	Concentration du soluté (radionucléide, Cs) dans la solution	mg (g ou Bq) L ⁻¹ ou M
C_d	Concentration du soluté (radionucléide, Cs) désorbée	mg (g ou mol ou Bq) kg ⁻¹
C_f	Concentration du soluté (radionucléide, Cs) fixée	mg (g ou mol ou Bq) kg ⁻¹
CCM	Constante Capacitance Model / Modèle à Capacitance Constante	-
CE	Cation Exchange / Echange Cationique	-
CEC	Capacité d'Echange Cationique du sol	mol kg ⁻¹
COx	Callovo-Oxfordian	-
C_s	Capacitance du modèle à double couche diffuse (DDLDM) / Capacitance du modèle de Capacitance Constante (CCM)	F m ²
C_{s1}	Concentration sorbée sur les sites de type 1	mol kg ⁻¹
C_{s1}^{max}	Concentrations de saturation des sites de type 1	mol kg ⁻¹
C_{s2}	Concentration sorbée sur les sites de type 2	mol kg ⁻¹
C_{s2}^{max}	Concentrations de saturation des sites de type 2	mol kg ⁻¹
C_v	Concentration du radionucléide dans la plante, ou dans une partie de la plante	Bq kg ⁻¹ de matière sèche
D	Constante diélectrique dans la couche diffuse	-
$DDLDM$	Diffuse Double Layer Model / Modèle à Double couche Diffuse	-
DLM	Double Layer Model / Modèle à Double couche	-
DSG	Déviatoin standard géométrique	-
$EBPW$	Equilibrium Bentonite Pore Water	-

<i>EDL</i>	Electric Double Layer / couche Electrostatique Double	-
<i>EK</i>	Equilibrium-Kinetic	-
ϵ_0	Permittivité du vide ($\approx 9 \cdot 10^{-12}$)	F m
<i>F</i>	Constante de Faraday (96 485,3399)	C cmol ⁻¹
<i>f_l</i>	Coefficients d'activité d'une espèce adsorbée	-
<i>FES</i>	Frayed Edge Sites	-
<i>FT</i>	Facteur de transfert sol-plante	Bq kg ⁻¹ de matière sèche/Bq kg ⁻¹ de sol sec
<i>GCS model</i>	Generalized Caesium Sorption / model Généralisé de Sorption de Césium	-
<i>HA</i>	High Affinity / haute affinité	-
<i>I</i>	Force ionique	M
<i>I/S</i>	Illite/Smectite	-
<i>IAEA</i>	International Atomic Energy Agency	-
<i>ICP-AES</i>	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy / Spectromètre Plasma à Couplage Inductif - Spectrométrie/Spectromètre d'émission Atomique	-
<i>ICP-MS</i>	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy / Spectromètre Plasma à Couplage Inductif - Spectrométrie/Spectromètre de Masse	-
<i>IE</i>	Ion Exchange / Echange ionique	-
<i>in</i>	Intensité d'adsorption (<1)	-
<i>INRA</i>	Institut National de Recherche Agronomique	-
<i>IRSN</i>	Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire	-
K_{a1}	Constante thermodynamique de la réaction de protonation de l'approche 2-pK	-
K_{a2}	Constante thermodynamique de la réaction de déprotonation de l'approche 2-pK	-
K_c	Coefficient de sélectivité	-
K_d	Coefficient de distribution solide-liquide	L kg ⁻¹
$K_{d,1}$	Constante d'équilibre associée au site Type 1	L kg ⁻¹
$K_{d,2}$	Constante d'équilibre associée au site Type 2	L kg ⁻¹
K_d^{app}	Coefficient de distribution solide-liquide apparent	L kg ⁻¹
K_d^{FES}	Coefficient de distribution du Cs au niveau des sites Frayed Edge Sites	L kg ⁻¹
K_d^{RES}	Coefficient de distribution du Cs au niveau des sites Regular Exchange Sites	L kg ⁻¹
K_f	Capacité d'adsorption	-
K_H	Constante thermodynamique de la réaction de protonation de l'approche 1-pK	-
K_L	Constantes intrinsèque d'équilibre d'adsorption d'anion	-

K_L	Constante de Langmuir	L mg ⁻¹
K_M	Constantes intrinsèque d'équilibre d'adsorption de cation	-
K_m	Constante de Michaelis	μM
$K_{m,HF}$	Constante de Michaelis de la fonction de haute affinité du modèle de Michaelis-Menten	μM
$K_{m,LF}$	Constante de Michaelis de la fonction de faible affinité du modèle de Michaelis-Menten	μM
<i>L2BT</i>	Laboratoire de Biogéochimie, Biodisponibilité et Transfert des radionucléides	-
<i>LA</i>	Low Affinity / faible affinité	-
<i>LMTE</i>	Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement	-
<i>LR2T</i>	Laboratoire de Recherche sur les Transferts des radionucléides dans les écosystèmes Terrestres	-
<i>m</i>	Masse du solide	Kg
<i>m/V</i>	Ratio de suspension solide/liquide ou masse/volume	-
<i>Max</i>	Valeurs maximum	-
<i>MES</i>	Acide bêta-morpholinoéthanesulfonique, tampon pH=5.8	-
<i>MG</i>	Moyenne géométrique	S
<i>Min</i>	Valeurs minimum	-
m_K	Concentration du K ⁺ dans la solution du sol	mmol L ⁻¹
<i>MM</i>	Michaelis–Menten	-
m_{Na}	Concentration du K ⁺ dans la solution du sol	mmol L ⁻¹
m_{NH4}	Concentration du K ⁺ dans la solution du sol	mmol L ⁻¹
<i>NEM</i>	Non Electrostatic Model / Modèle Non Electrostatique	-
<i>NSW</i>	Natural Saline Water	-
<i>NSW</i>	Natural Saline Water	-
<i>PACA</i>	Provence-Alpes-Côte d'Azur	-
<i>PEH</i>	Plan de Helmholtz Externe	-
<i>PHREEQC</i>	Code couplé géochimie-transport (1-D)	-
<i>PIH</i>	Plan de Helmholtz Interne	-
<i>PZC</i>	Point Zero Charge : point de charge nulle	-
Q	Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre	mg g ⁻¹
Q	Débit d'injection du réacteur	m ³ h ⁻¹
Q_m	Capacité maximale d'adsorption	mg g ⁻¹
R	Constante des gaz parfaits (8,3144621)	J K ⁻¹ mol ⁻¹
R^2_{adj}	Coefficient de détermination ajusté	-
<i>RBCW</i>	Reference Boom Clay Water	-
<i>Ref</i>	Nombre de références utilisées comme sources de données	-
<i>RES</i>	Regular Exchange Sites	-
<i>RIP</i>	Radiocaesium Interception Potential	mmol kg ⁻¹

<i>RMSD</i>	Root Mean Square Deviation / Déviation Quadratique Moyenne	-
<i>RN</i>	Radionucléide(s)	-
<i>RPW</i>	Reference Pore Water	-
<i>S</i>	Concentration du Cs en solution	mM
<i>SCM</i>	Surface Complexation Model / Modèle de Complexation de la Surface	-
<i>SPW</i>	Synthetic Pore Water	-
<i>SSA</i>	Specific Surface Area / Surface Spécifique	-
<i>Surf.rac</i>	Surface racinaire	-
<i>SWy</i>	Wyoming	-
<i>t</i>	Temps	h (s)
<i>T</i>	Température	°K
<i>t_{fd}</i>	Temps de fin de la phase de désorption	h (s)
<i>t_{fs}</i>	Temps de fin de la phase de sorption	h (s)
<i>TLM</i>	Triple Layer Model / Modèle à Triple Couche	-
<i>T-O</i>	Tétraédrique- Octaédrique	-
<i>T-O-T</i>	Tétraédrique- Octaédrique-Tétraédrique	-
<i>T_r</i>	Taux de restitution	%
<i>t_{réac}</i>	Temps caractéristique de la réaction de sorption	h (s)
<i>t_s</i>	Temps de séjour du traceur de l'écoulement (ou de l'eau) dans le réacteur	h (s)
<i>UHQ</i>	Ultra High Quality / Qualité ultra élevée	-
<i>UMR</i>	Unité Mixte de Recherche Ecologie fonctionnelle et biogéochimie des sols et agrosystèmes	-
<i>Eco&Sols</i>		
<i>v</i>	Vitesse de prélèvement racinaire	μmol g ⁻¹ de racine sèche h ⁻¹
<i>V</i>	Volume du liquide	L
<i>V_{max}</i>	Vitesse d'absorption maximale	μmol g ⁻¹ (cm ⁻²) de matière sèche h ⁻¹
<i>V_{max.HA}</i>	Vitesse d'absorption maximale de la fonction de haute affinité du modèle de Michaelis-Menten	μmol g ⁻¹ (cm ⁻²) de matière sèche h ⁻¹
<i>V_{max.LA}</i>	Vitesse d'absorption maximale de la fonction de faible affinité du modèle de Michaelis-Menten	μmol g ⁻¹ (cm ⁻²) de matière sèche h ⁻¹
<i>V_r</i>	Volume de réacteur	L
<i>z_i</i>	Valence d'un ion i adsorbé	-
<i>γ</i>	Coefficients d'activité d'une espèce en solution.	-
<i>ΔG⁰_{ads}</i>	Energie (Variation d'enthalpie) libre d'adsorption	J mol ⁻¹
<i>θ_i</i>	Energie d'origine non coulombique, entre un ion i et un site de surface	J mol ⁻¹
<i>σ ou δ</i>	Charge de surface	cmol L ⁻¹
<i>Ψ_d</i>	Potentiel au début de la couche diffuse	V
<i>Ψ_s</i>	Potentiel au plan d'adsorption	V
<i>Ψ_β</i>	Potentiel au début du Plan de Helmholtz Interne	V

INTRODUCTION GENERALE

Le développement des activités anthropiques au cours de ces deux derniers siècles, a conduit à une forte urbanisation et l'intensification de l'industrie et de l'agriculture. Cet essor a également conduit à des rejets de contaminants et à la pollution des différents écosystèmes terrestres et aquatiques (eau de surface, nappes phréatiques, sols, organismes vivants, atmosphère...). En particulier, la pollution des sols et des milieux aquatiques par les métaux lourds, les herbicides, les pesticides, l'azote, les nitrates, l'aluminium et les phosphates (...) est devenue un sujet de préoccupation majeur pour les pouvoirs publics, le grand public et la communauté scientifique.

Les sources de pollutions sont nombreuses et la détermination de leurs origines ainsi que l'identification des différentes substances polluantes et de leurs effets sur les plans sanitaires et environnementaux est complexe. Parmi ces différentes sources, l'avènement de la technologie nucléaire a conduit à l'apparition de nouvelles sources de pollution artificielles d'origine radioactives. Les principales sources d'émission responsables du marquage durable de l'environnement par des radionucléides artificiels (comme par exemple, les radio-isotopes du strontium, ou du césium...) sont les retombées atmosphériques des essais d'armes nucléaires dans les années 1950 et 1960 et plus tard les retombées atmosphériques des accidents survenus dans les centrales nucléaires de Tchernobyl (ex. URSS, maintenant en Ukraine) en 1986, et de Fukushima (Japon) en 2011.

Retombés en partie au sol sous l'effet des turbulences du vent et des précipitations, les radionucléides (RN) peuvent également contaminer directement les feuilles des végétaux. L'ingestion de végétaux contaminés par certains animaux provoque leur propre contamination, à l'exemple d'une chaîne alimentaire courante : herbe → vache → viande et lait. La consommation de produits agricoles ou d'eau de boisson par des RN représentent les principales voies d'absorption internes de ces éléments chez l'homme (Shaw and Bell, 1994). C'est pour cette raison que le transfert des radionucléides par ces voies est largement étudié depuis le début des années 1940 (Collander, 1941).

Une fois déposés au sol, les RN peuvent être entraînés par ruissellement à la surface des sols et gagner les hydrosystèmes (ruisseau, rivière, fleuve) ou s'infiltrer, migrant progressivement vers des couches plus profondes du sol, en traversant les zones où interviennent les processus de transferts vers les racines des végétaux, et pouvant parfois atteindre les nappes phréatiques.

Dans le cas de la contamination des sols par les RN, il est important de mieux appréhender et prédire l'impact de ces éléments afin d'estimer les risques sanitaires et environnementaux qui leur sont associés. Dans le cadre de cette démarche, le sol est souvent considéré comme un réservoir secondaire des sources de contamination radioactive (i.e. accumulateur). Par conséquent, il convient de comprendre les conditions et les processus contrôlant la mobilité

(migration-rétention) et la biodisponibilité de ces contaminants afin de mieux prédire leur distribution dans les différents compartiments des milieux naturels impactés et l'évolution de cette distribution en fonction du temps. Ce travail nécessite notamment la mise au point d'outils de simulation permettant la quantification et la prédiction des stocks et des flux de ces éléments dans les différents compartiments de écosystèmes naturels. La mobilité et la biodisponibilité des RN, et des contaminants d'une manière générale, dans les sols et les sédiments sont en grande partie contrôlées par les mécanismes d'échange entre les différents compartiments.

Les interfaces solide-liquide, en particulier les interfaces minéraux-eau lorsqu'il s'agit des RN tels que le césium (Cs^+) ou le strontium (Sr^{2+}), jouent un rôle très important dans le devenir et le comportement de ces éléments dans et entre les différents compartiments des systèmes naturels. Les réactions aux interfaces minéraux-eau sont également importantes pour la détermination de la spéciation chimique des solutions naturelles de sols non pollués, qui, à son tour, contrôle la disponibilité des éléments nutritifs et des toxines adsorbés par les plantes (Koretsky, 2000). Parmi les processus chimiques aux interfaces, la sorption (adsorption-désorption) est un processus important influençant le transport des RN dans l'environnement qui dépend du temps, du niveau de contamination initiale, des composantes du système (ex. nature et composition minéralogique des sols, conditions bio-physico-chimiques). Par ailleurs, l'absorption de certains RN, tel que le césium, par les végétaux dépend principalement des processus de sorption dans le sol et le processus d'absorption racinaire (Kamei-Ishikawa et al., 2011).

Les interactions des espèces dissoutes en milieu aqueux avec les surfaces solides sont caractérisées par les propriétés physico-chimiques de l'eau, des espèces dissoutes et des surfaces. Ces interactions peuvent, selon les conditions physico-chimiques du milieu, favoriser le transport des radionucléides par complexation avec les colloïdes mobiles (soit minéraux argiles ou (hydr)oxydes métalliques principalement soit organiques matière organique naturelle) (McCarthy et al. 1998; Santschi et al. 2002) ou au contraire promouvoir leur fixation par adsorption sur les surfaces minérales présentes dans les sols et les sédiments (Crançon, 2001; Crançon et al., 2010; Crançon and Van Der Lee, 2003). La compréhension de telles réactions nécessite la quantification des réactions de spéciation (c'est-à-dire la répartition de différentes espèces chimiques) dans des solutions aqueuses, la caractérisation des sites réactifs sur les surfaces minérales et le développement de modèles d'interactions entre les espèces aqueuses et les surfaces solides (Koretsky, 2000).

Selon Davis et al. (1998), les processus de sorption (adsorption-désorption) peuvent être traités par :

- Une approche globale (« generalised composite approach »), selon laquelle la phase solide est décrite comme une phase réactive unique, dont les caractéristiques sont indépendantes du temps, des conditions physico-chimiques et de la concentration en RN. Cette approche est à la base du modèle du coefficient de distribution liquide/solide, K_d . Par construction, la validité et la capacité prédictive de ce modèle sont limitées à des

domaines et des conditions physico-chimiques dans lesquelles une valeur K_d a été déterminée.

➤ Une approche additive (« component additivity approach »), selon laquelle la contribution de chaque composante constituant la phase solide, ayant des affinités différentes en termes quantitatif (nombre de sites réactionnels) et cinétique, est utilisée pour prédire les propriétés globales de rétention. Parmi les modèles basés sur cette approche, on distingue (i.) les modèles mécanistes (ex. modèles d'échange ionique et de complexation de la surface) qui prennent en compte explicitement les différentes composantes pures réactives du sol, et l'hétérogénéité de leurs sites de sorption, tels que les minéraux argileux, les (hydr)oxydes métalliques et la matière organique ; et (ii.) les modèles empiriques qui supposent l'existence de plusieurs types de sites, non reliés à une composante de la phase solide en particulier, que l'on distingue selon leur affinité vis-à-vis d'un contaminant et/ou selon les cinétiques caractérisant les réactions qu'ils provoquent avec la solution (ex. modèle EK présenté ci-après).

Dans un contexte d'amélioration des outils de modélisation et de prédiction des transferts de radionucléides dans et entre les différents compartiments des écosystèmes terrestres, trois questions de recherche se posent en ce qui concerne la modélisation des réactions aux interfaces liquide-solide :

- Doit-on considérer explicitement dans un modèle les différents constituants des sols ?
- Doit-on/peut-on tenir compte des effets de la composition chimique de l'eau en général pour simuler la disponibilité et la biodisponibilité des RN ?
- Peut-on utiliser une approche à l'équilibre (adsorption-désorption), ou doit-on y associer une composante cinétique (autres processus) ?

Dans ce contexte motivant, mon sujet de thèse s'intéresse plus particulièrement à l'étude et la modélisation du transfert du césium dans le système sol - solution - plante appelé Rhizosphère.

L'intérêt particulier d'étudier l'accumulation du Cs et son comportement géochimique dans les sols plus particulièrement dans le système sol - solution du sol - système racinaire des végétaux, est lié à l'existence d'un radio-isotope du césium, le ^{137}Cs qui est considéré comme (i.) un radionucléide à vie longue (période d'environ 30 ans) ; (ii.) la principale source de contamination des sols suite à un accident nucléaire majeur conduisant à un rejet de radioactivité dans l'environnement ; et (iii.) une des principales source de radioactivité contenue dans les déchets nucléaires, en termes d'abondance et de contribution à la dose radioactive, à l'échelle des premières centaines d'année (~300 ans au moins). De plus, le Cs est un métal alcalin avec une faible énergie d'hydratation et possédant des propriétés chimiques similaires au potassium (K^+) (Kamei-Ishikawa et al., 2011; Roca and Vallejo, 1995). Il est principalement présent dans la solution sous la forme d'un cation libre hydraté Cs^+ avec une tendance faible (voire absente) à la formation de complexes solubles (Zhu and Smolders, 2000). Bien que la problématique de transfert du Cs dans les systèmes terrestres ait

fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs décennies, l'hétérogénéité des sols et des conditions bio-physico-chimiques du système, ainsi que la multitude d'interactions possibles avec le milieu environnemental, n'ont pas permis de converger vers une représentation robuste des mécanismes d'échange entre les différentes composantes du système sol - solution - plante, dans la mesure où il n'y a pas de modèle consensuel mais une multitude d'outils disponibles dont les domaines d'application sont souvent mal définis ou/et limités.

L'objectif général des travaux de cette thèse est donc l'amélioration de la modélisation du devenir du Cs dans et entre les différents compartiments de la rhizosphère, par la confrontation des différentes approches de modélisation à des séries d'expériences notamment en conditions dynamiques. Les principaux sous-objectifs sont (i.) l'identification des facteurs-clefs et processus gouvernants et (ii.) la détermination des domaines de validité et les contraintes qui sont associés à ces différents niveaux de modélisation.

Le premier chapitre, présente une synthèse bibliographique. Après avoir rappelé quelques éléments et notions de base sur la (bio)disponibilité et la mobilité du Cs dans les sols, nous présentons et discutons les principaux modèles proposés dans la littérature pour décrire ces phénomènes et les mécanismes mis en jeu. Un accent a été porté sur les modèles de sorption mécanistes et la manière dont certains auteurs ont construit leurs modèles dédiés à la sorption du Cs et des cations majeurs par les principaux minéraux argileux considérés.

Dans le second chapitre, nous résumons les différents matériels et méthodes utilisés dans cette étude, notamment les divers dispositifs et techniques expérimentaux (batch classique et avec sac à dialyse, réacteur ouvert parfaitement agité, rhizotest). Les données expérimentales obtenues avec ces dispositifs ont été systématiquement confrontées aux résultats de simulations obtenus avec les différents niveaux de modélisation mis en œuvre.

Le troisième chapitre est consacré au développement d'un modèle, à la fois, mécaniste et opérationnel (robuste et parcimonieux) pour la sorption du Cs sur les phases argileuses, dont le formalisme est compatible avec une utilisation sur une large gamme de conditions expérimentales (pH, cations alcalins, alcalino-terreux, métaux et radionucléides). Ce travail est basé sur l'analyse critique et la confrontation des modèles mécanistes disponibles dans la littérature pour décrire l'adsorption du césium par les principaux minéraux phyllosilicatés (principalement des modèles d'échange d'ions multi-sites). Cette analyse a débouché sur la formulation d'un nouveau modèle mécaniste alternatif, robuste et parcimonieux, combinant deux modèles d'adsorption basés sur une description semi-mécaniste : (i.) le modèle à couche diffuse (DLM avec une approche 1-pK), et (ii.) le modèle d'échange d'ions. Ces travaux sont présentés sous la forme d'un article scientifique en anglais, récemment publié dans « Applied Geochemistry » (Cherif et al., 2017).

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de la distribution du Cs entre la phase solide et la phase liquide (la disponibilité) dans un sol naturel. Dans ce cadre, différentes approches de modélisation (empirique ou opérationnel et mécaniste), considérant les différentes phases porteuses, l'hétérogénéité de leurs sites et les cinétiques réactionnelles qui les caractérisent, ont été mis en œuvre sur un sol naturel contenant des minéraux argileux. Les résultats de ces

simulations ont été comparés entre eux et confrontés aux données expérimentales obtenues dans différents environnements physico-chimiques (en batch et en réacteur ouvert parfaitement agité).

Enfin, dans le cinquième chapitre on s'est intéressé à l'étude du continuum sol - solution - plante afin de modéliser la biodisponibilité du Cs dans la rhizosphère. Ce travail contribue au développement des outils numériques permettant de coupler les interactions géochimiques et le prélèvement racinaire. Les résultats de mise en œuvre de l'approche empirique et les prédictions issues du modèle développé ont été comparés entre eux et confrontés aux résultats expérimentaux obtenus à partir d'un dispositif de caractérisation de la biodisponibilité (rhizotest).

I. CHAPITRE 1 : Mobilité et biodisponibilité du césium dans les sols : Etat de l'art

1. (Bio)disponibilité du césium dans la rhizosphère

La partie superficielle du sol qui est sous l'influence biologique et biochimique du système racinaire des végétaux est appelée « rhizosphère ». La rhizosphère peut affecter la disponibilité et la biodisponibilité du Cs en modifiant les propriétés physico-chimiques du sol à travers des effets rhizosphériques telles que le pH ou la concentration en exsudats racinaires (Darrah, 1993; Hinsinger, 1998, 2001; Lanno R, 2004; Marschner et al., 2005; Rengel and Marschner, 2005).

1.1. Concepts de disponibilité et de biodisponibilité

Harmsen et al. (2005) ont défini la biodisponibilité d'un contaminant dans le sol comme étant la somme de deux composantes : physico-chimique et biologique. La composante biologique est la fraction du contaminant biologiquement disponible sur un temps donné en fonction de conditions particulières du sol. Elle est directement liée aux réponses physiologiques de la plante (capacité de prélèvement racinaire) et peut intégrer également les effets rhizosphériques (exsudations racinaires). La composante physico-chimique correspond à la fraction mobile ou labile (capable de passer dans la phase liquide) de la concentration totale du contaminant présent dans le sol (phase liquide + phase solide), qui peut être potentiellement acquise par la plante. Cette composante est contrôlée par (i.) un apport externe du contaminant et/ou par son lessivage vers les couches profondes du sol non accessibles par les racines des plantes ; (ii.) un apport interne via les processus aux interfaces solide-liquide (sorption, dissolution-précipitation et minéralisation) des différents constituants du sol (hydroxydes métalliques, matière organique, argiles, etc...).

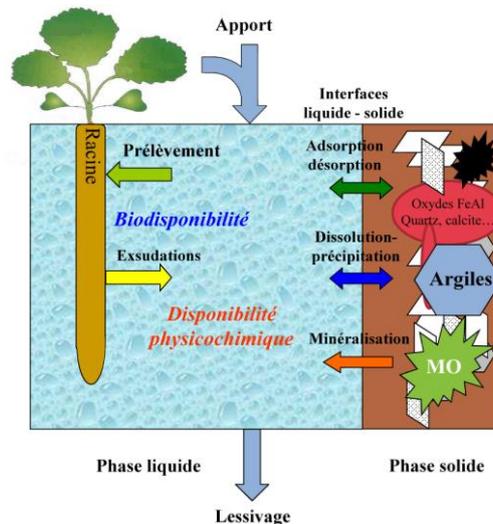


Figure I.1 : Représentation schématique de la rhizosphère : identification et conceptualisation des processus (F. Gérard, comm. pers.).

La concentration d'un contaminant susceptible d'être acquise par une plante est généralement considérée comme une fraction totale de l'élément dans le sol, nommée fraction « disponible » (Harmsen et al., 2005; Lanno R, 2004). Cette définition convient à une approche conceptuelle de la disponibilité mais en aucun cas ne peut être considérée comme opérationnelle (Devau, 2010).

La biodisponibilité peut être évaluée via des mesures chimiques permettant d'estimer la fraction labile (composante physico-chimique = disponibilité environnementale) et des mesures biologiques évaluant l'absorption, la bioaccumulation et la toxicité (composante biologique) (Boudenne et al., 2011; Michaud, 2007).

1.2. Effets de la rhizosphère

Comme évoqué précédemment, les racines des plantes excrètent différentes substances dont les acides organiques, sucre, acides aminés, H^+ et HCO_3^- (Marschner et al., 1996; Russell, 1975), qui créent un microenvironnement dans lequel la disponibilité des éléments chimiques est très différente du reste du sol (Courchesne and Gobran, 1997; Lorenz et al., 1994; Merckx, 1983). Notamment, l'excrétion du H^+ et HCO_3^- influence le pH au voisinage des racines, et peut augmenter la disponibilité du potassium et du phosphore, respectivement (Jungk and Claassen, 1986). En effet, l'excrétion des protons provoquent l'altération de certains minéraux du sol (Jones and Kochian, 1996), entraînant ainsi la désorption du Cs et le rendant biodisponible (Wendling et al., 2005). Il a été montré pour le potassium (K, souvent considéré comme un analogue du Cs), que l'appauvrissement du stock de K échangeable présent dans le sol au voisinage des racines absorbantes de la plante contribue également à la libération de K non échangeable constitutif de certains minéraux argileux ainsi que du Cs fortement associé à ces minéraux (Hinsinger and Jaillard, 1993; Thiry, 1997; Tributh et al., 1987).

Il a également été montré que les racines des végétaux induisent la dégradation des vermiculites, remobilisant ainsi le césium fixé (Delvaux et al., 2000; Thiry, 1997). Les micro-organismes dans la rhizosphère jouent un rôle très important dans la modification de la composition chimique de l'eau et de la disponibilité des ions, par la mobilisation des métaux traces, mais aussi par la décomposition des complexes (Barber and Lee, 1974) et de la matière organique (Tegen et al., 1991) ou la dégradations des minéraux (Barber, 1968; Richards, 1987; Zezina, 1992). Ehlken and Kirchner (2002) suggèrent que l'effet combiné des racines et des organismes rhizosphériques dans un volume de sol réduit conduit à des disponibilités complètement différentes par rapport à celles observées dans le reste du sol.

1.3. Transport et prélèvement racinaires

Les solutés sont transportés aux racines des plantes par le flux convective de masse d'eau et par diffusion moléculaire (Barber, 1962). L'absorption de l'eau par les racines est une réponse physiologique de la plante pour compenser sa transpiration (Ehlken and Kirchner, 2002). Par ailleurs, la variation de l'humidité du sol influence d'une manière complexe le transport des solutés vers les racines : sa diminution réduit à la fois la convection et la diffusion, mais augmente également la concentration des cations échangeables dans la solution du sol (Nye and Tinker, 1977).

Il a été démontré que les processus de compétition et d'inhibition entre les différents espèces chimiques à l'interface solution-racine jouent un rôle important dans le prélèvement racinaire et la translocation des éléments alcalins (Cs) (Epstein and Hagen, 1952) et alcalino-terreux (Epstein and Leggett, 1954) et aussi des métaux lourds (Kawasaki and Moritsugu, 1987). Roca and Vallejo (1995) ont observé que dans des sols contrastés en liaison avec la rétention des RN et le niveau de fertilisation du sol, différentes réponses de prélèvements racinaires des RN se produisent. Ces auteurs expliquent ces observations en termes de disponibilité dans le sol et de sélectivité de l'absorption racinaire, liées à la concentration des nutriments dans la solution du sol.

Il a aussi été rapporté que des éléments majeurs peuvent influencer l'absorption du Cs par les végétaux (Kamei-Ishikawa et al., 2011). D'une part, la présence de cations monovalents dans une solution contenant du Cs limite son absorption (Bange and Overstreet, 1960; Epstein, 1961; Handley and Overstreet, 1961; Sutcliffe, 1957; Zhu, 1998), cet effet est plus ou moins marqué suivant l'ordre: $K^+ \geq Rb^+ > NH_4^+ > Na^+ \geq Li^+$ (Bange and Overstreet, 1960; Hampton et al., 2004; Handley and Overstreet, 1961; Shaw and Bell, 1989). D'autre part, certains cations divalents tels que le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}) (Smolders et al., 1997a; Zhu and Smolders, 2000) et le baryum (Ba^{2+}), ont également pour effet d'inhiber l'absorption du Cs avec une efficacité suivant l'ordre: $Ba^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ (Bange and Overstreet, 1960; Broadley et al., 2001; Hampton et al., 2004; Handley and Overstreet, 1961; Smolders et al., 1997b; Sze and Hodges, 1977).

Les premières études des voies de transfert du Cs de sol vers les racines des plantes (Collander, 1941) suggèrent qu'elles sont identiques à celles du potassium (Hazotte, 2016). Le Cs peut être facilement adsorbé par les racines à partir de la solution du sol et peut être transporté vers les parties supérieures des plantes (translocation). Les mécanismes par lesquels le Cs est absorbé par les racines ne sont pas complètement compris (Zhu and Smolders, 2000). Le prélèvement racinaire du potassium (K) peut être décrit par la somme de deux termes cinétiques de Michaelis-Menten (voir plus loin), lui permettant d'opérer tant aux faibles qu'aux fortes concentrations en K (Epstein et al., 1963). Shaw and Bell (1991); Smolders et al. (1996b); Smolders et al. (1997a); Smolders et al. (1997b) ont confirmé ces observations en se focalisant sur la compétition Cs-K (Ehlken and Kirchner, 2002).

De plus, il a été mis en évidence qu'à faible concentration en K, le Cs est absorbé par les systèmes d'absorption racinaire du K. En effet, des observations montrent que l'augmentation de la concentration du K extracellulaire réduit (Cline, 1962; Cline, 1960; Nishita, 1962; Smolders et al., 1996a) voire supprime l'absorption du Cs (Shaw and Bell, 1991; Shaw et al., 1992; Zhu and Shaw, 2000). Schachtman and Schroeder (1994) ont observé que le Cs est efficacement transporté par des transporteurs du K de haute affinité isolés des cellules racinaires de blé. Cependant, les racines des plantes absorbent le Cs moins efficacement que le K. Plusieurs études suggèrent une différenciation des plantes envers le césium au dépend du potassium et du rubidium (Bange and Overstreet, 1960; Menzel and Heald, 1955; Middleton et al., 1960).

Les observations de Bange and Overstreet (1960) sur les racines excisées d'orge et de Shaw and Bell (1989) sur celles du blé d'hiver montraient qu'il existe deux systèmes d'absorption du Cs (**Figure I.2**) :

- Le premier système, « très efficace », de haute-affinité, fonctionne à faible concentration externe (en solution) en Cs ou en K ($[Cs^+]_{ext}$ ou $[K^+]_{ext} < 0.1-0.2$ mM). Epstein (1972) suggèrent que le prélèvement des cations monovalent chez les racines excisées peut être décrit par la somme de deux termes hyperboles de Michaelis-Menten. Ce système d'absorption, au niveau des membranes cellulaires des racines, est souvent nommé « transporteurs potassiques »,
- Le deuxième système, de basse-affinité, fonctionnant pour des concentrations externes en Cs (ou en K) de l'ordre du mM et ne sature pas, même à des concentrations supérieures à 50 mM voir 75mM dans le cas de l'orge. Comme observé par Epstein (1972) sur l'absorption du K par les racines d'orge, ce système ne suit donc pas une simple cinétique de Michaelis-Menten. Ce système d'absorption est souvent nommé « canaux potassiques ».

Les études de Middleton et al. (1960) sur les racines excisées d'orges indiquent que ces deux systèmes d'absorption se distingueraient par leur sélectivité vis-à-vis du K et du Cs, lorsque les plantes sont en culture dans des solutions contenant ces éléments en gamme de concentration équivalentes. En effet, le deuxième système fonctionnant à haute concentration en K serait moins sélectif vis-à-vis du Cs que le premier fonctionnant à faible concentration en K.

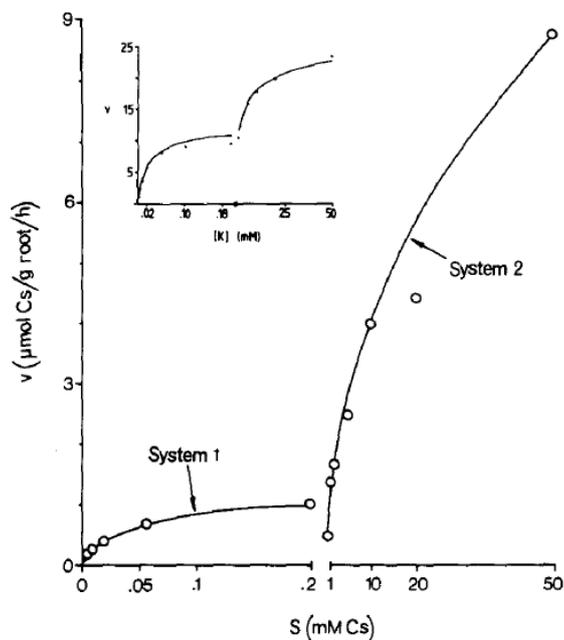


Figure I.2 : Effet de la concentration du Cs en solution (S) sur la vitesse de prélèvement racinaire (v) chez les racines excisées du blé d'hiver (Shaw and Bell, 1989). L'insert montre les données de Epstein et al. (1963) pour le prélèvement du K^+ chez les racines excisées d'orge.

Des résultats similaires ont été observés par Zhu and Smolders (2000) et Roca and Vallejo (1995). Les premiers ont rapporté que le Cs semble être absorbé principalement par deux systèmes d'absorption au niveau des membranes cellulaires des racines, les transporteurs et les canaux potassiques, confirmant ainsi les observations de Schachtman and Schroeder (1994), Maathuis and Sanders (1995) et Rubio et al. (1995). Ces auteurs ont observé que les K-transporteurs (système 1), fonctionnant à des faibles concentrations externes en K (<0.3 mM), possèdent une faible discrimination par rapport au Cs⁺ (globalement de haute affinité), tandis que les K-canaux (système 2) sont dominants pour les concentrations externes en K élevées avec une forte discrimination par rapport au Cs⁺ (faible affinité).

1.4. Les interactions aux interfaces solide-liquide

Le taux d'accumulation d'un radionucléide est lié à la composition de la solution du sol, plus spécifiquement à sa concentration, qui dépend principalement de sa concentration totale dans la phase solide du sol et de sa fraction disponible qui participe à l'équilibre solide-liquide (Rigol et al., 2002). Le concept de biodisponibilité des éléments traces dans les sols a été développé par Desmet et al. (1991) et Schnoor (1996) en considérant que la majeure partie de ces éléments dans la rhizosphère peut être fixée sur les constituants du sol (Ehlken and Kirchner, 2002). Ainsi, la disponibilité environnementale des radionucléides dans un sol ne peut être correctement appréhendée qu'après l'identification des différentes composantes réactives du sol et la caractérisation des processus aux interfaces solide-liquide, i.e. l'adsorption-désorption, la précipitation-dissolution et la minéralisation-organisation.

Dans la majorité des sols, la concentration d'un élément chimique dans la solution est déterminée principalement par les réactions compétitives d'échange cationiques avec les composantes du sol (Ehlken and Kirchner, 2002). Dans le cas du césium, la sorption (adsorption-désorption) par les minéraux argileux et la matière organique (MO) est considérée comme le processus qui contrôle principalement sa disponibilité environnementale dans les sols et les sédiments (Bellenger and Staunton, 2008; Hird et al., 1995; Rigol et al., 2002; Staunton et al., 2002; Valcke and Cremers, 1994), notamment par le biais d'échanges réversibles avec les cations majeurs (Na⁺, K⁺, Ca²⁺) présents à la surface de ces échangeurs (Ehlken and Kirchner, 2002).

Plusieurs études considèrent que la fraction biodisponible du Cs correspond à la concentration du Cs échangeable liée aux particules de sol par des liaisons faibles (Evans, 1969; Forsberg and Strandmark, 2001; Matsunaga et al., 2013; Riise et al., 1990; Todorov et al., 2008; Vinichuk et al., 2004). Tandis que d'autres rapportent que la biodisponibilité du Cs dans les sols correspond à la somme de cette fraction échangeable et le Cs présent sur les carbonates (Baeza et al., 2006; Yoshikawa et al., 2014). En tout cas, la prise en compte des différents processus chimiques, notamment le processus de sorption, améliore considérablement les prédictions du transfert sol-plante du césium (Kirchner, 1999; Konoplev, 1997; Roca et al., 1997; Sauras Yera et al., 1999).

Par ailleurs, Ehlken and Kirchner (1996) ont observé une corrélation négative entre l'humidité du sol et la concentration ¹³⁷Cs dans une végétation de pâturage plantée sur différents types de

sols. Ils interprètent ces résultats par l'augmentation des concentrations des solutés associée à une diminution de l'humidité du sol, ce phénomène étant d'une importance primaire sur le taux d'absorption racinaire du ^{137}Cs (Ehlken and Kirchner, 2002).

2. Modèles d'absorption racinaire

2.1. Modèle empirique : Facteur de transfert sol-plante

La quantité de radionucléide réellement absorbée par la plante peut être estimée en mesurant le facteur de transfert sol-plante (FT), qui est défini comme suit :

$$FT = \frac{C_v}{C_{ads}} \quad (\text{I.1})$$

Où C_v et C_{ads} correspondent aux concentrations du RN dans la plante, ou dans une partie de la plante (Bq kg^{-1} de matière sèche) et dans le sol (Bq kg^{-1} de sol sec) respectivement, FT est le facteur de transfert (Bq kg^{-1} de matière sèche/ Bq kg^{-1} de sol sec).

Cette définition suppose que le facteur de transfert est contrôlé principalement par le prélèvement racinaire et que les autres origines de contamination de la plante (ex. prélèvement foliaire, adhésion de sol par remise en suspension) sont négligées (IAEA, 2010). Il intègre l'offre du sol et la demande de la plante. L'IAEA (2010) propose une base de données exhaustive de facteurs de transfert sol-plante pour différents radionucléides pour différents types de sols et différentes plantes cultivées, issue d'une compilation des données de la littérature. Le **Tableau I.1** présente en particulier les valeurs de ce paramètre pour des graminées pour différents groupes de sols classés selon leur texture et leur teneur en matière organique (voir **Annexe A.1**) :

Tableau I.1: Valeurs du facteur de transfert sol-plante (FT_{IAEA}) pour des graminées selon le type de sols (IAEA (2010)).

Groupe de sol	n	M	DS	Min	Max
Tous les sols	64	$6.3 \cdot 10^{-2}$	36.6	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$9.9 \cdot 10^{-1}$
Sableux	41	$8.4 \cdot 10^{-2}$	3.2	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$9.9 \cdot 10^{-1}$
Limoneux	10	$4.8 \cdot 10^{-2}$	2.3	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-1}$
Argileux	9	$1.2 \cdot 10^{-2}$	2.1	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-2}$
Organiques	4	$2.8 \cdot 10^{-2}$	1.2	$2.1 \cdot 10^{-1}$	$3.4 \cdot 10^{-1}$

n: nombre des observations; M: moyenne ; DS: déviation standard; Min–Max: valeurs minimum and maximum.

Dans le cadre de l'application de ce modèle, la concentration du RN dans la plante (C_v) est considérée comme étant linéairement corrélée à sa concentration dans la solution du sol à l'équilibre (C_{aq}). Cette relation est contrôlée par la sélectivité du système racinaire de la plante qui varie d'une espèce végétale à une autre, selon l'âge de la plante et son stade de développement. Le processus d'absorption racinaire du RN à partir de la solution du sol inclut les aspects physiologiques de la plante. Ces derniers sont liés à sa capacité de prélèvement des nutriments et leur sélectivité, et dépend à la fois de la plante et du RN considérés (IAEA, 2010). Cette sélectivité est représentée par le facteur de bioaccumulation (B_p) qui est le ratio entre la concentration du RN dans la plante et celle dans la solution du sol :

$$B_p = \frac{C_v}{C_{aq}} \quad (I.2)$$

Où C_v et C_{aq} correspondent aux concentrations du RN dans la plante ($Bq\ kg^{-1}$ de matière sèche) et dans la solution du sol à l'équilibre ($Bq\ L^{-1}$ de solution du sol) respectivement ; B_p en ($Bq\ kg^{-1}$ de matière sèche/ $Bq\ L^{-1}$ de solution du sol).

2.2. Modèle cinétique : Michaelis–Menten

Le modèle de Michaelis–Menten (**Figure I.3**) permet de décrire les paramètres cinétiques d'une réaction chimique catalysée par une enzyme agissant sur un substrat unique pour donner un produit. Elle relie la vitesse de la réaction à la concentration de substrat et à des paramètres constants, caractéristiques de l'enzyme. Par analogie avec cette vitesse de réaction, le modèle de Michaelis-Menten peut être appliqué au transport d'éléments chez les plantes. Ainsi, la vitesse d'absorption d'un élément (K , R_b , C_s ...) par la plante peut être décrite comme suit :

$$v = \frac{V_{max} \cdot [S]}{K_m + [S]} \quad (I.3)$$

Où v est la vitesse d'absorption ($\mu mol\ g^{-1}$ de matière sèche h^{-1}) d'un élément en fonction de sa concentration $[S]$ (μM), V_{max} la vitesse d'absorption maximale mesurée pour une concentration saturante en élément ($\mu mol\ g^{-1}$ de matière sèche h^{-1}), et K_m la constante de Michaelis (μM).

La vitesse d'absorption v et vitesse maximale d'absorption V_{max} peuvent aussi être exprimées en mol par unité de surface racinaire réactive (cm^2) par unité de temps (h).

La constante de Michaelis K_m est une constante spécifique de l'élément transporté et traduit la capacité de la plante à absorber l'élément. Une augmentation du K_m se traduit par une diminution de l'affinité de la plante pour l'élément considéré (Maathuis and Sanders, 1995; Rubio et al., 1995; Schachtman and Schroeder, 1994).

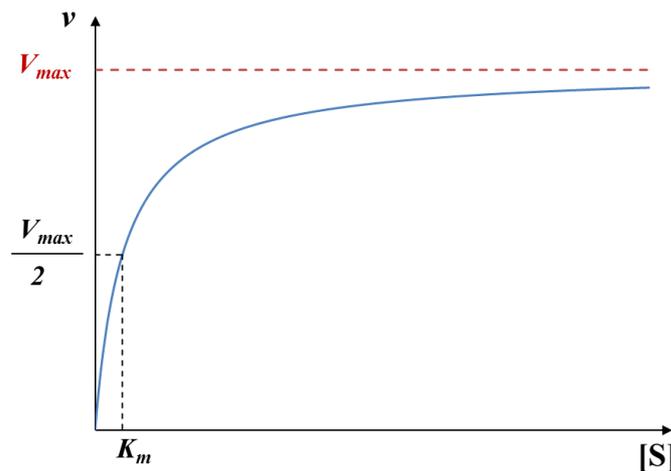


Figure I.3 : Evolution de la concentration du produit en fonction du temps selon le modèle de Michaelis-Menten.

La cinétique d'absorption de la grande majorité des ions est généralement composée de deux systèmes dépendant de la concentration de l'ion dans le milieu extérieur :

- Le premier système dit de « haute-affinité » est actif pour des concentrations relativement faibles (μM - ηM) et suit une cinétique de type Michaelis-Menten avec un petit K_m .
- Le deuxième système dit de « basse-affinité » qui fonctionne lorsque la concentration de l'ion dans le milieu est élevée ($\approx \text{mM}$). Dans ce cas, la cinétique de l'absorption peut être quasi linéaire en fonction de la concentration en ion ou peut suivre une cinétique de Michaelis-Menten avec un K_m relativement élevé (comme dans le cas du K^+).

La **Figure I.4** montre que, pour le premier système ($[\text{Cs}^+]_{\text{ext}} < 20 \mu\text{M}$), le prélèvement racinaire du Cs chez les racines excisées du blé d'hiver (Shaw and Bell, 1989) et chez celles d'orge (Broadley et al., 2001) peut être décrit par la somme de deux hyperboles de la cinétique de Michaelis–Menten (Shaw and Bell, 1989).

La somme de ces deux fonctions, de faible affinité (LA) et de haute affinité (HA), fournit une estimation de la variation de la vitesse d'absorption racinaire totale en fonction de $[\text{Cs}^+]_{\text{ext}}$:

$$v = \frac{V_{\text{max.LA}} \cdot [\text{S}]}{K_{\text{m.LA}} + [\text{S}]} + \frac{V_{\text{max.HA}} \cdot [\text{S}]}{K_{\text{m.HA}} + [\text{S}]} \quad (\text{I.4})$$

Où v est la vitesse d'absorption totale ($\mu\text{mol g}^{-1}$ de matière sèche h^{-1}) du Cs en fonction de sa concentration $[\text{S}]$ (μM), $V_{\text{max.LA}}$ et $V_{\text{max.HA}}$ sont les vitesses d'absorption maximales des deux fonctions de faible et de haute affinité, respectivement ($\mu\text{mol g}^{-1}$ de matière sèche h^{-1}), et $K_{\text{m.LA}}$ et $K_{\text{m.HA}}$ sont les constantes de Michaelis des deux fonctions de faible et de haute affinité, respectivement (μM).

Les paramètres de l'hyperbole de Michaelis–Menten des deux isothermes du premier système ont été proposés par Shaw and Bell (1989) à savoir : $K_{\text{m.LA}}=1.18 \mu\text{M}$, $V_{\text{max.LA}}=0.137 \mu\text{M g}^{-1}$ racines h^{-1} (courbe en trait discontinue) ; $K_{\text{m.HA}} = 63.5 \mu\text{M}$, $V_{\text{max.HA}}=1.166 \mu\text{M g}^{-1}$ racines h^{-1} (courbe en pointillées) ; la courbe en trait continue représente la somme des deux isothermes.

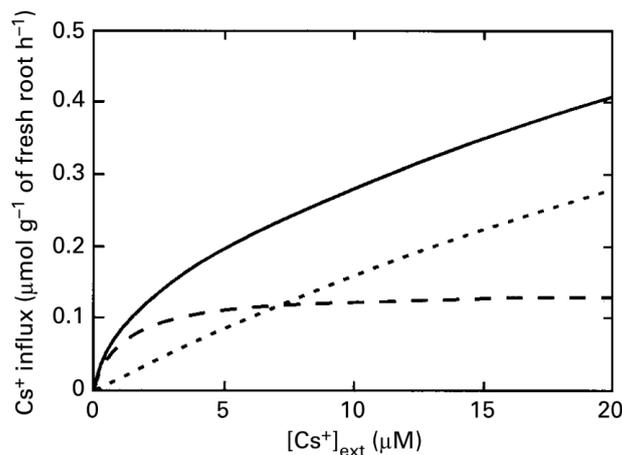


Figure I.4 : Flux de haute affinité de Cs^+ chez les racines excisées d'orge (*Triticum aestivum*) en fonction du $[\text{Cs}^+]_{\text{ext}}$ pour une solution contenant du Cs^+ et 0.5 mM Ca^{2+} (Broadley et al., 2001).

3. Mobilité du césium dans les sols

Notre environnement est en grande partie contrôlé par des cycles et des mécanismes d'échange entre les différents compartiments des systèmes naturels. Particulièrement, les interfaces solide-liquide jouent un rôle très important dans le devenir et le comportement des éléments chimiques (majeurs ou à l'état de traces) dans ces différents systèmes. En effet, les réactions de complexation et d'échange à ces interfaces affectent la mobilité et la transformation des métaux et des contaminants organiques, la disponibilité des nutriments dans les sols et le cycle global des éléments chimiques. Les interactions des espèces dissoutes avec les surfaces solides sont caractérisées par les propriétés physico-chimiques de l'eau, des espèces dissoutes et des surfaces.

En particulier, la spéciation chimique des solutions naturelles dans les sols est importante pour la détermination des réactions aux interfaces minéraux-eau, qui, à leur tour, contrôlent la disponibilité des éléments chimiques adsorbés par les plantes (Koretsky, 2000). Dans le cas du radiocésium et suite à l'accident de Tchernobyl, il est généralement admis que ce RN est immobilisé en grande partie dans les horizons de surface des sols. Ceci est principalement dû aux réactions avec les minéraux argileux, les composants humiques et/ou la microflore du sol (Thiry and Myttenaere, 1993).

Cette partie superficielle du sol, la plupart du temps non saturée en eau, peut correspondre à la rhizosphère caractérisée par la présence du système racinaire des végétaux. Cette zone du sol constitue une source de contamination secondaire qui peut, selon les conditions physico-chimiques du milieu, favoriser le transport des radionucléides (par exemple par complexation avec les colloïdes mobiles, soit minéraux – argiles ou (hydr)oxydes métalliques principalement – soit organiques – matière organique naturelle) (McCarthy et al., 1998; Santschi et al., 2002), ou au contraire promouvoir leur fixation par adsorption sur les surfaces minérales des sols et des sédiments (Crançon, 2001; Crançon et al., 2010; Crançon and Van Der Lee, 2003).

L'adsorption des éléments traces, dont les radionucléides tels que le césium, par les minéraux argileux est un processus important, d'une part à cause de l'omniprésence de ces minéraux dans les sols et sédiments et d'autre part parce que les minéraux argileux possèdent des surfaces importantes qui contiennent à la fois des sites de surface chargés négativement et positivement (Kraepiel et al., 1999). Les principales phases porteuses du Cs⁺ dans les sols sont les minéraux argileux (Bostick et al., 2002; Comans et al., 1991; Comans and Hockley, 1992; Cornell, 1993; Maes and Cremers, 1986; Nakano et al., 2003; Sawhney, 1972; Watanabe et al., 2012), notamment par des échanges réversibles avec les cations majeurs (Na⁺, K⁺, Ca²⁺) (Ehlken and Kirchner, 2002).

En plus des minéraux argileux, certaines composantes des sols, telles que la matière organique naturelle et les oxydes de fer, d'aluminium et de magnésium, ont une forte influence pour la rétention de ces cations (Evans, 1989; McBride, 1989).

La compréhension de tels processus nécessite la détermination quantitative de la spéciation (c'est-à-dire la répartition de différentes espèces chimiques) dans des solutions aqueuses, la

caractérisation des sites réactifs sur les surfaces minérales et le développement de modèles d'interactions entre les espèces aqueuses sur ces surfaces (Koretsky, 2000).

3.1. La sorption

Le terme sorption désigne tout processus à l'interface solide-liquide conduisant à un changement de phase d'un soluté ou à la transformation d'une surface par la présence d'un soluté ou de son environnement (i.e. d'une manière générale la perte des ions de la solution vers la surface est nommée sorption). Ainsi, la sorption peut être définie comme étant le processus à travers lequel des ions de la solution s'accumulent à la surface du solide. Si la sorption est continue et forme une structure tridimensionnelle indépendante ou attachée à une surface solide existante, le processus est souvent qualifié de précipitation (Goldberg, 2013) ou de co-précipitation.

La sorption résulte à la fois des processus liés à l'adsorption et la désorption du contaminant entre la surface solide et la phase aqueuse. L'adsorption d'un contaminant peut se produire à la surface de différentes phases solides rencontrées. En particulier, dans le cas des argiles, ce phénomène réduit la migration des radionucléides dans le milieu poreux environnant (Madsen, 1998; Pusch and Yong, 2003; Salles et al., 2008). Cependant l'adsorption est un processus réversible, ce qui signifie que le contaminant peut être désorbé et par la suite remobilisé augmentant ainsi sa disponibilité environnementale.

Dans la suite de ce présent travail, on considère que les différents mécanismes conduisant à une sorption du Cs sont :

- L'échange d'ions, aux niveaux des sites d'échange de la matière organique et des sites à charge négative permanente des minéraux argileux,
- La complexation de la surface, aux niveaux des sites en bordure de feuillets des minéraux argileux, dont la charge est variable.

Ces deux concepts feront l'objet d'un paragraphe détaillé dans la suite de ce manuscrit.

3.2. Les minéraux argileux

Les minéraux argileux, que l'on retrouve dans les sols, résultent de l'altération des roches siliceuses, par plusieurs types de processus de désagrégation (physique et mécanique puis par altération chimique).

La fraction argileuse est constituée par des particules élémentaires, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($<2\mu\text{m}$) qui représentent des agrégats d'individus cristallins (phase minérale pure ou interstratifiée) qui sont responsables de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption (Chauvel and Monnier, 1967).

Les minéraux argileux sont essentiellement des phyllosilicates constitués d'empilements de feuillets bidimensionnels silicatés. Les feuillets qui constituent le motif de base de ces

matériaux sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de **tétraèdres** siliceux et d'une couche d'**octaèdres** alumineux, ferrifères ou magnésiens.

3.2.1. Structure de minéraux argileux phyllosilicatés

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédrique O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter-foliaire (Amirouche, 2011).

3.2.2. Minéraux de type 1:1 (ou T-O)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. A ce type de structure correspond le groupe de la kaolinite (**Figure I.5**).

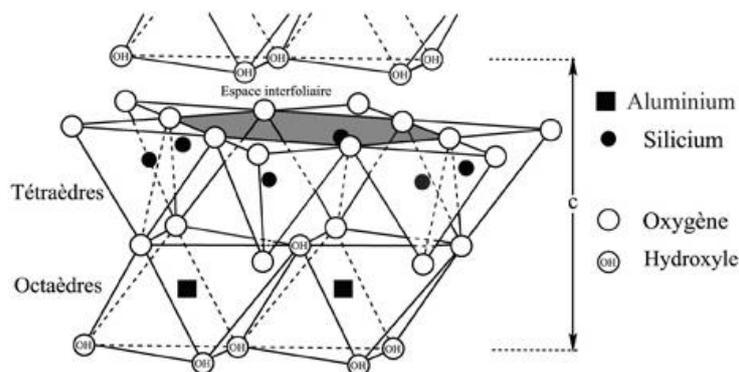


Figure I.5 : Structure en feuillets des minéraux argileux type T-O (1 :1) (ex. kaolinite) (Rautureau M. et al., 2010).

3.2.3. Minéraux de type 2 :1 (ou T-O-T)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique varie de 10 à 12Å (voir 15 Å) selon le contenu de l'inter-feuillet. A ce type de structure correspondent les groupes du talc, des smectites (montmorillonite), des vermiculites, des micas et des illites (**Figure I.6**).

La structure des minéraux argileux, organisée en feuillets et espaces inter-foliaires de dimensions variables pour certains types d'argiles (selon le degré d'hydratation par exemple), conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes :

- Une très grande surface spécifique totale. La surface totale intègre la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace inter-foliaire (Eslinger and Pevear, 1988) (**Tableau I.2**),

- Des propriétés d'insertion dans les espaces inter-foliaires d'ions, de molécules organiques et d'eau en quantités parfois importantes (hydratation). Ces propriétés sont quantifiées par les paramètres de capacité d'échange cationique (CEC), exprimée en milliéquivalent par kilogramme (meq kg^{-1}), et par la distance inter-feuillet.

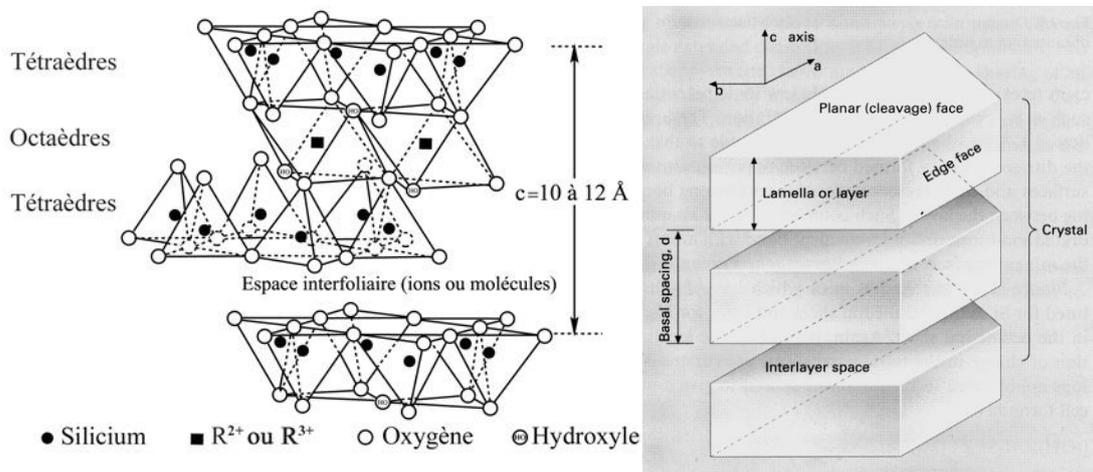


Figure I.6 : Structure en feuillets des minéraux argileux type T-O-T (2:1) (ex. Illite, montmorillonite) (Rautureau M. et al., 2010).

Tableau I.2: Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux (Morel, 1996)

Minéral	Surface interne ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Surface externe ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Surface totale ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	CEC ($\text{meq } 100\text{g}^{-1}$)
Kaolinite	0	10-30	10-30	05-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Montmorillonite	750-800	80	880	50-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

3.2.4. Origine et localisation des charges électriques des minéraux argileux

Lorsque les particules argileuses sont en contact avec l'eau, elles développent des charges électriques de surface. Ces charges peuvent avoir plusieurs origines et se localisent sur les faces (basales et inter-foliaires) et les bords de la structure de l'argile (Luckham and Rossi, 1999) (**Figure I.7**).

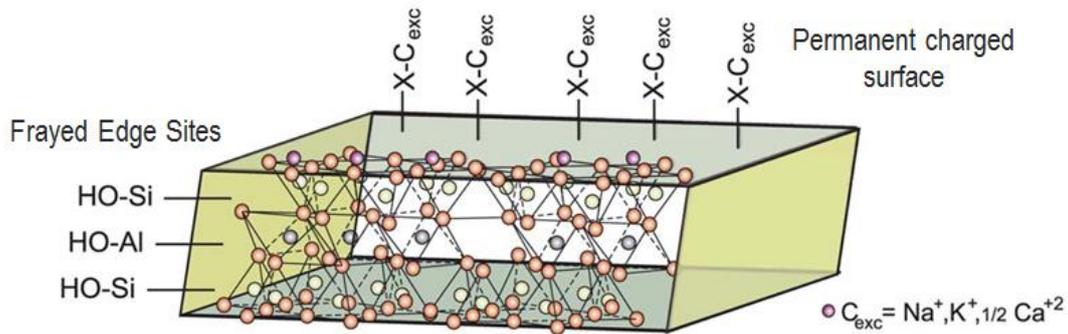


Figure I.7 : Localisation des charges électriques (ex. : minéraux argileux type T-O-T) (Zarzycki and Thomas, 2006).

3.2.4.1. Charges et sites des surfaces latérales (Frayed Edge Sites)

La structure cristalline d'un minéral idéal serait caractérisée par l'électro-neutralité. Cette neutralité de charge est liée à la présence d'un équilibre des charges électriques entre les anions O^{2-} et OH^- et les cations Si en configuration tétraédrique et Al ou / et Mg en configuration octaédrique. Toute interruption du réseau cristallin sur les faces du minéral argileux fait apparaître des valences non satisfaites (liaisons rompues) en bordure des feuillets.

Lietard (1977) a montré qu'il existe trois types de sites sur les bordures de feuillet (Si-O, Al-OH, Al-O) correspondants aux liaisons rompues. Ces sites sont caractérisés par la présence de sites hydroxylés (OH) résultants de la conversion des liaisons rompues par hydratation de la surface lors de la mise en contact du minéral avec l'eau. Ces sites perdent ou gagnent un proton selon la valeur du pH. Cette dépendance en pH de l'adsorption sur ces groupements de bordures constituent les sites d'adsorption « à charge variable » nommés souvent Frayed Edge Sites (FES), et sont couramment notés $\equiv SOH$ (Davis and Kent, 1990; Davis and Leckie, 1978; Sposito, 1984). Bradbury and Baeyens (2002b) ont montré que ce type de sites contrôlent les propriétés acide/base de la montmorillonite.

De telles propriétés ont également été identifiées pour l'illite (Bradbury and Baeyens, 2000; Bruggeman et al., 2010; Du et al., 1997; Missana et al., 2009) et la kaolinite (Gu and Evans, 2008; Lund et al., 2008; Tertre et al., 2006; Weerasooriya et al., 1998)

3.2.4.2. Charges et sites des surfaces planes

Des substitutions cationiques existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques que tétraédriques (Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+} , Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+}) des minéraux argileux. Ces substitutions se traduisent par des déficits de charges positives qui sont compensés par des cations adsorbés. Ces charges, liées à la structure des feuillets, sont donc permanentes, négatives, délocalisées et indépendantes du pH. Selon la structure du minéral considéré, ces charges peuvent être prédominantes (les charges négatives sont estimées à 80% pour les faces basales et inter-foliaires et à 20% pour les bords dans la montmorillonite) ou peu développées (dans l'illite et surtout dans la kaolinite). En effet, bien que la kaolinite puisse présenter des substitutions déficitaires en charge positive de Si^{4+} par Al^{3+} et de Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+} , ces

substitutions sont pratiquement absentes dans les variétés ordonnées et bien cristallisées (Baudet, 1981; Van-Olphen, 1977).

3.2.5. Mécanismes d'adsorption des ions sur les minéraux argileux

Trois principaux mécanismes d'adsorption sont identifiés (Sposito, 1989) :

Complexes de sphère interne : si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de sphère interne (inner-sphere complexation) (**Figure I.8.a**).

Complexes de sphère externe : si une molécule d'eau au moins s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de sphère externe (outer-sphere complexation) qui inclut la sphère d'hydratation des ions (**Figure I.8.b**).

La couche diffuse : les ions peuvent s'adsorber de façon délocalisée, ils se trouvent alors dans ce qu'on appelle une couche diffuse. Ce dernier mécanisme d'adsorption met en jeu des ions qui demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante.

La formation d'une couche diffuse, comme celle de complexes de sphère externe, fait essentiellement intervenir des liaisons de type électrostatiques et sont plus mobiles que les complexes de sphère interne. Ces deux mécanismes peuvent être décrits comme de l'adsorption non spécifique et les ions adsorbés sont couramment nommés ions échangeables. En revanche, la complexation en sphère interne fait intervenir des liaisons ioniques ou covalentes. Elle correspond à une adsorption spécifique. A noter que la complexation de sphère interne peut intervenir même si l'ion et la surface sont de même signe, et il est possible que la quantité d'ions adsorbés excède la charge de surface du minéral, conduisant alors à une inversion de la charge (Viallise-Terrisse H., 2000).

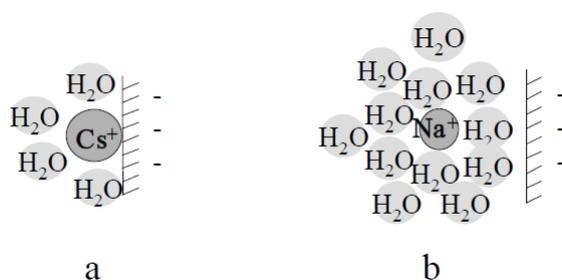


Figure I.8 : **a.** Complexe de sphère interne ; **b.** Complexe de sphère externe (Viallise-Terrisse H., 2000).

Dans un échange non sélectif, la proportion relative des cations (typiquement ceux possédant une énergie d'hydratation élevée, comme le lithium, le sodium ou le calcium) adsorbés par un minéral argileux est égale à leur proportion relative en solution. Au contraire dans le cas d'une adsorption sélective, certains cations (typiquement ceux qui ont de petites sphères d'hydratation comme le césium ou le potassium) sont préférentiellement adsorbés par les argiles (Sawhney, 1972). En effet, l'adsorption spécifique est mise en évidence par un excès (ou un déficit) de charges par rapport au bilan établi par de simples considérations

coulombiques (Bockris et al., 1980). Ainsi, la fixation des cations (spécificité) et la sélectivité de l'échange sont déterminées par l'interaction de deux forces : la force d'attraction du cation pour sa sphère d'hydratation, et l'attraction électrostatique entre le cation et l'argile (Eberl, 1980).

L'adsorption est alors interprétée comme composée d'un terme d'énergie coulombienne et d'un terme d'énergie chimique possédant le caractère spécifique de l'adsorption (Hunter, 2001; Sposito, 1984):

$$\Delta G_{ads}^0 = z_i F \psi_s + \theta_i \quad (I.5)$$

où ΔG_{ads}^0 l'énergie libre d'adsorption ($J \text{ mol}^{-1}$), z_i est la valence d'un ion i adsorbé, F la constante de Faraday ($96\,485,3399 \text{ C cmol}^{-1}$), ψ_s est le potentiel au plan d'adsorption (V) et θ_i traduit l'interaction chimique, c'est-à-dire d'origine non coulombique, entre un ion i et un site de surface ($J \text{ mol}^{-1}$).

3.3. La matière organique naturelle des sols

3.3.1. Définition et propriétés des substances humiques

Le terme matière organique naturelle (MON) des sols désigne une large gamme de substances et composés carbonés issues de la dégradation des végétaux, des animaux et des microorganismes. Ces substances sont différenciées par leurs degrés de dégradation, compositions et complexités variables. La taille de ce compartiment résulte d'un équilibre entre les entrées (chute de litière, exsudats racinaires, racines et animaux morts, fixation photosynthétique par des micro-algues et des cyanobactéries...) et les sorties (minéralisation par les microorganismes, pertes par lixiviation ou lessivage...) de matières organiques (Lefevre, 2015).

La nature de la matière organique du sol est très complexe. On distingue généralement : des résidus de plantes et d'animaux (MO fraîche ou libre), autre biomasse du sol et l'humus stable. L'humus est un sous-produit de la minéralisation primaire, qui constitue le composant principal dans la plupart des sols. Il est composé principalement de substances humiques (SH) et non humiques (acides aminés, résines, petites molécules organiques).

Les SH sont chimiquement complexes et hétérogènes et ne correspondent pas à des familles chimiques définies. En conséquence, il est difficile de définir leur structure moléculaire de manière claire et reproductible (Marang, 2007). Toutefois, en termes opérationnels et selon la procédure d'extraction utilisée, on peut définir trois fractions de SH qui sont séparées selon leurs conditions de précipitation :

- Les acides fulviques (AF) représentent la fraction soluble quel que soit le pH,
- Les acides humiques (AH) représentent la fraction insoluble à pH acide, c.-à-d. qu'ils précipitent à $\text{pH} < 3$,
- L'humine est la fraction insoluble quel que soit le pH.

La taille des substances humiques des sols est fonction des conditions physico-chimiques du milieu. Le poids moléculaire des SH est ainsi compris entre 500 et 2000 Da pour les AF, de 1000 à plus de 10000 Da pour les AH (Janot, 2011).

De la même manière que pour les minéraux argileux, les propriétés acido-basiques et la charge des SH sont généralement étudiées par titrages potentiométriques. Les plus importantes propriétés chimiques des SH sont les groupes fonctionnels oxygénés (carboxyl, phénol et alcool), associés généralement à deux grandes familles de groupes fonctionnels, carboxyliques et phénoliques. Ces groupements fonctionnels sont neutres, et leur dissociation fait que la charge de surface des SH est toujours négative. Son intensité dépend à la fois du pH et de la force ionique (Janot, 2011).

Le caractère variable de la charge des acides humiques et fulviques induit une dépendance de la protonation par rapport à la force ionique, plus marquée pour les acides humiques. Les ions métalliques peuvent être liés comme des contre-ions (liaison non spécifique due à la charge négative des SH) ou liés spécifiquement à des groupes réactifs d'affinité variable. La compétition entre ions (métaux notamment) peut être influencée par leur nature chimique (Janot, 2011).

3.3.2. Rôle des substances humiques dans les sols

La matière organique joue un rôle important dans le fonctionnement global du sol. Toutefois, la relation entre leur nature et leurs propriétés n'est pas simple du fait des nombreuses interactions qui existent au niveau du sol, de leur diversité et de leur renouvellement perpétuel.

Les SH interviennent dans la plupart des processus biogéochimiques et dans les processus de rétention des éléments présents dans la phase liquide, notamment les cations (calcium, potassium, magnésium, sodium, etc...) grâce à leurs charges de surface négatives. Comme dans le cas des minéraux argileux, cette propriété permet de définir une CEC. Du fait que les SH constituent un des compartiments majeurs du carbone organique (40 à 60 %), elles interviennent largement dans le cycle du carbone : transformation, transport et accumulation. De plus, les molécules organiques (SH notamment) possèdent des propriétés de capacité de rétention d'eau (et de ses qualités nutritives), ainsi que la formation et la stabilité des agrégats (Duchoufour, 1995). Ces propriétés procurent à la matière organique un effet bénéfique important sur l'amélioration des propriétés physiques des sols, en particulier sa structuration. La MON participe également à l'altération des minéraux en accélérant les vitesses de leur dissolution.

Les SH affectent la (bio)disponibilité des métaux lourds et des radionucléides par les mécanismes de complexation. Elles peuvent aussi être adsorbées sur les argiles, en formant des complexes argilo-humiques, favorisant ainsi la rétention de ces contaminants. Ce complexe est chargé négativement en raison de la présence de fonctions carboxyles et hydroxyles acides. Leur liaison avec les métaux (et les RN) permet leur passage en solution et leur transport, sous formes solubles dans les sols (Schnitzer, 1978). Les liaisons entre les substances humiques et les cations solubles du sol se produisent généralement au niveau du

complexe argilo-humique par des échanges cationiques et la protonation sur les fonctions -COOH et -OH. Ces complexes peuvent aussi interagir avec d'autres éléments tels que les ions, les oxydes et les hydroxydes métalliques pour former des complexes organométalliques (Eyheraguibel, 2004).

3.4. Sorption du césium dans les sols et les sédiments

Les sols contaminés par des radionucléides, en particulier ^{137}Cs , présentent un risque à long terme pour la santé humaine à travers l'exposition par la chaîne alimentaire due à sa longue durée de demi-vie et sa mobilité relativement élevée dans le système sol-plante.

D'une manière générale la biodisponibilité du Cs dans les sols, les sédiments ou les eaux de surface, dépend largement de la capacité d'adsorption de la phase solide (Staunton and Roubaud, 1997). Comme déjà abordé précédemment, dans les sols, les minéraux argileux minéraux argileux ceux de type 2 :1 constituent la principale phase porteuse du Cs (Bostick et al., 2002; Comans et al., 1991; Comans and Hockley, 1992; Cornell, 1993; Maes and Cremers, 1986; Nakano et al., 2003; Sawhney, 1972; Watanabe et al., 2012).

En effet, les minéraux argileux sont connus pour leur affinité d'adsorption des cations à faible énergie d'hydratation comme K, Rb, Cs, NH_4 (Brouwer et al., 1983; Maes and Cremers, 1986; Sawhney, 1972). Ces cations sont spécifiquement adsorbés sur les minéraux comme l'illite et la montmorillonite, notamment en bordure des feuillets sur lesquelles apparaissent des sites de haute affinité et de capacité réduite appelés « Frayed Edge Sites » (FES) (Jackson, 1968). Ces sites jouent un rôle déterminant dans la fixation sélective du Cs (Cornell, 1993; Staunton and Roubaud, 1997). Le processus de fixation du Cs aux FES peut affecter son absorption racinaire par les végétaux (Carver A.M. et al., 2007; Delvaux B. et al., 2000).

Des sites inter-foliaires peuvent également piéger le césium de manière *a priori* irréversible (Rigol et al., 2002). En effet, Salles et al. (2013) ont montré qu'au niveau des espaces inter-foliaires de la montmorillonite à l'état sec, l'énergie de surface, qui traduit la capacité de la structure à s'ouvrir, croît dans l'ordre suivant : $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Cs}^+ < \text{Ba}^{2+}$. Ce qui signifie que la cohésion de l'espace inter-foliaire dans la Li-montmorillonite est plus faible que celle déterminée pour la Ba-montmorillonite. En termes de prédiction de la capacité des cations à diffuser et à être échanger, Salles et al. (2013) déduisent que les cations possédant une énergie d'hydratation élevée (ex. les métaux alcalino-terreux tels que Mg^{2+} et Ca^{2+}) sont relativement mobiles dans les espaces inter-foliaires, contrairement à ceux ayant une faible énergie d'hydratation (K^+ , Rb^+ , Cs^+).

Enfin, le césium peut également s'échanger avec les cations de façon non spécifique et facilement réversible sur les sites des surfaces basales des argiles ainsi qu'avec les sites d'échange de la matière organique qui sont présents en grande quantité.

L'adsorption du Cs dépend de sa concentration totale dans le système. La proportion du Cs adsorbée diminue globalement avec l'augmentation de la concentration totale. Ceci est considéré comme le résultat de l'hétérogénéité des sites d'adsorption de surface (Zachara et al., 2002) : les sites de forte affinité sont présents en faible quantité et sont rapidement saturés

(FES) et l'affinité des sites restants (sites des surface planes : inter-foliaires et basales), étant plus faible, la proportion de Cs adsorbée diminue. Ce phénomène conduit à la diminution du coefficient de distribution K_d et du coefficient de sélectivité K_c (voir plus loin) (Staunton and Roubaud, 1997).

Par ailleurs, dans les sites de faible affinité, l'adsorption du Cs dépend fortement de la composition cationique du complexe échangeable, du fait que la réaction d'adsorption est en réalité un échange cationique. Par conséquent, l'adsorption dépend des affinités relatives de Cs et des cations compensateurs de charge. L'ordre décroissant de l'affinité est généralement la suivante: $Cs^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Ca^{2+}$ (Staunton and Roubaud, 1997).

Pour le césium, il a été démontré que la sorption se produit en deux étapes. Une sorption initiale rapide sur la plupart des sites FES externes ainsi que sur les sites non spécifiques de la MO et des particules de sol (notamment les minéraux argileux). Cette étape est suivie par une seconde étape cinétique dans laquelle une sorption moins rapide prend place sur les sites FES internes (dans les espaces inter-foliaires) où le césium reste fixé (IAEA, 2009). Ce processus est souvent décrit comme de la diffusion en phase solide, spécialement en présence d'espaces inter-foliaires étendus (Absalom et al., 1995; Hird et al., 1995), qui permet au Cs de pénétrer dans le réseau cristallin des argiles (Konoplev et al., 1992).

En ce qui concerne l'étude de la réactivité de la MO par rapport à la sorption du Cs, Rigol et al. (2002) ont montré expérimentalement que :

- i) L'adsorption du Cs dans les sols organiques est contrôlée par les sites spécifiques présents dans les argiles. Le même résultat a été mis en évidence par Absalom et al. (2001),
- ii) La MO joue un rôle indirect significatif dans l'adsorption du césium. En effet, la présence abondante de la MO réduit l'affinité de la fraction argileuse du sol pour le césium. Ce résultat a été aussi observé par Staunton et al. (2002) et Bellenger and Staunton (2008),
- iii) Dans les sols ayant à la fois plus de 95% de teneur en matière organique et des quantités négligeables d'argile, l'adsorption se produit principalement dans les sites non spécifiques.

Des résultats très similaires ont été observés par Valcke and Cremers (1994). En effet, ces auteurs ont mis en évidence que (i.) dans les sols avec des taux de MO bas à moyens (< 40%), seule une fraction mineure de Cs est présente dans la MO ; et (ii.) dans les sols avec des taux de MO élevés (>80%) une fraction significative du Cs est présente sous forme réversible dans la phase MO. Dans les sols organiques, le Cs est biodisponible pour des longues périodes de temps, impliquant une rétention par le sol sous forme non spécifique (échangeable) (Lofts et al., 2002). D'autres études ont démontré également que le Cs est plus facilement disponible pour les systèmes biologiques dans les sols avec des taux de matière organique élevés où il est donc est faiblement adsorbé (Barber, 1964; Van Bergeijk et al., 1992).

L'ensemble de ces études a montré que ce sont des sites non spécifiques de la MO qui interviennent dans la complexation du Cs. Ce type de site a été présenté par Tipping (2002) dans une revue des aspects qualitatifs des interactions métal-substances humiques. Cet auteur rapporte que les sites non spécifiques sont caractérisés par la complexation des cations majeurs (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} ainsi que Al^{3+}) due à leur attraction par la charge négative des SH. Le nombre de sites disponibles est égal à la charge des SH. Les cations de charges élevées seront plus complexés.

Aucune étude n'a rapporté la possibilité de complexation du Cs par la MO (SH) au niveau des autres types de sites des SH présentés par Tipping (2002) à savoir : (i.) les sites de faible affinité très abondants : ils sont formés des groupements carboxyliques, phénoliques ; (ii.) les sites de forte affinité, moins abondants : ils sont formés de combinaison de O, N et S. Ces sites peuvent présenter une large gamme d'affinité et d'abondance et la différenciation entre cations pour la complexation par ces sites est beaucoup plus marquée que pour les sites de faible affinité (Tipping, 2002).

4. Modèles de complexation des ions par les SH

Il existe deux types de modèles développés afin de tenir compte de l'hétérogénéité des SH, la compétition entre cations et les effets électrostatiques, dans le but de prédire le comportement d'un métal dans des conditions environnementales :

- Les modèles V et VI développés par Tipping (1993); Tipping and Hurley (1992) et (Tipping, 1998) basés sur une description discrète de la distribution des sites des SH avec des paramètres incluant l'effet d'hétérogénéité. Ces modèles simulent l'échange ionique par l'accumulation non spécifique des contre-ions (cations) adjacents aux molécules humiques (Lofts et al., 2002).
- Le modèle NICA-Donnan (Kinniburgh et al., 1999), basé sur une description continue de la distribution des sites des SH. Il permet (i.) de décrire les interactions entre les ions et les SH ainsi que les effets de compétition entre les différents ions (NICA pour Non-Ideal Competitive Adsorption, Benedetti et al. (1995)) et (ii.) de rendre compte des interactions électrostatiques. Le modèle tient compte de l'hétérogénéité des MON, des effets électrostatiques et de la compétition entre métaux (Donnan, Benedetti et al. (1996)).

Toutefois, la complexation du césium par les SH est très peu documentée puisque plusieurs études ont montré que la complexation du Cs par la MO se produit principalement de manière non spécifique et facilement réversible. En conséquence, la description de ces modèles ne sera pas détaillée dans cette étude.

Néanmoins, Lofts et al. (2002) ont modélisé la complexation du Cs par les acides humiques naturels en utilisant le Model V comme étant un échange cationique par l'accumulation non spécifique des contre-ions due à la charge négative des molécules humiques. La valeur du coefficient de sélectivité associé au Cs proposée par ces auteurs est plus faible que celles proposées pour le Na et K, traduisant l'affinité plus basses des acides humiques pour le Cs.

5. Modélisation de l'interface solide-liquide

5.1. Modèles empiriques : les isothermes de sorption

Le traitement quantitatif des réactions de sorption est similaire à celui utilisé pour la spéciation en solution. La description mathématique est fondée sur la notion d'équilibre thermodynamique.

Les réactions de sorption peuvent donc être décrites par des relations combinant ces deux principes. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich ainsi que le coefficient de distribution K_d sont les plus couramment utilisés.

Les isothermes d'adsorption qui reposent sur l'équilibre instantané et réversible, décrivent l'évolution des quantités d'ions fixés sur le substrat absorbant (minéral argileux, matériaux argileux, sol) en fonction de la concentration à l'équilibre en solution (**Figure I.9**). L'évolution dépend des conditions expérimentales et en particulier du pH, de la température et de la force ionique.

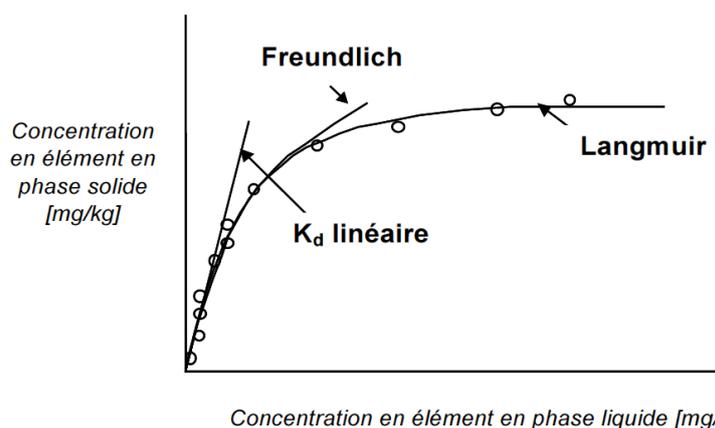


Figure I.9 : Représentation schématique des différentes isothermes d'adsorption (Burnol et al., 2006).

5.1.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$Q = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_{aq}}{1 + K_L \cdot C_{aq}} \quad (I.6)$$

avec K_L la constante de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$), Q_m la capacité maximale d'adsorption (mg g^{-1}), Q la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg g^{-1}), C_{aq} concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg L^{-1}).

Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir, du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées. Prendre en considération ces effets amènera à élaborer d'autres types de modèle d'adsorption. Ce type de modèles sera détaillé plus loin. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes :

- Un seul type de sites de surface
- Un seul adsorbant,
- Une réaction instantanée et réversible,
- Pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

5.1.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas où le processus de sorption conduit à la formation de plus d'une monocouche d'ions adsorbés et si les sites d'adsorption sont hétérogènes, i.e., offrent des énergies de liaison différentes. Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$Q = K_f \cdot C_{aq}^{1/in} \quad (\text{I.7})$$

Avec K_f la capacité d'adsorption, in l'intensité d'adsorption (<1), Q la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg g^{-1}), et C_{aq} la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg L^{-1}).

Ce modèle a été très utilisé pour décrire l'adsorption des métaux traces et des pesticides. Les coefficients K_f et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'isotherme, soit :

$$\log Q = \log K_f + 1/in \log C_{aq} \quad (\text{I.8})$$

La représentation graphique de $\log Q$ en fonction de $\log C_{aq}$ doit fournir une droite de pente $1/in$ si le formalisme s'applique.

L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie. Dans la mesure où il s'agit d'une fonction puissance, celle-ci ne tend vers une valeur asymptotique lorsque la concentration s'élève. Les argiles ayant un déficit de charge fini (exprimé par la valeur de la CEC), ce modèle ne peut théoriquement pas s'appliquer à une description complète de l'adsorption sur les minéraux argileux (Amirouche, 2011).

Contrairement à l'isotherme de Freundlich, l'existence d'une valeur de plateau (Q_m) dans l'isotherme de Langmuir implique un nombre fini de sites d'adsorption, ce qui a rendu l'utilisation de l'isotherme de Langmuir (ou d'équations dérivées) plus populaire pour l'étude de l'adsorption des métaux sur les argiles (McBride and Bloom, 1977).

5.1.3. Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution (K_d) est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour de faibles concentrations d'espèce adsorbée. La densité de surface est alors

proportionnelle à la concentration en solution et l'adsorption linéaire d'un soluté de faible concentration peut se traduire par l'expression :

$$K_d = \frac{C_{ads}}{C_{aq}} \quad (I.9)$$

Où C_{ads} correspond à la concentration de l'espèce adsorbée sur le solide ($g\ kg^{-1}$), C_{aq} à la concentration de l'espèce en solution à l'équilibre ($g\ L^{-1}$), et K_d est le coefficient de distribution ($kg\ L^{-1}$).

L'approche K_d ne prend pas en compte explicitement les mécanismes de sorption mais suppose que le soluté adsorbé sur la phase solide est en équilibre avec le soluté dans la solution, et que l'échange entre ces phases est réversible (IAEA, 2010). Des estimations des valeurs du K_d du Cs pour plusieurs groupes de sols selon plusieurs paramètres (pH, CEC, taux d'argiles dans la fraction minérale et taux de matière organique ; voir **Annexe A.1**) sont données dans le **Tableau I.3**. Ces données ont été obtenues à partir de 32 publications, qui ont fourni 469 observations (Gil-García et al., 2009; IAEA, 2010).

Ce tableau montre que la valeur de la moyenne géométrique du K_d augmente avec l'augmentation de taux d'argile dans les différents groupes de sols. La valeur minimale a été observée pour le groupe organique. Cependant, il n'y a pas de différence significative des valeurs moyennes du K_d pour les groupes de sol limoneux et argileux. De plus, la variabilité des données pour le groupe de sol organique (4 ordres de grandeur) est plus élevée que celle pour les sols minéraux (3 ordres de grandeur). Ceci peut être expliqué par le fait qu'un sol est considéré appartenant au groupe organique si le taux de la matière organique est $>20\%$ (Gil-García et al., 2009).

Tableau I.3 : Valeurs du coefficient de distribution K_d du Cs ($L\ kg^{-1}$) pour plusieurs groupes de sols selon leur texture et taux de matière organique (Gil-García et al., 2009; IAEA, 2009, 2010).

Groupe de sol	n	MG	DS	Min	Max	Réf.
Tous les sols	469	1200	7.0	4.3	375 000	32
Sableux	114	530	5.8	9.6	35 210	19
Limoneux	191	3500	3.6	39	55 100	17
Argileux	36	5500	3.6	566	375 000	9
Limoneux + Argileux*	227	3700	3.6	39	375 000	26
Organique	108	270	6.8	4.3	95 000	14
Non-classifiés	20	1700	5	40	55 000	8

n: nombre d'observations; MG: moyenne géométrique ; DS: déviation standard; Min–Max: valeurs minimum et maximum ; Réf.: nombre de références utilisées comme sources de données.

* Moyenne des deux groupes limoneux et argileux.

5.1.4. Radiocaesium Interception Potential (RIP)

Le concept du RIP (Cremers et al., 1988; Cremers et al., 1990; Sweeck et al., 1990) interprète la rétention du radiocésium dans les systèmes hétérogènes (sols et sédiments) en considérant que la sorption se produit principalement sur deux types de sites avec des affinités différentes pour le Cs :

- Les sites de haute affinité présent dans les argiles micacées, particulièrement les illites et d'autre minéraux phyllosilicatés type 2:1, dans lesquels le Cs est fortement fixé et peut être piégé irréversiblement. Ces sites correspondent aux sites FES ;
- Les sites moins spécifiques « Regular Exchange Sites » (RES), tels que les sites non spécifiques de la matière organique et des surfaces planes des argiles, dans lesquels la sorption du Cs est réversible et se produit par des échanges ioniques.

Le RIP est une propriété spécifique au sol et est positivement corrélé avec le taux d'argile présent dans le sol, spécifiquement les argiles micacées (Waegeneers et al., 1996). La valeur du RIP est une estimation de la capacité d'un sol à sorber du Cs spécifiquement. Le protocole le plus commun qui permet de déterminer le RIP est basé sur le pré-équilibre des échantillons de sol avec une solution contenant 100 mM de Ca et 0.5 mM de K (m_K). Puis les échantillons sont équilibrés avec la même solution, mais marquée avec le radiocésium. Les coefficients de distribution sont obtenus par la mesure de l'activité du radiocésium avant et après l'équilibration (Gil-García et al., 2009). Ainsi le RIP peut être calculé comme suit :

$$RIP = K_d \cdot m_K \quad (I.10)$$

Où : K_d le coefficient de distribution ($L \text{ kg}^{-1}$), RIP le Radiocaesium Interception Potential (mmol kg^{-1}), m_K , est la concentration du K^+ dans la solution du sol (mM).

Comme la sorption du Cs est contrôlée principalement par les sites spécifiques FES, le coefficient de distribution du Cs au niveau de ces sites (K_d^{FES}) compte pour plus que 80% du processus de sorption totale (Vidal et al., 1995). Le RIP permet de calculer une valeur de K_d plus explicite, qui peut prendre en compte à la fois la compétition du K^+ et NH_4^+ , voir du Na^+ sur les sites FES. Le K_d^{FES} peut être prédit en divisant la valeur du RIP directement par la somme des concentrations du K^+ , NH_4^+ (Na^+) dans la solution du sol (ex. De Preter (1990)):

$$K_d^{FES} = \frac{RIP}{(m_K + 5m_{NH_4} + 0.02m_{Na})} \quad (I.11)$$

ou, amplifiée cette dernière (m_{NH_4}) par le coefficient de sélectivité NH_4/K dans les sites FES (ex. Gil-García et al. (2009)) :

$$K_d^{FES} = \frac{RIP}{(m_K + m_{NH_4} \cdot K_c^{FES}(NH_4/K))} \quad (I.12)$$

Où : K_d^{FES} le coefficient de distribution au niveau des sites FES ($L \text{ kg}^{-1}$), RIP le Radiocaesium Interception Potential (mmol kg^{-1}), m_K , m_{NH_4} , m_{Na} sont les concentrations du K^+ , NH_4^+ et Na^+ dans la solution du sol (mM), $K_c^{FES}(NH_4/K)$ par le coefficient de sélectivité NH_4/K dans les sites FES.

Cependant, le nombre des sites spécifiques FES est limité dans les sols très organiques ou dans les sols avec un taux d'argile extrêmement faible (Valcke and Cremers, 1994; Vidal et al., 1995). Dans de tels types de sol, le radiocésium peut être adsorbé partiellement ou complètement par les sites RES. Ainsi, la sorption du Cs aux sites RES (K_d^{RES}) ne peut pas être négligée dans la prédiction du K_d et qui peut être calculé comme suit :

$$K_d = K_d^{FES} + K_d^{RES} \quad (\text{I.13})$$

Où : K_d , K_d^{FES} , K_d^{RES} sont les coefficients de distribution du radiocésium prédit entre les sites RES et la solution du sol et entre les sites FES et la solution du sol, respectivement (Valcke, 1993).

Comme les concentrations de Na^+ et NH_4^+ sont généralement plus faibles que la concentration du K^+ l'Eqn. I.13 peut être simplifiée pour donner l'Eqn. I.10 (sauf dans les types de sol dans lesquels la concentration de NH_4^+ peut être significative). Des estimations des valeurs du K_d pour plusieurs gammes du RIP sont données dans le tableau suivant (Gil-García et al., 2009; IAEA, 2009, 2010).

Tableau I.4 : Valeurs du K_d (L kg^{-1}) pour plusieurs gammes du RIP.

Groupe de sol	n	MG	DS	Min	Max
RIP < 150	47	74	2	10	726
150 < RIP < 1000	78	320	6	10	34 400
1000 < RIP < 2500	72	2400	4	62	95 000
RIP > 2500	60	7200	4	220	375 000

n: nombre des observations; MG: moyenne géométrique ; DS: standard déviation;
Min–Max: valeurs minimum et maximum.

5.1.5. Limites de l'approche par isothermes

L'usage d'isothermes pour décrire l'adsorption des ions repose sur plusieurs hypothèses et des conditions physico-chimiques spécifiques et précises et leur validité n'est plus assurée en dehors de ces conditions. De plus, ces modèles ne peuvent pas être utilisés pour modéliser ni pour prédire la cinétique de l'adsorption, lorsque les conditions physico-chimiques du milieu varient au cours du temps (Rollin and Quiot, 2006).

L'étude de l'aspect quantitatif de l'adsorption fournit des informations macroscopiques sur un système donné et ne permet pas d'extrapoler des données expérimentales à des systèmes plus complexes.

La limite principale des modèles empiriques tient au fait qu'ils ne prennent pas en compte l'éventuelle compétition entre deux ou plusieurs éléments pour un même site. D'autre part, les isothermes d'adsorption ne permettent pas d'identifier le processus responsable de la rétention de l'élément (McLean and Bledsoe, 1992). En particulier, l'utilisation de l'approche K_d implique l'existence d'une seule valeur de coefficient de distribution sur toute la gamme de concentration. Toutefois, l'utilisation de ces modèles pourra apporter des informations préliminaires voir complémentaires à la mise en œuvre d'un modèle plus complexe (Marcos, 2001).

5.2. Modèles phénoménologiques : Modèle EK

Le modèle EK « Equilibrium-Kinetic » est un modèle de sorption à trois compartiments (van Genuchten et al., 1974). Cette approche considère que les sites de sorption dans une phase solide sont réparties en deux fractions distinctes : (i.) une fraction pour laquelle la sorption est supposée instantanée au niveau des sites Type 1 dont la constante d'équilibre associée est notée $K_{d,1}$ (L kg^{-1}), et (ii.) une deuxième fraction pour laquelle sorption est considérée comme

dépendante du temps dont les constantes du premier ordre associées sont notées k^+ ($L\ kg^{-1}\ s^{-1}$) et k^- (s^{-1}) (**Figure I.10**). Par rapport à l'approche K_d présentée dans le paragraphe précédent, cette approche reste assez opérationnelle car elle fait appel à peu de paramètres.

Le modèle EK a été utilisé dans plusieurs études de transfert des éléments chimiques dans l'environnement (Cameron and Klute, 1977; Gamedainger et al., 1990; Garcia-Sanchez et al., 2014; Lee et al., 2009; Lee et al., 2012; Nicoulaud-Gouin et al., 2016; van Genuchten and Wagenet, 1989). En particulier Garcia-Sanchez et al. (2014) ont proposé une version modifiée de la version originale du modèle EK qui permet de décrire à la fois la sorption à l'équilibre et la sorption lente de nature réversible ou irréversible. Cette version modifiée est décrite par les équations suivantes :

$$C_{s1} = K_{d,1} \cdot C_{aq} \quad (\text{I.14})$$

$$\frac{\partial C_{s2}}{\partial t} = k^+ \cdot C_{aq} - k^- \cdot C_{s2} \quad (\text{I.15})$$

Où C_{aq} (M) est la concentration soluble en contaminant dans l'eau, et C_{s1} et C_{s2} ($\text{mol}\ \text{kg}^{-1}$) sont les concentrations sorbées sur les sites de type 1 et 2, respectivement.

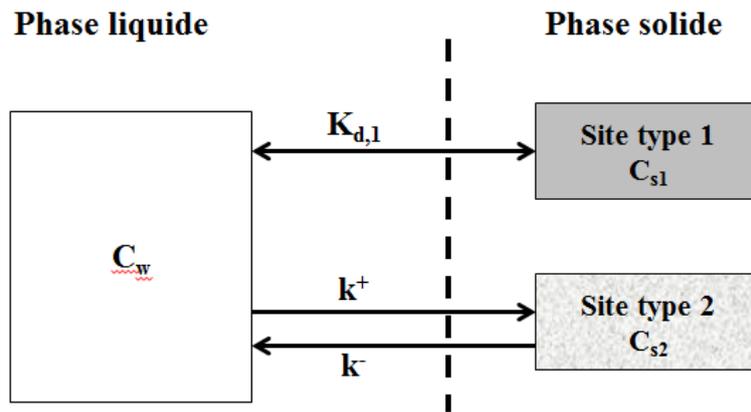


Figure I.10 : Représentation schématique du modèle EK.

L. Garcia-Sanchez and V. Nicoulaud (2015) proposent une formulation générale avec saturation des **Eqn. I.12** et **13**, en supposant que les sites de type 1 et 2 sont limités en nombre, avec des concentrations de saturation C_{s1}^{max} et C_{s2}^{max} ($\text{mol}\ \text{kg}^{-1}$), et que les cinétiques d'occupation-libération des sites sont proportionnelles aux sites libres/occupés (modèle de Langmuir) :

$$C_{s1} = \frac{K_{d,1}}{1 + \frac{C_w}{C_{s1}^{max}} K_{d,1}} C_{aq} \quad (\text{I.16})$$

$$\frac{\partial C_{s2}}{\partial t} = k^+ \left(1 - \frac{C_{s2}}{C_{s2}^{max}} \right) C_{aq} - k^- \cdot C_{s2} \quad (\text{I.17})$$

Où C_{aq} (M) est la concentration soluble en contaminant dans l'eau, et où C_{s1} et C_{s2} ($\text{mol}\ \text{kg}^{-1}$) sont les concentrations sorbées sur les sites de type 1 et 2, respectivement, $K_{d,1}$ ($L\ \text{kg}^{-1}$) constante d'équilibre associée aux

sites Type 1, k^+ ($L\ kg^{-1}\ s^{-1}$) et k^- (s^{-1}) les constantes du premier ordre associées aux sites Type 2, C_{s1}^{max} et C_{s2}^{max} ($mol\ kg^{-1}$) les concentrations de saturation des sites de type 1 et 2.

Les équations dans le cas particulier sans saturation correspondent au cas limite où : C_{s1}^{max} et $C_{s2}^{max} \rightarrow \infty$.

5.3. Modèles mécanistes

Des modèles mécanistes sont des approches macroscopiques basés sur une description thermodynamique, qui prennent en compte les principaux mécanismes de sorption afin de remédier aux limitations des modèles empiriques. Il existe deux grandes types de modèles mécanistes, correspondant chacune à un type de sites de sorption, à savoir :

- Les modèles d'échange d'ions, qui sont purement thermodynamiques et qui s'appliquent aux sites des surfaces basales et aux sites inter-foliaires des minéraux argileux, dont la charge est négative et permanente,
- Les modèles de complexation de la surface, qui font appel à des notions supplémentaires d'interactions électrostatiques, et qui concerne les sites à charge variable des surfaces latérales des minéraux argileux.

5.3.1. Modèles d'échanges d'ions

Le modèle d'échange d'ions est une approche développée à la base par Bolt (1982). Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

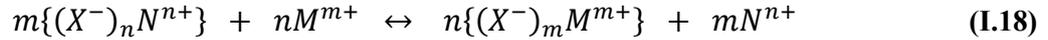
- Les sites de surface sont toujours occupés par des ions échangeables pouvant passer en solution durant les processus d'échange ionique,
- La charge de surface demeure constante,
- Le nombre de sites d'échange disponibles pour l'adsorption est constant.

Ce type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique, c'est la théorie d'*échange d'ions*. L'approche des échanges d'ions fait intervenir la charge structurale des argiles, dont les cations compensateurs. Le système présente les propriétés suivantes :

- La phase solide (l'échangeur d'ions) imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges négatives qui sont compensées par les charges des cations de la solution,
- Les charges négatives portées par le solide sont délocalisées (sites de la surface basale et l'espace inter-foliaire de charge permanente $\equiv X^-$) (**Figure I.7**),
- Chaque type de sites réactionnels constitue des groupes homogènes ou quasi-homogènes caractérisés par un nombre de sites. Le nombre de sites d'échange correspond à la CEC. La CEC définit la quantité maximale d'ions échangeables par unité de masse de solide (cas de saturation).

Le modèle d'échange d'ions a été largement utilisé pour décrire l'adsorption du Cs sur les différents types de sites des minéraux argileux (FES, sites des surfaces basales et des espaces inter-foliaires), et des modèles d'échange d'ions multi-sites ont été proposés dans plusieurs études. Ces modèles seront présentés plus loin.

Pour un site comportant une seule charge négative, noté $\equiv X^-$, la réaction d'échange impliquant les ions N^{n+} et M^{m+} s'écrit (Gorgeon, 1994; Naveau, 2005):



Cette réaction étant réversible, on peut écrire la constante thermodynamique de la réaction appelée coefficient de sélectivité comme suit :

$$K_c = \frac{[(X^-)_m M^{m+}]^n [N^{n+}]^m}{[(X^-)_n N^{n+}]^m [M^{m+}]^n} \frac{f_{M^{m+}}^n \gamma_{M^{m+}}^n}{f_{N^{n+}}^m \gamma_{N^{n+}}^m} \quad (\text{I.19})$$

Où $[I]$ la concentration de l'espèce I adsorbée ou en solution, f et γ sont, respectivement, les coefficients d'activité d'une espèce adsorbée (généralement pris égal à 1) et en solution.

5.3.2. Modèles de complexation de la surface (SCM)

Ce type de modélisation intègre les mécanismes moléculaires de l'adsorption des ions à la surface des solides. Les modèles de complexation de la surface concernent principalement les réactions se produisant au niveau des groupements aluminol et silanol des sites FES en bordure des feuillets argileux (McKinley et al., 1995; Zachara and McKinley, 1993), par analogie aux oxydes (Cornell, 1993; Dzombak and Hudson, 1995; Kraepiel et al., 1999).

La complexation de la surface permet également une description du phénomène d'adsorption par l'application des lois d'action de masse à l'équilibre. En effet, par analogie à la formation de complexe en solution, les modèles de complexation de la surface définissent des espèces de surface, des réactions chimiques, des constantes d'équilibre, des bilans de masse et des bilans de charges (Rollin and Quiot, 2006).

Cette approche moléculaire a été développée par Schindler et al. (1976). Ces derniers ont mis en évidence l'adsorption d'un cation sur une surface chargée positivement. La théorie de complexation de la surface, étendue par Dzombak and Morel (1990) s'appuie sur les concepts fondamentaux suivants :

- La fixation d'un ion est le résultat d'une réaction avec des groupements fonctionnels spécifiques de la surface,
- La charge de surface est le résultat des réactions d'adsorption et du caractère acido-basique de la surface,
- Les effets de la charge de surface sont pris en compte en introduisant dans les lois d'action de masse un facteur correctif issu de la théorie de la double couche électrique (EDL).

Différents modèles de complexation de la surface ont été développés. Ils diffèrent essentiellement par la manière de décrire la distribution spatiale des ions adsorbés au voisinage de la surface, notamment la description de la double couche électrique. L'interface solide-liquide est structurée en un nombre déterminé de couches et donc de plans d'adsorption (Rollin and Quiot, 2006).

5.3.2.1. Les différents modèles de complexation de la surface

La **Figure I.11** montre une représentation physique de la couche diffuse à l'interface solide-liquide, l'emplacement des ions, la variation du potentiel électrique et les équations régissant l'interface, des différents modèles de complexation existants (pour plus de détail voir **Annexe A.2**) :

- a) Le modèle de capacité constante (CCM) (Hohl and Stumm, 1976),
- b) Le modèle à couche diffuse (DLM) (Dzombak and Morel, 1990),
- c) Le modèle Stern à double couche diffuse (DDLDM) (Stern, 1924),
- d) Le modèle à triple couche (TLM) (Davis et al., 1978).

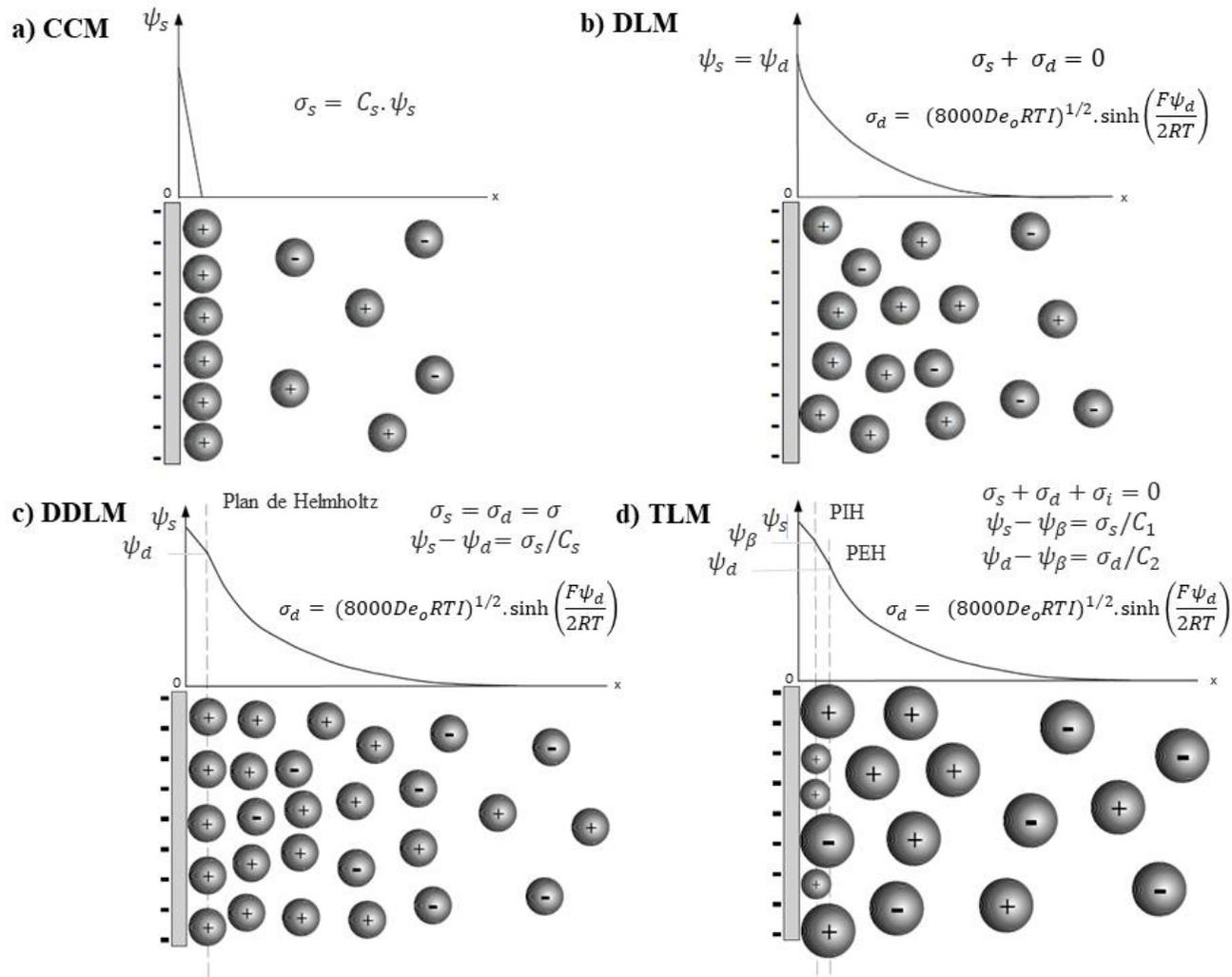


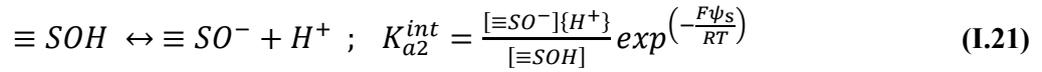
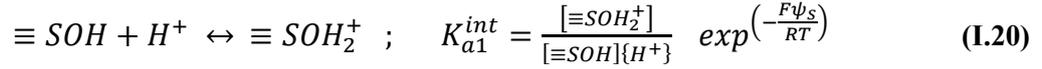
Figure I.11 : Représentation de la couche diffuse mettant en exergue la localisation des ions, la variation du potentiel électrique ainsi que les équations décrivant l'interface de (a) modèle à capacité constante ; (b) modèle à couche diffuse ; (c) modèle à double couche et (d) modèle à triple couche (Goldberg, 2013; Henocq, 2005; Koretsky, 2000; Tournassat et al., 2013).

Où : σ la charge ; Ψ le potentiel électrostatique ; C la capacitance ; I la force ionique ; e_o la permittivité du vide ; D la constante diélectrique dans la couche diffuse ; R la constante des gaz parfaits ; T la température ; F la constante de Faraday ; PIH Plan de Helmholtz Interne ; PEH Plan de Helmholtz Externe. s , d , et β désignent la surface, début de la couche diffuse et début du PIH respectivement.

5.3.2.2. Réactions et configurations à l'interface solide-liquide

a. Réactions et constantes d'acidité de surface (protonation-déprotonation)

Dans le cas où la surface du solide est composé d'un nombre fini des groupements hydroxyles amphotères (noté $\equiv\text{SOH}$), c'est-à-dire pouvant fixer ou libérer des ions (voir **Annexe A.3** pour plus de détail), les réactions de protonation (K_{a1}^{int}) / déprotonation (K_{a2}^{int}) (ou d'ionisation ou bien acido-basiques) de surface responsables du comportement amphotère de cette dernière peuvent être définies comme (Marmier et al., 1999; Naveau, 2005) :



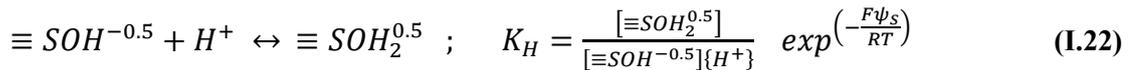
Où : $[\equiv\text{S}^n]$ et $[\equiv\text{S}^n\text{B}^z_b]$ étant des densités molaire de site (mol m^{-2}), avec nombre de sites disponibles étant : $N_s = [\equiv\text{S}^n] + [\equiv\text{S}^n\text{B}^z_b]$; K_{a1}^{int} et K_{a2}^{int} sont les constantes thermodynamiques intrinsèques des réactions de protonation et de déprotonation, respectivement ; $\{\text{B}^z_b\}$ l'activité de l'espèce B en solution (M) ; ψ_s le potentiel au plan d'adsorption (V) ; R la constante des gaz parfaits ; T la température ($^\circ\text{K}$) ; F la constante de Faraday.

Le terme $\exp\left(\frac{-F\psi_s}{RT}\right)$ représente les interactions électrostatiques. En milieu acide, c'est l'espèce $\equiv\text{SOH}_2^+$ qui est prédominante tandis qu'en milieu alcalin c'est $\equiv\text{SO}^-$.

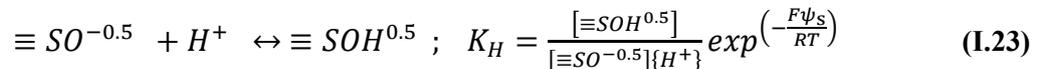
A noter que la notation ψ_s est conservée pour caractériser le potentiel au plan d'adsorption afin de développer le phénomène de complexation de la surface tout en restant indépendant dans le choix du modèle de double couche.

Ces deux réactions à l'équilibre caractérisent l'approche dite « 2-pK ». Une partie de la famille des modèles de complexation de surface utilise ce modèle : CCM, DLM et TLM.

Des modèles comparables peuvent être écrits en réduisant le processus de protonation-déprotonation à une seule réaction en considérant un site de « charge partielle ou partagée » : il s'agit de l'approche 1-pK. Dans le modèle 2-pK, les groupes fonctionnels de surface comportent un ou deux protons, $\equiv\text{SOH}$ et $\equiv\text{SOH}_2^+$, respectivement (**Figure I.12.a**). A l'origine, le modèle 1-pK a été développé sur la base du modèle Stern, la charge de surface peut être représentée par une seule réaction responsable de la liaison des protons (K_H) (Goldberg, 2013; Hiemstra and Van Riemsdijk, 1996; Piasecki et al., 2010; Sondi and Pravdic, 2002) (**Figure I.11.b**) :



Ou bien (Avena and De Pauli, 1996; Gibb et al., 1990; Zarzycki and Thomas, 2006) :



L'approche 1-pK peut être très pratique car la constante de stabilité correspondant à la réaction chimique de surface peut être directement déduite à partir de données expérimentales : il correspond au point de charge nulle (PZC), c'est-à-dire le pH auquel la surface ne présente pas de charge électrique nette (les proportions en $\equiv SOH_2^+$ ou de $\equiv SO^-$ sont équivalentes). Elle peut être mesurée par l'interprétation des données de titrage, ou par des moyens directs, tels que l'électrophorèse (Piasecki et al., 2010; Sverjensky, 2005, 2006; Sverjensky and Sahai, 1996; Tombácz and Szekeres, 2004).

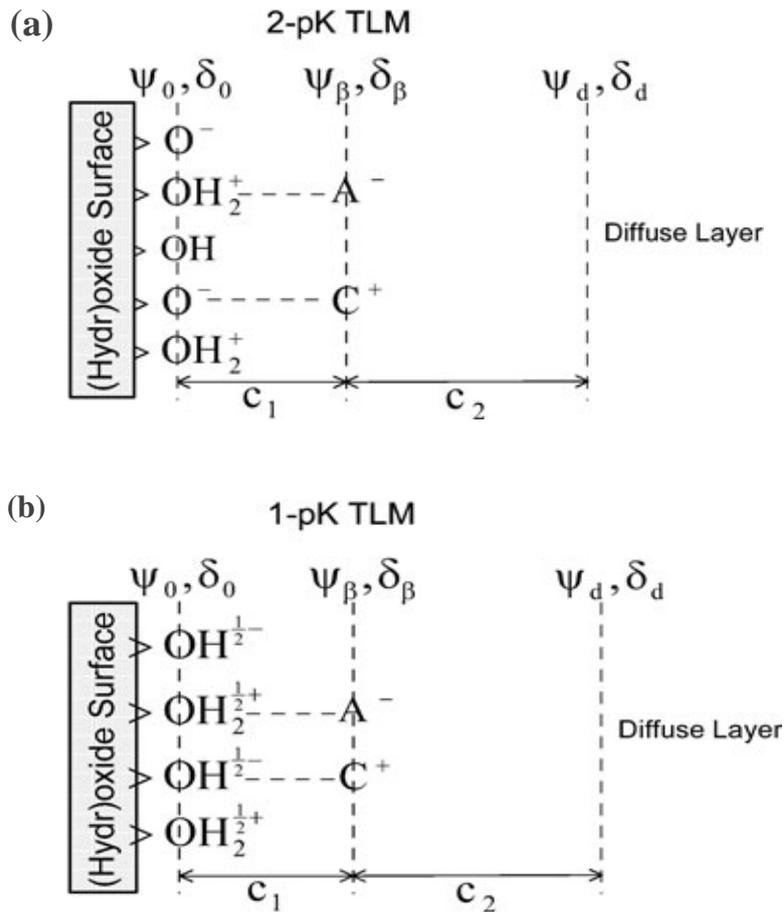


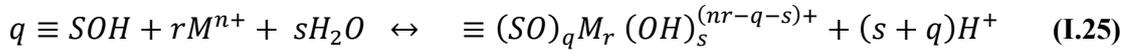
Figure 1.12 : Représentation schématique des deux approches pour modéliser les propriétés acides bases des (hydr)oxydes (par analogie avec les sites FES des minéraux argileux) : a) 2-pK et b) 1-pK (premier cas de figure, équation I.22). La couche diffuse est représentée ici selon le Triple Layer Model (TLM) (Piasecki et al., 2010).

Les constantes acido-basiques, K_{a1} , K_{a2} et K_H , sont liées au PZC par la relation suivante (Piasecki et al., 2010; Sverjensky, 2005, 2006; Sverjensky and Sahai, 1996; Tombácz and Szekeres, 2004) :

$$PZC = \log K_H = \frac{1}{2}(\log K_{a1} - \log K_{a2}) \quad (I.24)$$

b. Réactions et constantes de complexation de la surface

Les réactions acido-basiques précédentes sont en réalité un cas particulier des réactions de sorption des cations M^{n+} en solution (par exemple Yb^{3+} , Ni^{2+} , ou Cs^+). D'une manière générale, les réactions de complexation de la surface s'écrivent de la façon suivante (Marmier et al., 1999) :



Où $\equiv SOH$ sont les sites de surface M^{n+} et $\equiv (SO)_q M_r (OH)_s^{(nr-q-s)+}$ symbolise le complexe de surface formé ; s, q, et r sont les coefficients stœchiométriques de la réaction.

La constante thermodynamique de la réaction de surface (avec le terme électrique) s'exprime ainsi (Marmier et al., 1999) :

$$K^{app} = \frac{[\equiv(SO)_q C_s r (OH)_s^{(nr-q-s)+}]\{H^+\}^{(s+q)}}{[\equiv SOH]^q \{M^{n+}\}^r} \exp\left(-\frac{(nr-q-s)F\psi_s}{RT}\right) \quad (I.26)$$

5.3.2.3. Comparaison des modèles de complexation de la surface

Le tableau suivant (**Tableau I.5**) donne une brève comparaison des modèles de la complexation de la surface en termes de nombre des paramètres d'ajustement ainsi que les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux (Koretsky, 2000).

Tableau I.5 : Comparaison des modèles de la complexation de la surface (Koretsky, 2000).

Modèle	Paramètres d'ajustement	Avantages	Inconvénients
CCM	C_s, K_{a1}, K_{a2}	Peu de paramètres d'ajustement (3P)	K_{a1}, K_{a2} fonction de la force ionique et de l'électrolyte de fond
DLM	K_{a1}, K_{a2}	Peu de paramètres d'ajustement (2P) K_{a1}, K_{a2} indépendants de la force ionique	K_{a1}, K_{a2} fonction de l'électrolyte de fond
DDLMM	C_s, K_{a1}, K_{a2}	Peu de paramètres d'ajustement (3P) K_{a1}, K_{a2} indépendants de la force ionique	K_{a1}, K_{a2} fonction de la force ionique et de l'électrolyte de fond
TLM	$C_1, C_2, K_{a1}, K_{a2}, K^L, K^M$	Adsorption de l'électrolyte de fond peut être représenté explicitement ; K_{a1}, K_{a2}, K^L, K^M indépendants de la force ionique et de la composition de la solution	Un grand nombre de paramètres ajustables (6P)
TPM (voire Annexe A.2.7)	C_1, C_2, K_H, K^L, K^M	Adsorption de l'électrolyte de fond peut être représenté explicitement ; Une seule réaction de (dé)protonation ; K_H, K^L, K^M indépendants de la force ionique et de la composition de la solution ; Distribution spéciale de la charge de surface	Un grand nombre de paramètres ajustables (8P)

C_s : capacitances des modèles CCM et DDLM ; C_1 et C_2 : capacitances du complexes de sphère-interne du TLM, du complexe de sphère-externe du TLM, respectivement ; K_{a1} , K_{a2} : constantes intrinsèques d'équilibre de protonation et de déprotonation, respectivement; K_M , K_L : constantes intrinsèques d'équilibre d'adsorption de cation et d'anion, respectivement.

5.3.3. Avantages et limites des modèles mécanistes

Les approches mécanistes telles que le modèle d'échange d'ions, basé sur une description thermodynamique, permettent une description plus précise et plus appropriée des interactions radionucléides-solide par rapport aux approches empiriques (Missana et al., 2008). Cependant, les modèles d'échange d'ions, dont les paramètres sont obtenus d'une manière semi-empirique, ne prennent pas en compte l'effet de pH des surfaces à charges variables ni la structure des substrats, et ceci est d'une utilisation et d'une transférabilité limitée dans des environnements et des systèmes hétérogènes (Koretsky, 2000; Missana et al., 2008).

L'avantage le plus important de modèles de complexation de la surface par rapport aux approches empiriques (isothermes de sorption, RIP) et semi-empiriques (modèle EK) ainsi que l'approche échange d'ions est qu'ils ont le potentiel de prédiction dans des systèmes naturels et des domaines d'application plus larges, du fait que les constantes intrinsèques des réactions de complexation (y compris les réactions acido-basiques) sont moins dépendantes du système, offrant ainsi une flexibilité plus grande. Les modèles de complexation de surface permettent de représenter la charge de surface résultante de la charge des groupes fonctionnels de surface et des réactions d'adsorption. Ils définissent des espèces de surface spécifiques, des réactions chimiques, et des bilans de masse et de charge. Ceci permet une meilleure compréhension et caractérisation des réactions et des interactions aux interfaces minéraux-liquides.

5.3.4. Application des modèles mécanistes de sorption

La compréhension du comportement des radioéléments dans les sols et les formations géologiques est d'intérêt considérable dans le contexte des accidents nucléaires et du stockage de déchets nucléaires. Les formations rocheuses riches en argiles font donc l'objet de plusieurs études en Europe pour le stockage profond des déchets radioactifs à vie longue (la formation du Callovo-Oxfordien en France, la formation argileuse de Boom en Belgique et celle d'Opalinus en Suisse (Chen et al., 2014).

D'autre part, les sols contaminés par des radionucléides présentent un risque à long terme pour la santé humaine à travers plusieurs voies d'exposition notamment via la chaîne alimentaire. La décontamination des sols est devenue un besoin de plus en plus important. À grande échelle, la réduction du prélèvement des radionucléides par les plantes en utilisant les cations compétiteurs contenus dans les fertilisants chimiques, est considérée comme l'une des meilleurs techniques de décontamination. La compréhension du comportement des radionucléides dans la rhizosphère est d'une importance cruciale pour la modélisation de leur migration et rétention dans les sols, le transfert du sol vers les plantes et donc dans la chaîne alimentaire (Agapkina and Tikhomirov, 1994; Cremers et al., 1988; Ebbs et al., 1998; Zhu and Shaw, 2000).

Pour les argiles 2:1, les deux mécanismes de sorption exposés précédemment contrôlent l'adsorption des radionucléides (Missana et al., 2009) et des ions compétiteurs (Ca^{2+} , Na^+ , K^+).

Cette conceptualisation de l'adsorption du Cs par les minéraux argileux est utilisée actuellement, en particulier pour étudier la contamination d'écosystèmes terrestres par les métaux lourds, le stockage des déchets radioactifs, le traitement des eaux polluées et certains procédés industriels (Faure, 1998; Meunier, 2005; Zarzycki and Thomas, 2006).

Cependant, on constate une très grande diversité parmi les modèles utilisés pour simuler les propriétés acide-base des minéraux argileux 2:1 et l'adsorption des cations par ces minéraux (cf. **Annexe A.4**, **Tableaux A.3** et **A.4**). Cette diversité provient :

- Des données utilisées pour calibrer les modèles, principalement les propriétés acide-base, la densité et les constantes d'acidité des différents types de FES étant inadéquates pour prédire quantitativement les meilleures données expérimentales disponibles de titration acido-basique des FES des minéraux argileux (montmorillonite, illite etc...) (Bourg et al., 2007),
- De l'estimation du potentiel électrostatique de surface des sites des bordures des feuillets, qui est fonction de plusieurs paramètres non mesurables, à savoir : la forme des feuillets, leur agencement, la composition de la solution, et les densités de charge des surfaces de bord et basales (Chang and Sposito, 1994, 1996; Kraepiel et al., 1999; Secor and Radke, 1985; Sposito, 1983; Tombácz et al., 2004),
- D'estimations non précises de la surface spécifique des sites des bordures des feuillets ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), de la densité des sites et des valeurs de pKa «intrinsèques» (Bourg et al., 2007). Des techniques de mesure fiables ont été récemment développées (Tournassat et al., 2003) et ont été utilisés par Tournassat et al. (2004b).

Les principaux minéraux argileux considérés dans la littérature sont (voir **Annexe A.4**, **Tableaux A.3** et **A.4**) :

- ❖ La bentonite MX-80 (Wyoming, USA), qui est essentiellement constituée de montmorillonite (environ 80% de smectite, 15% de quartz, 0.7% de calcite et kaolinite < 1%). Elle est donc considérée par plusieurs études comme étant une montmorillonite pure (Bradbury and Baeyens, 2010, 2011; Duc et al., 2005; Duc et al., 2006; Long et al., 2013; Montavon et al., 2006; Nagy and Kónya, 2006; Tournassat et al., 2004a; Tournassat et al., 2009; Tournassat et al., 2004b; Wanner et al., 1996; Wanner et al., 1992);
- ❖ La montmorillonite de Wyoming fournie par la Clay Mineral Society (SWy-1 et SWy-2). Elle provient du même gisement que la bentonite MX-80 mais possède des degrés de substitutions isomorphiques différents, SWy-1 et SWy-2 qui sont largement utilisées dans la littérature (Baeyens and Bradbury, 1997; Barbier et al., 2000;

Bradbury and Baeyens, 1997, 2011; Taylor, 1985; Tertre et al., 2006; Tombácz and Szekeres, 2004; Wu et al., 2009);

- ❖ La bentonite FEBEX est constituée d'environ 93% (± 2) de smectite. La phase smectite de la bentonite FEBEX est en fait constituée par des couches inter-stratifiées illite-smectite avec un taux de 10-15% d'illite (Benedicto et al., 2014a; Cuadros and Linares, 1996; Huertas, 2000; Missana et al., 2009; Missana et al., 2014a; Missana and Garcia-Gutiérrez, 2007; Missana et al., 2014b);
- ❖ L'illite du Puy-en-Velay (Haute-Loire-France), notée IdP. Il s'agit du minéral argileux le plus utilisé pour étudier la sorption du Cs. Il en existe 3 types selon la technique de purification : IdP1 : 93 % illite et 7% kaolinite ; IdP2 : 88 % illite et 12% sanidine ; IdP3 : 74 % illite, 20% kaolinite et 5% calcite.

II. CHAPITRE 2 : Matériel et méthodes

1. Caractéristiques du sol étudié

Le sol étudié dans cette étude est le sol d'Auzeville (0-10 cm de profondeur) collecté à la fin de l'année 2008 par l'Institut National de Recherche en Agronomie de Toulouse (Haute Garonne, France). Ce sol est classifié comme étant un Luvisol avec une texture limono-argileuse (fraction argileuse > 35%) selon les critères de classification de la FAO-UNESCO (2007). L'échantillon de sol que nous avons utilisé est riche en phosphore (P) en raison de la fertilisation à long terme de P inorganique réalisée en ce site depuis 40 ans (Colomb et al., 2007). Le même sol a été étudié par Devau et al. (2011). Les propriétés de base et la composition minéralogique de ce sol sont représentées dans le **Tableau II.1**. Le taux des minéraux argileux a été déterminé en affectant les concentrations totales mesurées du Si, Al, Fe et K dans la fraction argileuse aux compositions chimiques de l'illite, montmorillonite et la kaolinite. Les extractions spécifiques ont montré que la goethite est l'hydroxyde de Fe dominant dans ce sol.

Le taux des minéraux argileux dans le sol d'Auzeville représente environ 83% de la fraction argileuse (< 2µm), avec une prédominance de la kaolinite (35%) et l'illite (34%), tandis que la montmorillonite représente que 13% de la fraction argileuse. Cependant l'abondance relative de la kaolinite, illite et la montmorillonite dans la totalité du sol (fraction < 2mm), est d'environ 10%, 10% et 4%, respectivement. Le taux de la matière organique naturelle (carbone organique) dans le sol d'Auzeville ne dépasse pas 1% (soit 9.8 g kg⁻¹ de carbone organique).

Tableau II.1 : Propriétés basiques et composition minéralogique du sol d'Auzeville

Propriétés chimiques	
pH (CaCl ₂)	6.53
C organique (g kg ⁻¹)	9.82
CEC (cmol kg ⁻¹)	11.52
<i>Cations échangeables (cmol kg⁻¹)</i>	
Ca	9.31
Mg	1.22
Na	0.05
K	0.71
Composition minéralogique (g kg⁻¹)	
Illite	100
Montmorillonite	39
Kaolinite	101
Goethite	4.9

2. Caractéristiques de la plante utilisée

La plante utilisée est le ray-grass anglais (*Lolium perenne* L.) qui est une plante vivace de 20-60 cm, glabre, à souche fibreuse émettant des tiges dressées ou ascendantes, aux feuilles très allongées, à pointe aiguë de couleur vert foncé (<http://www.prairies-gnis.org/pages/rga.htm>). Cette plante est assez tolérante au froid et aux excès d'eau, elle est résistante à plusieurs champignons pathogènes et maladies, sa culture est rapide et facile, d'où l'intérêt de son utilisation. De plus le ray-grass, comme plusieurs graminées, est considéré comme une espèce moyennement accumulatrice de Cs comme le montre la figure suivante :

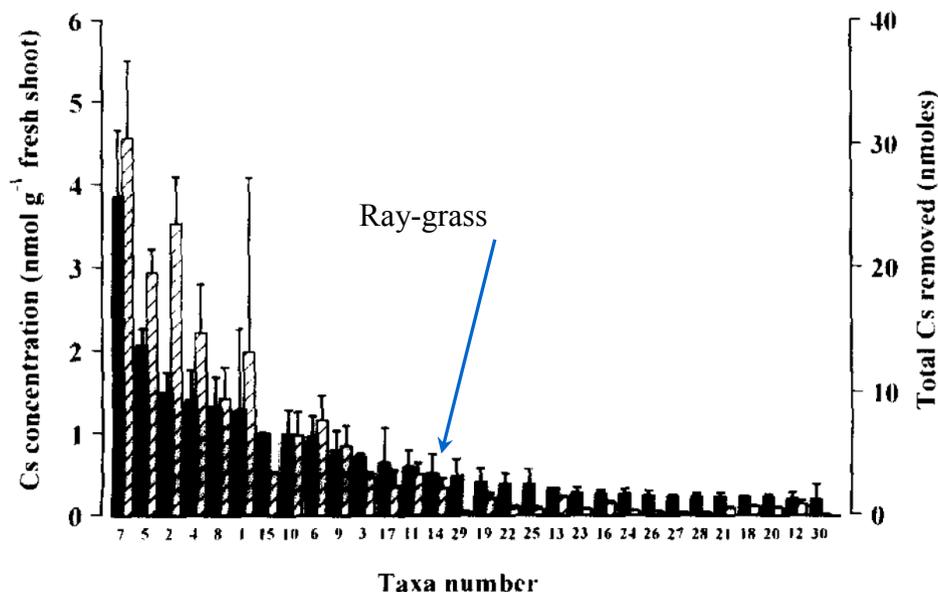


Figure II.1 : Concentration de Cs accumulé dans la plante et Cs total éliminé après 6 h d'exposition à 20 mL de 10 μmol de CsCl radiomarké (les barres d'erreurs représentent la déviation standard de la moyenne ; "Taxa number" représente le numéro taxonomique des différentes espèces de plantes, 10 = ray-grass).

3. Etudes expérimentales de la disponibilité du Cs

3.1. Prétraitement du sol

Des échantillons de sol ont été incubés à la capacité au champ (de rétention d'eau) (0,31 g/g de sol sec) pendant de 21 jours avec une solution de composition suivante: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{mM}$, $\text{KNO}_3 = 2\text{mM}$, $\text{MgSO}_4 = 1\text{mM}$, $\text{Na}_2\text{FeEDTA} = 25 \mu\text{M}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 = 10 \mu\text{M}$, $\text{MnCl}_2 = 2 \mu\text{M}$, $\text{ZnSO}_4 = 1 \mu\text{M}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1 \mu\text{M}$, and $\text{Na}_2\text{MoO}_4 = 0.05 \mu\text{M}$. Cette étape de conditionnement a été adoptée afin d'atteindre les conditions d'équilibre, de négliger les variations chimiques possibles causés par l'augmentation de l'activité microbienne qui est généralement observée après le mouillage des sols séchés à l'air.

3.2. Expérience de sorption en réacteur fermé

J'ai utilisé des réacteurs fermés (batch) afin d'évaluer la cinétique et l'isotherme de sorption du Cs pour le sol d'Auzeville. Ceci en variant le temps de contact entre le sol et la solution contaminée (cinétique) et la concentration initiale de celle-ci (isotherme). Le principe de ce test consiste à exposer une quantité connue de sol à une quantité connue d'une solution contaminée. Cette solution dite « nourrice » est composée d'une « matrice » (NaCl, KCl, CaCl₂ ou autre), de Cs stable (sous forme de CsCl) et de Cs radioactif (¹³⁷Cs). Ce dispositif permet également de quantifier la fraction du Cs fixée de manière réversible. Pour cela deux méthodes ont été utilisées :

- Celle du batch classique : plusieurs extractions (désorption) successives sont mises en œuvre, pour lesquelles la séparation s'effectue par centrifugation et filtration d'aliquotes prélevés au moment voulu,
- Celle du batch infini : la désorption est effectuée par une phase liquide suffisamment grande pour être considérée comme infinie, exempte du radionucléide, où le solide est séparé de la solution par l'utilisation d'un sac à dialyse en cellulose.

3.2.1. Expériences en batch classique

3.2.1.1. Dispositif expérimental

Après la mise en contact du sol avec la nourrice, ces deux phases sont séparées par centrifugation, la solution surnageante est ensuite prélevée et analysée. La différence des concentrations du radionucléide dans les solutions initiale et finale permet alors de déterminer la quantité adsorbée. Le coefficient de distribution solide-liquide K_d (L kg⁻¹) est calculé en utilisant la formule suivante :

$$K_d = \frac{[RN]_{ini} - [RN]_{fin} V}{[RN]_{fin} m} \quad (\text{II.1})$$

Où $[RN]_{ini}$ correspond à la concentration initiale du RN dans la solution contaminée (Bq L⁻¹), $[RN]_{fin}$ à la concentration finale (en équilibre) du RN en solution (Bq L⁻¹), m/V est le ratio de suspension ou solide/liquide (kg L⁻¹) et K_d est le coefficient de distribution (L kg⁻¹).

Premièrement, une série de batch à différents temps de contact a été réalisée afin de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre de la réaction de sorption. Les durées de 2 heures, 48 heures et 15 jours (360 heures) ont été choisies pour effectuer ce test. Ce test cinétique a été réalisé avec une matrice CaCl₂ 0.01 M, et avec deux concentrations initiales de Cs : faible $[Cs]_{ini} = 2.5 \cdot 10^{-8}$ M, et forte $[Cs]_{ini} = 1 \cdot 10^{-4}$ M. Le ratio m/V utilisé dans les expériences de sorption est de 1/5 (kg L⁻¹).

Trois extractions (désorptions) successives d'une heure et une quatrième sur une durée d'1 semaine ont été également réalisées avec une solution 0.01 M KCl. Le coefficient de distribution K_d (L kg⁻¹) de l'étape de désorption est calculé en utilisant l'équation II.1 dans laquelle $[RN]_{ini}$ et $[RN]_{fin}$ correspondent respectivement aux concentrations du Cs dans la solution en début et après les trois désorptions successives.

Par la suite, des isothermes de sorption ont été effectuées (temps de contact =48h) en variant la concentration initiale de la solution contaminée. Une large gamme de concentration initiale en Cs a été considérée : de 10^{-8} M à 10^{-2} M. Ces expériences ont été réalisées en utilisant le radio-isotope ^{137}Cs dans des matrices de KCl et CaCl_2 0.01 M. L'excès de proton lié à l'utilisation de cette solution a été neutralisé par de la soude jusqu'à revenir au pH de référence des solutions utilisées. Une seule extraction d'une heure avec de l'eau ultra-pure a été effectuée pour chaque condition. Le rendement de la désorption peut être calculé à partir de la différence de l'activité initiale et résiduelle du radionucléide sur le solide.

Pour chaque condition Cs, un triplet de tubes et un blanc a été préparé.

3.2.1.2. *Protocole expérimental*

A température ambiante ($22\pm 2^\circ\text{C}$), dans chaque tube (flacons Polycarbonate, PC) ont été introduits 3 g de sol sec et 15 mL de solution de KCl et CaCl_2 0.01 M (ratio solide/liquide = $1/5 \text{ kg L}^{-1}$) dans lesquelles le Cs stable et/ou le Cs radioactif a (ont) été préalablement ajouté(s) de manière à avoir les concentrations en Cs souhaitées (activités connues). La répartition du sol dans les batch est réalisée par pesée à chaque étape : pesée des flacons vides / flacon + sol / flacon + sol + solution, afin de connaître exactement le ratio m/V . Les activités volumiques étaient égales à 6000 Bq mL^{-1} et 2000 Bq mL^{-1} pour les concentrations initiales de 10^{-8} M et comprises entre 10^{-6} et 10^{-3} M respectivement afin de tenir compte de la non linéarité de l'isotherme de sorption et des limites de détection pour l'analyse par spectrométrie Gamma. Pour la condition la plus concentrée ($=10^{-3}$ M), deux étapes de sorption successives ont été réalisées afin de tenter de saturer la capacité d'échange totale du sol sans trop modifier la force ionique initiale de la solution de contamination. Les concentrations de ces solutions sont déterminées le plus précisément possible pour chaque nouvelle solution préparée à partir de la détermination des activités mesurées par analyse spectrométrie Gamma. Les tubes sont fermés hermétiquement et agités pendant la durée de l'expérience (400 cycles/min, dans une enceinte thermostatée à $22\pm 2^\circ\text{C}$, à l'abri de la lumière) de telle façon que le sol soit maintenu en suspension homogène dans les tubes.

Puis le solide (culot) est séparé de la phase liquide (surnageant) par centrifugation à 10 000g, pendant 20 min, puis filtration (filtre en PES à $0.2 \mu\text{m}$). Les culots de sol sont remis en suspension dans les matrices (KCl et CaCl_2 0.01 M), avec (dans le cas des sorptions successives à la concentration initiales de 10^{-3} M) ou sans Cs (désorptions successives). Les flacons sont à nouveau mis en agitation dans les mêmes conditions que l'étape précédente. Ces deux dernières étapes sont reproduites autant de fois que nécessaire notamment pour les désorptions successives. Une mesure de la teneur en eau résiduelle des échantillons de sol est effectuée à chaque étape afin d'établir un bilan de l'activité extraite et encore présente dans le tube après chacune des étapes.

Deux aliquotes de surnageant sont extraits de chaque tube. Le premier de 5 mL (mis dans un flacon de scintillation liquide, SL, verre pré-pesé) sert à l'analyse de l'activité finale par spectrométrie Gamma. Le deuxième est stocké dans un flacon téflon polypropylène (pp) dont 1 mL est prélevé et dilué 10 fois avec HNO_3 2% en vue des dosages des éléments majeurs à

l'ICP-AES. Le pH des solutions extraites est mesuré dans ces flacons à l'aide d'un pH-mètre (pH 780, Metrohm) calibré à température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$).

Le coefficient de distribution K_d du Cs entre la phase solide et liquide est déterminé après chaque étape en comparant les différentes activités mesurées en solution.

L'adsorption du Cs sur les parois des tubes a été estimée comme inférieure à 2% de l'activité totale introduite dans le tube, ainsi elle a été négligée dans les calculs du K_d .

3.2.2. Expérience de sorption en batch avec sac à dialyse

Le principe de cette méthode basée sur la mise en œuvre d'un scénario de « batch infini » dans lequel la désorption du césium peut être effectuée dans un grand volume de phase liquide plus ou moins constant, et essentiellement d'activité nulle en radiocésium (^{137}Cs) (Valcke, 1993). De tels conditions aux limites peuvent être réalisées expérimentalement par un équilibre dialytique entre l'échantillon de sol et la solution contenant des cations compétiteurs du Cs. Ceci génère un maintien continu du flux de désorption du Cs à partir du sol, vers la phase liquide presque exempte de Cs. L'expérience est généralement réalisée dans des solutions d'extraction diluées (\approx mM de KCl, NH_4Cl , CaCl_2), et en utilisant des membranes de dialyse.

3.2.2.1. Dispositif expérimental

Dans cette méthode une quantité de sol donnée est introduite dans un sac à dialyse en cellulose régénérée de 10 kDa de façon à avoir une suspension homogène, et le tout est plongé dans un tube contenant une solution d'extraction diluée. A des intervalles de temps intermittents, le processus de désorption est suivi par la mesure de l'activité du Cs dans la solution d'extraction résiduelle, qui est aussitôt remplacée par une solution identique fraîche, exempte de Cs. Cette procédure peut être répéter autant de fois que voulu, jusqu'à obtenir des concentrations de Cs désorbé stables (plateau). Le rendement de la désorption peut être alors calculé à partir de la différence de l'activité du radionucléide sur le solide initiale et résiduelle.

La présence d'un compartiment supplémentaire dans le batch avec sac à dialyse (la membrane induit un phénomène cinétique de diffusion) fait que la différence entre la concentration initiale et la concentration mesurée en solution ne représente pas la concentration effective sorbée sur le solide. Ainsi, on définit un coefficient de distribution solide-liquide apparent K_d^{app} (L kg^{-1}), qui peut être calculé en utilisant l'**Eqn. II.1**.

3.2.2.2. Protocole expérimental

Des membranes à dialyse (Spectra/Por 7 ; 10 kDa ; 18 mm en cellulose régénéré) ont été préalablement coupées (13 cm) et ont été trempées 3 fois 24 h dans de l'eau UHQ.

Cette expérience a été effectuée avec deux conditions de contamination : $[\text{Cs}]_{\text{ini}} = 1.17 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 10\%$) (noté Cs4_{batch}) et $1.02 \cdot 10^{-2}$ ($\pm 10\%$) mol kg^{-1} de sol sec (noté Cs2_{batch}). Concernant la matrice utilisée, c'est une solution nutritive simplifiée mais pauvre en K, nommée « low

K_{batch} » de composition suivante : 2 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.75 mM MgSO_4 , 0.5 mM H_3PO_4 , KCl 10 μM .

Les 2 conditions de contamination du sol d'Auzeville par le Cs (2 concentrations) ont été choisies pour avoir des conditions de comportement contrastées en lien avec la distribution du Cs adsorbé sur les différents types de sites de fixation de la phase solide, notamment les argiles. De plus, la composition de la matrice (solution low K_{batch}) a été choisie afin d'avoir des conditions similaires à l'expérience réalisée en rhizotest (mesure de la biodisponibilité (voir plus loin). Cette modalité a été adoptée afin de déduire l'efficacité de chaque dispositif à remobiliser le Cs dans le but de comparer la disponibilité physico-chimique et la biodisponibilité du Cs dans le sol d'Auzeville.

Environ 3 g de sol d'Auzeville humide (soit 2 g de sol sec) préalablement contaminé est mis en suspension dans un sac à dialyse (15 mL). L'homogénéité des prélèvements et la valeur du ratio m/V ont été vérifiées par pesée d'un aliquote (en triplicata) après séchage à 105°C dans une étuve. Ensuite, le sac de dialyse est plongé dans un tube PC (50 mL) contenant 35 mL de la solution d'extraction (solution low K_{batch}) après fermeture avec des pinces en polypropylène. Le volume total de la phase liquide est alors de 50 mL, soit un ratio solide/liquide total de 4/100 Kg L⁻¹ environ. Le système a été laissé à équilibrer durant 24h, puis le sac à dialyse est rapidement rincé à l'eau UHQ puis transféré dans un nouveau tube PC contenant environ 35 mL de la solution d'extraction fraîche. Cette étape est répétée 4 fois, et une dernière extraction a été réalisée avec une durée de 17 jours (soit 411 h). Pendant la durée de l'expérience les batch contenant les sacs à dialyse ont été placés dans une enceinte à 22±2°C sur une table oscillante à environ 200 oscillations/min.

Le suivi des masses (par pesée) et des activités (par spectrométrie Gamma) initiales, finales et résiduelles dans chaque compartiment (intérieur et extérieur du sac à dialyse) et à chaque étape intermédiaire, permet de calculer un fractionnement solide/liquide apparent à chaque étape de désorption.

3.3. Expérience de sorption en réacteur ouvert

Afin de mieux caractériser la cinétique des processus d'interaction entre les phases solide et liquide des expérimentations en réacteur ouvert (i. e ce type de réacteur est traversé par un flux constant de solution, il est donc ouvert au transfert de masse avec le milieu extérieur) parfaitement agité à flux continu ont été réalisées. Ainsi un échantillon de sol est mis au contact avec une solution contenant une concentration connue de Cs. Dans un réacteur ouvert parfaitement agité, la composition de la solution est, à tout instant, homogène dans tout le volume du réacteur et identique à la composition de la solution qui sort du réacteur.

La **Figure II.2** illustre le principe d'un essai réalisé en réacteur ouvert de volume V_r . Cet essai comporte trois phases :

- Phase I : pré-équilibre entre le solide et la matrice (solution exempte de Cs): injection de la matrice à débit constant (Q) jusqu'à l'obtention d'un régime d'écoulement

permanent de la solution. Le temps de séjour du traceur de l'écoulement (ou de l'eau) dans le réacteur est égale à $t_s = V_r/Q$.

- Phase II : sorption : le Cs (présent dans la nourrice) est injecté à l'entrée du réacteur à une concentration donnée C_0 . Les variations de sa concentration en sortie (collecteur d'échantillon + analyse spectrométrie Gamma) sont suivies en sortie de réacteur. On considère que la phase de sorption atteint un point d'équilibre de régime quand le rapport $C(t)/C_0$ devient constant. On peut alors stopper d'injecter le Cs.
- Phase II : désorption : après atteinte du régime permanent, à t_{fs} , la matrice (exempte de Cs) est à nouveau injectée : la concentration de la solution d'entrée est alors ramenée instantanément de $C(t_{fs}) = C_0$ à $C = 0$. Cette phase permet de caractériser le taux de réversibilité des processus impliqués pour un temps de séjour de la solution dans le réacteur. On arrête la phase de désorption quand le rapport $C(t)/C_0$ de la solution tend vers 0 (t_{fd}).

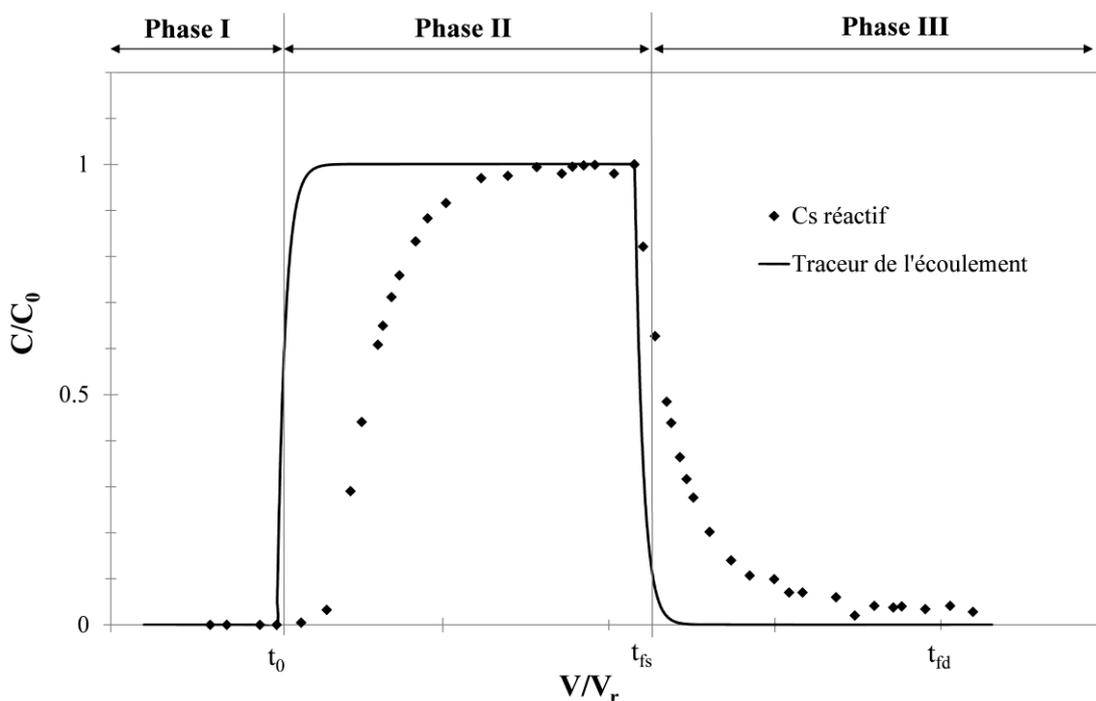


Figure II.2 : Principe de fonctionnement du réacteur ouvert parfaitement agité : allure des courbes de percée obtenues pour un traceur inerte de l'écoulement (ex. Cl) et pour un soluté réactif (ex. Cs).

On peut observer une déviation plus ou moins importante des courbes de percée du Cs par rapport à celle d'un traceur de l'écoulement (i.e. qui ne subit pas de réaction chimique en solution et n'interagit pas avec la phase solide). La déviation de la courbe de percée dépend des conditions opératoires et des mécanismes mis en jeu (ex. variations du temps de séjour de la solution dans le réacteur (Q) ou de sa concentration en Cs).

Qualitativement, la comparaison du temps de séjour du traceur dans le réacteur (t_s) et temps caractéristique de la réaction $t_{réac}$ permet de vérifier l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique de la réaction de sorption (Cs-sol) :

- Si $t_s \gg t_{réac}$, alors cette hypothèse est vérifiée. Le temps de contact entre le solide et le Cs est suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique,
- Si $t_s \approx t_{réac}$, alors cette hypothèse n'est pas vérifiée. L'allure de courbe de percée dépend de la cinétique de la réaction de sorption, = conditions de la mise en évidence de la cinétique de réaction,
- Si $t_s \ll t_{réac}$, alors cette hypothèse n'est pas vérifiée. Le temps de contact entre le solide et le Cs est insuffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans ce cas, la courbe de percée du soluté se rapproche de la courbe de percée d'un traceur de l'écoulement.

Quantitativement, les surfaces comprises entre les courbes de percée adimensionnelles ($V/V_r = f(C(t)/C_0)$) du Cs et celle d'un traceur inerte correspondent à la quantité du Cs fixée (A_s) et désorbée (A_d), respectivement en phases de sorption et de désorption. Si la surface A_d est inférieure à A_s , soit une part de la sorption est irréversible, soit la restitution du Cs se fait à une concentration inférieure à la limite de détection. Le calcul d'un bilan de masse permet de déduire la quantité fixée et celle désorbée au cours de deux phases de sorption et de désorption, respectivement. Ainsi on peut définir un taux de restitution (T_r) de Cs qui est peut-être décrit comme suit :

$$T_r (\%) = \frac{A_d}{A_s} \quad (\text{II.2})$$

La courbe de percée de l'écoulement de l'eau ou d'un traceur inerte pour un réacteur ouvert parfaitement agité à flux continu, est régie par les équations hydrodynamiques suivantes pour les étapes de sorption et de désorption, respectivement :

$$\frac{C(t)}{C_0} = 1 - \exp\left(-\frac{Q}{V_r} t\right) \quad (\text{II.3})$$

$$\frac{C(t)}{C_i} = \exp\left(-\frac{Q}{V_r} t\right) \quad (\text{II.4})$$

Où : $C(t)$: la concentration dans le réacteur (M) à l'instant t (h), C_0 : la concentration de la solution d'injection (M) à t_0 , C_i : la concentration initiale dans le réacteur de la phase de la fin d'injection (M) ($C_i = C_0$ à l'équilibre), Q : débit d'injection (mL h^{-1}), V_r : le volume du réacteur ouvert (mL).

3.3.1. Dispositif expérimental

Le réacteur est un cylindre en polycarbonate transparent de volume total V_r de 33.5 mL dans lequel sont placés généralement 3.5 g de sol (fraction granulométrique ≤ 2 mm) en suspension dans une solution donnée, soit un rapport solide/liquide de $1/10 \text{ kg L}^{-1}$. Il est composé de plusieurs pièces (tronc principal fermé par 2 couvercles munis de connecteur de

chromatographie), est équipé de deux filtres en polycarbonate de $5\mu\text{m}$ (en entrée et en sortie) maintenant le solide dans le réacteur (**Figure II.3**).

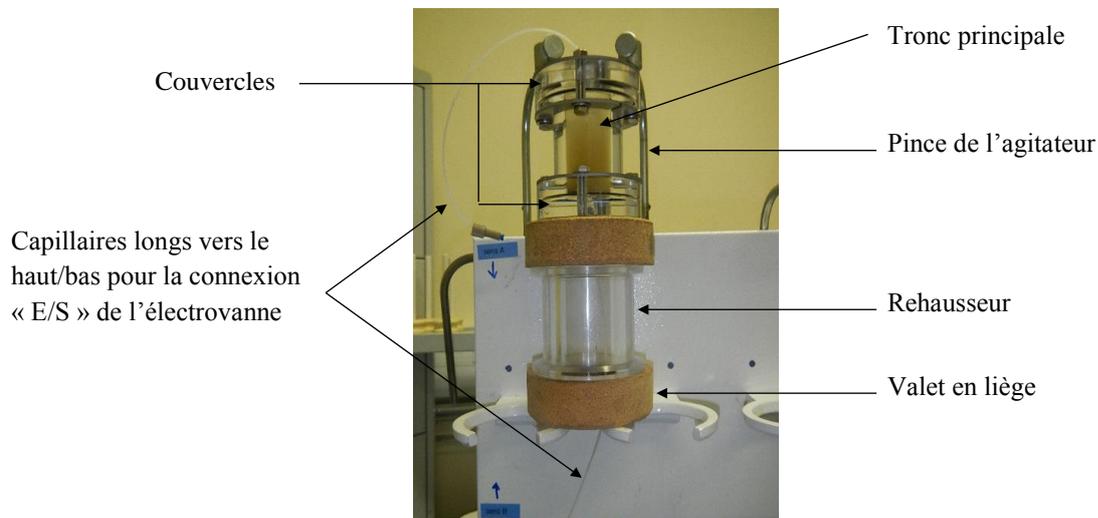


Figure II.3 : Réacteur à flux ouvert fixé verticalement sur l'agitateur à bascule.

Le montage expérimental utilisé (Martin-Garin et al., 2003) comprend en plus du réacteur ouvert 4 principaux systèmes à savoir (**Figure II.4**):

- Un système d'alimentation, à débit constant, constitué de plusieurs pompes de qualité chromatographique,
- Un système d'injection (vannes) permettant la maîtrise des variations de concentration d'éléments en entrée du réacteur,
- Un système d'agitation à bascule, évitant l'altération de la surface des particules de sol par abrasion dans le réacteur,
- Un système d'inversion de flux permettant le décolmatage des filtres d'entrée et de sortie du réacteur permettant de travailler sur des durées d'expérimentation longues.



Figure II.4 : Montage expérimental permettant de fonctionner le réacteur à flux ouvert parfaitement agité à flux continu. Ce dispositif se compose entre autres (de droite à gauche) : d'un agitateur à bascule accueillant le réacteur, d'un automate de chromatographie regroupant les pompes d'alimentation, différentes vannes (ex. inversion de flux, commutation de voies) et des capteurs physico-chimiques, de collecteurs de fractions.

En plus de ces systèmes, le montage expérimental comprend un certain nombre d'outils permettant le suivi en continu de paramètres physico-chimiques (ex. température, pH, conductivité de la solution), la prise d'échantillons à la sortie du réacteur, l'acquisition de données et le pilotage des différentes vannes multivoies.

3.3.2. Protocole expérimental

Le conditionnement du réacteur s'effectue plusieurs jours avant la phase de sorption, afin de tester le réacteur et son équipement et de pré-équilibrer le sol avec la solution (matrice) qui va être utilisée. Elle permet de vérifier : l'étanchéité du réacteur et du circuit, l'absence de colmatage et de perçage des filtres, et le bon fonctionnement de l'ensemble du dispositif (les électrovannes, le collecteur d'échantillons). Après l'étape de conditionnement, le réacteur doit être fixé sur l'agitateur à bascule. Le réacteur est connecté en bas et en haut à l'électrovane par des entrées/sorties (E/S) de couleurs différentes (**Figure II.4**).

Des tests de vérification du bon fonctionnement du dispositif ont été réalisés avec un ratio solide/liquide $\approx 1/10 \text{ kg L}^{-1}$ du sol d'Auzeville. Ces tests ont permis d'identifier des problèmes de mise en suspension (sol collé aux parois du réacteur) et de colmatage des filtres en raison de la texture limono-argileuse de ce sol, même aux faibles débits. Ainsi, la quantité de sol introduite dans le réacteur a été réduite à 0.8 g, ce qui correspond à un ratio m/V d'environ $0.24/10 \text{ kg L}^{-1}$. Un premier débit d'injection a été fixé à $Q=20 \text{ mL h}^{-1}$, soit un temps de séjour moyen de l'eau dans le réacteur $t_s=1.75\text{h}$ (105 min), inférieur au temps nécessaire à la mise en équilibre thermodynamique de la réaction de sorption C_s – sol d'Auzeville, t_{eq} ($\approx 48\text{h}$, donnée réacteur fermé). Un deuxième débit $Q=5 \text{ mL h}^{-1}$, soit $t_s=17\text{h}$, a également été testé afin de se rapprocher au mieux du temps nécessaire à atteindre un équilibre (t_{eq}), conditions de mise en évidence de la cinétique de réaction, tout en assurant le bon fonctionnement de l'ensemble du dispositif.

La nourrice a été préparée le jour même de son injection dans le réacteur (phase sorption). Dans notre étude, la concentration de Cs initiale injectée dans le réacteur est $C_0 = 5.67 \cdot 10^{-8}$ M. La matrice utilisée est la solution d'extraction low K_{batch} utilisée dans le dispositif batch avec sac à dialyse, de composition suivante : 2 mM $Ca(NO_3)_2$, 0.75 mM $MgSO_4$, 0.5 mM H_3PO_4 , KCl 10 μ M.

La concentration du Cs dans la nourrice (C_0) correspond à la concentration théorique de Cs dans la solution à l'équilibre avec le sol d'Auzeville, initialement mise en contact (48h) avec une solution dont la concentration initiale $[Cs]_{ini} = 3.9 \cdot 10^{-4}$ M (condition $Cs4_{batch}$: faible concentration de Cs dans le dispositif batch avec sac à dialyse) obtenue par calcul avec l'aide du modèle développé dans le cadre de cette étude (cf. **CHAPITRE III, Cherif et al. (2017)**). La concentration théorique du Cs adsorbé pour cette condition ($Cs4_{batch}$) est de $1.17 \cdot 10^{-4}$ mol kg^{-1} .

En particulier, le choix de C_0 a été adopté de façon à mettre éventuellement en évidence des mécanismes de sorption en lien avec les différents types de sites de fixation du Cs sur la phase solide (en termes d'affinité et/ou de cinétique), notamment les argiles. La solution d'extraction low K_{batch} a été utilisée afin de permettre une comparaison plus explicite et exhaustive entre les deux dispositifs permettant l'étude de la réversibilité de la sorption du Cs sur le sol d'Auzeville.

4. Etude expérimentale de la biodisponibilité du Cs

L'étude de la biodisponibilité de Cs dans le sol est réalisée dans le dispositif rhizotest qui est un test de biodisponibilité normalisé (ISO16198, 2015) dont les conditions ont été adaptées aux besoins spécifiques de l'expérience. Rappelons que la plante utilisée est le raygrass anglais (*Lolium perenne* L.). Le sol d'Auzeville est artificiellement contaminé en Cs (stable et radioactif). Les modalités de l'expérience et le nombre de répétition pour chaque condition sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Modalité de l'expérience de biodisponibilité : rhizotests.

Conditions d'exposition	$[Cs]_{ini}$	$[Cs]_{ini}$	t1= 1 sem.		t3 = 3 sem.	
	mol kg^{-1}	M	Son nu*	Ray-grass§	Son nu*	Ray-grass§
Cs4 rhizotes	$1.23 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 5.3\%$)	$4.1 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 5.3\%$)	3	3	3	3
Cs2 rhizotes	$1.05 \cdot 10^{-2}$ ($\pm 5.3\%$)	$3.5 \cdot 10^{-2}$ ($\pm 5.3\%$)	3	3	3	3

* sol nu= rhizotest sans plante ; §Ray-grass= rhizotest avec plante

Les écarts types des concentrations initiales du Cs présenté dans ce tableau correspondent aux incertitudes des mesures cumulées des différentes activités initiales et finales, qui sont estimées à $\pm 5.3\%$.

Comme dans le cas des dispositifs précédents, les mêmes conditions de contamination du sol d'Auzeville par le Cs (2 concentrations) ont été utilisées pour tenter d'observer des comportements contrastés en lien avec la distribution du Cs adsorbé sur les différents types de sites de fixation de la phase solide, notamment les argiles.

La durée d'exposition d'un tapis racinaire de raygrass est une semaine. Les parties hautes du dispositif (tapis racinaires) sont préalablement mis en état de carence en K (pendant la phase de pré-culture des plantules en hydroponie) afin de maximiser les performances d'exsudation (augmentation biodisponibilité) et de prélèvement.

Deux modalités d'exposition liées à la plante ont été choisies : la couche de sol est exposée soit à un seul tapis (durée d'exposition du tapis racinaire : 1 semaine), soit successivement à 3 tapis (3 X 1 semaine), afin de tenter d'exploiter au mieux la fraction disponible du Cs de manière. Au total, 24 rhizotests complets ont été réalisés.

Le test est conduit en chambre de culture (Weiss SGC120) programmée avec un cycle de 8h jour/12h nuit, aux températures respectives de 22/20°C, une humidité relative de 60%, et un éclairage de $150 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

4.1. Dispositif expérimental

Le rhizotest se compose de 3 parties principales : la partie haute contient la plante, la partie intermédiaire contient la couche de sol, et la partie basse contient la solution comme le montre la **Figure II.5**.

Les racines et les graines ainsi que la partie aérienne des plantes sont séparées par des grilles métalliques de 1 à 2 mm d'épaisseur. Les 3 parties du rhizotest sont séparées mécaniquement par des toiles en nylon (maille de 20 μm) qui assurent la continuité et le transfert des flux d'eau et des éléments chimiques entre ces différentes parties. Les toiles doivent être bien tendues. Le pot contenant la solution nutritive, pauvre en K (pour maximiser les performances d'exsudation et du prélèvement), assure le maintien du bon fonctionnement et la nutrition des plantes ainsi que l'humidification par capillarité.

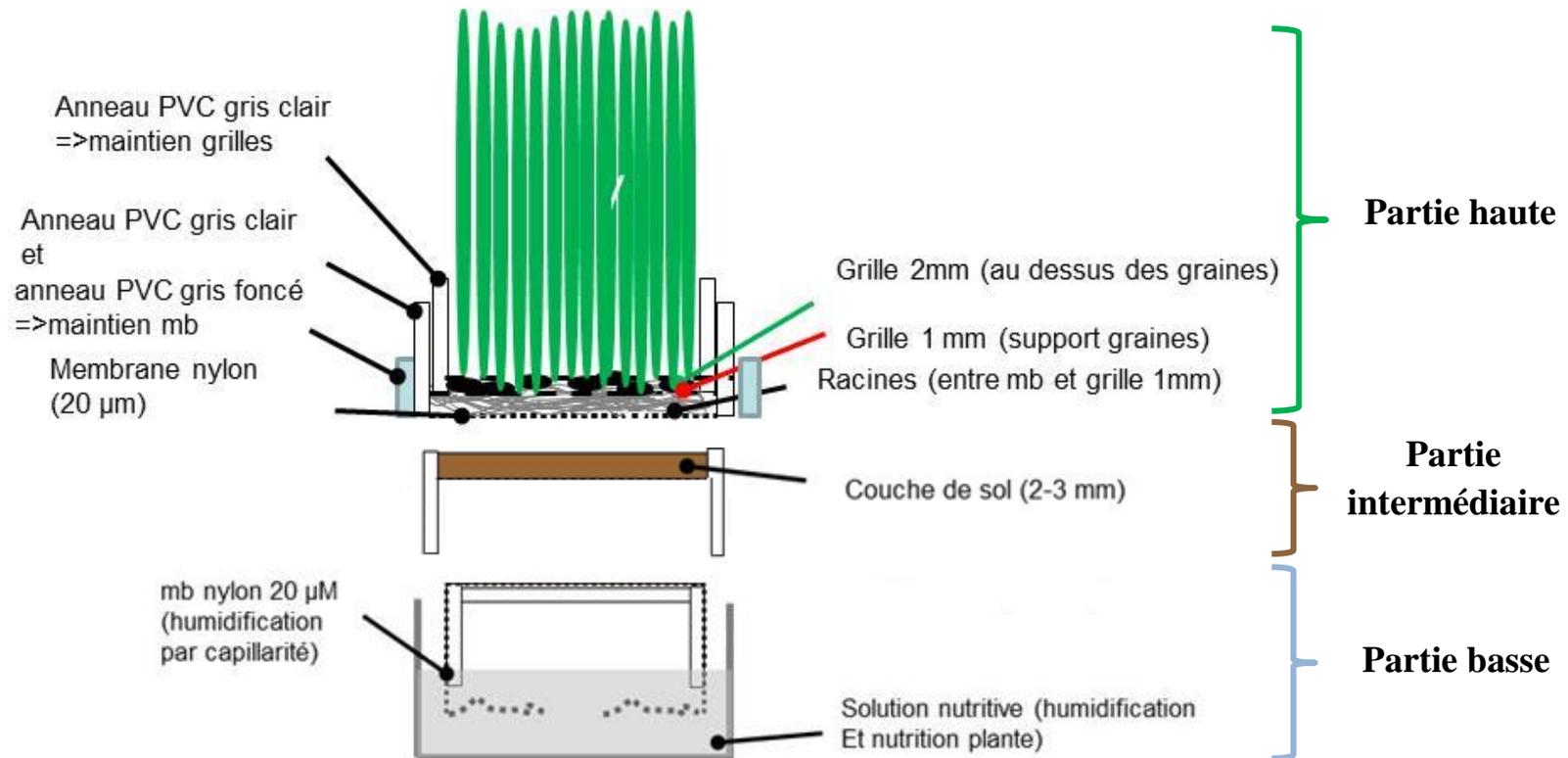


Figure II.5 : Représentation schématique du dispositif expérimental rhizotest.

4.2. Protocole expérimental

4.2.1. Phase de préculture

Cette phase est réalisée sur la partie haute du dispositif (cf. **Figure II.6**). Le dispositif utilisé pour la première étape, est conçu pour permettre aux semences de germer et aux plantules de se développer en hydroponie afin de former un tapis racinaire dense et plan.

1.5 g de graines de ray-grass sont apportés par rhizotest (quantité optimales déterminée à la suite de tests préliminaires). Les rhizotests sont placés sur 2 épaisseurs de tissu non tissé (ou sopalin) imbibé de solution nutritive assurant une bonne humidité des graines, dans un bac couvert et placé à l'obscurité pendant 7 jours, temps nécessaire à la germination et pour débiter la croissance.

Puis les dispositifs sont placés en condition hydroponique sur le dispositif représenté dans la **Figure II.6**. Du matériel d'aquariophilie (bulleurs céramique, tuyaux PVC et pompes) est utilisé pour assurer un bullage de la solution chaque jour pendant 1h.

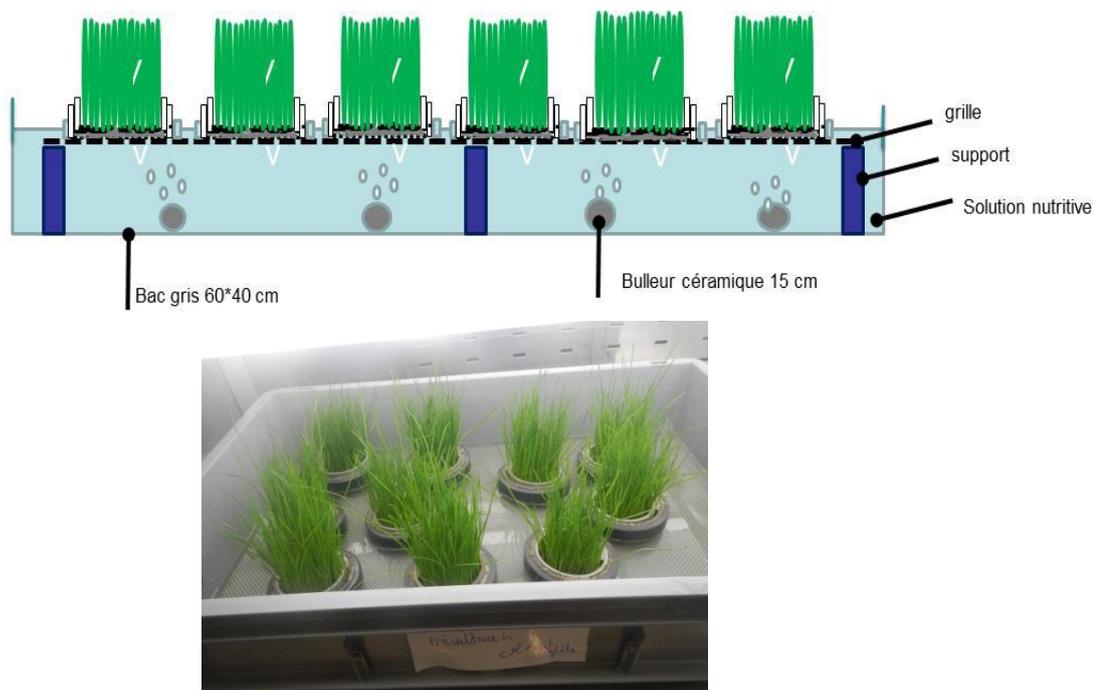


Figure II.6 : Phase de préculture en rhizotests en milieu hydroponique.

La solution nutritive est un milieu complet classique type Hoagland/2 (Hoagland and Arnon, 1950) (dilué 2 fois). On fabrique le volume de solution voulu en apportant un volume donné de solutions mères concentrées 1000 fois de chaque sel (macronutriments) ou ensemble de sels (micronutriments). La composition finale de la solution est la suivante : 2 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.75 mM MgSO_4 , 9.25 μM H_3BO_3 , 3.6 μM MnSO_4 , 3 μM ZnSO_4 , 0.79 μM CuSO_4 , 74 nM $(\text{NH}_4)_6\text{M}_2\text{O}_7$, 500 μM H_3PO_4 , 3mM KCl et 10 μM FeEDTA avec 3.5 mM MES (acide bêta-morpholinoéthanesulfonique, tampon pH=5.8). Les rhizotests sont laissés sur cette solution pendant 10 jours après sortie de l'obscurité.

Les plantules sont ensuite placées en carence potassique pendant 5 jours pour obtenir la physiologie désirée. Pour ce faire les rhizotests sont transférés sur une nouvelle solution nutritive pour ne pas apporter de K au-delà de 10 μM , nommé « low $K_{\text{rhizotest}}$ » de composition suivante : 2 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.75 mM MgSO_4 , 9.25 μM H_3BO_3 , 3.6 μM MnSO_4 , 3 μM ZnSO_4 , 0.79 μM CuSO_4 , 74 nM $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, 0.5 mM H_3PO_4 , 0.5 mM, **10 μM KCl** et 10 μM FeEDTA avec 3.5 mM MES.

La composition de la solution nutritive low $K_{\text{rhizotest}}$ est modifiée par rapport à la norme. Pour se faire on se base sur la solution nutritive utilisée pour la mise en carence en ne gardant que les éléments nutritifs nécessaires à la survie des plantes (macronutriments) et en diminuant la quantité de phosphore : 2 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.75 mM MgSO_4 , 50 μM H_3PO_4 , 10 μM KCl.

A l'issue de la préculture et de la phase de mise en carence, 3 rhizotests sont prélevés afin de mesurer la biomasse et le statut K des plantes avant exposition. Cette phase sera détaillée par la suite.

4.2.2. Conditionnement du sol

Du sol préalablement tamisé à 2 mm et séché a été fourni par l'INRA de Montpellier (UMR Eco&Sols). En raison de la texture et le taux d'argiles dans le sol d'Auzeville et afin d'éviter éviter qu'il y ait trop de poussières qui pourraient être inhalées après contamination au ^{137}Cs , la teneur en eau du sol doit être comprise entre 8 et 10% pour pouvoir être manipulé facilement et réparti de façon homogène et reproductible dans les différents dispositifs expérimentaux. Pour obtenir une couche de 3 mm, environ 26 g de sol humide sont nécessaires, soit environ 24 g de sol sec. Environ 290 g de sol sec ont été utilisés par chaque condition de contamination, soit 12 rhizotests.

Le sol a été contaminé à l'aide d'une solution contenant du Cs stable et du ^{137}Cs . Comme indiqué auparavant, deux concentrations de Cs initiales ont été utilisées : $4.1 \cdot 10^{-4}$ M et $3.5 \cdot 10^{-2}$ M, qui ont conduit à l'obtention de deux lots de sols contaminés à hauteur de $1.23 \cdot 10^{-4}$ et $1.05 \cdot 10^{-2}$ mol kg^{-1} de sol sec, respectivement, en admettant que la totalité du Cs est adsorbée par le sol. L'activité spécifique ciblée grâce aux activités spécifiques de ces solutions (environ 6700 Bq mL^{-1}) est 2000 Bq g^{-1} de sol sec.

La contamination (**Figure II.7**) a été réalisée par dépôt, goutte à goutte, d'un volume connu de chaque solution (10 mL) sur une masse connue de sol humide (représentant environ 54 g de sol humide, soit 50 g de sol sec), répartie de façon homogène dans un cristalliseur en verre. Cette opération a été répétée autant que nécessaire pour obtenir une masse de sol suffisante à l'ensemble des expérimentations prévues (soit 2 lots de 290 g de sol sec). Environ 1 g de sol est prélevé à chaque étape et pour chaque condition pour estimer la teneur en eau initiale.

Le lot de sol ainsi constitué est laissé sous hotte aspirante afin qu'il puisse sécher jusqu'à une teneur en eau résiduelle de 8 à 10%. Le lot est alors mélangé afin de tel sorte à assurer son homogénéisation. Des aliquotes de sol sont finalement prélevées afin de vérifier l'homogénéité du lot. La contamination du sol peut être considérée assez homogène sur les

couches de sol puisque l'incertitude de la $[Cs]_{ini} = \pm 3\%$ en moyenne pour les 2 conditions testées.

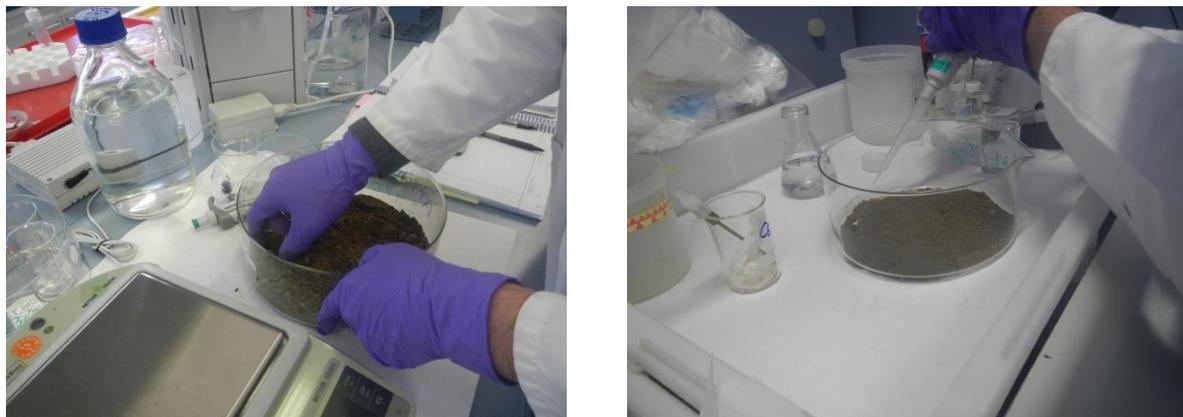


Figure II.7 : Phase de préparation et de contamination des lots de sol.

4.2.3. Phase d'exposition au sol

Dans les parties intermédiaires des rhizotests, une couche mince de sol contaminé (≈ 3 mm) est placée dans la partie basse du dispositif (**Figure II.8**).



Figure II.8 : Photos de la partie intermédiaire de rhizotests avant et après remplissage de sol.

Les parties hautes ont été réparties de manière aléatoire sur les rhizotests après avoir sélectionné le lot le plus homogène possible sur des critères visuels (parties aériennes et tapis racinaire).

Un volume de 850 mL de solution a apporté dans chaque pot. Les parties hautes et basses des rhizotests sont mises en contact pendant 7 jours (**Figure II.9**). Pour les rhizotests conduits pendant 3 semaines (3 X 1 semaine, analyse du sol en t3), un échange de parties hautes est réalisé à la fin de la 1^{ère} (t1) et de la 2^{ème} semaine.

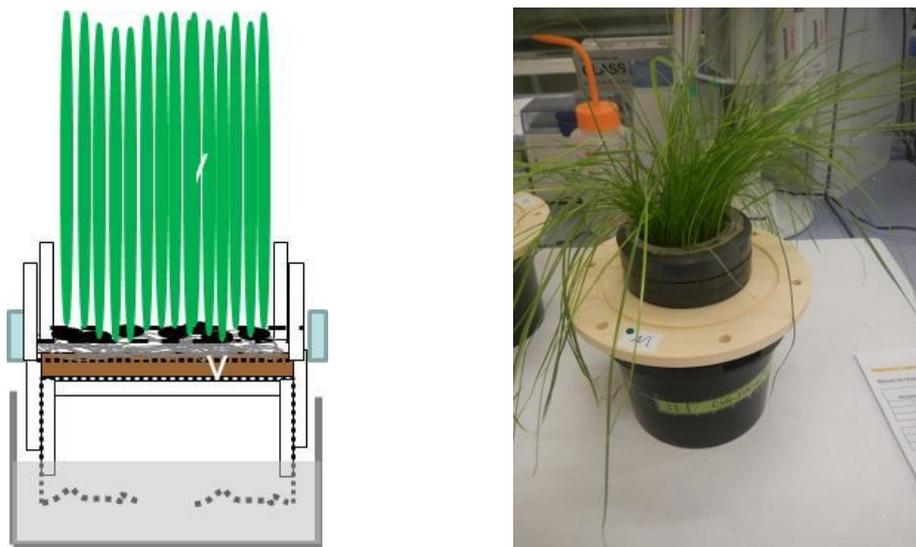


Figure II.9 : Schéma et photo d'un rhizotest complet.

Les dispositifs sont pesés chaque jour (t1) ou tous les 2 jours (t3) afin de suivre de manière régulière les pertes en eau (évaporation du sol + évapotranspiration des plantes). Les pertes mesurées sont compensées avec de la solution nutritive fraîche (low $K_{\text{rhizotest}}$ sans les macronutriments).

Trois rhizotests par condition ont été laissés sans plantes et couverts d'une partie haute vide pour simuler l'effet occultant de la biomasse afin de servir de témoin.

4.3. Echantillonnages et analyses

4.3.1. Tapis racinaires

Une photographie des tapis racinaires par transparence à travers la membrane est réalisée avant chaque déploiement sur les rhizotests de façon à pouvoir évaluer le pourcentage de recouvrement, c'est-à-dire la surface potentiellement active pour l'absorption (**Figure II.10.a**). Cette analyse ne permet pas de faire une quantification très précise car la transparence de la membrane n'est pas totale et les racines ne sont pas colorées, ce qui peut rendre difficile la détection des zones non colonisées ou peu colonisées. La vision par transparence de la grille basse montre les zones non couvertes par des racines. Les parties non couvertes par les racines sont coloriées en noir sur les photos de sorte d'avoir un contraste net (**Figure II.10.b**). Les photos coloriées sont ensuite analysées avec le logiciel ImageJ et plus particulièrement son outil d'analyse de particules. Pour ce faire, sur chaque photo, la zone du rhizotest est isolée par l'outil de sélection adapté, la photo est ensuite transformée en noir et blanc. Les paramètres de l'outil de seuil (threshold) sont ensuite modifiés de telle sorte à obtenir un contraste optimisé entre le fond blanc et les tâches noires (soit les tâches coloriées soit le fond intégral lorsqu'il s'agit de mesurer la surface totale, **Figure II.10.c**). L'outil d'analyse de particules est ensuite appliqué. On obtient un dessin des particules numérotées (**Figure II.10.d**) et le tableau d'analyse correspondant, ce qui permet d'enlever les tâches parasites. Au final on obtient une valeur de surface non couverte par les racines (surface

noire) et une valeur de surface totale. Le rapport des 2 permet de calculer le % de surface de rhizotest non couvert.

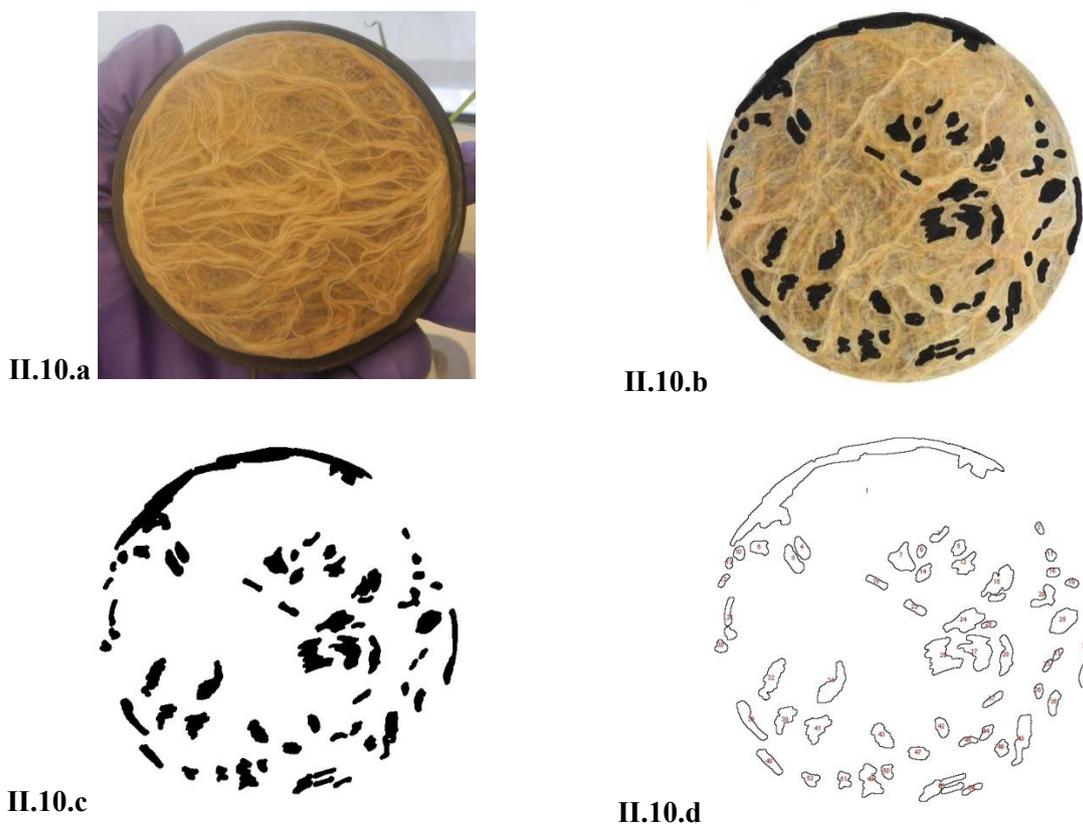


Figure II.10 : Procédure d'analyse des surfaces non occupées par les racines.

A la fin d'une période d'exposition, les rhizotests sont échantillonnés.

4.3.2. Solution nutritive

Celle-ci est évacuée après constitution d'un échantillon composite de chaque groupe de 3 rhizotests pour mesurer l'activité en ^{137}Cs . Cette mesure est destinée à i) contribuer à déterminer le bilan d'activité et ii) à orienter les effluents vers la bonne filière d'évacuation des déchets

4.3.3. Sol

La couche de sol humide en haut de chaque rhizotest est récupérée (**Figure II.11**). Les rhizotests plantés sont échantillonnés individuellement et les rhizotests non plantés sont échantillonnés de manière groupée. Les échantillons de sol récupérés ont été pesés avant et après séchage afin d'estimer la teneur en eau des couches de sol en haut des rhizotest. La disponibilité du Cs dans le sol, avant et après exposition au(x) tapi(s) racinaire(s) a été évaluée à l'aide d'une série de 4 extractions (désorption) en réacteurs fermés (batch classique)

selon le protocole décrit précédemment : 3 extractions d'une heure et une dernière extraction d'une semaine (sauf à t1). Environ 3 g de sol sec ($\approx 4-5$ de sol humide) ont été prélevés de chaque pot pour réaliser ces extractions. La solution d'extraction utilisée est la solution nutritive low $K_{\text{rhizotest}}$.



Figure II.11 : Ouverture d'un rhizotest non planté après 1 semaine et échantillonnage du sol.

4.3.4. Plantes

Trois compartiments sont séparés avec un scalpel en fonction de leur position par rapport aux deux grilles : les racines en contact avec la membrane sont récupérées en rasant au contact de la face inférieure de la grille inférieure, les feuilles, sont isolées en rasant au contact de la face supérieure de la grille supérieure, et les graines (racines non en contact et graines) entre les 2 (**Figure II.12**). La biomasse fraîche et la biomasse sèche après 4 jours à l'étuve à 60°C sont déterminées pour ces trois compartiments. Les échantillons sont minéralisés sur bain de sable à 150°C, dans des béchers (feuilles) ou dans des tubes à scintillation (graines, racines) avec un mélange HNO_3 65% (40/10 mL selon les contenant respectifs) / H_2O_2 30% (3/10 mL). Les plantes destinées à la mesure de K et Cs initial sont minéralisées avec de l' HNO_3 . Après évaporation à sec, les échantillons sont repris dans 5 mL d' HNO_3 2% v/v.

La biomasse est mesurée sur 3 rhizotests témoin au moment du déploiement d'un lot de tapis (biomasse initiale) et à la fin de la semaine d'exposition (biomasse individualisée selon la condition d'exposition).

Les échantillons destinés à l'analyse du ^{137}Cs (solution nutritive et plantes) sont additionnés de 15 mL Instagel-Plus (Perkin-Elmer) et analysés par scintillation liquide (Wallac Quantulus, temps de comptage 30 min). Les échantillons destinés à l'analyse du K sont dilués (dilution 1/10 pour les échantillons de racines et 1/25 pour les autres) puis analysés par ICP-AES.

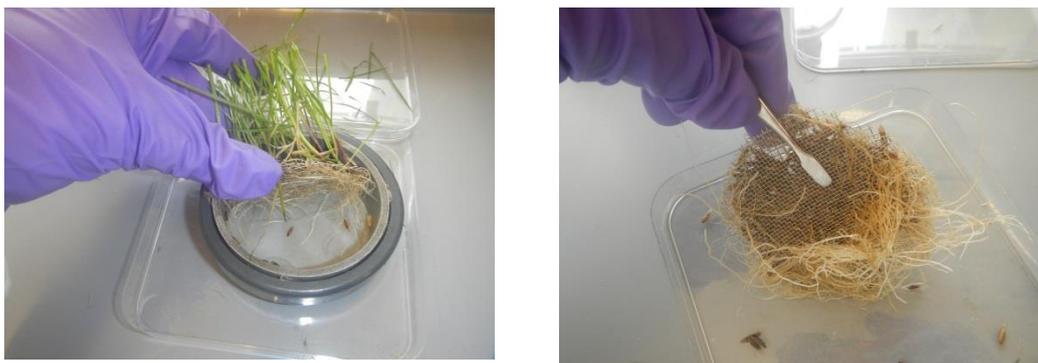


Figure II.12 : Vue de la récupération du raygrass sur un dispositif et en cours d'échantillonnage des racines.

III. CHAPITRE 3 : Développement d'un modèle mécaniste pour la sorption du Cs sur les phases argileuses : Article publié dans Applied Geochemistry

1. Introduction

Ce travail de thèse considère que l'adsorption du césium par les minéraux argileux phyllosilicatés est le processus qui contrôle majoritairement sa disponibilité environnementale dans les sols et les sédiments (cf. partie 3 du **CHAPITRE I**). Les intérêts majeurs de l'utilisation d'une approche mécaniste sont (i.) sa généralité c'est-à-dire sa validité dans des conditions physico-chimiques variables, sur une large gamme de concentration du contaminant, différents sols... et (ii.) son potentiel de prédiction dans des systèmes naturels et des domaines d'application plus larges. En conséquence son application pour décrire le processus de sorption dans des systèmes binaires (minéral-cation) constitue la première étape pour prédire ce processus dans les sols. La deuxième étape est de vérifier si les propriétés de sorption d'un mélange de minéraux argileux naturels peuvent être calculées par l'utilisation de l'approche additive des contributions des composantes réactives (Missana et al., 2014b).

2. Résumé en Français

L'objectif de cette étude est de proposer un outil opérationnel pour simuler la sorption du Cs sur les minéraux argileux et les matériaux argileux qui nécessite le minimum de paramètres d'entrée (i.e. parcimonieux) et qui peut être utilisé pour une large gamme de cations (alcalins, alcalino-terreux, métaux et radionucléides) et de conditions expérimentales (robuste). Le modèle développé est basé sur l'analyse critique et la mise en œuvre des modèles mécanistes disponibles dans la littérature afin de décrire l'adsorption du césium par les principaux minéraux phyllosilicatés (principalement des modèles d'échange d'ions multi-sites). Il ne prétend pas expliquer la nature des mécanismes de sorption. Ce travail d'analyse et de mise en œuvre des modèles existants a montré que leur domaine de validité est généralement limité aux conditions physico-chimiques propres à chaque étude expérimentale. Dans cette mesure, ce travail a débouché sur la formulation d'un nouveau modèle mécaniste, robuste et parcimonieux, combinant deux modèles d'adsorption : (i.) le modèle à couche diffuse (DLM) avec une approche 1-pK, pour rendre compte de l'adsorption des cations au niveau des sites hydroxyles situés en bordure des feuillets (FES), et (ii.) le modèle d'échange d'ions pour l'adsorption des cations au niveau des sites de charges permanentes (les surfaces planes basales et interfoliaires). Cette approche a été utilisée pour simuler l'adsorption du Cs sur trois phases minérales (minéraux argileux) pures : l'illite, la montmorillonite et la kaolinite, sous de larges gammes de conditions physico-chimiques (force ionique, concentrations en Cs et cations compétiteurs), et les résultats ont été validés par rapport à des données expérimentales issues de la littérature.

Le modèle mécaniste proposé a ensuite été évalué sur des matériaux argileux naturels contenant différents minéraux argileux (données expérimentales extraites de la littérature), soit en considérant seulement la phase minérale prédominante, dans la limite où la contribution des autres phases minérales est négligeable, soit en utilisant l'approche par addition des contributions de chaque composante minérale argileuse (illite, montmorillonite et kaolinite). Lors de cette application, les paramètres du modèle initialement ajustés à partir des phases minérales pures, n'ont pas été modifiés, et ce pour toutes les conditions physico-chimiques étudiées.

Les résultats de modélisation et les confrontations modèles-modèles et modèles-mesures effectuées montrent que, contrairement aux modèles d'échange d'ions multi-site, l'approche de modélisation alternative combinant la complexation de la surface et l'échange d'ions (1-pK DL/IE) permet de reproduire la majorité des données expérimentales. Ceci constitue un avantage majeur par rapport aux différents modèles existants en termes de prédiction pour des systèmes naturels sur une large gamme de conditions physico-chimiques. Ces travaux de confrontation ont par ailleurs permis de montrer que l'effet électrostatique (décrit par l'approche DLM) sur la sorption du Cs sur les minéraux argileux et matériaux argileux naturels étudiés peut être négligée, ce qui permet de simplifier encore le paramétrage du modèle.

Sur la base des observations effectuées sur des systèmes statiques (batch), il a été démontré que l'illite est la principale phase réactive dans un mélange de minéraux argileux (matériaux argileux naturels), et que l'approche additive des composantes réactives est capable de rendre compte correctement des autres minéraux argileux dès que leur contribution à la sorption totale du Cs devient significative. Si l'application du modèle alternatif proposé est très satisfaisante à l'échelle des basses concentrations en Cs ($< 10^{-4}$ mol L⁻¹), le modèle tend cependant à sous-estimer la quantité de Cs adsorbée pour les concentrations plus élevées.

3. A robust and parsimonious model for caesium sorption on clay minerals and natural clay materials: application to natural soil (Cherif et al., 2017 - Applied Geochemistry)

Mohamed A. Cherif^a, Arnaud Martin-Garin^a, Frédéric Gérard^b and Olivier Bildstein^{c,*}

^aIRSN, PRP-ENV/SERIS, Laboratory of Biogeochemistry, Bioavailability and Transfers of radionuclides, Bldg. 183 - BP3, 13115 Saint-Paul-Lez-Durance Cedex, France

^bINRA, UMR Eco&Sols - Functional Ecology and Biogeochemistry of Soils & Agroecosystems, Place Pierre Viala, 34060 Montpellier, France

^cCEA, DEN, Laboratory for Transfer Modelling in the Environment, Bldg. 727, 13108 Saint-Paul-lez-Durance cedex, France

ARTICLE INFO

Keywords: Modelling, Caesium, Sorption, Pure clay minerals, Natural clay materials.

ABSTRACT

Caesium (Cs) is one of the most studied radionuclides in the fields of nuclear waste disposal and environmental sciences. The overall objective of this work is to improve the tools designed to describe and predict migration, retention, and bioaccumulation processes in the geosphere and the biosphere, particularly in the soil / solution soil / plant roots systems. Cs sorption on clay minerals has been extensively measured and modelled because these minerals control Cs mobility and (bio)availability in the environment.

A critical analysis of published experimental data on Cs sorption by clay minerals and natural clay materials along with the different models was performed in an attempt to elaborate and evaluate a generic model for Cs sorption. This work enabled us to propose a robust and parsimonious model for Cs sorption, which combines the surface complexation and cation exchange approaches invoking only two types of surface sites: frayed edge and exchange sites. Our model, referred to as the “1-pK DL/IE model”, takes into account the competition between Cs and other cations as well as the influence of the ionic strength and pH of the solution.

This model was successfully calibrated for Cs sorption on three reference clay minerals (illite, montmorillonite and kaolinite), in a wide range of Cs concentrations and physicochemical conditions. Using the same parameters, we tested our model on several natural clayey materials containing a single to several clay minerals. The goodness-of-fit obtained with natural materials containing a single clay mineral demonstrates the robustness of the model. The results obtained with natural mixed clay materials confirm the predictive capability of the model and also allowed us to test the sensitivity to the mineral composition of these materials (uncertainties). We found that illite is usually the most reactive clay mineral with respect to Cs sorption and that component additivity is applicable when the contribution of other clay minerals becomes non negligible. The whole set of model-measurement comparisons performed in this study provides a high level of confidence in the capabilities of the 1-pK DL/IE model as an interesting predictive tool.

*Corresponding author.

E-mail address: olivier.bildstein@cea.fr (O. Bildstein).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.10.017>

Received 3 April 2017; Received in revised form 30 September 2017; Accepted 24 October 2017
0883-2927/ © 2017 Published by Elsevier Ltd.

3.1. Introduction

Since decades the pollution of natural ecosystems by radionuclides has become a major concern for society. *In particular, caesium (Cs) is widely studied by environmental scientists using different analytic and experimental techniques* (Benedicto et al., 2014b; Bostick et al., 2002; Chorover et al., 2003; Missana et al., 2014a; Savoye et al., 2012; Wendling et al., 2005). *One of the Cs radio-isotopes, ^{137}Cs , is an important fission product from the irradiation of uranium-based fuels, has a relatively long life ($t_{1/2} = 30$ years), and constitutes a significant radioecological hazard due to its hard gamma emission.* After release of radioactivity into the environment, this radioelement is considered as the main source of contamination of soils (Avery, 1996; Strebl et al., 1999) and the principal source of radioactivity of nuclear waste in the timeframe of the first one hundred years. *Moreover, radiocaesium always exists as the monovalent cation Cs^+ , with chemical properties similar to potassium (K^+)* (Kamei-Ishikawa et al., 2011; Roca and Vallejo, 1995), *having very high solubility* (Benedicto et al., 2014b; Fuller et al., 2014; Missana et al., 2014b; NDA, 2010). *Cs mobility* in soils environment is also known to be significantly influenced by retention capacity for Cs^+ (Avery, 1996; Strebl et al., 1999).

Understanding the processes that control the bioavailability and mobility of Cs in the biosphere and geosphere constitutes a major challenge that has to be tackled in order to provide a good estimate of its health and ecological hazard. Geochemical reactions, particularly those occurring at mineral/water interfaces, closely control the fate and behavior of the major elements or trace in these systems (Koretsky, 2000). The adsorption/desorption process (i.e. sorption) generally dominates the interactions between Cs and soil as this element hardly forms solid species in natural environments (Dzene et al., 2015).

Clay minerals are often invoked as the most important minerals that control the bioavailability and mobility (migration-retention) of Cs in subsurface (e.g. soils and sediments) and groundwater environments (Bostick et al., 2002; Chorover et al., 2003; Missana et al., 2014a; Savoye et al., 2012; Shenber and Eriksson, 1993; Wendling et al., 2005). In soils, the most efficient carrier phases of Cs^+ are clay minerals, especially 2:1 layer clays, with a permanent charge arising from isomorphic substitution (Bostick et al., 2002; Comans et al., 1991; Comans and Hockley, 1992; Cornell, 1993; Maes and Cremers, 1986; Nakano et al., 2003; Sawhney, 1972; Watanabe et al., 2012); firstly because of their ubiquity and secondly because they have large specific surface areas with a high density of (negatively and positively) charged surface sites (Kraepiel et al., 1999; Langmuir, 1997).

Among the different properties of Cs/clay mineral interactions, the non-linear Cs sorption isotherms on phyllosilicate clays, such as illite (Bradbury and Baeyens, 2000; Cornell, 1993; Eliason, 1966; Missana et al., 2004; Poinssot et al., 1999; Staunton and Roubaud, 1997;

Wahlberg and Fishman, 1962), is considered to be the result of the heterogeneity of the surface adsorption sites. (i.) High affinity sites, which adsorb strongly and specifically Cs, are located on the edges of clay minerals and are therefore usually termed as « Frayed Edge Sites » (FES) (Brouwer et al., 1983; Eberl, 1980; Francis and Brinkley, 1976; Jackson, 1963; Maes and Cremers, 1986; Poinssot et al., 1999; Rich and Black, 1964; Sawhney, 1972; Zachara et al., 2002). (ii.) The remaining sites, which have a lower, non-specific, affinity for Cs, are present in large quantities and located on planar surface and mainly constitute the cation exchange capacity (CEC). On these sites, the adsorption of Cs strongly depends on the composition of the cationic exchangeable population, since the adsorption reaction partly proceeds as cation exchange (Cornell, 1993; Rigol et al., 2002; Staunton and Roubaud, 1997; Zachara et al., 2002). Cs can also be selectively fixed on interlayer sites of phyllosilicate clays (Rigol et al., 2002; Salles et al., 2013). Adsorption therefore depends on the relative affinities of Cs, the nature of the competitive exchanging cations, pH and the ionic strength.

Specially, caesium adsorption mechanisms on illite has received a lot of attention for several decades and different studies were produced that inferred the prevailing mechanism (Sawhney, 1972) and, more recently, gave spectroscopic evidence that Cs initially sorbs on illite FES and can eventually enter into the interlayer and be incorporated into the mineral structure (Fuller et al., 2015; Lee et al., 2017). Cesium adsorption on vermiculite and montmorillonite was described by Bostick et al. (2002) as a function of surface coverage using EXAFS. These authors also found that inner-sphere surface complexes may form within the interlayer or at frayed edge sites and were less accessible than outer-sphere complexes. None of these studies exclude the possibility of having Cs adsorbed onto amphoteric sites, at least in the early stage of sorption and this would account for the pH-dependency of Cs sorption as opposed to ion exchange in the interlayer. This aspect has received much less attention and experimental data is still lacking, especially for illite. Furthermore, the partial reversibility of Cs is difficult to reconcile with the “collapsed” interlayer resulting from Cs incorporation into the structure of illite (Comans et al., 1991; De Koning and Comans, 2004).

Several models have been developed in the last two decades in order to interpret and model non-linear Cs sorption onto mineral phases under specific conditions (homoionized mineral phases, many fixed experimental parameters such as pH and ionic strength) (Baeyens and Bradbury, 1997; Benedicto et al., 2014b; Bradbury and Baeyens, 2000; Brouwer et al., 1983; Chen et al., 2014; Gutierrez and Fuentes, 1996; Liu et al., 2004; Marques Fernandes et al., 2015; Missana et al., 2014a; Missana et al., 2014b; Montavon et al., 2006; Poinssot et al., 1999; Savoye et al., 2012; Silva, 1979; Zachara et al., 2002). However, no compilation or comparison study of these models has ever been proposed. Moreover, these models, whose parameters are obtained in a semi-empirical manner, do not take into account the effect of pH on the mineral surface charge: this implies that their transferability to heterogeneous environments is limited (Koretsky, 2000; Missana et al., 2008). Another important point is that these models were calibrated for specific physicochemical conditions proper to each study without considering the transferability to other conditions. This constitutes the major limitation of cation exchange models found in literature, which appear to be unsatisfactory to

predict Cs sorption a wide range of conditions in natural systems without any modification of the thermodynamic parameters.

The objective of this work was (i.) to establish a compilation of the current models describing Cs sorption on natural clayey materials and (ii.) to perform a cross-comparison of all these models with all the data available in the literature for pure clay minerals and for clay materials. (iii.) An alternative model was finally developed in order to improve the performance, the robustness and the predictability of the existing models, based on the combining approach (i.e. cation exchange and surface complexation models) described above, and requiring fewer parameters (i.e. parsimonious) than most of the others modelling approaches. It is designed to be capable of modelling Cs adsorption without any parameter changes over a larger range of chemical conditions (i.e. robustness). We calibrated this model with all the data available in the literature for pure clay minerals (illite, montmorillonite, and kaolinite) and we assessed its validity for clay materials of increasing complexity, ranging for relatively simple materials containing only a single clay mineral to materials such as bentonite and claystones containing several types of clay minerals.

3.2. Material and methods

3.2.1. Available data on clay minerals and clay materials

A compilation of existing experimental and modeled data found in the literature was performed in order to evaluate the existing models for Cs sorption on clay minerals and the one developed here. These data are mostly constituted by Cs sorption isotherms on the most common clay minerals, i.e. illite, montmorillonite, and kaolinite (243 observations), and on a variety of clay materials (378 observations) (**Table III.2** and **Table III.4**). The adsorption data usually presented in the form of a distribution coefficient (K_d) for the adsorbed Cs as a function of Cs concentration in solution at equilibrium or as a function of pH. The distribution coefficient between the solid and the liquid phase, K_d ($L\ kg^{-1}$), is calculated using the following relationship:

$$K_d = \frac{[Cs_{tot}] - [Cs_{eq}] V}{[Cs_{eq}] m} \quad \text{(III.1)}$$

where $[Cs]_{tot}$ is the total Cs concentration of the suspension ($mol\ L^{-1}$), $[Cs]_{eq}$ is the Cs concentration in solution at equilibrium ($mol\ L^{-1}$), m/V is the solid: liquid ratio with m the mass of the clay (kg), and V is the volume of the liquid (L).

Table III.1 shows the different clay minerals considered in the present investigation, together with their mineralogical properties and the experimental conditions used in the studies. The most abundant set of experimental data concerns illite with a total 191 observations. Fewer experimental data were found for montmorillonite (51 observations) and kaolinite (67 observations). All the clay minerals had been purified and homoionized in Na, K, Ca or NH_4 before performing Cs sorption. The different types of illite considered in this investigation have different origins (Le Puy, Rojo Carbonero and Morris), but exhibit consistent values for the cationic exchange capacities (CEC) and Specific Surface Area (SSA) (**Table III.1**). Note

that the illite from Le Puy-en-Velay is usually considered as the “reference” illite and its parameters are preferentially used in several studies (Bradbury and Baeyens, 2000; Chen et al., 2014; Maes et al., 2008; Marques Fernandes et al., 2015).

The experimental conditions (i.e. ionic strength and major cation concentration) used in Cs sorption experiments performed on simple clay materials (Rojo Carbonero clay, MX-80 bentonite, Boda claystone and Hanford sediments) are listed in **Table III.2** and **Table III.3**, along with their mineralogical properties, the type and content of clay mineral. The experimental data obtained with clay materials containing different clay minerals (FEBEX clay, San Juan clay, Callovo–Oxfordian samples, Opalinus clay and Boom clay) and the corresponding experimental conditions are summarized in **Table III.4** and **Table III.5**.

Table III.1 : List of clay minerals considered in the present investigation, together with mineralogical properties, the corresponding reference works and the experimental conditions used in these studies. *n* stands for the number of observations, *I* corresponds to the ionic strength, and *m/V* stands for the solid: liquid ratio.

Clay mineral	CEC (meq kg ⁻¹)	SSA (m ² g ⁻¹)	Reference	n	Major cations	I (mol L ⁻¹)	m/V (g L ⁻¹)	pH	[Cs] _{tot} (mol L ⁻¹)
Le Puy-en-Velay illite, Haute-Loire, France	225 ^a / 900 ^b	97	Benedicto et al. (2014b)	33	Na ⁺ / Ca ²⁺ / K ⁺	0.01	1	7	10 ⁻⁹ - 10 ⁻⁴
	127	97/129	Poinssot et al. (1999)	15 96	Na ⁺ Na ⁺ / K ⁺	0.1 0.01-1	1 1	6.8 2-10	8·10 ⁻⁹ - 10 ⁻⁴ 10 ⁻⁹
Rojo Carbonero illite, Spain	190	77	Missana et al. (2014b)	35	Na ⁺ / Ca ²⁺ / K ⁺ / NH ₄ ⁺	0.1	1	7	10 ⁻⁹ - 2·10 ⁻⁴
Morris illite, Illinois, USA	200	62	Brouwer et al. (1983)	12	K ⁺	0.002/0.02	1	7	2·10 ⁻⁹ - 4·10 ⁻⁴
SWy –montmorillonite, Wyoming, USA	940	---	Staunton and Roubaud (1997)	26	Na ⁺ / Ca ²⁺ / K ⁺	0.01	10	7	10 ⁻⁹ - 5·10 ⁻⁴
	838	740	Gorgeon (1994)	25	Cs ⁺	0.02	10	1-12	0.02
KGa-1-b Kaolinite, Washington, USA	20	10	Missana et al. (2014b)	37	Na ⁺ / Ca ²⁺ / K ⁺ / NH ₄ ⁺	0.1/0.2	10	7	6·10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻³
Sigma Kaolinite, synthetic	28	13.2	Gorgeon (1994)	30	Na ⁺ / Cs ⁺	1 / 0.01	10-50	1-12	10 ⁻⁸ / 0.01

^a collapsed; ^b decollapsed

Table III.2 : List of clay materials containing a single type of clay mineral, together with mineralogical properties, the reference works and the experimental conditions used in these studies. *n* stands for the number of observations, *I* corresponds to the ionic strength, and *m/V* stands for the solid: liquid ratio.

Clay material	CEC (meq kg ⁻¹)	SSA (m ² g ⁻¹)	Reference	n	Content and type of clay mineral	Major cations	I (mol L ⁻¹)	m/V (g L ⁻¹)	pH	[Cs] _{tot} (mol L ⁻¹)
Rojo Carbonero clay, Spain	110	43.7	Missana et al. (2014b)	48	57% illite	Na ⁺ / K ⁺ / NH ₄ ⁺	0.5 - 0.54 (NSW*)	10	7	2·10 ⁻⁹ - 10 ⁻²
MX-80 montmorillonite, Wyoming, USA	787±48	---	Montavon et al. (2006)	38	75-84 % montmorillonite	Na ⁺ / Ca ²⁺ /	0.037 (EBPW- 1 [†])	10	7.8	4·10 ⁻⁹ - 8·10 ⁻²
		30/31.3	Bradbury and Baeyens (2011)	38		K ⁺ / Mg ²⁺	0.7 (EBPW- 2 [†])	60	7.6	6·10 ⁻⁸ - 3·10 ⁻³
Hanford sediment, texas, USA	42.6 (Na) 82.5 (K) 46.9 (Ca)	---	Zachara et al. (2002)	93	NA	Na ⁺ / K ⁺ / Ca ²⁺	0.005 - 5	2 -100	7	1·10 ⁻⁹ - 9·10 ⁻²
Boda Clay, Mecsek, Hungary	113	---	Marques Fernandes et al. (2015)	18	50% illite	Na ⁺ / Ca ²⁺ / K ⁺ / Mg ²⁺	0.033 (SPW1 [§])	2.2	8	10 ⁻⁷ - 10 ⁻²

* Natural Saline Water; [†]Equilibrium Bentonite Pore Water; [§] Synthetic Pore Water;

Table III.3 : Chemical composition of pore waters of natural clay materials containing only one type of clay mineral.

Clay material	Rojo Carbonero clay	MX-80 montmorillonite		Boda Clay
Reference	Missana et al. (2014b)	Montavon et al. (2006)	Bradbury and Baeyens (2011)	Marques Fernandes et al. (2015)
Pore water	NSW*	EBPW-1 [†]	EBPW-2 [†]	SPW1 [§]
Units	mol L ⁻¹			
Na ⁺	3.95 · 10 ⁻¹	5.65 · 10 ⁻¹	3.7 · 10 ⁻²	1.7 · 10 ⁻²
K ⁺	1.9 · 10 ⁻²	2.8 · 10 ⁻³	4 · 10 ⁻⁴	1.8 · 10 ⁻⁴
Mg ²⁺	2.1 · 10 ⁻²	2.2 · 10 ⁻²	3 · 10 ⁻³	2.4 · 10 ⁻³
Ca ²⁺	2.3 · 10 ⁻²	3 · 10 ⁻²	5.9 · 10 ⁻³	3.1 · 10 ⁻³
NH ₄ ⁺	2 · 10 ⁻²	---	---	---
Sr ²⁺	---	2.92 · 10 ⁻⁴	---	---

* Natural Saline Water; [†]Equilibrium Bentonite Pore Water, two samples; [§] Synthetic Pore Water.

Table III.4 : List of natural clay materials containing several clay minerals (i.e. mixed-clays), considered in the present investigation, together with the reference works and the experimental conditions used in these studies. *n* stands for the number of observations, *I* corresponds to the ionic strength, and *m/V* stands for the solid: liquid ratio.

Clay material	Reference	n	Contents and types of clay minerals	Major cations	I (mol L ⁻¹)	m/V (g L ⁻¹)	pH	[Cs] _{tot} (mol L ⁻¹)
FEBEX clay, Almeria, Spain	Missana et al. (2014a)	106	93% smectite, with 10-15% of illite	Na ⁺	0.001-0.2	1-1.39	6.5	10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻⁴
		33		Ca ²⁺	0.1-0.3	1	6.5	10 ⁻⁹ - 5·10 ⁻⁴
		39		K ⁺	0.01-0.1	1	6.5	2·10 ⁻⁹ - 8·10 ⁻⁴
		18		Na ⁺	0.01-0.1	1	2-10	2.3·10 ⁻⁶
		12		Ca ²⁺	0.3	3.3	2-10	4·10 ⁻⁶ / 4·10 ⁻⁹
8	K ⁺	0.1	1	2-10	9.5·10 ⁻⁶			
San Juan clay, Spain	Missana et al. (2014b)	72	30-50% illite, 10-15% kaolinite, 5-20% smectite	Na ⁺ / K ⁺ / NH ₄ ⁺ and NSW*	0.46 - 0.54	10	9.4	2·10 ⁻⁹ - 10 ⁻²
Callovo–Oxfordian claystone, Paris basin, France	Chen et al. (2014)	50	illite–montmorillonite (I/M)	SPW-1 [§] SPW-2 [§]	0.1	2	7.2	5·10 ⁻⁹ - 10 ⁻⁴
	Savoie et al. (2012)	18		RPW [†]	0.1	1100	7.3	2·10 ⁻⁵ - 6·10 ⁻²
Opalinus Clay, Benken, Switzerland	Marques Fernandes et al. (2015)	16	17% illite, 30% I/M mixed layers, 21% kaolinite	SPW-3 [§]	0.23	13.5	7.8	10 ⁻⁸ - 10 ⁻²
Boom clay, Antwerp, Belgium	Maes et al. (2008)	6	10-45% illite, 10-30% I/S mixed layer, 5-20% kaolinite	RBCW [‡]	0.016	6.7	8.5	10 ⁻⁹ - 10 ⁻²

* Natural Saline Water, § Synthetic Pore Water, three samples, † Reference Pore Water, ‡ Reference Boom Clay Water

Table III.5 : Chemical composition of pore waters of natural clay materials containing several clay minerals (i.e. mixed-clays).

Clay material	San Juan clay	Callovo–Oxfordian claystone		Opalinus clay	Boom clay	
Reference	Missana et al. (2014b)	Chen et al. (2014)		Marques Fernandes et al. (2015)	Maes et al. (2008)	
Pore water	NSW*	SPW-1 [§]	SPW-2 [§]	RPW [†]	SPW-3 [§]	RBCW [‡]
Units	mol L ⁻¹					
Na ⁺	3.95·10 ⁻¹	4.6·10 ⁻²	4.2·10 ⁻²	4.1·10 ⁻²	1.64·10 ⁻¹	1.56·10 ⁻²
K ⁺	1.9·10 ⁻²	1·10 ⁻³	5.7·10 ⁻³	5.4·10 ⁻³	3.15·10 ⁻³	1.84·10 ⁻⁴
Mg ²⁺	2.1·10 ⁻²	6.7·10 ⁻³	7.7·10 ⁻³	7.7·10 ⁻³	8.69·10 ⁻³	6.58·10 ⁻⁵
Ca ²⁺	2.3·10 ⁻²	7.4·10 ⁻³	9.7·10 ⁻³	9.7·10 ⁻³	1.21·10 ⁻²	5·10 ⁻⁵
NH ₄ ⁺	2·10 ⁻²	---	---	---	---	---
Sr ²⁺	---	2·10 ⁻⁴	---	---	---	---

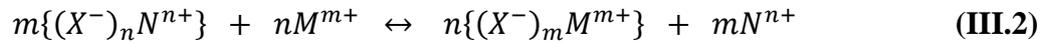
* Natural Saline Water, [§] Synthetic Pore Water, three samples, [†] Reference Pore Water, [‡] Reference Boom Clay Water

3.2.2. Sorption models

3.2.2.1. Ion Exchange

The theory of ion exchange is a macroscopic approach developed by Bolt (1982). This exchange involves the structural negative charge of mineral clays, which is compensated by cations adsorption within the interlayer space. In general, several exchange sites can be used to calibrate the exchange data. For the model developed here, we chose to start with a model containing only a single site with a capacity equal to the cationic exchange capacity (CEC).

The exchange of ions at the solid-water interface is usually described by reactions in which an equivalent amount of counter-ion charge is conserved. For a single negatively charged site $\equiv X^-$ (e.g. cationic exchange sites of the clays), the ionic exchange reaction involving ions N^{n+} et M^{m+} is expressed as follows:



Being reversible, the thermodynamic constant of cation exchange reactions is expressed by:

$$\frac{M}{N}K = \frac{[(X^-)_m M^{m+}]^n \cdot [N^{n+}]^m \frac{(f_{(X^-)_m M^{m+}}^n)}{(f_{(X^-)_n N^{n+}}^m)} \frac{(\gamma_{M^{m+}}^n)}{(\gamma_{N^{n+}}^m)}}{[(X^-)_n N^{n+}]^m \cdot [M^{m+}]^n} \quad \text{(III.3)}$$

where [] is the concentration of species in solution (mol L⁻¹) or adsorbed to the solid surface (mol kg⁻¹), and f and γ are the activities of the adsorbed and aqueous species, respectively.

In solutions of constant total molality, frequently, the ratio of the activity coefficients of the adsorbed species is nearly constant (the ratio is set to 1) (Gaines and Thomas, 1953), and the selectivity coefficient K_c is defined as follows (Jacquier et al., 2004; Savoye et al., 2012) :

$$\frac{M}{N}K_c = \frac{[(X^-)_m M^{m+}]^n \cdot [N^{n+}]^m \frac{\gamma_{M^{m+}}^n}{\gamma_{N^{n+}}^m}}{[(X^-)_n N^{n+}]^m \cdot [M^{m+}]^n} \quad \text{(III.4)}$$

3.2.2.2. Surface Complexation

Analogous to ion complexation in solution, ‘Surface Complexation Models’ (SCM) (Avena and De Pauli, 1998; Bradbury and Baeyens, 2002b; Davis et al., 1978; Davis and Kent, 1990; Ikhsan et al., 2005; Sposito, 1984) provide a molecular description of ion adsorption using an equilibrium approach that defines surface species, chemicals reactions, equilibrium constants, mass balances, and charge balances (Goldberg, 2013). This molecular approach was developed by Schindler et al. (1976) who have demonstrated that the adsorption of a cation on a positively charged surface is possible. These conceptual models take into account both the intrinsic affinity of surface sites for solutes and the coulombic interaction between the charged surface and the dissolved ions (Davis et al., 1978; Hayes and Leckie, 1987; Schindler et al., 1976).

Several chemical SCM have been developed during the last three decades to describe potentiometric titration and metal adsorption data at the oxide-metal solution interface and

have been very successful in describing adsorption processes (Goldberg and Criscenti, 2007). These models are distinguished by differences in their respective molecular hypotheses: each model assumes a particular interfacial structure, resulting in the consideration of various kinds of surface reactions and electrostatic correction factors to mass law equations (Davis and Kent, 1990).

3.3. Modelling approaches

3.3.1. Overview of existing models for Cs sorption on clay minerals

A wide range of multi-site ion exchange models were proposed in the literature to simulate experimental data and understand the non-linear Cs sorption behavior on clay minerals. For illite, cation exchange (CE) models with three exchange sites are usually considered (Benedicto et al., 2014b; Bradbury and Baeyens, 2000; Brouwer et al., 1983; Cornell, 1993; Fuller et al., 2014; Marques Fernandes et al., 2015; Missana et al., 2014b; Steefel et al., 2003). Such models have also been reported for Cs sorption onto smectites and kaolinite (Missana et al., 2014b). Furthermore, one-site CE models (Bradbury and Baeyens, 2010; Chen et al., 2014) and two-site models can also be found for smectites (Liu et al., 2004; Missana et al., 2014b; Poinssot et al., 1999; Zachara et al., 2002).

Poinssot et al. (1999) proposed a two-site CE model for illite, but they only considered the exchange reactions between Na^+ , or K^+ and H^+ . Savoye et al. (2012) have developed a 5-sites CE model for which selectivity coefficient values were calculated from Poinssot et al. (1999). Selectivity coefficients of CE models are usually obtained from batch-type experiments, measured with pure mineral phases in dispersed state at specific physicochemical conditions (nature of exchange cations, ionic strength, pH, contact time, concentration of some ion). The major differences between these models are the number of Cs sorption sites and the capacities of each site. These semi-empirical parameters calculated for each study fall in a relatively close range, considering that the uncertainty is up to $\pm 0.2 \text{ L kg}^{-1}$ (log unit) due to measurement uncertainty. Missana et al. (2014a) also note that selectivity coefficients vary with ionic strength for different clays.

The analysis of these models shows that only the “generalized caesium sorption” (GCS) model of Bradbury and Baeyens (2000) has been applied to different experimental data (Brouwer et al. (1983), Comans et al. (1991), Staunton and Roubaud (1997), and Poinssot et al. (1999)). No other data compilation and/or model comparison on experimental sorption data has been performed, leaving a wide range of choices for cation exchange modelling of Cs sorption onto illite without clear selection criteria. Note that the model proposed by Poinssot et al. (1999) corresponds to the GCS model without the planar site.

A large number of studies suggest that Cs adsorption depends on pH for various clay minerals (Akiba et al., 1989; Cornell, 1993; Torstenfelt et al., 1982). For instance, Poinssot et al. (1999) observed a small decrease in Cs sorption on illite, at pH lower than 4 and at low Cs concentration ($<10^{-8} \text{ M}$), where sorption onto the FES dominates (Fuller et al., 2014). This pH-dependent adsorption of trace elements, such as Cs^+ can easily be explained by analogy with the sorption properties of oxides (Kraepiel et al., 1999). The FES result from broken

bonds at the edges of clay crystals and hydroxyl groups, and contribute to the development of negative and positive charge (Cornell, 1993). They can potentially react with ions in solution to yield surface complexes (Koretsky, 2000) like pure oxides phases (Angove et al., 1997; Ikhsan et al., 1999; Kraepiel et al., 1999; Lackovic et al., 2003; Zachara and McKinley, 1993). These surface reactions may be described with a SCM, in which the FES are commonly called ‘variable charge sites’ and noted $\equiv\text{SOH}$ (Davis and Kent, 1990; Davis and Leckie, 1978; Sposito, 1984).

Metal and radionuclide (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Eu^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Cs^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Se^{2-} , F^- , Br^- and I^-) adsorption on clay minerals was successfully modeled in many studies using an approach combining cation exchange and surface complexation (Baeyens and Bradbury, 1997; Bruggeman et al., 2010; Charlet et al., 1993; Du et al., 1997; Gu and Evans, 2007, 2008; Gutierrez and Fuentes, 1996; Lund et al., 2008; Mahoney and Langmuir, 1991; Missana et al., 2009; Missana and Garcia-Gutiérrez, 2007; Stadler and Schindler, 1993; Tertre et al., 2006; Weerasooriya et al., 1998; Zachara and McKinley, 1993). This approach usually involves two distinct types of surface sites at the interface between the solid and the solution: (i.) $\equiv\text{X}^-$ groups bearing a permanent negative charge which account for the cation exchange part of sorption. Cations (e.g., Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) binding at this type of surface sites occurs through electrostatic interactions ; (ii.) amphoteric $\equiv\text{SOH}$ groups on FES with high affinity for metals and radionuclides but low site density which control protonation/deprotonation (i.e., pH-dependent) which account explicitly for the adsorption of background electrolyte.

Several authors have proposed sorption on amphoteric surface hydroxyl as a suitable mechanism for pH-dependent sorption, as opposed to mineral dissolution or H^+ exchange (Baeyens and Bradbury, 1997). Studies therefore considered the surface complexation mechanism for the description of trace Cs sorption on amphoteric hydroxyl groups of montmorillonite (on $\equiv\text{SOH}$ edge sites). For instance, Gutierrez and Fuentes (1996) used the triple layer model (TLM) to simulate the adsorption of Cs^+ onto Ca-montmorillonite. Two types of adsorption sites were considered to be responsible for Cs adsorption: interlayer and (frayed) edge sites. The dominant mechanism of adsorption was identified as specific adsorption in the edge sites which, although composing only 5% of the total adsorption sites, accounted for as much as 94% of Cs adsorption. Silva (1979) proposed combined approach for montmorillonite: (i.) a two-site ($\equiv\text{SOH}$ and $\equiv\text{TOH}$ groups) with a 1-pK Double Layer Model (DLM) and (ii.) a one-site cation exchange model. The authors have considered the complexation of Cs^+ and the Na^+ on $\equiv\text{SOH}$ and $\equiv\text{TOH}$ edges groups. This approach requires the fitting of 12 parameters which represents a major drawback. Hurel et al. (2002) have used another surface complexation model for the adsorption of cations (Cs^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}) on bentonite. Cs sorption was modeled on the silanol edge sites as well as cation exchange. Wang et al. (2005), also found that at high pH Cs^+ sorption onto bentonite was dominated by surface complexation.

To model Cs sorption on MX-80 bentonite, Montavon et al. (2006) used the simplified two-pK non-electrostatic model (NEM) from Bradbury and Baeyens (1997) to describe the pH-dependent interactions with clay edge surfaces in combination with a cation exchange in the interlayer and on the basal plane surfaces. This model is also very “expensive” in terms of

number of adjustable parameters (four SCM and two cation exchange sites). The authors noted that the parameters were only applicable for the conditions of their study. Bradbury and Baeyens (2010) proposed a unique selectivity coefficient ($K_c=15$) for all the Cs concentration range, which does not allow to account for the non-linearity of Cs sorption isotherm on MX-80 bentonite.

In summary, existing models are usually successful in reproducing a specific set of experiments but are often complex in terms of the number of adjustable parameters and implementation (2-pK TLM, 2-pK DLM...). Moreover, the applicability of these models is restricted to the data on which they were calibrated and their ability to predict Cs sorption in heterogeneous environments or natural systems appears therefore limited.

3.3.2. Building a new, robust and parsimonious model for caesium sorption

To model Cs sorption onto illite, montmorillonite and kaolinite, we tried to minimize the number of adjustable parameters to fit the largest number of sorption data sets by combining:

- A surface complexation model which is used to describe the adsorption of cations (protons, Cs, and cations from the background electrolyte) on a single FES site ($\equiv\text{SO}^{-0.5}$) with a high affinity for Cs but with very low site density,
- And an Ion Exchange model (IE), which is used to simulate the adsorption of cations on permanent negatively charged sites of planar surfaces of clay minerals, including outer-basal and interlayers sites ($\equiv\text{X}^-$), which have a low affinity for Cs but a high site density (i.e. large contribution to the global CEC). These sites will be called in this study “exchange sites”.

Our modelling methodology is similar to that introduced by Tournassat et al. (2013) as a “minimalist” modelling approach for sorption on high energy sites of montmorillonite edge surfaces, which attempts to minimize the number of adjustable parameters for modeling the largest number of sorption data and by using a 1-pK approach. This is an advantage over multi-site models available in the literature for Cs sorption on illite and montmorillonite, which have more than two sorption sites, with the exception of the model used by Poinssot et al. (1999).

As in many other studies (Baeyens and Bradbury, 1997; Bruggeman et al., 2010; Charlet et al., 1993; Gu and Evans, 2007; Gutierrez and Fuentes, 1996; Lund et al., 2008; Mahoney and Langmuir, 1991; Missana and Garcia-Gutiérrez, 2007; Stadler and Schindler, 1993; Tertre et al., 2006; Zachara and McKinley, 1993), we used a SCM to model the adsorption of cations on surface hydroxyl groups ($\equiv\text{SOH}$) localized in FES for two reasons : (i.) these models allow a mechanistic description based on the chemical nature of the adsorption process, and (ii.) they take into account both the intrinsic affinity of surface sites for solutes and the coulombic interaction between the surface charge and the dissolved cations (Davis et al., 1978; Hayes and Leckie, 1987; Schindler et al., 1976). We have chosen the Double Layer Model (DLM) (Dzombak and Morel, 1990; Huang and Stumm, 1973; Stumm et al., 1970), as several

previous authors (Bradbury and Baeyens, 1997; Hoch and Weerasooriya, 2005; Silva, 1979; Sverjensky and Sahai, 1996; Tertre et al., 2006; Tombácz and Szekeres, 2004; Wanner et al., 1996), because it is one of the simplest model available with fewer fitting parameters than other surface complexation models. Moreover, the values of reaction constants depend only on the nature of the solid and the adsorbing solute (not on pH, adsorbate concentration, ionic strength and solution composition; (Koretsky, 2000). For more details, see the DLM description in the **Appendix B.1**.

We selected the 1-pK approach (Van Riemsdijk (1979) ; Bolt and Van Riemsdijk (1982)) combined with the DLM, using only one charge reaction, as opposed to the classical 2-pK-DLM approach (adsorbing protons in two consecutive steps, each having its own affinity and charge properties). Hiemstra et al. (1989b) and Koopal (1993) suggested that the 1-pK model may be used as a physically most realistic simplified model to describe the protonation/deprotonation reactions of (hydr)oxides, when the structure of a surface is not well known (Avena and De Pauli, 1996). For more details, see the DLM description in the **Appendix B.2**.

Surface roughness was not explicitly treated in this paper. This property is embedded into the surface area value published in the literature.

3.3.3. Geochemical software and statistical analysis

The modelling of the adsorption of Cs and co-ions using our 1-pK DL/IE model was performed with PHREEQC v2.18 (Parkhurst and Appelo, 1999). The goodness of fit of the simulations was optimized with the adjusted determination coefficient (R^2_{adj} , **Appendix, B.3**) and by minimizing the difference between predicted and measured values, using the Root Mean Square Deviation (RMSD). Further details are supplied in the **Appendix, B.3**.

3.4. Results and discussion

3.4.1. Calibration of the 1-pK DL/IE model for Cs sorption

The mineralogical properties and parameters values used in the 1-pK DL/IE model to simulate sorption data for Cs under the conditions defined in **Table III.1** onto the three pure clay minerals (illite, montmorillonite and kaolinite) are shown in **Table III.6**.

Table III.6 : Mineral properties and parameters for the proposed 1-pK DL/IE model used to modelling of Cs sorption onto illite, montmorillonite, and kaolinite.

Input Parameters	Illite	Montmorillonite	Kaolinite
Site capacity $\equiv X^-$ (meq kg ⁻¹) (CEC)	225 ^a	870 ^b	20 ^c
Site density $\equiv SOH$ (sites nm ⁻²)	$2.7 \cdot 10^{-3}$ ^d	$3.6 \cdot 10^{-5}$ [*]	$1.5 \cdot 10^{-4}$ [*]
Surface Specific Area (SSA) (m ² g ⁻¹)	97 ^a	800 ^c	10 ^c
Surface complexation reactions on $\equiv SOH$ sites		logK _{sc}	
$SO^{-0.5} + H^+ \leftrightarrow SOH^{0.5}$	3.46 ^f	3.4 ^g	5 ^h
$SOH^{0.5} + Cs^+ \leftrightarrow SOCs^{0.5} + H^+$	5.2 [*]	4.3 [*]	3 [*]
$SOH^{0.5} + Na^+ \leftrightarrow SONa^{0.5} + H^+$	-1.8 ⁱ	-1.3 ⁱ	-3.6 ^j
$SOH^{0.5} + K^+ \leftrightarrow SOK^{0.5} + H^+$	0.6 [*]	0.1 [*]	-1.75 ^k
$SOH^{0.5} + NH_4^+ \leftrightarrow SONH_4^{0.5} + H^+$	1.5 [*]	-----	-1.75 ^l
$SOH^{0.5} + Ca^{2+} \leftrightarrow SOCa^{1.5} + H^+$	-5 ^m §	-1.4 ^j §	-5.9 ⁿ
Cation exchange reactions on $\equiv X^-$ sites		logK _c [*]	
$XNa + Cs^+ \leftrightarrow XC_s + Na^+$	2.45	1.39	2.1
$XK + Cs^+ \leftrightarrow XC_s + K^+$	0.95	0.8	2.1
$XNH_4 + Cs^+ \leftrightarrow XC_s + NH_4^+$	1.6	0.8	2.1
$X_2Ca + 2Cs^+ \leftrightarrow 2XC_s + Ca^{2+}$	5.2	1.7	4.49
$X_2Sr + 2Cs^+ \leftrightarrow 2XC_s + Sr^{2+}$	5.2	2.37	-----
$X_2Mg + 2Cs^+ \leftrightarrow 2XC_s + Mg^{2+}$	5.2	2.45	-----

§ $Ca^{2+} = Mg^{2+} = Sr^{2+}$

* this study;

^a Savoye et al. (2012).

^b Bradbury and Baeyens (2002b); Tertre et al. (2006).

^c Missana et al. (2014b).

^d calculated from the mean of FES site density values given by Benedicto et al. (2014b) and Missana et al. (2014b).

^e Avena and De Pauli (1998); Mahoney and Langmuir (1991).

^f Liu et al. (1999), the logK_H values were derived from the Model I (2-pK formalism) for WC illite using $\log K_H = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$ (noted that pKa2 corresponds to pK_{SC} in Liu et al. (1999)).

^g pH of zero point charge (pH_{ZPC}) given by Ijagbemi et al. (2009).

^h Hoch and Weerasooriya (2005), the logK_H values were derived from the Double Layer Model (2-pK formalism) for KGa kaolinite using $\log K_H = (pK_{a1} - pK_{a2})/2$ (noted that the pH_{ZPC} of kaolinite sample KGa was determined at 4.9).

ⁱ revised value from that proposed by Rafferty et al. (1981) in Mahoney and Langmuir (1991) for $\equiv SOH$ site ($\log K_{SONa} = -2.2$).

^j Mahoney and Langmuir (1991) for $\equiv SOH$ site.

^k Jung et al. (1998) for $\equiv SiOH$ site.

^l assumed to be equal to $\log \frac{Cs}{K} K_c$ for kaolinite.

^m Bradbury and Baeyens (2005).

ⁿ Riese (1982) for $\equiv SiOH$ site.

The logK_H value for illite was calculated using Eqn. A.7 with the logK_{a1} and logK_{a2} (logK_{SC} reported by Liu et al. (1999)). Note that the calculated value is comparable to the pH of zero point charge (pH_{ZPC}) of other types of illite (Du et al., 1997; Liu et al., 1999). Similarly, the logK_H value used for kaolinite was derived from the 2-pK DLM developed by Hoch and Weerasooriya (2005) for the KGa kaolinite. Again, the calculated value is close to the pH_{ZPC}

(4.9) determined by the same authors. In the case of montmorillonite, the $\log K_H$ value was assumed to be equal to pH_{ZPC} reported by Ijagbemi et al. (2009).

The equilibrium constants used to simulate cation adsorption on FES ($\log K_{\text{SOM}}$) are shown in **Table III.6**. Some values are taken directly from the literature while others were determined by fitting the experimental data listed in **Table III.1**.

Firstly, the $\log K_{\text{SONa}}$ values for illite and montmorillonite were assumed to be equal to the values reported by Mahoney and Langmuir (1991) (2.2 and -2, respectively for $\equiv\text{SOH}$ site). Secondly, the $\log K_{\text{SOCs}}$ values for both clay minerals were determined by concurrently fitting the 1-pK DL/IE model to the experimental data (5.2 and 4.3, respectively), and the $\log K_{\text{SONa}}$ values were revised to -1.8 and -1.3, respectively. Note that revised $\log K_{\text{SONa}}$ values are close to the values proposed by Duputel et al. (2014) for illite (-1.6) and Lumsdon (2012) for both minerals (-1). Similarly, the $\log K_{\text{SOK}}$ value for both clay minerals, and $\log K_{\text{SONH}_4}$ value for illite were determined using the same method.

The values of Ca, Mg and Sr surface complexation constants for illite, montmorillonite and kaolinite have been taken directly from literature: Bradbury and Baeyens (2005) for $\equiv\text{S}^{\text{w}2}\text{OH}$ sites, Mahoney and Langmuir (1991) for $\equiv\text{SOH}$ sites and Riese (1982) for $\equiv\text{SiOH}$ sites, respectively. The $\log K_{\text{SONa}}$ and $\log K_{\text{SOK}}$ values for kaolinite, were taken directly from Mahoney and Langmuir (1991) for $\equiv\text{SOH}$ sites and Jung et al. (1998) for $\equiv\text{SiOH}$ sites. The $\log K_{\text{SONH}_4}$ value for kaolinite was assumed to be equal to $\log K_{\text{SOK}}$ value.

The selectivity coefficients (K_c) values for the cation exchange model were generated by starting from literature values and fitting the 1-pK DL/IE model to published Cs sorption data from **Table III.1**. Note that the values obtained are close to selectivity coefficients of existing cation exchange models.

The values for the site capacity of the permanent negatively charged sites ($\equiv\text{X}^-$), i.e. mainly the CEC, and the specific surface area (SSA) for the three studied clay minerals are within the literature range. The $\equiv\text{SOH}^{0.5}$ site density value used for illite was $2.7 \cdot 10^{-3}$ sites $\text{nm}^{-2} \approx 0.43$ meq kg^{-1} , assumed to be equal to the mean FES site density values reported by Missana et al. (2014b) and Benedicto et al. (2014b) (0.58 and 0.29 meq kg^{-1} , respectively). For montmorillonite and kaolinite, the values of $\equiv\text{SOH}^{0.5}$ site density were obtained by fitting the experimental data. Furthermore, $\equiv\text{SOH}^{0.5}$ site density value for montmorillonite ($3.6 \cdot 10^{-5}$ sites $\text{nm}^{-2} \approx 4 \cdot 10^{-2}$ meq kg^{-1} with $\text{SSA} = 800$ m^2 g^{-1}) was in the same order of magnitude than the value proposed by Montavon et al. (2006) for exchangeable interlayer cations site in MX-80 montmorillonite ($2 \cdot 10^{-2}$ meq kg^{-1}). For kaolinite, the value of $\equiv\text{SOH}^{0.5}$ site density ($1.5 \cdot 10^{-4}$ sites $\text{nm}^{-2} \approx 2.4 \cdot 10^{-3}$ meq kg^{-1}) is close to the value suggested by Missana and al. (2014b) for the FES ($5 \cdot 10^{-3}$ meq kg^{-1}).

3.4.1.1. Cs sorption on illite

Results obtained with the 1-pK DL/IE model (continuous red lines) for illite are shown in **Figure III.1**. The dotted lines represent results calculated by the different sorption models proposed in the literature. It can be seen that the models globally reproduced well the decrease

of K_d with increasing dissolved Cs concentration, as well as the difference between Na and Ca-illite (**Figure III.1.a, b, g, h**) versus K and NH_4 -illite (**Figure III.1.c-f and i**) and ionic strength of the solution. These well-known differences reflect the selectivity of illite (especially on FES) for cations according to the following order of affinity: $\text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ and Mg^{2+} , (Appelo and Postma, 1993; Brouwer et al., 1983; Dyer et al., 2000; Staunton and Roubaud, 1997). The model results show, in particular, that K^+ competes most effectively with Cs^+ adsorption (Eberl, 1980; Sawhney, 1972). Concerning the effect of ionic strength (I), the modelling also confirms that the K_d increases as the ionic strength of the solution decreases, which is more marked for Na and K-illite than for Ca-illite.

The contribution of each type of sorption site is illustrated for the 1pK DL/IE model in **Figure B.4** for Na-illite at pH= 7 and $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. At low total Cs concentrations ($[\text{Cs}]_{\text{tot}} = 10^{-9} - 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$), sorption is dominated by FES ($\equiv\text{SOCs}^{0.5}$) which have a high affinity for Cs ($\log K_d$ values are higher), a very small concentration (0.43 meq kg^{-1}), and are therefore quickly saturated. At medium and high total Cs concentrations ($[\text{Cs}]_{\text{tot}} = 10^{-7} - 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), sorption occurs on the remaining sites on planar surfaces (exchange sites) which have a higher capacity ($190\text{-}225 \text{ meq kg}^{-1}$) and a lower selectivity (i.e. lower $\log K_d$ values).

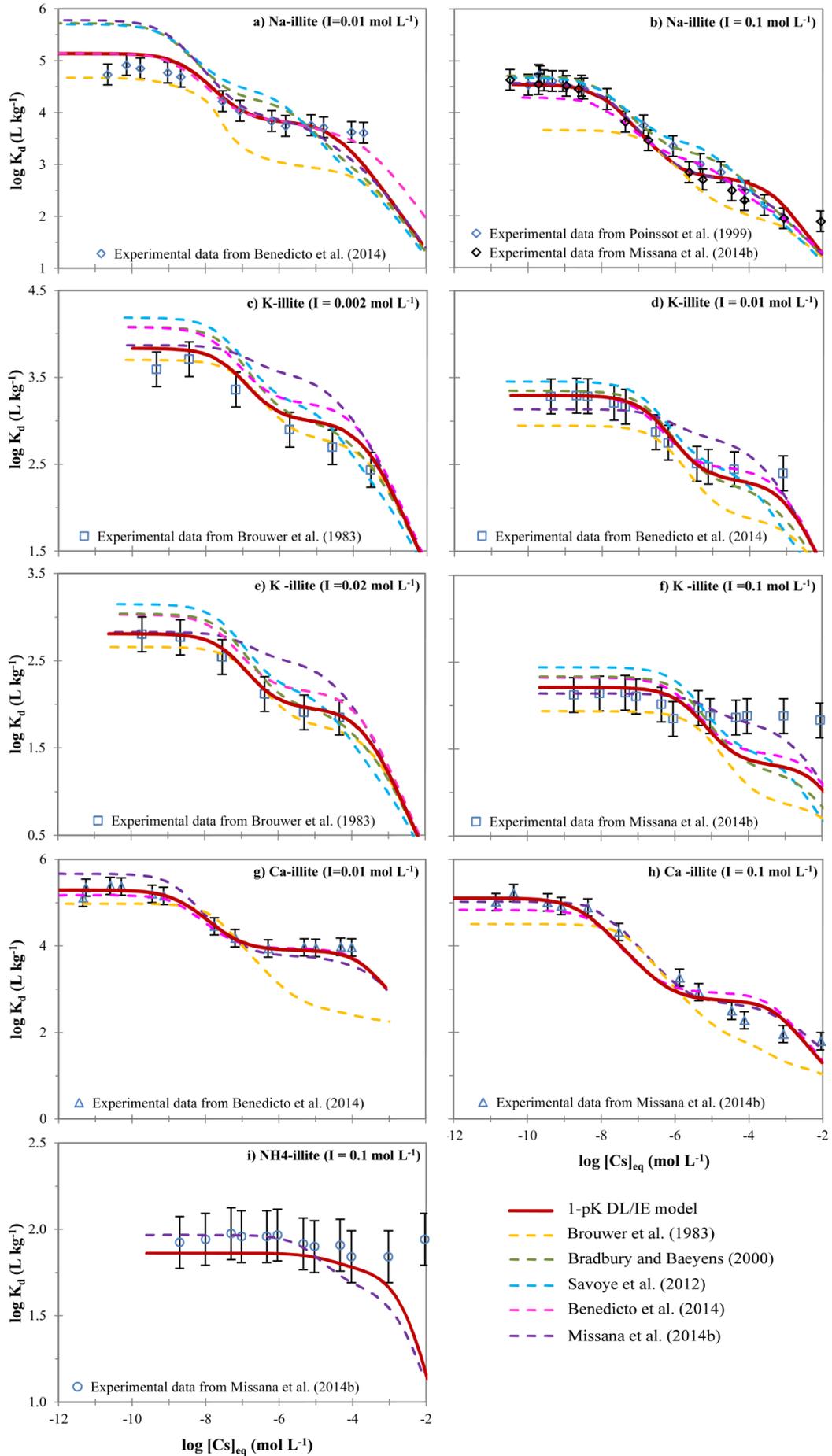


Figure III.1: Cs sorption isotherms for Na, K, Ca and NH₄-illite under different physicochemical conditions (see Table III.1). The continuous lines represent the results of the modelling performed with our model (1-pK DL/IE model). The dotted lines represent the results of simulations performed using different cations exchange models available in the literature (see legend).

Results also show that the goodness of fit of the 1pK DL/IE model is globally better than the other models (dotted lines). These performances were obtained using of a unique set of parameters to simulate all the experimental data. For example, in the case of Na-illite at I = 0.01 mol L⁻¹ (**Figure III.1.a**, data from Benedicto et al. (2014b)), the 1pK DL/IE model and the 3-sites cation exchange model developed by Benedicto et al. (2014b), which was specifically calibrated for these experimental data, adequately reproduce the measured logK_d (see **Table III.7**). However, their model is out-performed by the 1pK DL/IE model when simulating experimental data from other authors. The same behavior is observed in the case of K-illite (**Figure III.1.c and 1e**, data from Brouwer et al. (1983)): the calculated logK_d values from the 1-pK DL/IE model and the 3-sites cation exchange model proposed by Brouwer et al. (1983) both fall within the experimental errors in the whole range of Cs concentrations, and have the best goodness of fit (RMSD values of 0.21 and 0.11 L kg⁻¹, and R²_{adj} of 1.07 and 1.11, respectively). Globally, the cation exchange models provide a satisfactory fit only for a limited Cs concentration range: some underestimate and other overestimate strongly Cs sorption as suggested by RMSD values ≥ 0.65 L kg⁻¹.

Table III.7 : Comparison of statistical criteria (RMSD and R²_{adj}) between the 1-pK DL/IE model and performed cation exchange models for the illite.

Statistical criteria	1-pK DL/IE model	Brouwer et al. (1983)	Bradbury and Baeyens (2000)	Savoie et al. (2012)	Benedicto et al. (2014)	Missana et al. (2014b)
RMSD	0.25	0.53	0.38	0.67	0.27	0.39
R²_{adj}	0.83	0.78	0.81	0.75	0.79	0.81

Further all the models underestimate Cs sorption on K-illite for high ionic strength and high Cs concentrations ([Cs]_{eq} > 10⁻⁴ mol L⁻¹) (**Figure III.1.f**). This may be explained by the expansion of the illite layers and the increase of the CEC (de-collapse) which facilitate Cs uptake, as postulated by Benedicto et al. (2014b) (CEC_{decollapsed} = 900 meq kg⁻¹), or by the existence of a low amount of another clay mineral, which becomes relevant at high Cs concentrations when saturation of sorbed Cs is reached for illite.

The global RMSD and R²_{adj} index, i.e. the average values of RMSD and R²_{adj} corresponding to all the Cs sorption isotherms simulated for illite (n = 95 observations) are shown in **Table III.7**. The model proposed in this study performs well for all the conditions (smallest global RMSD index value of 0.25 L kg⁻¹ and R²_{adj} = 0.83), which confirms its accuracy and robustness. The model proposed by Benedicto et al. (2014b) also reproduces reasonably well the experimental sorption isotherms (RMSD = 0.27 L kg⁻¹ and R²_{adj} = 0.8) but does not account for the effect of NH₄⁺ concentrations and pH, and requires small adjustments

of the parameters in order to improve the fit in each condition. The global performance of the other models is lower.

The simulations of Cs sorption on illite as function of pH using the 1-pK DL/IE model and the model from Poinssot et al. (1999) are shown in **Figure III.2**. Our model reproduced the experimental data of Poinssot et al. (1999) with a better global accuracy (global RMSD index of 0.13 L kg^{-1} vs. 0.25 L kg^{-1} for Poinssot et al., 1999) for the range of ionic strength from 1 to 0.01 mol L^{-1} (and particularly at the lower value). At low total Cs concentrations ($[\text{Cs}]_{\text{tot}} < 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$), the simulations indicate that sorption on illite weakly depends on pH (sorption decreases only at pH lower than 4) and is dominated by the $\equiv\text{SO}^{-0.5}$ site, as it is also suggested by Poinssot et al. (1999).

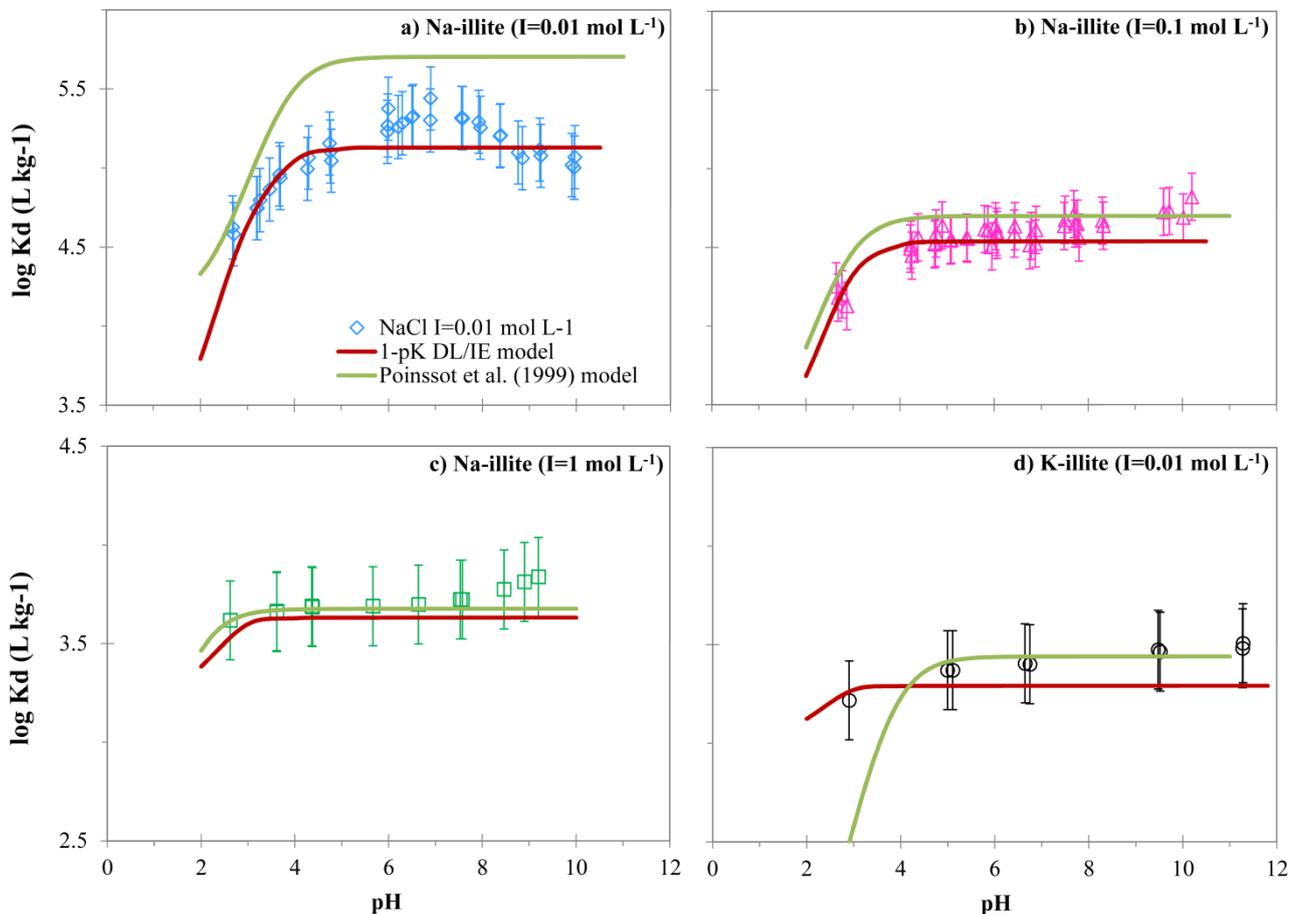


Figure III.2 : Cs sorption as function of pH for illite measured under different physicochemical conditions (Poinssot et al., 1999). The continuous lines stand the modelling for results of the modelling. The red line represents the results simulated with our 1-pK DL/IE model and the green line represent results obtained by model of Poinssot et al. (1999).

3.4.1.2. Cs sorption on montmorillonite

Only a few Cs sorption experimental data and models have been published for montmorillonite. Moreover, these models have a large number of adjustable parameters. Note

that the data from experiments with MX-80 bentonite have not been used for the calibration of the model but are considered hereafter for its evaluation (cf. section.3.4.2).

The CEC of purified SWy-montmorillonite (838 meq kg^{-1}) measured by Gorgeon (1994) was similar to that reported by Staunton and Roubaud (1997) (940 meq kg^{-1}). In our model we assumed that the CEC for montmorillonite is equal to value proposed by Baeyens and Bradbury (1997) for conditioned Na-montmorillonite, i.e., 870 meq kg^{-1} .

Figure III.3.a represents the sorption isotherms of montmorillonite initially saturated with Na, K and Ca, reported by (Staunton and Roubaud, 1997) and **Figure III.3.b** shows the effect of pH on Cs sorption for montmorillonite. **Figure III.3** shows that Cs sorption behavior for montmorillonite is similar to that of illite. The sorption isotherms are non-linear especially for Ca-montmorillonite: little changes in $\log K_d$ values for Na- and K-montmorillonite were observed, whereas the value of $\log K_d$ for Ca-montmorillonite decreases progressively with increasing Cs concentration, which suggests some heterogeneity of the montmorillonite exchange sites and confirms the order of affinity for cations according to the sequence $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ (Appelo and Postma, 1993; Brouwer et al., 1983; Dyer et al., 2000; Staunton and Roubaud, 1997).

The analysis of the sorption distribution shows that Cs is adsorbed predominantly on exchange sites for Na- and K-kaolinite. In the case of Ca-illite the distribution of adsorbed Cs follows the same behaviors of illite (**Figure B.5**). Measured $\log K_d$ were appropriately reproduced using the 1-pK DL/IE model (**Table III.6**) with the global RMSD index of 0.09 L kg^{-1} for the sorption isotherms and 0.06 L kg^{-1} for the sorption on FES.

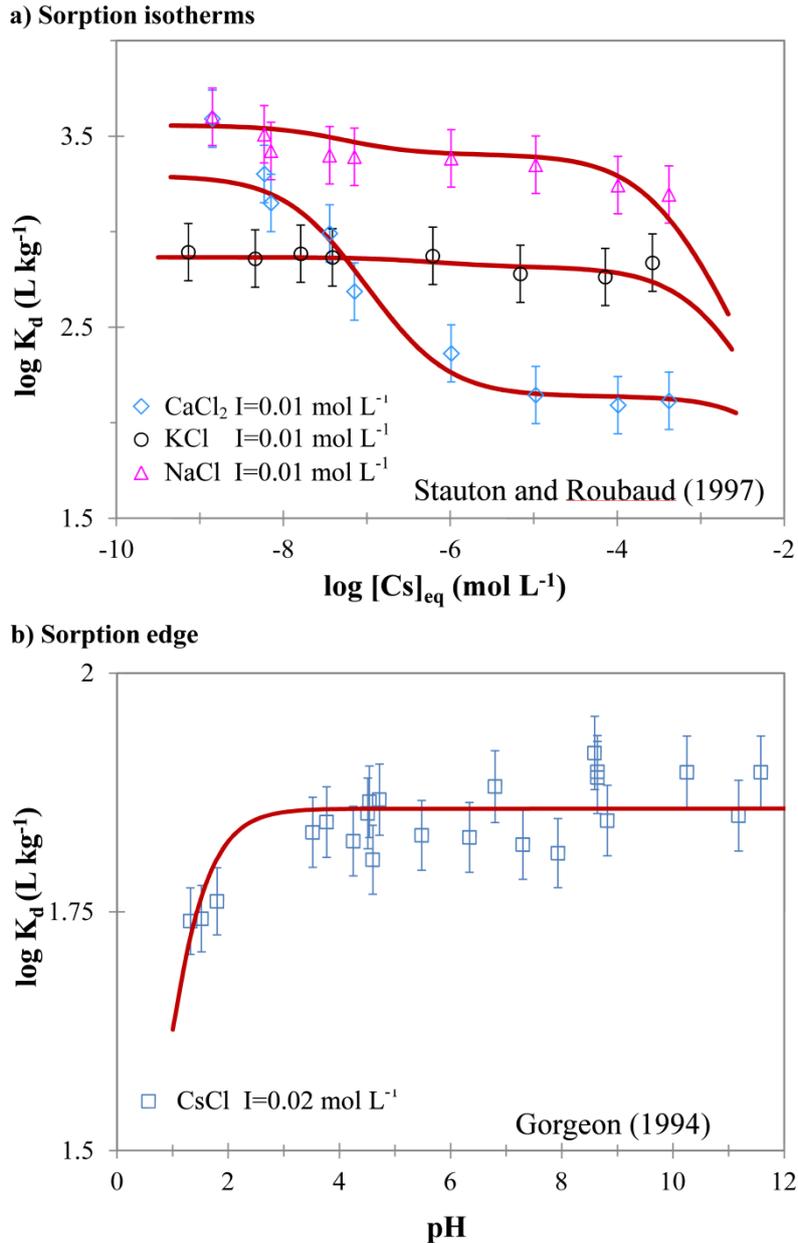


Figure III.3 : Cs sorption isotherms as function of Cs Concentration and pH measured for montmorillonite under different physicochemical conditions. These data are from Staunton and Roubaud (1997) and Gorgeon (1994), respectively. Continuous lines represent the results of the modelling performed with our 1-pK DL/IE model.

3.4.1.3. Cs sorption on kaolinite

Only a few experimental data have been found in literature for the kaolinite, and only the two-site cation exchange model of Missana et al. (2014b) was compared to the model developed here.

Gorgeon (1994) used a synthetic kaolinite (Sigma) which has similar properties than KGa-1-b. The CEC values of KGa-1-b and Sigma kaolinite are equal to 20 and 28 meq kg⁻¹ respectively and their total specific surface area (SSA) are equal to 10 and 13.2 m² g⁻¹, respectively.

Figure III.4 shows that Cs sorption on kaolinite also follows the same pattern as illite, and was appropriately simulated using the 1-pK DL/IE model with a global RMSD index of 0.09 for sorption isotherms (**Figure III.4.a**) and 0.15 L kg⁻¹ for the sorption edge (**Figure III.4.b**). Cs sorption was slightly underestimated at pH 2-3 in the case of Na-kaolinite at high ionic strength $I = 1 \text{ mol L}^{-1}$ and $[\text{Cs}]_{\text{tot}} = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Our model (**Figure III.4.a**, solid lines) and the cation exchange model proposed by Missana et al. (2014b) (**Figure III.4.a**, dotted lines) show a similar goodness of fit for sorption isotherms.

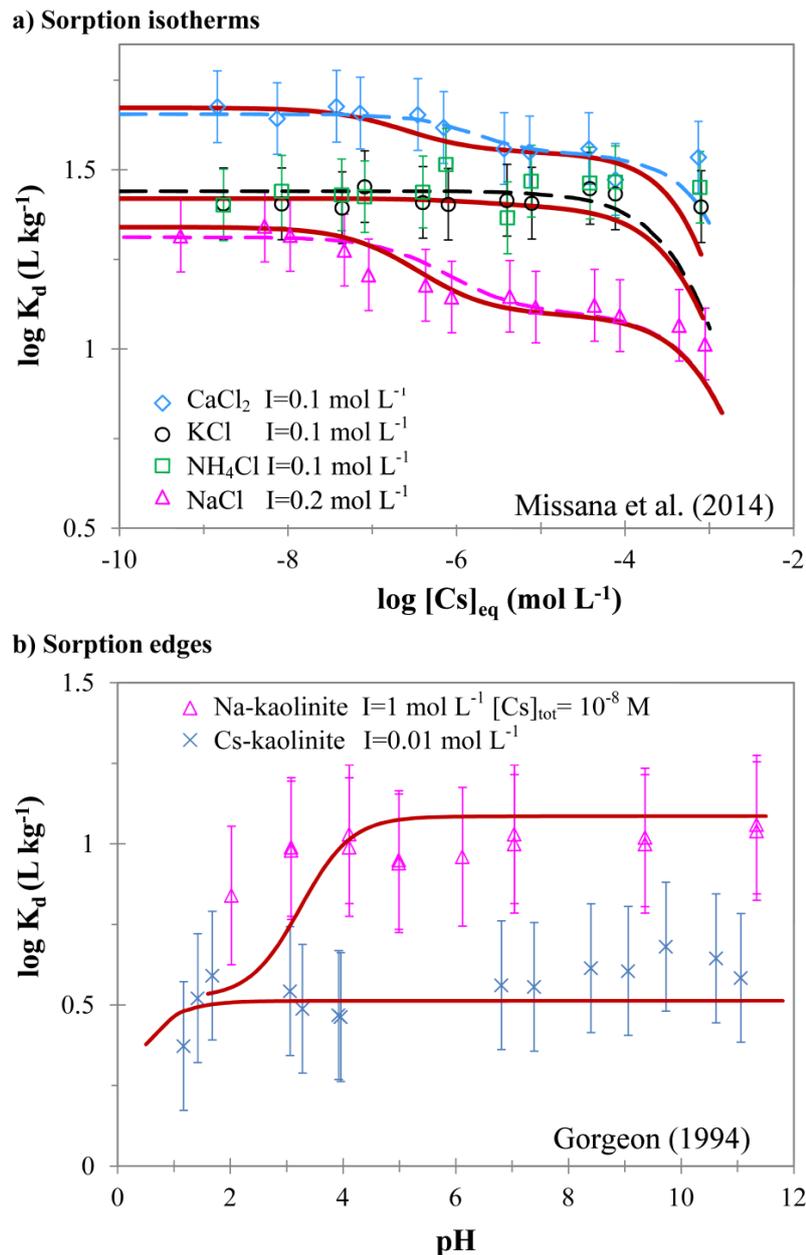


Figure III.4 : Cs sorption isotherms as function of Cs Concentration and pH measured for kaolinite under different physicochemical conditions. These data are from Missana et al. (2014b) and Gorgeon (1994), respectively. Continuous and dotted lines stand for results of the modelling obtained by our 1-pK DL/IE model and cation exchange model proposed by Missana and al. (2014b) for kaolinite, respectively.

The sorption isotherms are sensitive to [Cs] except for kaolinite initially saturated with K and NH₄, for which sorption was constant in a very wide range of Cs concentrations. A non-linear change in logK_d values was observed on a small range (0.5 log unit) for Na and Ca-kaolinite. Note that both models failed to reproduce the high K_d value at high Cs concentration (Cs = 10⁻³ mol/L).

Simulations predict that sorption is dominated by exchange site ($\equiv X^-$) for all Cs concentrations range, especially for K-kaolinite (95%). The model could therefore be reduced to a single sorption site, as proposed by Shahwan and Erten (2002). However Missana et al. (2014b) suggested that the existence of high affinity sites (FES) on kaolinite and smectite is most probably due to the existence of traces of micaceous or interstratified minerals.

Figure B.6 shows (a) the distribution of sorbed Cs on sorption sites ($\equiv SO^{-0.5}$ and $\equiv X^-$) and (b) the evolution of species distribution on $\equiv SO^{-0.5}$ site (%) as function of pH as calculated by the 1-pK DL/IE model, for Na-kaolinite at I = 1 mol L⁻¹ and [Cs]_{tot} = 10⁻⁷ mol L⁻¹. At lower pH, the Cs is totally adsorbed by surface planar sites (exchange sites) because $\equiv SO^{-0.5}$ sites are initially saturated by H⁺ ($\equiv SOH^{0.5}$). These sites progressively deprotonated in favor of the adsorption of Na and Cs when pH increases from 2 to 5, resulting in an increase of the contribution of FES sites to total Cs sorption. Above pH 5 (logK_H = 5), the $\equiv SOH^{0.5}$ species is negligible and the occupancy of $\equiv SO^{-0.5}$, $\equiv SOCs^{0.5}$, $\equiv SONa^{0.5}$ species represent 3%, 25% and 71%, respectively.

3.4.1.4. *Effect of electrostatic correction factor*

The effect of the electrostatic component was also estimated by applying the model without the electrostatic correction factor. The contribution of electrostatic term in Cs sorption on the studied clay minerals was negligible, and the mean difference between K_d values calculated with and without electrostatic term is in order of 0.01%. The maximum of this difference represented only 5% of the mean error of K_d values (± 0.2 L kg⁻¹) in very isolated cases, which means that the electrostatic correction always remains within the uncertainty range. This ascertainment is in agreement with the observation of Bradbury and Baeyens (1997) who showed that the contribution of the electrostatic term was lower than the range of error. In this study Cs surface complexation at edge sites is treated with very larger stability constants, frequently higher than those for proton adsorption. So as a consequence the chemical contribution is in most cases so strong that it overcomes competition with protons and repulsive electrostatics. So the double layer model can be reduced to a non-electrostatic model. This would also be numerically more easily included into a transport code. Tournassat et al. (2013) have also demonstrated, by testing surface complexation models available in the literature, that a non-electrostatic model is the most efficient model, in terms of simplicity and accuracy, to represent correctly the physical nature of the metal/clay surface interactions.

3.4.1.5. *Performance of the model calibration*

Figure III.5 represents the values of logK_d simulated by 1-pK DL/IE model as function of logK_d measured for illite, montmorillonite and kaolinite. This figure confirms that the model proposed in this study (1-pK DL/IE model) successfully reproduces the experimental data

available in the literature for Cs sorption on these three clay minerals in a wide range of physico-chemical conditions (ionic strength, pH, and solid/liquid ratio). Moreover, these results were obtained with a unique set of parameters for each mineral whereas the selectivity coefficients are often adjusted, for each curve, within a range of $\log K_c \pm 0.2 \text{ L kg}^{-1}$ by authors who want to optimize the fit on their own data (McBride, 1979; Missana et al., 2014a; Staunton and Roubaud, 1997; Wahlberg and Fishman, 1962). The few points further from the 1:1 line correspond mostly to the K_d values obtained for the highest Cs concentrations where all the models have difficulties to simulate the experimental data.

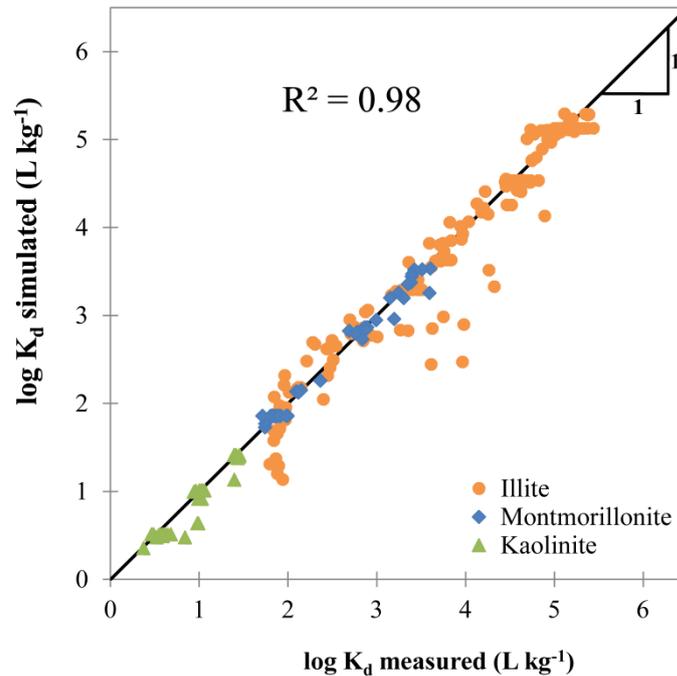


Figure III.5 : Relationship between measured and simulated distribution coefficient (K_d) using the 1-pK DL/IE model for the different clay minerals (illite, smectite and kaolinite).

3.4.2. Model evaluation in natural material made of a single type of clay mineral

The 1-pK DL/IE model was first tested in simple cases with other experimental data obtained on clay materials (Rojo Carbonero clay, MX-80 bentonite, Boda claystone and Hanford sediment) containing only one type clay mineral (illite or montmorillonite). The mineralogical properties of these clay materials, the content and type of clay mineral are listed in **Table III.2**. The experimental conditions (i.e. ionic strength and major cationic environments) used in these experiments are listed in **Table III.2** and **Table III.3**. The 1-pK DL/IE model was applied directly without changing the parameters adjusted previously (**Table III.6**).

For the Rojo Carbonero (RC) clay, the illite content considered was 57%, which result in a capacity of exchange site $\equiv X^-$ of the 1-pK DL/E model equal to $127.9 \text{ meq Kg}^{-1}$. This hypothesis slightly overestimates the CEC measured by Missana et al. (2014b) (110 meq Kg^{-1}). In the case of MX-80 bentonite, the content of montmorillonite was assumed to be 81.4% (Karlund, 2010), and the CEC equal to 870 meq kg^{-1} . The resulting capacity of the exchange

site $\equiv X^-$ of the 1-pK DL/E model was equal to 705 meq kg^{-1} in agreement with the CEC suggested by Bradbury and Baeyens (2011) ($787 \pm 48 \text{ meq kg}^{-1}$) and the exchangeable interlayer cations site ($\equiv X$) for the model proposed by Montavon et al. (2006) (640 meq kg^{-1}). For the content and type clay mineral in the Hanford sediment (precise data not available), we assumed that only illite was present with a capacity of exchange site $\equiv X^-$ equal to the measured CEC as proposed by Zachara et al. (2002). These authors performed sorption experiments with different ranges of particle size ($63 \mu\text{m}$ and $125\text{--}250 \mu\text{m}$) to demonstrate that the fraction of high affinity sites was independent of size fraction and mineralogical composition. They noted that the concentration of high-affinity sites was very low, making it difficult to identify their location. The edge site density ($\equiv\text{SOH}$) used in modelling was calculated from the fine fraction of sediment ($<63 \mu\text{m}$), which was 9.2% (i.e. $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ sites nm}^{-2}$). Our modelling results for Hanford sediments confirmed the dependence of the caesium sorption (K_d) on Cs and competing cation (Na^+ , K^+ , and Ca^{2+}) concentration.

Concerning the Boda clay sample (Breitner et al., 2014), (Marques Fernandes et al., 2015) measured a CEC of 113 meq kg^{-1} . This value is consistent with the measured illite fraction of 50% (considering the reference CEC value of 225 meq kg^{-1} for illite).

The experimental data were successfully predicted with the 1-pK DL/IE model according to the global $\text{RMSD} = 0.21 \text{ L kg}^{-1}$ and $\text{R}^2_{\text{adj}} = 0.90$. The $\log K_d$ values simulated are highly correlated (95%) to the $\log K_d$ values measured for the studied simple clay materials (**Figure III.6**).

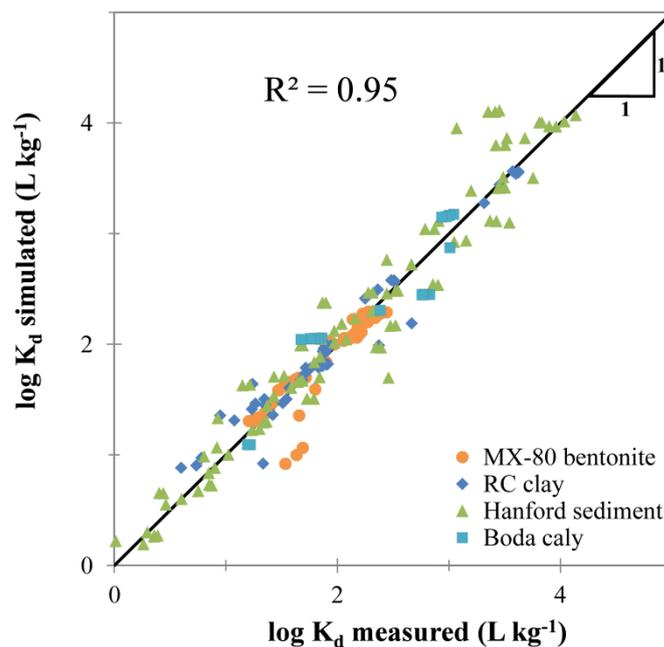


Figure III.6 : Relationship between measured and simulated distribution coefficient (K_d) using the 1-pK DL/IE model for the different simple clay materials.

Table III.8 summarizes the RMSD and R^2_{adj} index calculated for each material. These results show the good performance of the 1-pK DL/IE model to predict Cs sorption on natural simple

clayey materials when complex natural solutions are used (i.e. presence of several competitive cations). Cs sorption isotherms for Rojo Carbonero clay, MX-80 bentonite, Boda claystone and Hanford sediment are supplied in the **Appendix A.4 (Figures B.7 to B.10)**.

Table III.8 : Summarize of the calculated Root Mean Squart Deviation (RMSD) and adjusted determination coefficient (R^2_{adj}) index calculated for the 1-pK DL/IE model simulation for simple clay materials. *n* stands for the number of replicates:

Clay material	RMSD	R^2_{adj}	n
Rojo Carbonero clay	0.18	0.78	48
MX-80 montmorillonite	0.13	0.88	72
Hanford sediment	0.21	0.87	87
Boda clay	0.40	0.52	18
Mean	0.21	0.90	---

For the RC clay, the results obtained with the 1-pK DL/IE model are a little better than those obtained with the three-site cation exchange model proposed by Missana et al. (2014b) (RMSD = 0.18 L kg⁻¹ and R^2_{adj} =0.70). Also, for the Hanford sediment a similar goodness of fit is obtained for the two-cation exchange model proposed by Zachara et al. (2002) (data not shown, RMSD= 0.22 L kg⁻¹ and R^2_{adj} = 0.44). In the case of Boda clay, the modelling results show that the 1-pK DL/IE model yields a better estimation for Cs sorption than the GCS model (Bradbury and Baeyens, 2000), in terms of accuracy (RMSD= 0.64 L kg⁻¹).

3.4.3. Cs sorption model evaluation for mixed-clays natural materials

Cs sorption was simulated for five clay materials in “prediction mode” by considering only illite as the main reactive clay or using a component additivity approach (CA) to represent the different clay minerals (illite, montmorillonite and kaolinite). Again, the 1-pK DL/IE model was used with the parameters obtained previously for each clay mineral (**Table III.6**). In all simulations, only the clay mineral fractions and pore water compositions were used as input parameters (**Table III.4** and **Table III.5**). The content and the type of clay mineral for each mixed-clay material are shown in **Table III.9**.

3.4.3.1. FEBEX clay

Figure III.7 shows that Cs sorption isotherms for Na, Ca and K-FEBEX clay were satisfactorily simulated with the 1-pK DL/IE model using the CA approach considering 93% of montmorillonite – illite mixed layers with 15% of interstratified illite and 78% of montmorillonite (global RMSD of 0.18 L kg⁻¹ and R^2_{adj} index of 0.89, calculated from 12 sorption curves and 201 measured points). Insignificant differences were calculated between the global RMSD for the 3-site IE model proposed by Missana et al. (2014a) (\approx 10%).

Table III.9 : Data used for the modeling.

Clay materials	Conditions	Illite	Mont.	I/S		Kaol.	CEC measured (meq Kg ⁻¹)	CEC calculated (meq Kg ⁻¹)	CEC meas./ CEC calc. (%)
				Illite	Mont.				
FESEX clay	Upper limit for illite	----	----	15%	78%	----	1020	712.4	70%
San Juan clay	Mean value	40%	10%	----	----	12%	----	179.4	
Opalinus Clay	Mean value	17%	----	30%	----	21%	183.0	110.0	60%
Boom clay	Lower limit in clay	20%	----	----	----	----		45.0	19%
	Upper limit in clay	45%	----	----	----	----	240.0	101.3	42%
	Mean value	30%	----	----	----	----		67.5	28%
	Best fit	20%	----	----	20%	10%		221.0	92%
EST27337	Mean value	16.9%	9%	26.2%	15.5%	----	---	310.1	
EST26480	Lower limit in clay	14%	----	8.1%	9.9%	----		135.9	75%
	Upper limit in clay	29%	----	14.9%	18.2%	----	180.1	257.1	143%
	Mean value	21.5%	----	11.5%	14.1%	----		196.9	109%
EST27861-AB	Lower limit in clay	5%	----	1.8%	2.2%	----		34.4	41%
	Upper limit in clay	11%	----	4.5%	5.5%	----	84.7	82.7	98%
EST27861-B	Lower limit in clay	7%	----	5.4%	6.6%	----		85.3	64%
	Upper limit in clay	14%	----	7.2%	8.8%	----	132.9	124.3	93%
EST27862	Mean I/S value	----	----	0.7%	0.8%	----		8.5	59%
	Mean I/S value + 1.5% of illite	1.5%	----	0.7%	0.8%	----	14.4	11.9	83%

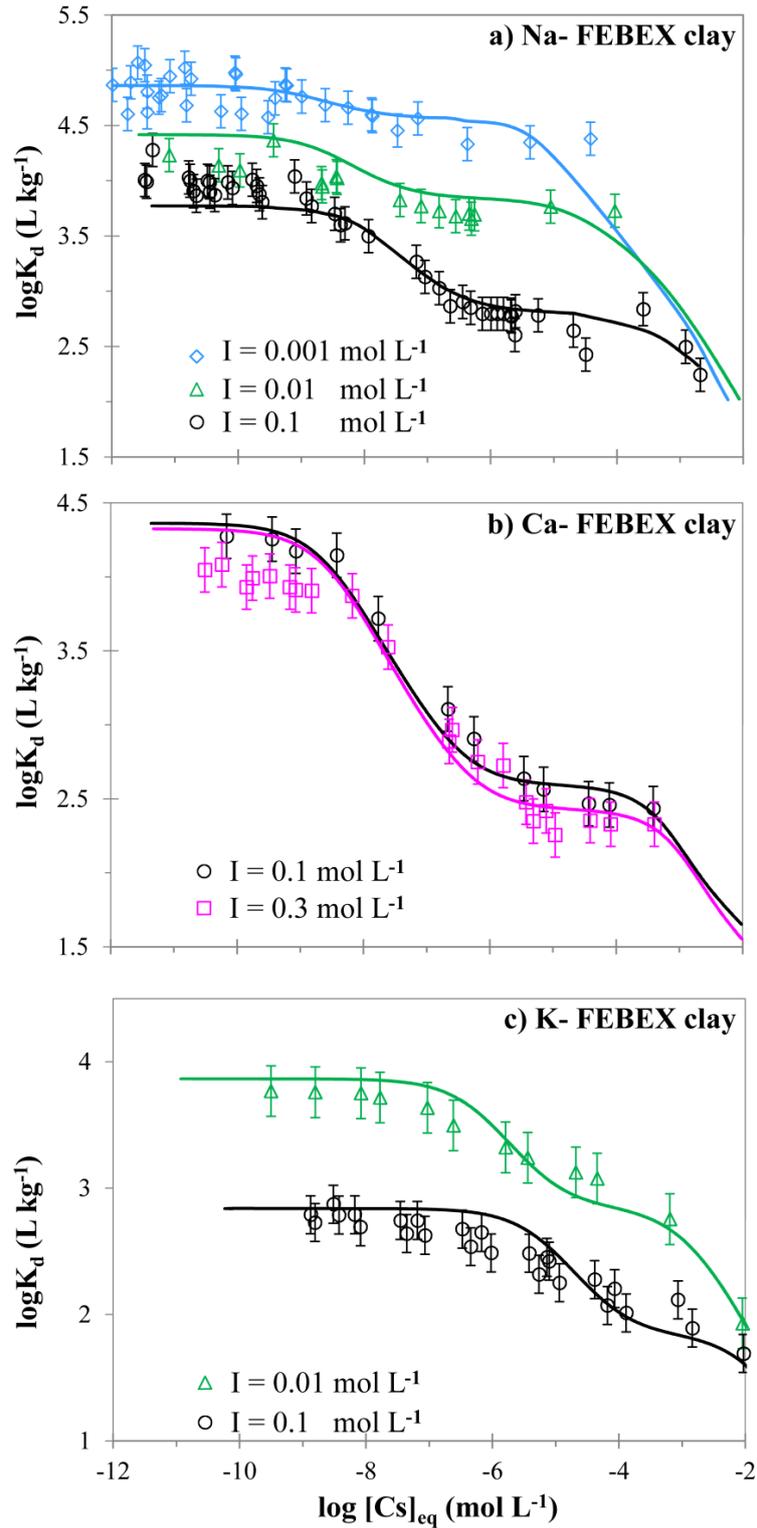


Figure III.7 : Cs sorption isotherms (at pH 6.5) for (a) Na, (b) Ca, and (c) K-FEBEX clay at different ionic strengths. Experimental data from Missana et al., (2014a) (see **Table III.6** in text). Continuous lines represent the modelling with 1-pK DL/IE model, using the component additivity approach considering illite-montmorillonite interstratified mixed layers (15% of illite).

In the case of Na-FEBEX clay at $I = 0.001 \text{ mol L}^{-1}$, to obtain a good agreement with experimental data, we followed Missana et al. (2014a) and assumed that the concentration of exchange site ($\equiv X^-$) was reduced by 30% considering that illite affected only the FES (RMSD = 0.18 L kg^{-1}). For the modelling of Cs sorption on Na, Ca and K-FEBEX as function of pH (**Figure B.11**), a good fit was also obtained (RMSD = 0.19 L kg^{-1}).

The K_d values predicted by the model are slightly overestimated for Na-, Ca- and K-FEBEX clay at 0.01 mol L^{-1} , 0.3 mol L^{-1} (only for lower Cs equilibrium concentrations) and 0.1 mol L^{-1} (only for Cs equilibrium concentrations between 10^{-7} and $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) (**Figure III.7**). Similar results were observed in pH-edge simulations (**Figure B.11**).

For the Na-FEBEX clay, with $I = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$, at low Cs concentration, sorption mostly occurs onto illite, especially on FES (82%, **Figure III.8**, dotted red line). At higher Cs loading, sorption on montmorillonite exchange sites becomes dominant (solid blue line). At intermediate Cs concentration, sorption is nearly equivalent between illite and montmorillonite. The contribution of montmorillonite FES is always very low and can be neglected. Although the illite fraction in FEBEX clay does not exceed 15%, it has a very important contribution to Cs sorption, particularly at low Cs concentration where sorption on FES dominates (Brouwer et al., 1983; Eberl, 1980; Francis and Brinkley, 1976; Jackson, 1963; Maes and Cremers, 1986; Poinssot et al., 1999; Rich and Black, 1964; Sawhney, 1972; Zachara et al., 2002). It also has a critical role in the non-linear character of the Cs sorption (Missana et al., 2014a; Missana et al., 2014b).

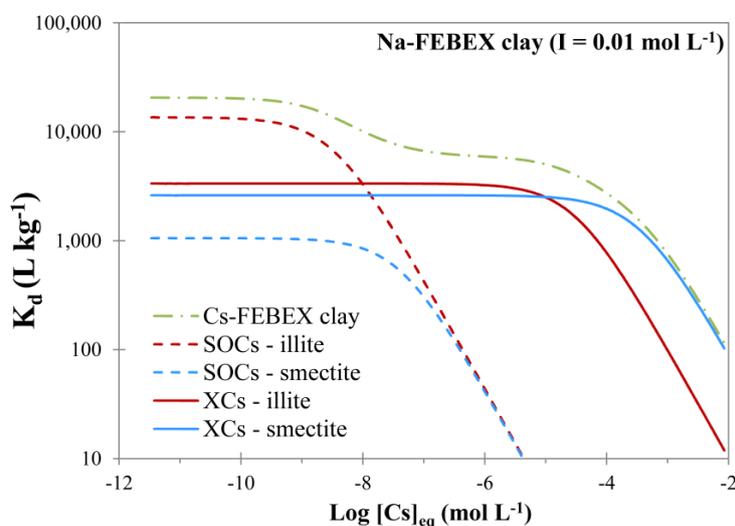


Figure III.8 : Distribution of adsorbed Cs between frayed-edge-sites (FES) and planar sites of illite–montmorillonite mixed layers (Na-FEBEX clay at 6.5 pH at $I = 0.01 \text{ M}$).

The model reproduces the main features of the experimental data: (i.) Cs sorption increases by decreasing the ionic strength of the electrolyte from 0.1 to 0.001 mol L^{-1} , (ii.) Cs sorption is non-linear resulting from the existence of two different types of sorption site, as observed by different authors (Eliason, 1966; Missana et al., 2004; Staunton and Roubaud, 1997; Wahlberg and Fishman, 1962). Missana et al. (2014a) explain this behavior by the existence of interstratified illite-montmorillonite mixed-layers (with 10-15% of illite layers).

3.4.3.2. San Juan clay

Interestingly, the natural San Juan clay material contains a mixture of the three “reference” clay minerals: illite (30 - 50%), kaolinite (10 - 15%) and montmorillonite (5 -10%) (Missana et al., 2014b). Missana et al. (2014b) have simulated Cs sorption using the CA approach with multi-sites cations exchange models assuming contributions from illite, kaolinite and montmorillonite of 40%, 12% and 10%, respectively.

Cs sorption isotherms were obtained in different conditions: (case A) several simple electrolyte solutions (0.5 mol L⁻¹ NaCl, with addition of 0.02 mol L⁻¹ KCl and 0.02 mol L⁻¹ NH₄Cl) and (case B) the Natural Saline Water (NSW, **Table III.5**). The curves obtained using the CA approach with the 1-pK DL/IE model for illite, montmorillonite and kaolinite (**Table III.6**) are superimposed to the experimental points for all conditions (**Figure III.9**). A RMSD value of 0.10 L kg⁻¹ was obtained (calculated on all the modeled data including those not shown here), vs. 0.19 L kg⁻¹ for the model of Missana et al. (2014b).

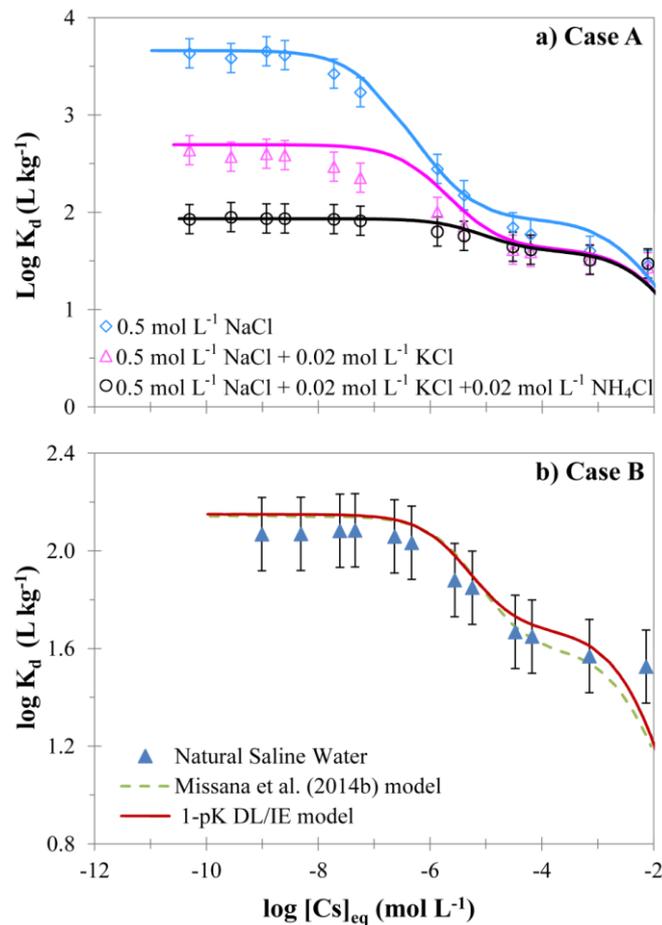


Figure III.9 : Cs sorption isotherms for San Juan clay measured (a) at pH 7 and different suspended conditions (case A) and (b) in natural saline water (case B). Experimental data are from Missana et al., (2014b). The continuous and dotted lines represent results of the modelling performed with our 1-pK DL/IE model and with cations exchange model of Missana et al., (2014b), respectively.

The relative contribution of the different sorption sites to Cs sorption, for the experiment with NSW is presented in **Figure B.12a** showing that Cs sorption is dominated by illite, over the whole range of Cs loading. The contribution of kaolinite and montmorillonite FES can be neglected (confirming the hypothesis of Missana et al., 2014b), and montmorillonite (exchange sites) only contributes significantly at high Cs concentration.

The underestimation of the K_d value (1.53 L kg^{-1}) at high Cs equilibrium concentration ($\approx [\text{Cs}]_{\text{eq}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) after the saturation of exchange sites of illite and montmorillonite, can be due to the existence of a low amount of another clay mineral which was not taken into account. In **Figure B.12b**, the sorption curves are plotted for three different clay mineral fractions in SJ clay: a minimum (30% illite, 5% montmorillonite and 10% kaolinite), medium (40% illite, 10% montmorillonite and 12% kaolinite) and maximum value (50% illite, 20% montmorillonite and 15% kaolinite). These simulations show that the uncertainty on the clay mineral fraction results in envelope curves bracketing the experimental error. The average clay minerals content proposed by Missana et al. (2014b) results in the best fit (solid curve).

3.4.3.3. *Callovo-Oxfordian samples (COx)*

Cs sorption data for five samples of Callovo-Oxfordian claystone from Chen et al. (2014) and Savoye et al. (2012) are considered here (**Table III.6**). These samples contain pure and interstratified illite and montmorillonite. The sorption isotherms were obtained in synthetic pore waters (SPW) and in a reference pore water (RPW) (**Table III.5**) containing the following cations: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , and K^+ (and also Sr^{2+} in SPW-1).

The mineral fractions used in the calculations correspond to the lower and upper limit, and to the mean values proposed by Chen et al. (2014) (**Table III.9**). We considered also that the contribution of the $\equiv\text{SO}^{-0.5}$ site exclusively from the pure illite (as confirmed by the previous results). The experiment results are successfully simulated with 1-pK DL/IE model with the different mineralogical compositions (**Figure B.13**): Cs sorption is dominated by illite over the whole Cs concentration range and the contribution of montmorillonite (exchange sites) is significant only at high Cs loading. Results obtained with sample EST27861-B show that when the FES from the I/S illite fraction are considered (solid lines), Cs sorption increases by about 10% (**Figure B.13B**). The EST27862 sample was modeled alternatively with interstratified illite and montmorillonite only (dotted red line strongly underestimating measured data), and by adding 1.5% of illite (solid line) which greatly improved the fit (**Figure B.13D**). Note that the model of Chen et al. (2014) underestimates Cs sorption at medium to high Cs concentration (**Figure B.13A & D**).

Cs sorption on another COx sample (EST27337) was also modelled by Savoye et al. (2012). The total clay fraction is 32–65% of clay minerals (Gaucher (1998) with 62% of illite/smectite mixed-layer mineral (with 65% of illite, 25% of montmorillonite, and 10% of vermiculite), smectite (9%), illite (26%), kaolinite (2%), and chlorite (1%) (Claret et al. (2004). We assumed that this sample is composed by 65% of clay minerals and we used the mineralogy proposed by Claret et al. (2004) (**Table III.9**). **Figure B.14** shows Cs sorption isotherm onto EST27337 sample in RPW (**Table III.5**), with red lines representing the results

the 1-pK DL/IE model using CA approach considering clay minerals fraction given in **Table III.6**, and the green line those of the model proposed by Savoye et al. (2012). These authors modeled Cs sorption using multi-site cation exchange model considering four sorption sites for illite and three sites for montmorillonite (for a total of 7 sites). The two models show the same goodness fit of the experimental curves with $\text{RMSD} = 0.4 \text{ L kg}^{-1}$, but the 1-pK DL/IE model required much less sorption sites and fitting parameters than the one used by Savoye et al. (2012).

3.4.3.4. *Opalinus clay*

The Opalinus clay (OPA) sample used in the calculations, referenced as SLA-938, contains 30% of illite/smectite mixed layer, 17% of pure illite and 21% of kaolinite, with a CEC value of 183 meq kg^{-1} (Marques Fernandes et al., 2015).

The modelling results are obtained considering that I/S mixed layers (30%) are exclusively constituted by illite (for a total fraction of illite of 47%, as proposed by Marques Fernandes et al. (2015) using the 1-pK DL/IE and the GCS model (green and red lines, respectively) (**Figure B.15**). In addition, our model also integrates the kaolinite fraction. The Cs sorption data are very well reproduced by both models ($\text{RMSD} = 0.23 \text{ L kg}^{-1}$). The results obtained with our model show that the contribution of kaolinite is negligible.

3.4.3.5. *Boom clay*

Mineralogical studies of the Boom clay Formation show a variable clay mineral composition with a total fraction in the interval between 30 and 60% and the main components as follows: illite (10-45%), illite/smectite mixed layer (10-30%), kaolinite (5-20%) (Aertsens et al., 2004; De-Craen et al., 2004).

The Cs adsorption isotherm on Boom clay in equilibrium with the Reference Boom Clay Water (RBCW; **Table III.5**) was first modelled using the 1-pK DL/IE and the GCS model considering only illite (20, 30 and 45%), as tested by Maes et al. (2008). The best agreement with experimental data is obtained using 30% illite with both models ($\text{RMSD} = 0.32 \text{ L kg}^{-1}$ for the 1-pK DL/IE and 0.51 L kg^{-1} for the GCS model) (**Figure III.10**). With this simplified mineral composition, the GCS model and the 1-pK DL/IE model both underestimates measured K_d values for Cs equilibrium concentrations higher than $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

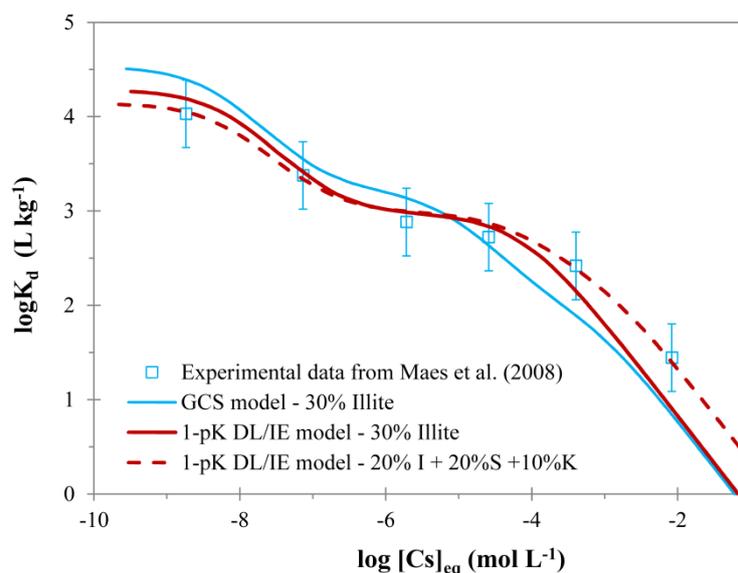


Figure III.10 : Cs sorption isotherms for Boom clay in RBCW (see **Table III.6**). Experimental data are from Maes and al. (2008). The continuous blue and red lines represent result of the modelling performed with the GCS model proposed by Bradbury and Baeyens, (2000) and the 1-pK DL/IE model by considering 30% of illite, respectively. The dotted red line represents the best fit obtained with our 1-pK DL/IE model using 20% illite, 20% smectite and 10% kaolinite.

To obtain a better fit, we have added a montmorillonite and kaolinite fraction: 20% illite, 20% montmorillonite and 10% kaolinite (**Figure 10**, dotted red line). This change significantly improved the sorption at high Cs concentrations and the RMSD value (0.11 L kg^{-1}) (Cs sorption decomposition is shown in **Figure B.16**). Note that the contribution of kaolinite is less than 1% of Cs total sorption.

3.5. Conclusion

We propose a new model for Cs sorption that combines a one-site 1-pK double layer model and a one-site ion exchange model to account for varying levels of Cs concentrations (10^{-9} - $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) and physicochemical conditions (pH, ionic strength, and competing ions). A single set of parameters was adjusted for each clay mineral: illite, montmorillonite, and kaolinite. Since only 2 types of sorption site are considered and the same formalism is used for the three clay minerals, this approach reduces the number of parameters compared to existing multi-site model for these clay minerals. The application of this parsimonious model to simple clayey material, even with complex natural pore-water compositions, shows the robustness of our model. The use of the component additivity approach for complex mixed-clay materials, considering the clay mineral fractions, was also successful without any adjustment of parameters.

The simulations performed with the 1-pK DL/IE model on claystones show that the uncertainty concerning the clay mineral fraction can be taken into account and results in envelope curves bracketing the experimental measurement error. To this regard, our model outperforms the “generalized Cs sorption” (GCS) model (Bradbury and Baeyens, 2000) which

is largely used in the context of radioactive waste management. The GCS model is quite reliable with clay materials that are comparatively rich in illite (e.g. Opalinus clay and Palfris marl) but underestimates Cs sorption when the illite-montmorillonite mixed layer content is comparable or higher than illite (e.g. Boom clay) (as also note by Chen et al. (2014)). Our model, as well as the other models from the literature, tends to underestimate the K_d values for very high Cs concentrations [10^{-4} to 10^{-3} mol/L].

Another interesting result is that the effect of the electrostatic component in Cs sorption on the clay minerals and naturel clayey materials can be neglected. In a next step, the 1-pK DL/IE model will be used to simulate the behavior of Cs in natural soils.

Acknowledgements

The authors are indebted to the Institute for Radiological Protection and Nuclear Safety (IRSN) and to the Provence-Alpes-Côte d'Azur (PACA) regional authorities for the PhD grant provided to M.A. Cherif.

4. Conclusion en Français

L'application d'une approche mécaniste pour décrire et prédire la sorption du césium sur un sol naturel est constituée de quatre étapes. La première étape consistait à l'application de cette approche dans des systèmes binaires : minéral-cation, en admettant que l'adsorption du Cs par les minéraux argileux phyllosilicatés est considérée comme le processus qui contrôle majoritairement sa disponibilité environnementale dans les sols.

Dans la mesure où la validité des modèles de sorption Cs-minéraux disponibles dans la littérature est généralement limitée à des domaines et des conditions physicochimiques particuliers et spécifiques à chaque étude, ils ne permettent pas de rendre compte des niveaux d'interactions variables du Cs avec ces minéraux. Donc, leur transférabilité dans des systèmes et environnements hétérogènes semble être limitée. Ceci a été démontré suite à l'analyse critique et la mise en œuvre de ces modèles et qui a permis la mise en point d'un modèle mécaniste robuste et parcimonieux, qui couvre une large gamme de conditions physicochimiques tout en utilisant le même formalisme pour des minéraux argileux de référence (illite, montmorillonite et kaolinite). Ce modèle combine deux modèles d'adsorption basés sur une description semi-mécaniste : (i.) le modèle à couche diffuse (DLM) avec une approche 1-pK, pour rendre compte de l'adsorption des cations au niveau des sites hydroxyles situés en bordure des feuillettes (FES), et (ii.) le modèle d'échange d'ions pour l'adsorption des cations au niveau des sites de charges permanentes (les surfaces planes).

La deuxième étape était de vérifier si les propriétés de sorption d'un mélange de minéraux argileux naturels sont additives ou non, par l'utilisation de l'approche d'addition des contributions des composantes réactives. En effet, contrairement aux modèles d'échange d'ions multi-site existants, les résultats de modélisation et de confrontation montrent que l'approche 1-pK DL/IE, combinant la complexation de la surface et l'échange d'ions, a permis d'avoir une grande flexibilité et robustesse pour reproduire avec succès qualitativement et quantitativement la plupart des données expérimentales disponibles dans la littérature. Ceci constitue un avantage majeur par rapport aux autres modèles existants en termes de prédiction et de transférabilité dans des systèmes naturels et sur des domaines plus larges.

Au cours de ce travail, il a également été montré que le modèle proposé tend à sous-estimer les valeurs de K_d pour les concentrations en Cs très élevées. Un autre résultat a été démontré est que l'effet électrostatique sur la sorption du Cs en batch sur les minéraux argileux et matériaux argileux naturels étudiés peut être négligé, dans le cas du Cs. Du fait que la sorption du Cs est traitée par la complexation de surface sur les sites FES avec des constantes largement stables, fréquemment plus élevées que celles pour le proton. Par conséquent, la contribution chimique, dans la plupart des cas, est forte de telle manière qu'elle est devenue très compétitive avec le proton et les répulsions électrostatiques. En conséquence, le modèle peut être réduit à un modèle non-électrostatique et peut être donc plus facilement incorporé numériquement dans des codes de transport.

Sur la base des données issues d'expérimentation en réacteur fermés, il a été démontré que l'illite est la principale phase réactive dans un mélange de minéraux argileux (matériaux

argileux naturels), et que l'approche par addition des composantes réactives est capable de rendre compte des autres minéraux argileux dès que leur contribution à la sorption totale du Cs devient non négligeable. Ainsi, la gamme de variation de la composition minéralogique d'un matériau argileux peut être déduite avec le modèle 1-pK DL/IE à partir des simulations des isothermes de sorption expérimentales.

IV. CHAPITRE 4 : Disponibilité de césium dans les sols : caractérisation de l'interface solide-liquide

1. Introduction

La disponibilité d'un contaminant chimique dans le sol est définie comme la fraction mobile ou labile (capable de passer dans la phase liquide) de la concentration totale du contaminant présent dans le sol (phase liquide + phase solide), et qui peut être potentiellement acquise par la plante (cf. partie 1.1 du **CHAPITRE I**). En l'absence d'un apport externe de contaminant, sa disponibilité est contrôlée principalement par les processus gouvernant son échange entre des différents constituants du sol (hydroxydes métalliques, matière organique, argiles etc...) et la phase liquide (solution du sol). Parmi les processus d'échange on distingue principalement les processus de sorption (adsorption-désorption), la dissolution-précipitation et la minéralisation. Comme déjà montré dans le premier chapitre, la disponibilité du césium dans les sols est contrôlée principalement par le processus de sorption (adsorption-désorption) par les minéraux argileux.

Ainsi l'étude du fractionnement du Cs entre la phase solide et la phase liquide du sol permet d'estimer sa disponibilité physico-chimique. Plusieurs modèles permettent de décrire cette distribution selon leur niveau de description des processus d'échange. En premier lieu, on distingue les modèles empiriques. Parmi eux, le coefficient de distribution K_d (souvent qualifié d'opérationnel) décrit les processus d'échange sous la forme d'une simple réaction instantanée, linéaire en fonction de la concentration du contaminant et réversible. Ce formalisme considère le sol comme un "boite noire". Il ne prend pas en compte explicitement les constituants du sol responsables du processus de sorption.

Les valeurs du K_d sont disponibles à partir des différents bases de données existantes telles que TRS 472 et TECDOC-1616 proposés par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (IAEA, 2009, 2010) (cf. paragraphe 5.1.3. du **CHAPITRE I**) Ces valeurs peuvent également être déterminées spécifiquement pour un sol sur la base d'expérimentations (ex. réacteurs fermés ou ouverts à flux continu). D'autres modèles empiriques existent introduisant différentes natures de sites d'échange non reliés à une composante de la phase solide en particulier, que l'on distingue selon leur affinité vis-à-vis d'un contaminant et/ou selon les cinétiques caractérisant les réactions qu'ils provoquent avec la solution afin de mieux rendre compte la non linéarité des échanges couramment observée (ex. modèle EK). En second lieu, on dispose de modèles mécanistes basés sur une description thermodynamique des échanges qui prend en compte explicitement les différentes composantes réactives du sol et l'hétérogénéité des sites de sorption.

La mise en œuvre du modèle de sorption du Cs développé dans ma thèse (Cherif et al., 2017) sur un sol naturel et la comparaison des résultats de simulation de ces deux niveaux de modélisation permet de répondre aux objectifs suivants pour le Cs :

- i. Vérifier s'il faut considérer explicitement les différents constituants du sol étudié dans le modèle,
- ii. Tester dans quelle mesure les modèles doivent tenir compte des effets de la composition chimique de l'eau pour simuler correctement la disponibilité du Cs,
- iii. Etudier si ces approches à l'équilibre sont satisfaisantes ou s'il faut leur associer une composante cinétique.

Le modèle mécaniste (1-pK DL/IE) ayant été testé et validé avec succès sur plusieurs matériaux argileux naturels en utilisant l'approche additive des composantes réactives nous avons appliqué cette approche mécaniste sur un sol naturel (Auzeville, France), en se basant uniquement sur sa composition minéralogique.

La seconde partie de ce chapitre est dédiée à (i.) la mise en œuvre de deux autres niveaux de modélisations : opérationnelle (modèle K_d) et phénoménologique (modèle EK), et (ii.) la comparaison des différents niveaux de modélisation (K_d , EK et 1-pK DL/IE) par des confrontations modèles-modèles et modèles-mesures. Ainsi, des séries d'expérimentations sur un sol naturel (Auzeville, France) ont été conduites en conditions statique (réacteur fermé) et dynamique (réacteur ouvert), et ce dans différents environnements physico-chimiques. De ce fait, il a été possible de déterminer les domaines de validité et les contraintes qui sont associés à ces différents niveaux de modélisation, dans la limite des conditions expérimentales testées.

2. Mesures et modélisation de la sorption du césium dans le sol en conditions statiques

2.1. Résultats de l'étude expérimentale

Différents dispositifs en réacteurs fermés (batch) ont été utilisés (cf. paragraphe 3.2 du **CHAPITRE II**) afin d'évaluer :

- (i.) le temps nécessaire à la mise en équilibre thermodynamique de la réaction de sorption Cs-sol d'Auzeville en faisant varier le temps de contact entre le sol et la solution contaminée,
- (ii.) l'isotherme de sorption en faisant varier la concentration initiale du Cs de la solution contaminée,
- (iii.) la réversibilité de la réaction de sorption en quantifiant la fraction du Cs adsorbée capable d'être remise en solution lors d'une extraction (désorptions successives). Ces expériences ont été réalisées suivant le protocole décrit au **CHAPITRE II**.

L'estimation de l'erreur expérimentale maximale sur les coefficients de distribution K_d déterminées (via la déviation standard maximale mesurée) est de ± 0.2 ($L\ kg^{-1}$) en unité logarithmique.

2.1.1. Tests cinétiques

Les résultats expérimentaux des tests cinétiques réalisés en batch classique à différents temps de contact (2 heures, 48 heures et 15 jours) sont représentés dans la **Figure IV.1** montrant l'évolution de la fraction adsorbée (%) en fonction de la durée de contact. Rappelons que ces

tests ont été effectués avec une matrice CaCl_2 0.01 M, et avec deux conditions de concentration initiale de Cs : \blacklozenge faible $[\text{Cs}]_{\text{ini}}=2.5 \cdot 10^{-8}$ M, et \blacktriangle forte $[\text{Cs}]_{\text{ini}}=1.0 \cdot 10^{-4}$ M. Le ratio solide/liquide (m/V) utilisé dans les deux conditions est de 1/5 soit 0.2 kg L^{-1} .

Cette figure montre qu'une fraction importante de la quantité de Cs initialement introduite est adsorbée rapidement ($\leq 2\text{h}$) : en effet, l'activité moyenne adsorbée sur le solide à la fin de l'étape de sorption est de 99.96% pour la faible $[\text{Cs}]_{\text{ini}}$ (soit $1.55 \cdot 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$), alors qu'elle est légèrement moins élevée dans le cas de forte $[\text{Cs}]_{\text{ini}}$ 95.9% (soit $3.90 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$). Cette différence induit une différence de deux ordres de grandeurs entre les valeurs moyennes du K_d calculées après l'étape de sorption ($\text{Log } K_d ([\text{Cs}]_{\text{ini}}=2.5 \cdot 10^{-8} \text{ M}) = 4.14 \text{ L kg}^{-1}$ et $\text{Log } K_d ([\text{Cs}]_{\text{ini}}=10^{-4} \text{ M})=2.06 \text{ L kg}^{-1}$).

Les résultats de cette expérience montrent aussi que le temps nécessaire à la mise en équilibre du processus d'adsorption peut être considéré comme étant de 48h, car il n'y a pas de différence significative de K_d calculés à 48h et 15 jours pour les deux conditions de concentrations initiales de Cs. En comparant les valeurs du K_d pour les temps de contact de 2h et 24h et pour chaque condition, on constate une différence plus importante dans le cas de forte concentration initiale du Cs. Ainsi, les expériences d'adsorption en batch, conduites (cf. 2.2.1.) dans le but de déterminer l'isotherme de sorption du Cs par le sol d'Auzeville ont été réalisées avec un temps de contact solide-liquide de 48h.

Enfin, nous notons que les différentes mesures de pH dans les solutions d'adsorption de désorption sont stables ($\text{pH} = 7.2 \pm 0.2$).

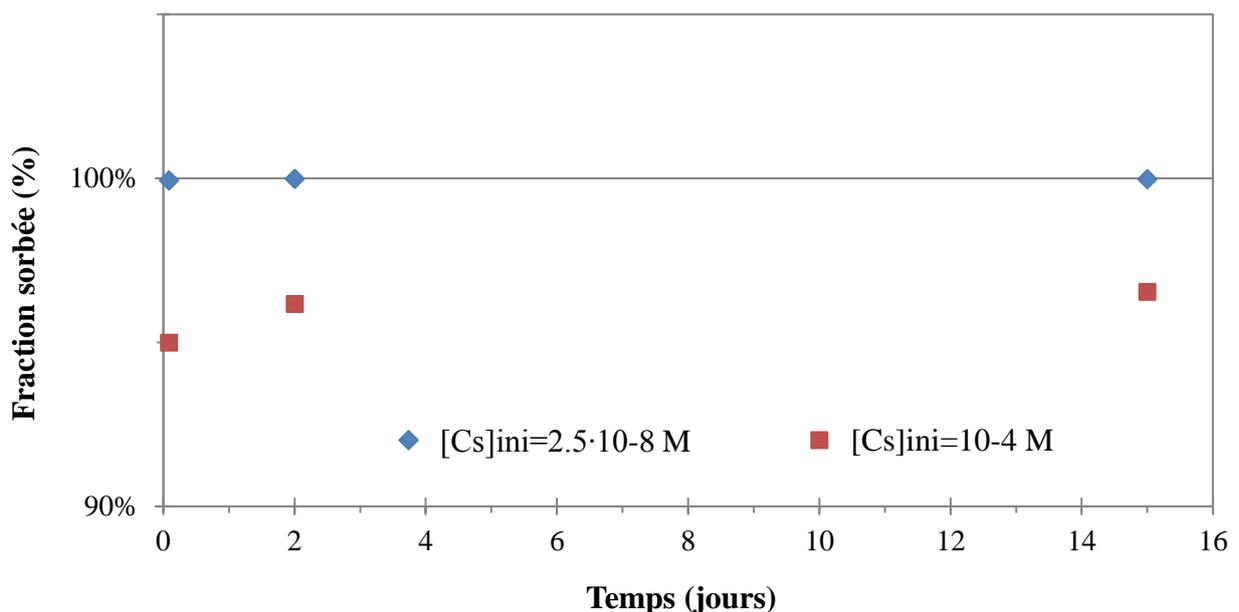


Figure IV.1 : Cinétique de sorption du Cs sur le sol d'Auzeville réalisée dans une solution CaCl_2 0.01 M, concentration initiale de Cs : $[\text{Cs}]_{\text{ini}} = 2.5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ et $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Le rendement moyen cumulé de désorption, c.-à-d. la différence cumulée d'activité du Cs sur le sol après l'étape de sorption et à l'issue des trois étapes de désorption, rapportée à l'activité

initiale) ne dépasse pas 0.05% pour la première condition (faible $[Cs]_{ini}$), tandis qu'il est de 9% pour la deuxième (forte $[Cs]_{ini}$). On constate que pour ces deux conditions, plus le temps de contact Cs-sol pendant l'étape de sorption augmente, moins la désorption est efficace. La comparaison du ratio $K_{d/désorption} / K_{d/sorption}$ (valeurs de K_d calculées après les étapes de sorption et de désorption) permet d'estimer si les processus de sorption et de désorption du Cs sur le sol d'Auzeville opèrent, ou non de la même façon. Les valeurs de ce ratio pour les deux concentrations initiales de Cs varient entre 1.3 et 5.1, indiquant (i.) une désorption moins importante de Cs et/ou (ii.) une cinétique de désorption plus lente que la cinétique de sorption. Ce constat est également renforcé compte tenu de la différence de nature des solutions utilisées lors des étapes de sorption ($CaCl_2$ 0.01 M) et de désorptions successives (KCl 0.01 M), cette dernière solution étant en théorie plus à même de remobiliser du Cs par un processus d'échange cationique plus efficace (cf. **CHAPITRE II**).

Pour compléter ces données, les résultats expérimentaux des tests de désorption réalisés en batch avec sac à dialyse sont représentés dans la **Figure IV.2** qui montre l'évolution de la fraction désorbée (%), en fonction de la durée de contact. Ces tests ont été effectués avec la solution « low K_{batch} » (cf. paragraphe 3.2.2 du **CHAPITRE II**), et avec deux conditions de concentration initiale de Cs (notées Cs_{4batch} : $[Cs]_{ini} = 1.17 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 10\%$) mol kg^{-1} de sol sec et Cs_{2batch} : $[Cs]_{ini} = 1.02 \cdot 10^{-2}$ ($\pm 10\%$) mol kg^{-1} de sol sec). Quatre extractions successives de 24 heures chacune et une cinquième après 21 jours (507 h) ont été réalisées. Le ratio solide/liquide (m/V) est de 3.34 $kg L^{-1}$.

La **Figure IV.2** montre que la désorption atteint un plateau assez bien défini et que ce processus n'est pas totalement réversible. En effet, dans la condition Cs_{2batch} (forte concentration de Cs sorbé) une grande quantité de Cs a été désorbée assez rapidement : (environ 23% de l'activité initiale dans le solide a été désorbée seulement après 24h de contact (première désorption). Au bout de 21 jours, c.-à-d. après la 5^{ème} extraction, 64.6% de l'activité initiale dans le solide a été désorbée. Tandis que pour la condition Cs_{4batch} (faible concentration initiale de Cs sorbé), la quantité totale de Cs désorbée est de 3% après la 5^{ème} extraction.

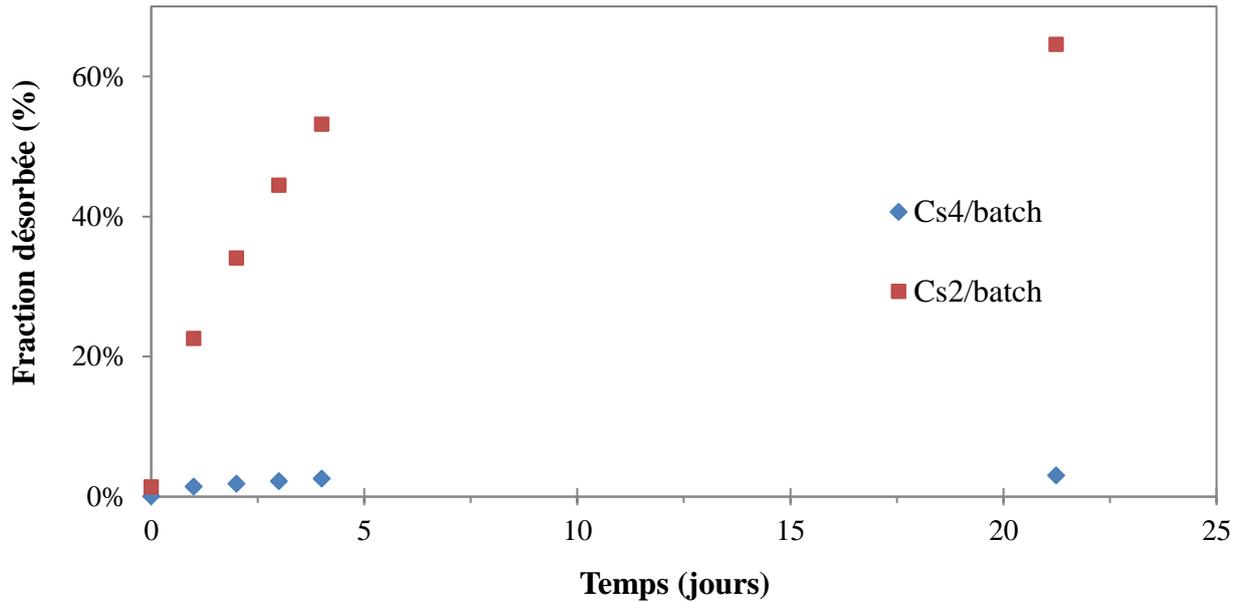


Figure IV.2 : Test de désorption du Cs sur le sol d'Auzeville réalisé en batch avec sac à dialyse dans la solution low K_{batch} , avec deux conditions de concentration initiale de Cs. $Cs4_{batch}$: $[Cs]_{ini}=1.17 \cdot 10^{-4}$ mol kg⁻¹ et $Cs2_{batch}$: $[Cs]_{ini}=1.02 \cdot 10^{-2}$ mol Kg⁻¹.

Les résultats des tests cinétiques d'adsorption (**Figure IV.1**) et de désorption (**Figure IV.2**) indiquent que le processus de sorption (adsorption-désorption) du Cs est :

- Plus efficace en forte concentration, caractérisé par un faible fractionnement solide/liquide, due à la fixation du Cs sur des sites non spécifiques (de faible affinité) et accessibles (temps caractéristique de l'ordre de quelques heures), dans lesquels le Cs est facilement échangeable (réversible) d'une manière rapide (sites des surfaces planes des minéraux argileux et/ou sites d'échange non spécifiques des autres constituants du sol),
- Moins efficace en faible concentration, caractérisé par un fractionnement solide/liquide important, qui peut être attribué à une forte fixation du Cs sur des sites spécifiques de forte affinité et/ou à un transport par diffusion vers des sites moins accessibles (cinétique de la réaction de désorption est très lente), dont le temps caractéristique est de l'ordre de quelques heures voire quelques jours (2-3 jours). Ce type de sites pourrait correspondre aux sites spécifiques des minéraux argileux présents dans le sol (FES ou sites interfoliaires).

Ces observations peuvent être expliquées soit par une différence d'affinité et de capacité des sites de sorption des phases solide présentes dans le sol d'Auzeville, soit en termes de cinétique de la réaction de sorption. Toutefois, elles nous permettent d'ores et déjà d'affirmer la non linéarité de l'isotherme de sorption sur cette gamme de concentration (10^{-8} - 10^{-4} M).

2.1.2. Isothermes de sorption

Les expériences en batch classique pour déterminer les isothermes de sorption du Cs sur le sol d'Auzeville ont été réalisées avec un temps de contact solide-liquide de 48h. Sur la **Figure IV.3**, nous représentons les isothermes de sorption-désorption du Cs sur le sol d'Auzeville sous la forme de l'évolution du coefficient de distribution K_d calculé (en unité logarithmique), pour l'étape de sorption et la première désorption, en fonction de la concentration de Cs en solution (gamme de variation de la concentration initiale de Cs explorée : de 10^{-8} M à 10^{-2} M), obtenues dans des solutions KCl et CaCl₂ à 0.01 M, avec un ratio solide/liquide de 1/5. Les résultats du test cinétique réalisé en batch classique avec 48h de temps de contact sont également inclus dans la **Figure IV.3**.

Cette figure indique que l'isotherme de sorption du Cs sur le sol d'Auzeville n'est pas linéaire, qu'il montre un seul point d'inflexion ($[Cs]_{ini} \approx 10^{-5}$ M), et que les valeurs de K_d calculées (en log) croissent avec la diminution de la concentration initiale du Cs. Cet effet est plus marqué dans une solution de CaCl₂. Sur la gamme de variation de la concentration initiale de Cs exploitée (de 10^{-8} M à 10^{-2} M), on constate une forte variation des valeurs de $\log K_d$; i.e. de deux unités. Ceci permet de mettre en évidence l'existence d'au moins deux sites de sorption de capacités et d'affinités différentes, certainement du fait de la présence de minéraux argileux dans le sol d'Auzeville, en particulier d'illite (cf. paragraphe 3.4 du **CHAPITRE I**). Ces sites sont les suivants :

- Des sites de forte affinité pour le Cs quiaturent assez rapidement (de faible capacité). Cette forte affinité peut s'expliquer par une forte valeur de la constante d'échange et/ou par une cinétique rapide,
- Des sites de faible affinité et/ou à cinétique plus lente, mais d'une capacité plus importante.

Les effets obtenus en utilisant KCl et CaCl₂ sont également conformes à l'ordre d'affinité des cations compétiteurs du Cs aux minéraux argileux phyllosilicatés avec un effet plus ou moins marqué suivant l'ordre: $Cs^+ > K^+ > Ca^{2+}$ (Appelo and Postma, 1993; Brouwer et al., 1983; Dyer et al., 2000; Salles et al., 2013; Staunton and Roubaud, 1997).

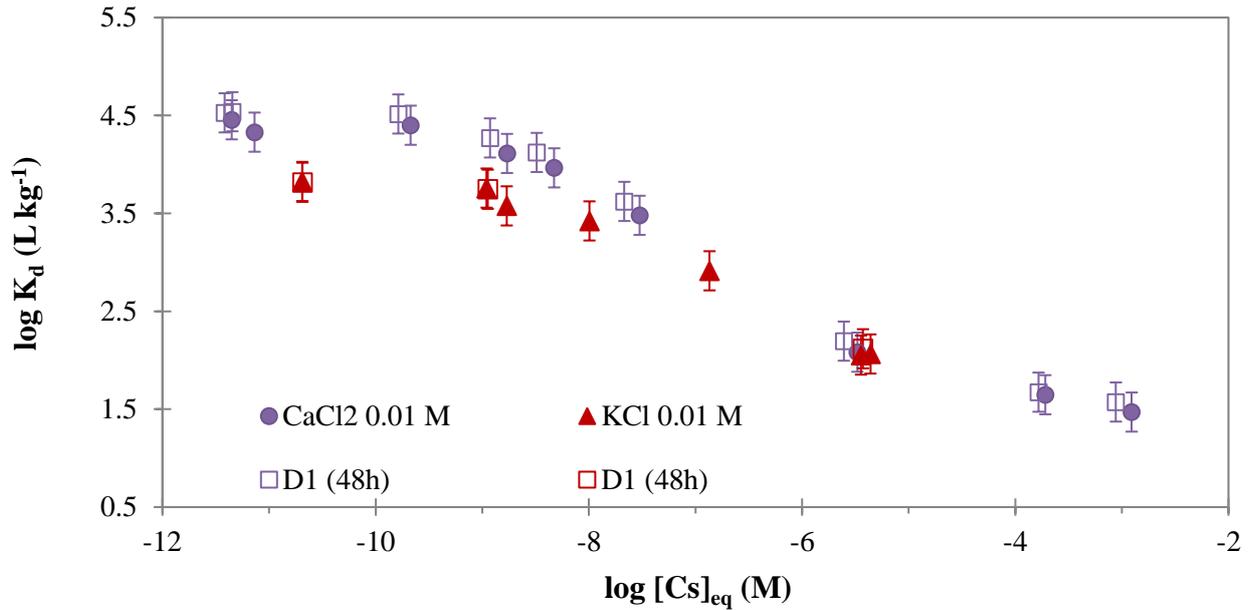


Figure IV.3 : Isothermes de sorption (48h) du Cs sur le sol d'Auzeville dans des solutions de KCl et CaCl₂ 0.01 M (ratio solide/liquide = 1/5 kg L⁻¹), marqueurs remplis : sorption et marqueurs non remplis : désorption D1 (1 heure).

L'analyse de la composition chimique moyenne de la solution du sol (par ICP-AES) après l'étape de prétraitement du sol (cf. paragraphe 3.1 du **CHAPITRE II**) et après l'étape de sorption, montre un rééquilibrage du bilan ionique (Ca²⁺, K⁺, Na⁺) qui semble être plus marqué dans la solution de KCl (**Tableau IV.1**). Ceci peut être expliqué d'une part par la différence d'affinité entre les cations monovalents (K⁺) et les cations divalents (Ca²⁺) pour les minéraux argileux (K⁺ > Ca²⁺), et d'autre part parce que le Ca constitue le principal cation échangeable présent initialement dans le sol d'Auzeville, environ 80%. Ces échanges cationiques peuvent être associés aux sites d'échange non spécifiques (de faible affinité pour le Cs) des surfaces planes des argiles et/ou d'autres composantes du sol.

Tableau IV.1 : Composition chimique de la solution du sol à l'équilibre avant (après l'étape de prétraitement du sol) et après la sorption (48 h).

Cation	[C] avant sorption (M)	[C] après sorption (M)	
	Solution de prétraitement	0.01 M CaCl ₂	0.01 M KCl
Ca ²⁺	$5.9 \cdot 10^{-4}$	$9.4 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$
K ⁺	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$
Na ⁺	$8.6 \cdot 10^{-4}$	$8.6 \cdot 10^{-4}$	$6.4 \cdot 10^{-4}$
Mg ²⁺	$5.4 \cdot 10^{-4}$	NA	NA

NA : donnée non analysée

Le pH moyen mesuré dans les surnageants à la fin des expériences pour les conditions KCl et CaCl₂, est de 7.4 ± 0.1 et 7.2 ± 0.1 , respectivement.

Pour ces expériences, les rendements moyens de la désorption (1h) varient entre 0.07% et 9.8% selon la concentration initiale du Cs. Les valeurs du ratio $K_{d/désorption} / K_{d/sorption}$ pour toute la gamme de concentration initiale de Cs pour les deux isothermes sont $= 1.04 \pm 0.02$, ce qui

signifie qu'il n'y a pas des différences entre la distribution solide/liquide du Cs lors de leur fixation ou de leur remise en solution. On note qu'on obtient un résultat similaire lorsqu'on utilise les valeurs du $K_d/désorption$ des rendements cumulés des extractions successives (le ratio moyen est de 1.1 ± 0.02)

Les résultats précédents, c'est à dire l'étude de la cinétique et de l'isotherme de sorption du Cs dans le sol d'Auzeville, ne sont pas suffisants pour déterminer la part totale de Cs susceptible de se désorber du sol. Cet aspect sera traité plus explicitement dans les paragraphes suivants en s'appuyant sur des expérimentations en réacteurs ouverts à flux continu.

2.2. Mise en œuvre de la modélisation mécaniste et confrontation modèle - expériences

Dans un premier temps, le modèle mécaniste développé précédemment (le modèle 1-pK DL/IE) a été appliqué pour prédire les isothermes de sorption du Cs sur le sol d'Auzeville, en prenant en compte uniquement la contribution des minéraux argileux présents dans ce sol.

2.2.1. Application du modèle 1-pK DL/IE

Les simulations des isothermes de sorption Cs-sol d'Auzeville (**Figure IV.3**) avec le modèle 1-pK DL/IE ont été réalisées en utilisant les paramètres déterminés pour l'illite, la montmorillonite et la kaolinite (**Table III.6**, Cherif et al. (2017)), ainsi que l'approche additive des contributions des composantes réactives avec la composition minéralogique rapportée par Devau et al. (2011) (voir **Tableau II.1**). La capacité totale des sites des surfaces planes $\equiv X^-$ calculée à partir de cette composition minéralogique est de $5.4 \cdot 10^{-2}$ meq kg^{-1} , ce qui représente 47% de la CEC totale du sol (le reste étant attribuable à la matière organique, aux oxy-hydroxydes métalliques, ...).

Dans le cas des données acquises en présence de la solution $CaCl_2$, les résultats de modélisation coïncident étroitement avec les points expérimentaux pour toute la gamme de concentration de Cs testée (**Figure IV.4**). Dans le cas de la solution KCl , les valeurs expérimentales du $\log K_d$ sont correctement simulées pour les concentrations de Cs inférieures à 10^{-7} M, mais sont surestimées dans le cas des expériences utilisant des concentrations de Cs plus élevées, pour lesquelles le Cs est majoritairement adsorbé par les sites des surfaces planes $\equiv X^-$ (**Figure IV.4**).

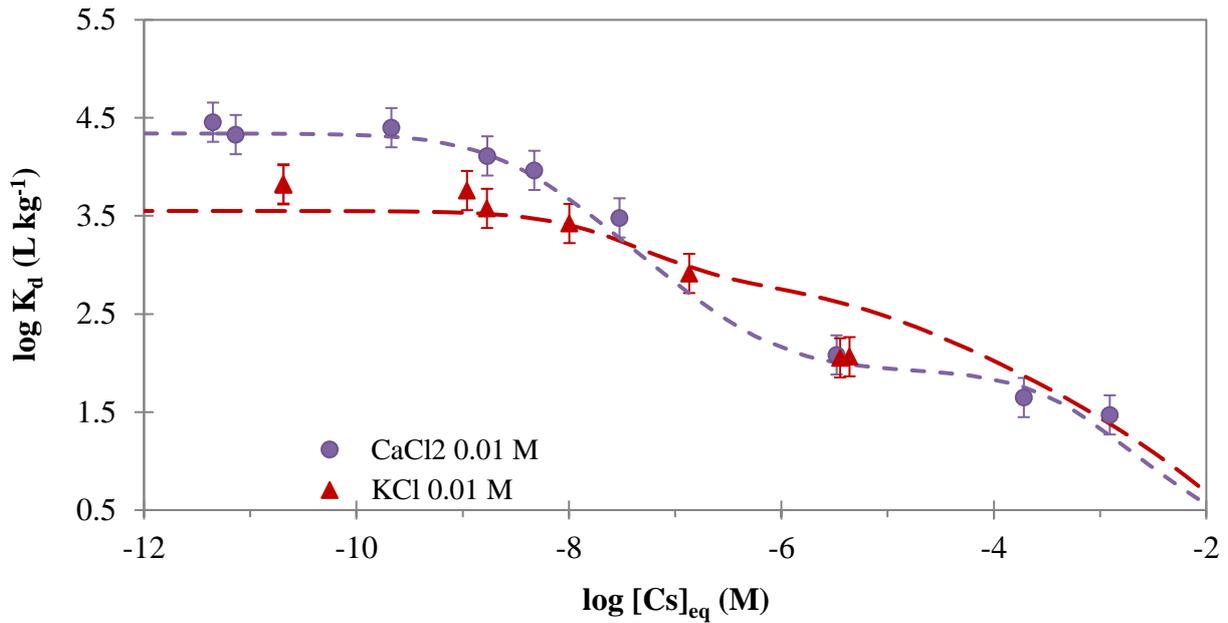


Figure IV.4 : Confrontation modèle-mesures des isothermes de sorption du Cs sur le sol d'Auzeville en utilisant le modèle 1-pK DL/IE et l'approche additive pour représenter les propriétés du sol.

La **Figure IV.5** montre la contribution des minéraux argileux présents dans le sol d'Auzeville à la sorption du Cs en présence de 0.01 M de CaCl₂ ou de KCl. Cette figure montre que la contribution de l'illite est plus de 99% sur la quasi-totalité de la gamme de concentration du Cs dans le cas de la solution CaCl₂ 0.01 M. Pour des concentrations de [Cs]_{eq} > 10⁻² M, les sites de l'illite sont saturés par le Cs et leur contribution à l'échelle du sol diminue d'environ de moitié à la faveur de la montmorillonite (~ 50%). Alors que dans le cas de la solution KCl 0.01 M, le Cs est majoritairement adsorbé sur l'illite pour [Cs]_{eq} ≤ 10⁻⁸ M et presque équitablement réparti sur l'illite et la montmorillonite pour [Cs]_{eq} > 10⁻⁸ M. La contribution de la kaolinite est toujours négligeable.

Ces résultats de simulation sont comparables à ceux obtenus pour les matériaux argileux naturels (argiles de San Juan, d'Opalinus et de Boom) contenant les mêmes minéraux argileux que le sol d'Auzeville mais à des teneurs différentes (cf. **CHAPITRE III**, Cherif et al. (2017)). En effet, les simulations des contributions de chacun de ces minéraux argileux montrent que l'illite est la principale phase porteuse du Cs même pour des teneurs massiques très faibles.

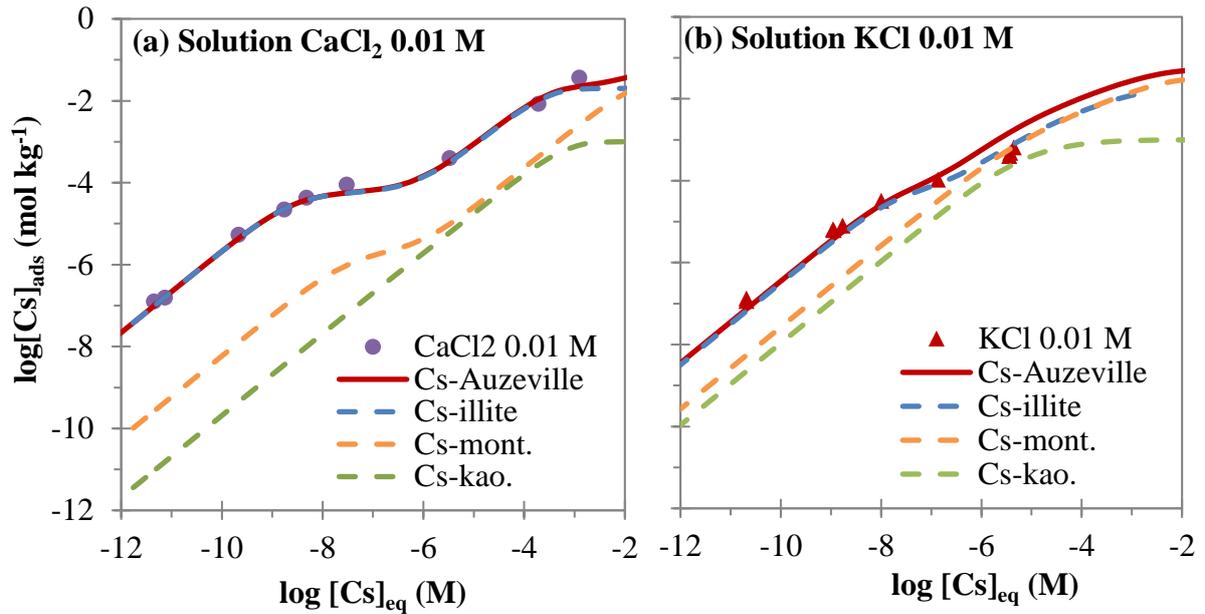


Figure IV.5 : Simulation de l'évolution de la contribution des minéraux argileux présents dans le sol d'Auzeville (10% illite + 4% montmorillonite + 10% kaolinite) à la sorption totale du Cs, en fonction de la concentration du Cs en solution, dans les solutions (a) CaCl_2 0.01 M et (b) KCl 0.01 M.

On note que dans le cas de la solution CaCl_2 , le calcium initialement adsorbé représente plus que 80% de la CEC et n'est pas significativement perturbé par la sorption du Cs. Ceci est confirmé par l'analyse de la composition chimique de la solution du sol à la fin des expériences en batch, comme le montre le **Tableau IV.1**. Les résultats obtenus avec la solution KCl pourraient être alors expliqués par l'effet des autres constituants de la phase solide (phases non argileuses) qui peuvent préférentiellement adsorber des cations majeurs (notamment K^+ et Ca^{2+}) tout en ayant une faible affinité pour le Cs : la goéthite peut être considérée comme un candidat potentiel tout comme la matière organique bien qu'en faible quantité dans le sol d'Auzeville. Ces phases porteuses peuvent également permettre de mieux prendre en compte la CEC totale de ce sol, dont nous avons vu plus haut que seulement 47% est facilement attribuable aux minéraux argileux.

2.2.2. Prise en compte des phases non argileuse dans le modèle 1-pK DL/IE

Comme il a été montré dans le paragraphe précédent, les résultats de simulations montrent que l'application du modèle 1-pK DL/IE sur le sol d'Auzeville pour prédire la sorption du Cs est satisfaisante pour une large gamme de concentration de Cs. Cependant, l'adsorption du Cs est surestimée pour les systèmes riches en K pour la gamme de concentration initiale $[\text{Cs}]_{\text{ini}} > 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (soit $[\text{Cs}]_{\text{eq}} > 6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$). Ceci peut être expliqué par la prise en compte exclusive des composantes argileuses du sol et/ou par des phénomènes de non accessibilité des sites d'échange présents dans ces matériaux. Les simulations de ces systèmes peuvent être améliorées par la prise en compte dans la modélisation de constituant du sol, que l'on appellera les phases non argileuses du sol. Ces constituants non argileux, qui représentent environ 53% de la CEC du sol d'Auzeville, peuvent influencer indirectement l'adsorption du Cs en modifiant la composition chimique de la solution du sol, lors d'ajout de Cs comme le

montre le **Tableau IV.1**. En effet, ces différentes composantes du sol, notamment la matière organique, les hydroxydes métalliques et les phases minérales non argileuses (goethite, quartz, calcite, etc.) sont susceptibles d'adsorber et/ou de libérer par désorption des cations compétiteurs du Cs (Ca^{2+} , Na^+ , K^+), via des échanges cationiques. Ces phases peuvent également adsorber du Cs d'une manière non spécifique (faible affinité) et réversible (matière organique) (Absalom et al., 2001; Bellenger and Staunton, 2008; Rigol et al., 2002; Staunton et al., 2002).

Les échanges cationiques au niveau des sites de sorption des phases non argileuses du sol d'Auzeville ont été simulés en ajoutant un échangeur cationique (noté $\equiv\text{Y}^-$) au modèle d'échange d'ions utilisé pour les minéraux argileux (cf. paragraphe 5.3.1 du **CHAPITRE I**). La capacité d'échange de ce type de sites a été définie comme étant la CEC non explicable par les minéraux argileux, c.-à-d. 53% de la CEC, soit $6.11 \text{ cmol kg}^{-1}$. On a considéré que ces sites non spécifiques sont initialement saturés en Ca, étant donné que ce cation constitue le principal cation échangeable du sol d'Auzeville (environ 80%). A ces sites ont été associés des coefficients de sélectivité K_c entre le Ca^{2+} adsorbé et les cations majeurs (Na^+ , K^+ et Mg^{2+}). Les valeurs des coefficients de sélectivité ${}^{\text{Na}}_{\text{Ca}}K_c$ et ${}^{\text{Mg}}_{\text{Ca}}K_c$ ont été supposées égales à celles utilisées par Gustafsson and Berggren Kleja (2005) dans le modèle NICA-Donnan pour l'accumulation des contre-ions par les substances organiques (acides humique et fulvique). Ces valeurs sont cohérentes vis-à-vis de celles du modèle Stockholm Humic (Gustafsson, 2001) ainsi que celles de Bradbury and Baeyens (2002a) pour les sites non spécifique de la montmorillonite. Par contre la valeur du coefficient de sélectivité ${}^{\text{K}}_{\text{Ca}}K_c$ a été calée de manière à reproduire au mieux les données expérimentales mesurées dans mes expériences. Par ailleurs, en première hypothèse, l'adsorption du Cs sur ce second type de sites d'échanges cationiques n'a pas été considérée. Les valeurs des $\log K_c$ utilisées sont données dans le **Tableau IV.2**.

Tableau IV.2 : Valeurs des coefficients de sélectivité attribués aux phases porteuses non spécifiques du sol d'Auzeville.

Réactions d'échange cationique ($\equiv\text{Y}^-$)					$\log K_c$		
Y_2Ca	+	2Na^+	\leftrightarrow	2YNa	+	Ca^{2+}	-0.38
Y_2Ca	+	2K^+	\leftrightarrow	2YK	+	Ca^{2+}	9.4
Y_2Ca	+	Mg^{2+}	\leftrightarrow	Y_2Mg	+	Ca^{2+}	-0.4

Les valeurs des ${}^{\text{Na}}_{\text{Ca}}K_c$ et ${}^{\text{Mg}}_{\text{Ca}}K_c$ correspondent à des échanges cationiques non spécifiques tandis que celle du ${}^{\text{K}}_{\text{Ca}}K_c$ est très élevée et correspond à un échange très spécifique. Ce second site d'échanges présente donc une affinité importante pour le Ca au dépend du Mg et du K. Même si cette dernière valeur n'est pas représentative des sélectivités réelles des échanges entre ces cations, elle permet néanmoins d'améliorer efficacement les résultats de simulations du modèle 1-pK DL/IE.

Les résultats de simulation des isothermes de sorption en utilisant le modèle mécaniste développé (1-pK DL/IE) sans et avec la prise en compte des phases porteuses non argileuses sont représentés dans la **Figure IV.6**, en lignes pointillés et continues respectivement.

A partir de cette figure on peut déduire que la prise en compte de ces phases dans la modélisation permet d'améliorer la simulation de l'isotherme de 0.01 M KCl, notamment pour les fortes concentrations de Cs. De plus, la considération de ces phases pour l'adsorption des cations majeurs a permis d'améliorer l'estimation de la composition de la solution du sol à la fin de l'expérience, notamment dans le cas du KCl (**Tableau IV.3**).

Tableau IV.3 : Comparaison de la composition chimique de la solution du sol, à la fin de l'expérience, mesurée et simulée avec et sans prise en compte des phases porteuses non argileuses dans le cas de l'isotherme 0.01 M KCl.

Cation	Valeurs mesurées (M)	Valeurs simulées sans les phases non argileuses (M)	Valeurs simulées avec les phases non argileuses (M)
Ca ²⁺	3.4 · 10 ⁻³	5.4 · 10 ⁻⁷	4.4 · 10 ⁻³
K ⁺	3.9 · 10 ⁻³	8.8 · 10 ⁻⁴	3.7 · 10 ⁻³
Na ⁺	6.4 · 10 ⁻⁴	3.5 · 10 ⁻⁸	3.0 · 10 ⁻⁵

Dans le cas de l'isotherme de 0.01 M CaCl₂, la prise en compte de cette nouvelle phase porteuse non spécifique au Cs ne modifie pas les résultats de simulation, du fait que le calcium constitue le principal cation échangeable du sol d'Auzeville.

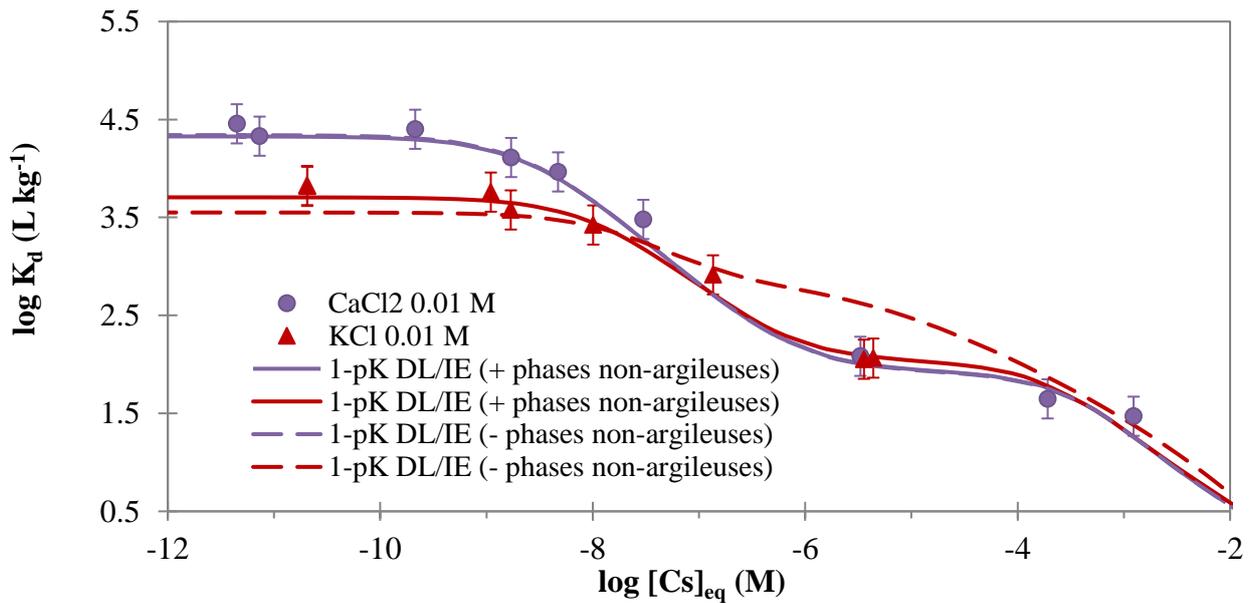


Figure IV.6 : Confrontation modèle-mesures des simulations des isothermes de sorption du Cs sur le sol d'Auzeville en utilisant le modèle mécaniste développé (modèle 1-pK DL/IE) sans (lignes en pointillés) et avec (lignes continues) la prise en compte des phases non argileuses en modélisation.

Deux exemples (avec et sans prise en compte des phases non spécifiques) de fichiers d'entrée (scripts) de simulation de l'isotherme d'adsorption Cs-sol d'Auzeville (dispositif batch fermé) dans 0.01 M CaCl₂ sont donnés en annexes (**Annexe D.1**).

2.2.3. Etude de sensibilité du modèle 1-pK DL/IE

Dans cette partie nous avons réalisé une étude de sensibilité du modèle 1-pK DL/IE aux variations de deux paramètres d'entrée suivant : le ratio solide/liquide (m/V) et la concentration du cation compétiteur. On a pris comme exemple d'étude la solution de CaCl_2 . Les simulations des isothermes de sorption du Cs sur le sol d'Auzeville ont été effectuées en faisant varier indépendamment le ratio m/V et la concentration du Ca^{2+} d'un facteur ± 10 , soit un ratio m/V variant de 2 à 0.02 kg L^{-1} et une concentration en Ca variant de 0.1 M à 0.001 M . Les résultats des simulations sont visibles **Figure IV.7**. A noter que les simulations réalisées sans prise en compte des phases non argileuses et les résultats de simulation sont représentés sous la forme de l'évolution du coefficient de distribution K_d en fonction de la concentration initiale (totale) de Cs (10^{-9} M à 10^{-1} M). Cette représentation permet de mieux visualiser les différences entre les courbes simulées.

La **Figure IV.7** montre que la variation du ratio m/V n'a pas d'effet significatif sur la sorption du Cs pour les faibles concentrations du Cs ($[\text{Cs}]_{\text{tot}} \leq 10^{-7} \text{ M}$). Alors que pour le reste de la gamme de concentration en Cs $10^{-7} \text{ M} < [\text{Cs}]_{\text{tot}} < 10^{-1} \text{ M}$, l'effet semble plus ou moins marqué selon la concentration initialement introduite dans le système. La différence entre les courbes simulées est plus marquée pour les gammes de concentration totale suivante : $10^{-7} \text{ M} < [\text{Cs}]_{\text{tot}} < 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ et au-delà de 10^{-3} M . Ces domaines, au voisinage des points d'inflexion des isothermes, correspondent à la gamme de concentration dans laquelle les sites spécifique ($\equiv \text{SOCs}^{0.5}$) et non spécifiques ($\equiv \text{XCs}$) commencent à être saturés, comme le montre la **Figure IV.7.a**. On peut donc déduire que le ratio m/V influence les capacités des sites de sorption dans cette logique : plus le ratio m/V est important, plus les capacités de sites de sorption sont importantes et ainsi plus la quantité de Cs adsorbé est importante.

Contrairement à l'effet du ratio m/V , l'augmentation de la concentration du Ca^{2+} implique la diminution de l'adsorption du Cs. Ceci a déjà été mis en évidence dans plusieurs études sur différents minéraux et matériaux argileux (cf. Cherif et al. (2017) et références citées). Néanmoins, pour une large gamme de concentration de Cs ($[\text{Cs}]_{\text{tot}} \leq 10^{-5} \text{ M}$ et $[\text{Cs}]_{\text{tot}} > 10^{-2} \text{ M}$) le modèle semble être peu sensible à la variation de la concentration du Ca^{2+} . Ceci est dû au fait que le Ca est un cation peu compétiteur au Cs adsorbé sur les minéraux argileux présents dans le sol d'Auzeville (illite, montmorillonite et kaolinite). Pour rappel (paragraphe 3.4 du **CHAPITRE I**) l'ordre d'affinité des cations compétiteurs pour les minéraux argileux phyllosilicatés est le suivant : $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ (Appelo and Postma, 1993; Brouwer et al., 1983; Dyer et al., 2000; Salles et al., 2013; Staunton and Roubaud, 1997). Les domaines pour lesquels les trois isothermes sont très rapprochées correspondent aux gammes de concentration de Cs dans lesquelles il est adsorbé majoritairement sur un des deux sites de sorption. Alors que l'intervalle $10^{-7} \text{ M} < [\text{Cs}]_{\text{tot}} < 10^{-2} \text{ M}$, aux alentours des points d'inflexion des courbes, correspond à la gamme de concentration de Cs dans lequel il est adsorbé simultanément sur les deux sites de sorption.

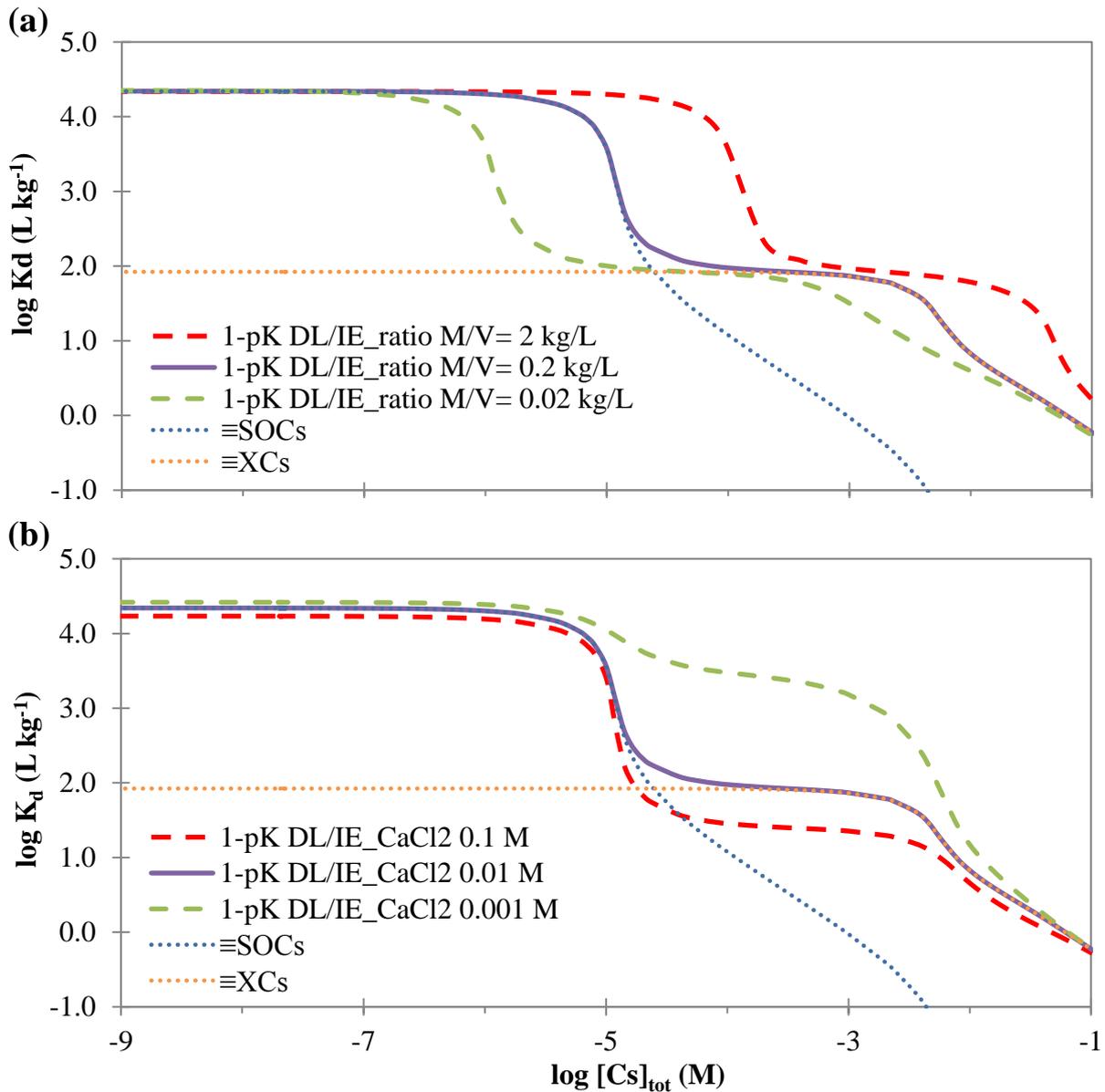


Figure IV.7 : Etude de sensibilité du modèle 1-pK DL/IE à la variation du (a) ratio solide/liquide (m/V) et de la (b) concentration du cation compétiteur (Ca^{2+}).

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus dans les isothermes Ca-illite pour les deux forces ioniques $I=0.01 \text{ M}$ et $I=0.1 \text{ M}$ (**Figure III.1**, Cherif et al. (2017)), représenté ici dans la **Figure IV.8**. Ceci confirme que le comportement de la sorption du Cs sur le sol d'Auzeville est comparable à celui observé pour l'illite.

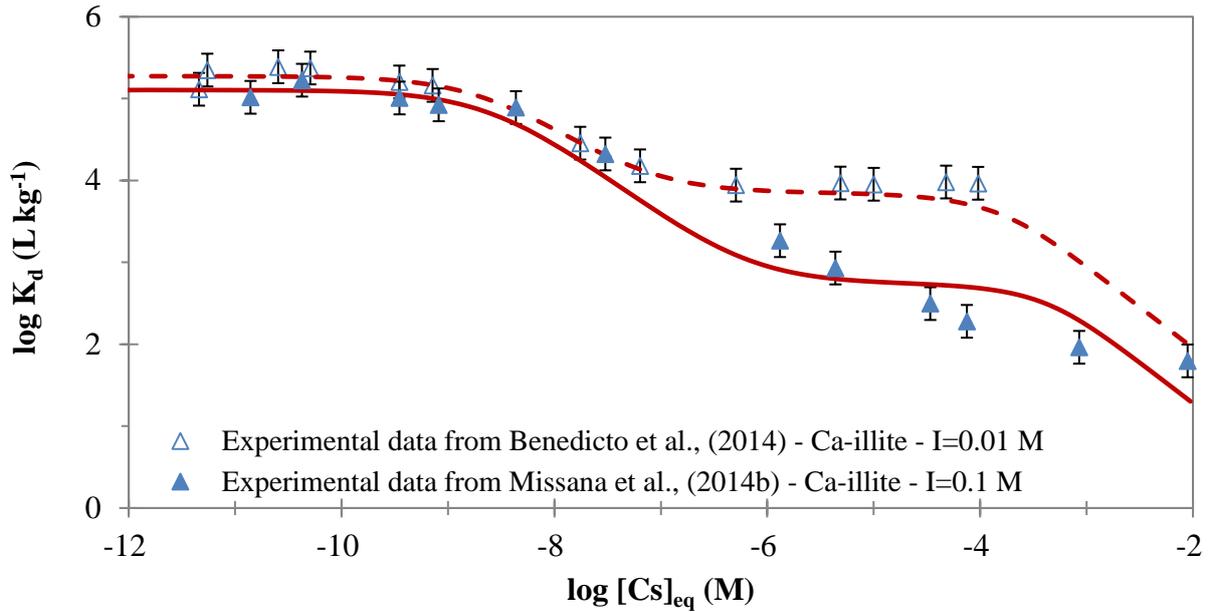


Figure IV.8 : Simulation des isothermes de sorption du Cs sur Ca-illite à $I=0.01$ M (données expérimentales de Benedicto et al. (2014b)) et $I=0.1$ M (données expérimentales de Missana et al. (2014b)) avec le modèle 1-pK DL/IE.

2.3. Confrontation modèles (K_d et 1-pK DL/IE) et expériences

La **Figure IV.9** permet de comparer les résultats de modélisation des isothermes de sorption du Cs sur le sol d'Auzeville (suspension en solution KCl et CaCl₂ à 0.01 M) avec le modèle mécaniste développé dans cette étude (modèle 1-pK DL/IE), ainsi que les valeurs minimale, maximale et moyenne géométrique (\pm déviation standard) du logarithme du coefficient de distribution $\log K_{d/IAEA}$ (L kg^{-1}) qui peuvent lui être associées selon la classification proposée par l'AIEA (IAEA (2009, 2010)).

En se basant sur les propriétés chimiques et la composition minéralogique du sol d'Auzeville (cf. paragraphe 1 du **CHAPITRE II**), et selon la classification des groupes de sols proposée par l'AIEA (voir **Annexe A.1**), le sol d'Auzeville peut être considéré comme un sol « limono-argileux ». Ainsi, selon le **Tableau I.3** (cf. paragraphe 5.1.3 du **CHAPITRE I**) les valeurs minimale et maximale ainsi que la moyenne géométrique du coefficient de distribution $K_{d/IAEA}$ (L kg^{-1}) qui peuvent être associées au sol d'Auzeville sont résumées dans le **Tableau IV.4**:

Tableau IV.4 : Moyenne géométrique (\pm déviatiion standard) et valeurs min et max du coefficient de distribution $K_{d/IAEA}$ ($L\ kg^{-1}$) associées au sol d'Auzeville selon la classification proposée par l'AIEA (IAEA (2009, 2010))

	Moyenne géométrique	Min	Max
$K_{d/IAEA}$ ($L\ kg^{-1}$)	3700 ± 3.6	39	375 000
$\log K_{d/IAEA}$ ($L\ kg^{-1}$)	3.57 ± 0.41	1.59	5.57

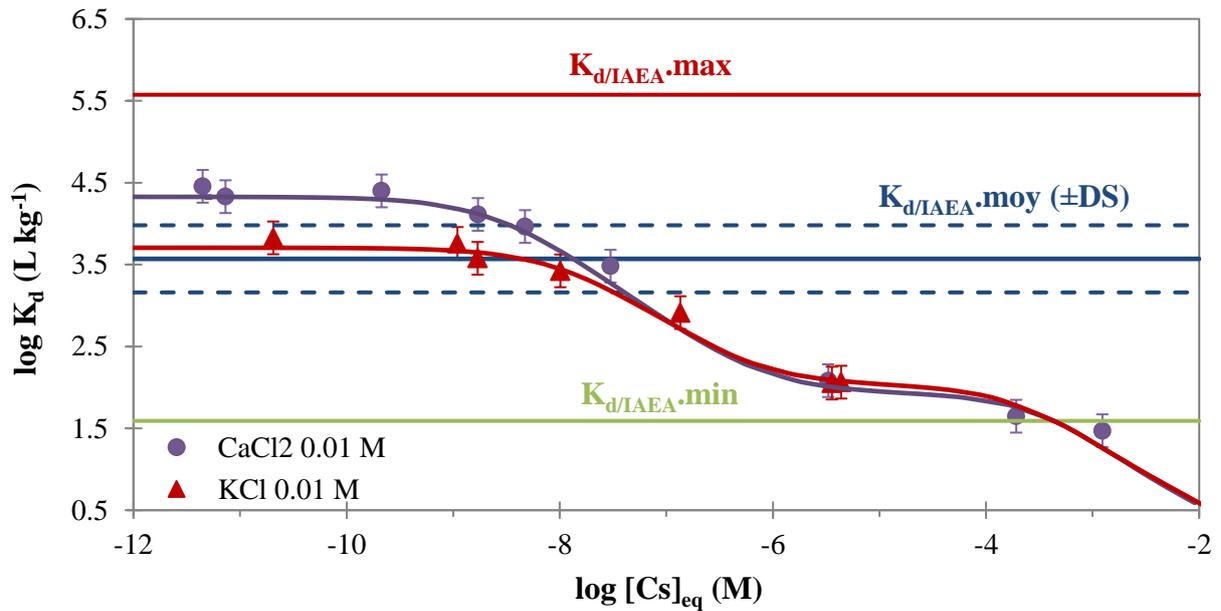


Figure IV.9 : Confrontations modèles-expériences et modèles-modèles des isothermes de sorption du Cs sur le sol d'Auzeville (suspension en solution KCl et $CaCl_2$ 0.01 M) obtenues avec les modèles 1-pK DL/IE et $K_{d/IAEA}$ en utilisant les valeurs minimale (courbe verte), maximale (courbe rouge) et moyenne géométrique (courbe bleue, \pm déviatiion standard) proposées par l'AIEA (IAEA (2009, 2010)).

Cette figure montre que les valeurs proposées par l'approche $K_{d/IAEA}$ donnent une bonne estimation globale des valeurs mesurées du coefficient de partage solide/liquide du sol d'Auzeville pour toute la gamme de concentration en Cs. Toutefois, l'approche $K_{d/IAEA}$ surestime la sorption du Cs dans le cas de la valeur maximale ($\log K_{d/IAEA}\ max. = 5.57\ L\ kg^{-1}$). La valeur moyenne (géométrique) de $\log K_{d/IAEA} = 3.57\pm 0.41\ L\ kg^{-1}$ est visiblement proche des valeurs moyennes mesurées dans des solutions de KCl et $CaCl_2$ 0.01 M (3 et 3.07 $L\ kg^{-1}$, respectivement). En revanche, cette approche, ne prend pas en compte la nature et/ou la concentration des cations compétiteurs (K, Ca), ni l'effet observable de la concentration de Cs sur son fractionnement liquide/solide puisqu'elle implique l'existence d'une seule valeur de coefficient de distribution sur toute la gamme de concentration en Cs.

Il apparait donc que l'utilisation d'une seule valeur du coefficient de distribution peut entrainer soit la sous-estimation de la disponibilité de Cs dans le sol (cas de la valeur

maximale) ou sa surestimation (cas de la valeur minimale), soit d'une estimation limitée (cas de la valeur moyenne) du fractionnement solide/liquide. On peut conclure alors que l'approche $K_{d/IAEA}$ n'est pas satisfaisante pour décrire la sorption du Cs dans un système naturel, lorsque les conditions physico-chimiques du milieu varient au cours du temps et/ou de l'espace.

Ainsi, l'utilisation de l'approche $K_{d/IAEA}$ dans des modèles de prédiction et d'évaluation des risques et les modèles de transport réactifs est limitée à des hypothèses et des conditions physico-chimiques spécifiques et sa validité n'est plus assurée en dehors de ces conditions. Toutefois, elle apporte des informations préliminaires voir complémentaires à la mise en œuvre d'un modèle plus complexe (Marcos, 2001).

Contrairement au modèle du coefficient de distribution, la prise en compte des différentes composantes du sol dans la modélisation mécaniste (modèle 1-pK DL/IE) a permis de prédire, avec succès et à la fois, les effets des conditions physico-chimiques, notamment la nature du cation compétiteur et la force ionique, et la variabilité de la sorption en fonction de la concentration initiale du Cs sur toute la gamme explorée. Par conséquent, l'approche mécaniste développée permet d'estimer avec plus de précision la fraction mobile (la disponibilité) du Cs dans le sol, et ce dans des conditions physico-chimiques variées.

L'analyse de la distribution du Cs total initialement mis en contact avec le sol d'Auzeville et du Cs adsorbé simulée par le modèle mécaniste dans le cas de 0.01 M CaCl_2 (**Figure IV.10**) montre que :

- Pour les faibles concentrations ($[\text{Cs}]_{\text{tot}} \leq 10^{-6}$ M), (i.) presque la totalité de la quantité de Cs initialement mis dans le système est adsorbée par le sol (<0.02% en solution); et (ii.) le Cs est majoritairement adsorbé sur les sites spécifiques des minéraux argileux ($\equiv\text{SOCs}^{0.5} > 99\%$, soit $6 \cdot 10^{-8}$ mol kg^{-1} pour $[\text{Cs}]_{\text{eq}} \leq 10^{-10}$ M, soit une valeur de coefficient de partage $\log K_d \approx 4.25$ L kg^{-1}), d'où les valeurs de K_d élevées. Ainsi la disponibilité du Cs dans cette gamme de concentration est non significative ($[\text{Cs}]_{\text{eq}} < 5 \cdot 10^{-10}$ M).
- L'augmentation de la concentration de Cs initiale résulte de la saturation de ces sites spécifiques par le Cs (> 98% soit $5.89 \cdot 10^{-5}$ mol kg^{-1}). Ceci correspond au point d'inflexion sur l'isotherme d'adsorption observé à $[\text{Cs}]_{\text{tot}} \approx 2.3 \cdot 10^{-5}$ M et $[\text{Cs}]_{\text{eq}} \approx 6 \cdot 10^{-7}$ M, soit une valeur de coefficient de partage $\log K_d \approx 2$ L kg^{-1} . En ce point la quantité du Cs adsorbé est équitablement distribuée sur les sites spécifiques et les sites non spécifiques ($\equiv\text{XC}$ s) des minéraux argileux, et représente 97% du Cs total mis dans le système. On peut déduire que, pour cette gamme de concentration, la disponibilité de Cs est très réduite (3% du Cs total, soit $[\text{Cs}]_{\text{eq}} < 6 \cdot 10^{-7}$ M).
- Au-delà de ce point d'inflexion, c.-à-d. pour les fortes concentrations en Cs : (i.) la quantité de Cs en solution augmente avec l'augmentation de la quantité totale introduite jusqu'à environ 60% de la quantité de Cs total mis en contact avec le sol ($[\text{Cs}]_{\text{tot}} \approx 10^{-2}$ M); (ii.) l'adsorption du Cs est dominée par les sites non spécifiques des minéraux argileux ($\equiv\text{XC}$ s), d'où des faibles valeurs de K_d . Ceci implique que la disponibilité de Cs est élevée et qu'elle est contrôlée principalement par les sites d'échange non spécifiques.

Des résultats similaires sont aussi observés dans le cas de 0.01 M KCl.

La bonne estimation du fractionnement solide-liquide et donc de la disponibilité du Cs par le modèle proposé dans cette étude (1-pK DL/IE) constitue un avantage majeur par rapport aux approches empirique (K_d). Du fait que le modèle 1-pK DL/IE a une flexibilité plus grande, semble avoir un potentiel de prédiction dans des systèmes naturels et des domaines d'application plus larges.

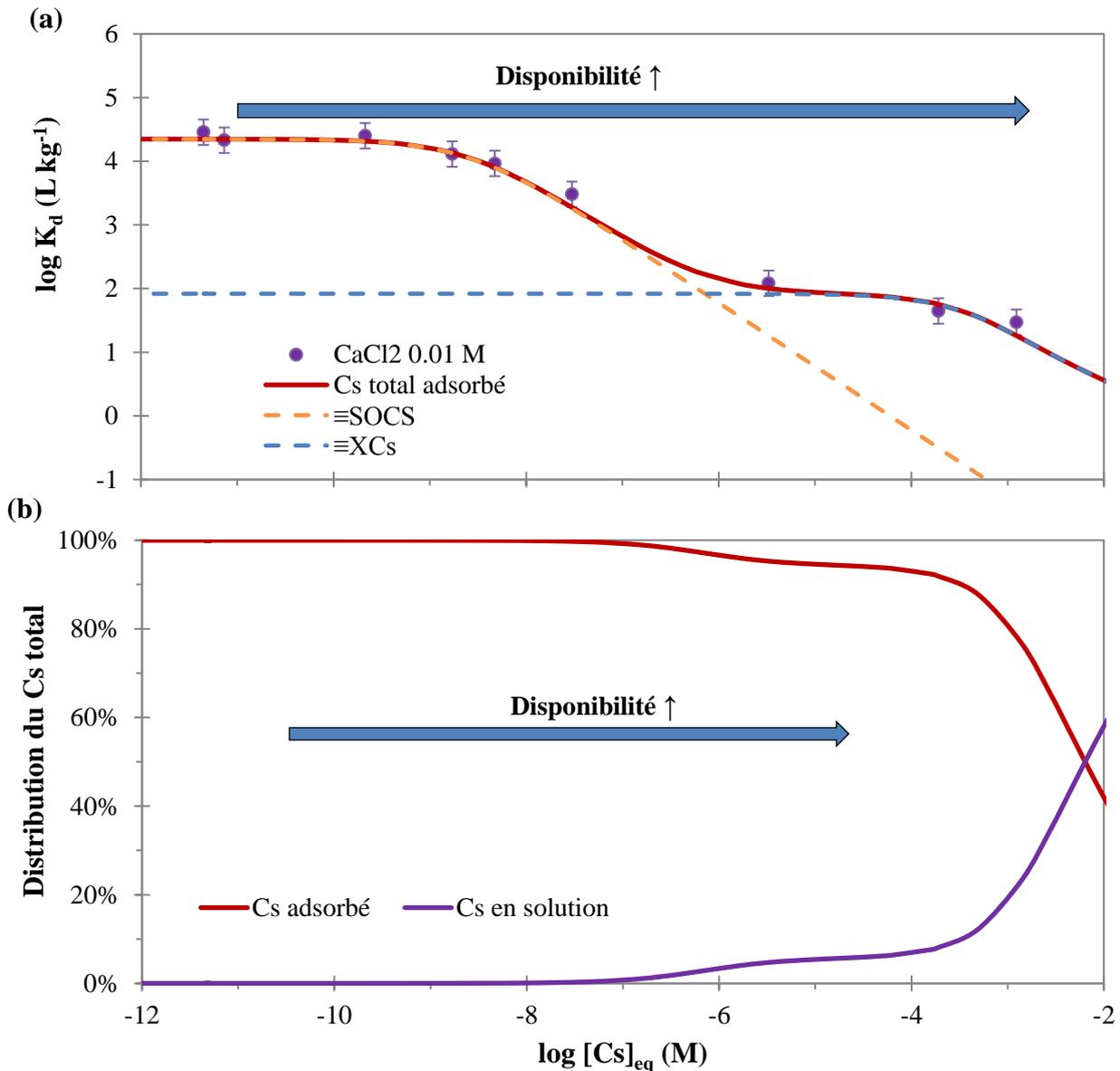


Figure IV.10 : Simulation de (a) la contribution des deux sites de sorption des minéraux argileux (courbes en traits discontinus) à la sorption totale du Cs sur le sol d'Auzeville (courbe en trait continu) en fonction de la concentration du Cs en solution à l'équilibre (cas de 0.01 M CaCl₂) et (b) l'évolution de la distribution du Cs total (adsorbé et en solution à l'équilibre) en fonction de la concentration du Cs en solution à l'équilibre.

2.4. Application de la modélisation mécaniste en solution nutritive

Le modèle mécaniste développé (1-pK DL/IE sans prise en compte des phases non argileuses) a été également testé afin de simuler la sorption du Cs sur le sol d'Auzeville en utilisant une solution ayant une composition chimique plus complexe que les deux solutions monocationiques testées précédemment (CaCl₂ et KCl). Cette solution, nommée « low K_{batch} » est une solution simplifiée de la solution nutritive utilisée dans l'expérience de biodisponibilité « rhizotest » (cf. **CHAPITRE V**), nommée « low K_{rhizotest} » (pour plus de détail sur la composition de ces solutions voir **CHAPITRE II**). Deux conditions de contamination correspondantes au test de désorption cinétique réalisé en batch avec sac à dialyse ont été utilisées, à savoir : conditions Cs_{4batch} et Cs_{2batch} avec $1.17 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 7\%$) et $1.02 \cdot 10^{-2}$ ($\pm 7\%$) mol kg⁻¹ de sol sec, respectivement. Les incertitudes associées à ces concentrations correspondent aux écarts inter-répliquas qui sont supérieurs aux incertitudes des mesures cumulées des différentes activités initiales et finales.

Rappelons que ces conditions de contamination ont été choisies dans le but d'avoir des comportements contrastés en lien avec la distribution du Cs adsorbé sur des sites portés par différents constituants du sol, en particulier les minéraux argileux. De plus, ces conditions de contamination ainsi que la composition de la solution utilisée dans le test de désorption cinétique avec sac à dialyse sont similaires aux conditions expérimentales utilisées dans les expériences avec plante, qui seront l'objet du **CHAPITRE V** de biodisponibilité (rhizotest).

En effet, les conditions de contamination du sol utilisées dans le dispositif rhizotest sont : Cs_{4rhizotest} : [Cs]_{ini} = $1.23 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 5.3\%$) mol kg⁻¹ de sol sec, et Cs_{2rhizotest} : [Cs]_{ini} = $1.05 \cdot 10^{-2}$ ($\pm 5.3\%$) mol kg⁻¹ de sol sec. Les incertitudes associées à ces concentrations correspondent aux incertitudes des mesures cumulées des différentes activités initiales et finales. Le ratio *m/V* (solide/liquide) utilisé dans le dispositif de rhizotest lors de l'étape de contamination du sol (sorption) est de 3.26 kg L⁻¹. Les concentrations obtenues des deux conditions Cs₄ et Cs₂ pour chaque dispositif sont légèrement différentes. Cela peut être dû aux incertitudes liées à la manipulation ou/et à la mesure (comptage Gamma) des échantillons et à la différence entre les ratios *m/V* utilisés dans chaque dispositif (3.34 et 3.26 kg L⁻¹ pour les dispositifs batch avec sac à dialyse et rhizotest, respectivement). Néanmoins ces écarts restent inclus dans les intervalles des incertitudes de mesures associées à chaque valeur.

La **Figure IV.11** et le **Tableau IV.5** représentent les différentes conditions et résultats de la sorption du Cs sur le sol d'Auzeville issus du test de désorption en batch avec sac à dialyse et de l'expérience de biodisponibilité (rhizotest à l'instant t=0), ainsi que le résultat de simulation du modèle mécaniste développé. Cette figure montre que le modèle mécaniste reproduit correctement les points expérimentaux et comme il est attendu on peut constater que :

- Les deux isothermes de sorption (en logK_d et quantité de Cs adsorbé) issues des deux dispositifs sont équivalentes, ce qui montre que la légère différence entre les ratios *m/V* de chaque dispositif n'a pas d'influence significative sur les résultats de sorption,

- Pour la condition Cs2, (i.) le modèle 1-pK DL/IE suggère que 99.7% du Cs total a été adsorbé sur le sol avec une concentration de Cs en solution simulée $[Cs]_{eq}=1\cdot 10^{-4}$ et $1.06\cdot 10^{-4}$ M pour les expériences en batch avec sac à dialyse et en rhizotest, respectivement et (ii.) cette fraction de Cs est fixée à 99.4% sur les sites non spécifiques ($\equiv X^-$) et donc 0,6% sur les sites spécifiques des minéraux argileux ($\equiv SO^{0.5}$). De ce fait la quasi-totalité du Cs adsorbé peut être facilement échangeable et éventuellement plus accessible pour être absorbé par les racines des plantes (plus biodisponible). Le modèle développé simule que le Cs occupe la totalité de la capacité des sites $\equiv SO^{0.5}$ (c.-à-d. 100% de taux d'occupation, soit $6\cdot 10^{-5}$ mol kg⁻¹), alors que les sites $\equiv X^-$ sont occupés par le Cs à hauteur de 10% de leurs capacités totales (soit $8.41\cdot 10^{-3}$ mol kg⁻¹).
- Pour la condition Cs4, (i.) 99.98% du Cs est adsorbé sur le sol avec une concentration de Cs en solution simulée $[Cs]_{eq}= 6.19\cdot 10^{-8}$ et $6.72\cdot 10^{-8}$ M, pour les expériences en batch avec sac à dialyse et en rhizotest, respectivement, et (ii.) la distribution du Cs total adsorbé est de 52% et 54% sur les sites non spécifiques et 48% et 46% sur les sites spécifiques des minéraux argileux, respectivement pour les expériences en batch avec sac à dialyse et en rhizotest. Par conséquent, presque la moitié du Cs total adsorbé n'est pas facilement échangeable et sera à priori difficilement accessible aux racines des plantes (moins biodisponible). En termes de taux d'occupation des sites de sorption, le modèle propose seulement 0.10% et 94% des sites $\equiv X^-$ et $\equiv SO^{0.5}$, respectivement (soit $5.66\cdot 10^{-5}$ et $5.72\cdot 10^{-5}$ mol kg⁻¹, respectivement).

La différence entre les concentrations obtenues des deux conditions Cs4 et Cs2 pour chaque dispositif a induit des différences négligeables entre les valeurs mesurées et simulées de concentration adsorbée et en solution à l'équilibre (**Tableau IV.5**). D'une manière générale, les résultats de simulations montrent que le modèle développé surestime très légèrement les quantités de Cs adsorbé sur le sol et sous-estime les concentrations de Cs en solution. Cependant le modèle 1-pK DL/IE permet de mieux reproduire les résultats expérimentaux de sorption issus du dispositif rhizotest comparé à ceux issus du batch avec sac à dialyse. Ces résultats sont aussi visibles sur la **Figure IV.11**. En conséquence, les conditions Cs4_{rhizotest} Cs2_{rhizotest} seront adoptées dans ce qui suit comme les conditions de référence Cs4 et Cs2.

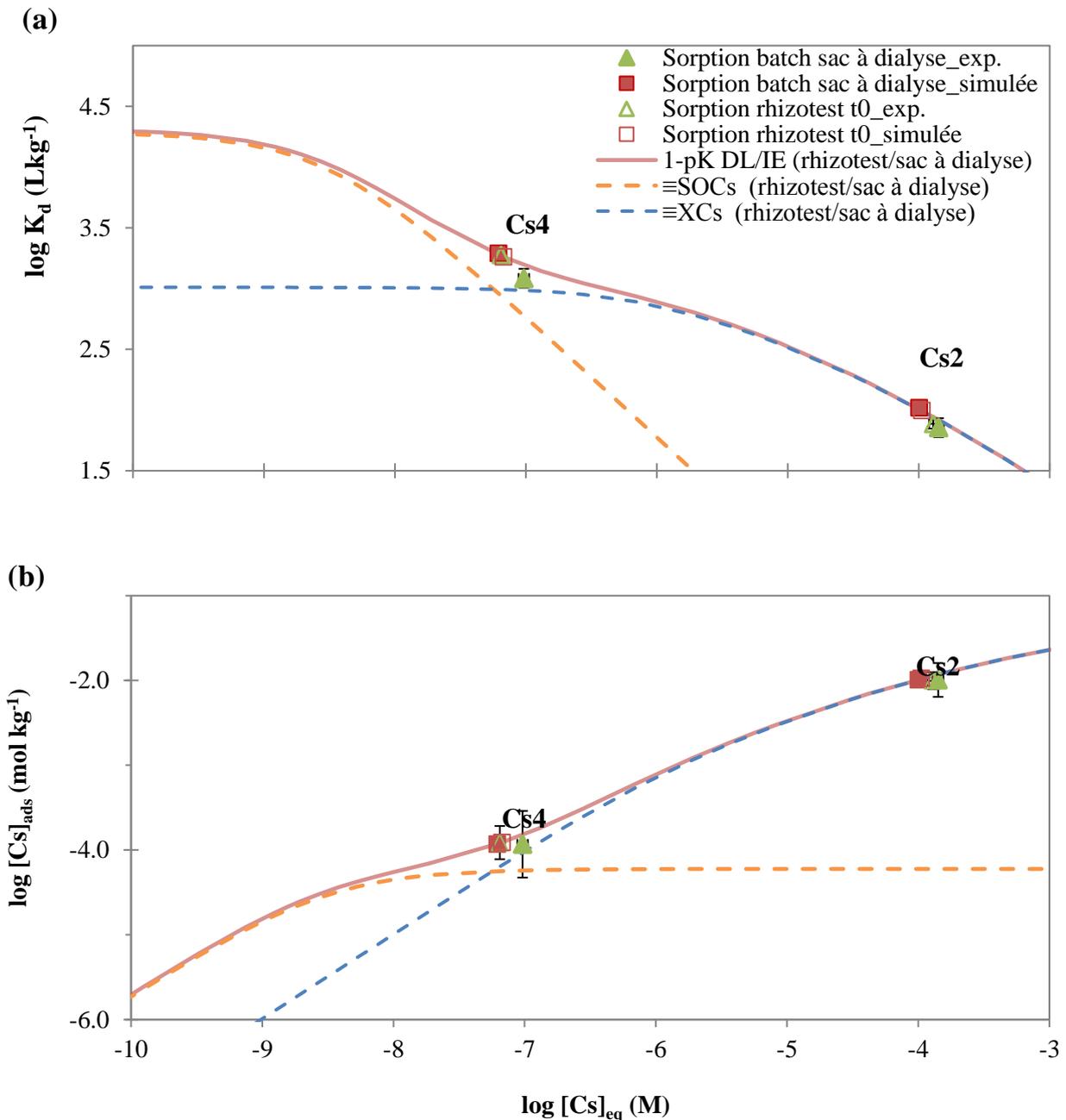


Figure IV.11 : Simulations de la sorption du Cs sur le sol d'Auzeville issues des deux dispositifs batch avec sac à dialyse et rhizotest avec les solutions low K_{batch} et low $K_{rhizotest}$, respectivement. Les courbes discontinues représentent la contribution des sites non spécifiques ($\equiv X^{\circ}$) et spécifiques des minéraux argileux ($\equiv SO^{0.5}$) à l'adsorption totale du Cs (courbe continue).

Tableau IV.5 : Comparaison des concentrations totales ainsi que les concentrations adsorbée et en solution à l'équilibre, mesurées et simulées par le modèle 1-pK DL/IE, pour les expériences en batch avec sac à dialyse et en rhizotest (t_0).

Modalités	Condition Cs4		Conditions Cs2	
	Batch sac à dialyse	Rhizotest	Batch sac à dialyse	Rhizotest
[Cs] _{tot} obtenue (mol kg ⁻¹)	$1.17 \cdot 10^{-4} (\pm 7\%)$	$1.23 \cdot 10^{-4} (\pm 5\%)$	$1.02 \cdot 10^{-2} (\pm 7\%)$	$1.05 \cdot 10^{-2} (\pm 5\%)$
[Cs] _{ads} mesurée (mol kg ⁻¹)	$1.17 \cdot 10^{-4} (\pm 7\%)$	$1.22 \cdot 10^{-4} (\pm 5\%)$	$1.02 \cdot 10^{-2} (\pm 7\%)$	$9.92 \cdot 10^{-3} (\pm 5\%)$
[Cs] _{ads} simulée (mol kg ⁻¹)	$1.17 \cdot 10^{-4}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$1.05 \cdot 10^{-2}$
[Cs] _{éq} mesurée (M)	$9.65 \cdot 10^{-8} (\pm 6\%)$	$6.47 \cdot 10^{-8} (\pm 5\%)$	$1.42 \cdot 10^{-4} (\pm 5\%)$	$1.29 \cdot 10^{-4} (\pm 5\%)$
[Cs] _{éq} simulée (M)	$6.19 \cdot 10^{-8}$	$6.73 \cdot 10^{-8}$	$1.00 \cdot 10^{-4}$	$1.05 \cdot 10^{-4}$

Avec : [Cs]_{tot}, [Cs]_{ads} et [Cs]_{éq} représentent les concentrations de Cs totale, adsorbé et en solution à l'équilibre, respectivement.

Les isothermes de sorption simulées en utilisant le modèle 1-pK DL/IE avec et sans prise en compte des phases non argileuses, donnent des résultats quasi-identiques comme le montre la **Figure IV.12**. Ceci s'explique par le fait que les solutions utilisées dans ces expériences (low $K_{rhizotest}$ et low K_{batch}) sont comparables à la solution CaCl₂, et surtout pauvres en K.

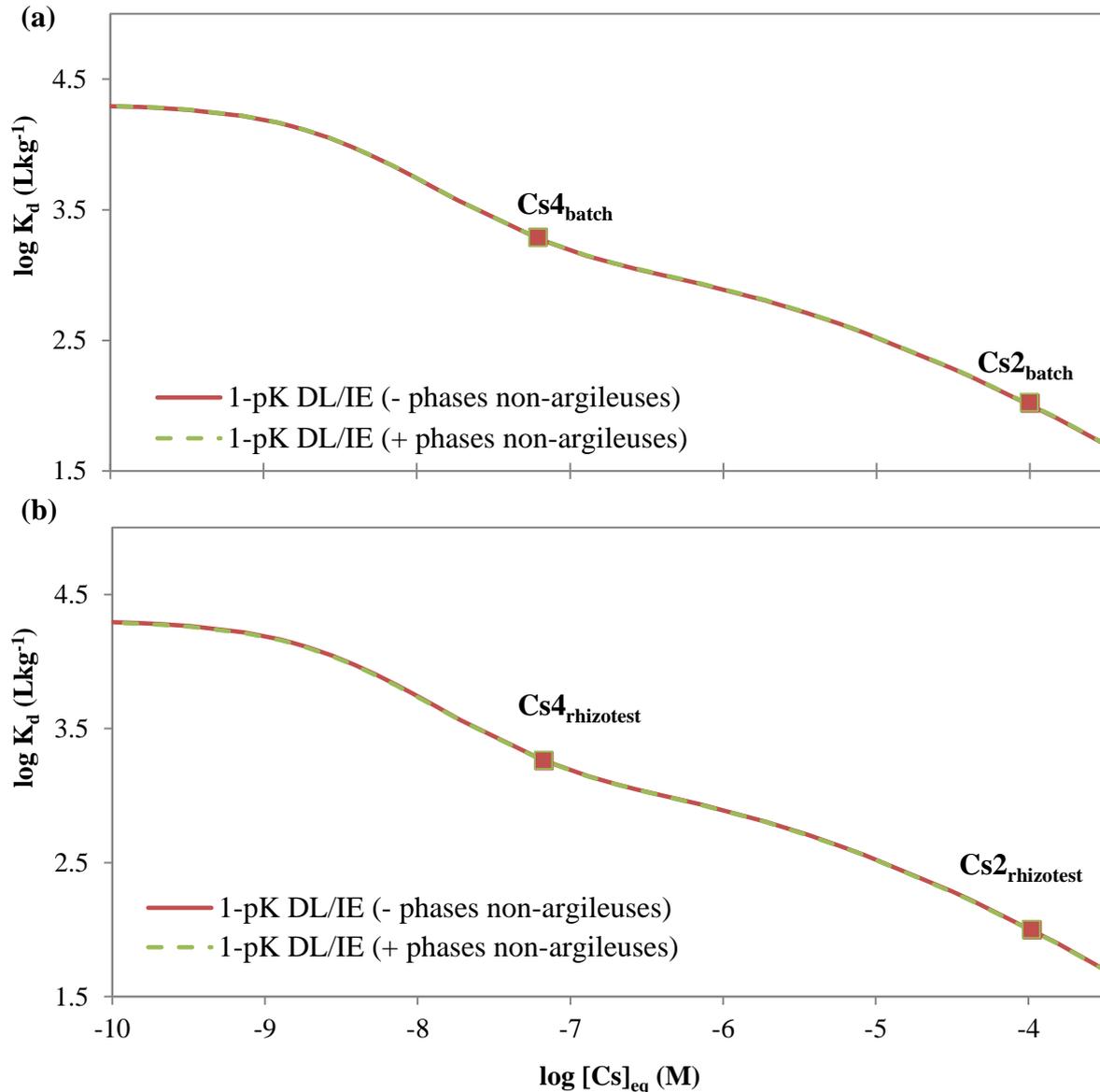


Figure IV.12 : Simulations de la sorption du Cs sur le sol d'Auzeville issues des deux dispositifs (a) batch avec sac à dialyse et (b) rhizotest avec et sans prise en compte des phases porteuses non argileuses dans la modèle 1-pK DL/IE.

Par ailleurs, la **Figure IV.13** nous permet de comparer les isothermes de sorption simulées avec la solution CaCl_2 0.01 M (ratio $m/V = 0.2 \text{ kg L}^{-1}$) et la solution nutritive pauvre en K utilisée dans le dispositif rhizotest (low $K_{rhizotest}$). D'une manière générale, les résultats des simulations sont conformes à ce qui est attendu, c'est-à-dire la sorption du Cs a augmenté avec la diminution des concentrations des cations compétiteurs suivant cet ordre : CaCl_2 0.01 M < low $K_{rhizotest}$. En plus de l'effet de la composition chimique de la solution, s'ajoute l'effet du ratio m/V qui joue un rôle significatif comme on l'a montré précédemment (paragraphe 2.2.3 de ce chapitre), mais peu explicite dans cette représentation ($\log K_d$ vs. $[Cs]_{eq}$). Cependant, pour la gamme $[Cs]_{eq} \leq 10^{-9}$ M, la sorption du Cs simulée dans le cas de la solution low $K_{rhizotest}$ semble être légèrement inférieure à celle dans la solution CaCl_2 0.01 M. Cela est dû aux autres cations présents dans la solution low $K_{rhizotest}$ (notamment Mg, Na et K)

qui sont plus compétitif pour le Cs que le Ca, notamment pour cette gamme de concentration de Cs, dans laquelle le Cs est principalement adsorbé sur les sites spécifiques des minéraux argileux.

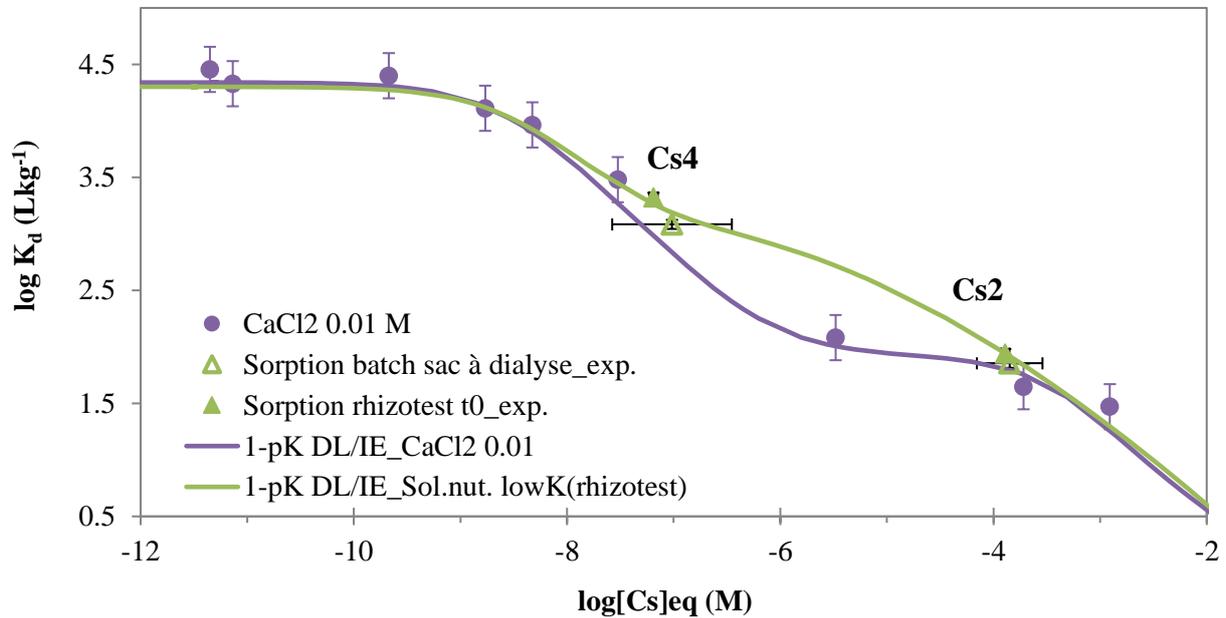


Figure IV.13 : Comparaison des isothermes de sorption simulées avec le modèle 1-pK DL/IE dans des solutions CaCl_2 0.01 M et 0.001 M, et la solution nutritive pauvre en K utilisée dans le dispositif rhizotest ($\text{low } K_{\text{rhizotest}}$).

Dans ce qui suit, les solutions utilisées dans les expériences en réacteur ouvert et en rhizotest sont des solutions chimiquement identiques et similaires à la solution $\text{low } K_{\text{batch}}$. De ce fait et en conséquence des résultats obtenus dans ce paragraphe, ainsi que pour des raisons de simplification, la modélisation mécaniste sera réalisée uniquement en utilisant le modèle 1-pK DL/IE original (sans prise en compte des phases non argileuses).

3. Modélisation de la sorption du césium dans le sol en conditions dynamiques

3.1. Résultats de l'étude expérimentale en réacteur ouvert

Ce dispositif (cf. partie 3.3 du **CHAPITRE II**) permet de compléter les informations sur la réaction de sorption Cs-sol fournies par les dispositifs de type réacteurs fermés (batch).

Des volumes suffisants de la solution $\text{low } K_{\text{batch}}$ dopée ou non avec du Cs ont été préparés afin d'assurer la continuité de l'expérience. Le déroulement des essais suit le protocole décrit au **CHAPITRE II** (paragraphe 3.3). Pour assurer le bon fonctionnement du réacteur en continu pendant l'intégralité de l'expérience (3 phases : pré-équilibre en contact avec la solution $\text{low } K_{\text{batch}}$, adsorption du Cs en contact avec la solution $\text{low } K_{\text{batch}}$ dopée, puis désorption du Cs en utilisant de la solution $\text{low } K_{\text{batch}}$ non dopée), une suspension avec un ratio solide/liquide d'environ 0.03 kg L^{-1} (avec 1 g de sol) a été utilisée. Le premier débit d'alimentation testé a été fixé à $Q=20 \text{ mL h}^{-1}$. Dans ces conditions, le temps de séjour de l'eau

dans le réacteur (t_s) est d'environ 2h. Un deuxième essai a été effectué avec un débit égale à 5 mL h⁻¹, soit $t_s=6.7$ h.

La concentration du Cs initiale injectée dans le réacteur (C_0) et le choix de la solution low K_{batch} ont été faits afin d'avoir des conditions similaires à celles utilisées pour le test cinétique avec sac à dialyse et l'expérience de biodisponibilité (rhizotest). Cette modalité permettra entre autres de comparer d'une manière plus explicite et complète la capacité de remobilisation (désorption) du Cs par chaque dispositif. En particulier, la concentration $C_0 = 5.67 \cdot 10^{-8}$ M a été sélectionnée car elle permet de mettre en évidence des mécanismes de sorption en lien avec la distribution du Cs adsorbé sur les sites spécifiques et non spécifiques de la composante argileuse du sol d'Auzeville. En effet, C_0 correspond approximativement à la concentration du Cs en solution à l'équilibre issue des tests de sorption réalisés dans le dispositif rhizotest pour la condition Cs4, soit $1.23 \cdot 10^{-4}$ mol kg⁻¹ de sol sec. Comme déjà montré dans le paragraphe précédent (**Figure IV.11**), pour cette condition (Cs4 de référence) la distribution simulée du Cs total adsorbé est équitablement répartie sur les sites non spécifiques (54% de $\equiv XCs$) et spécifiques des minéraux argileux (46% de $\equiv SOCs^{0.5}$) présents dans le sol.

Le **Tableau IV.6** résume les conditions des essais ainsi que les principaux résultats obtenus. La quantité du Cs adsorbée à la surface des particules du sol est calculée à partir de la différence d'aires entre la courbe de percée du traceur de l'écoulement et la courbe de percée du Cs.

Tableau IV.6 : Conditions des essais en réacteur ouvert et principaux résultats.

Q (mL h ⁻¹)	C ₀ (M)	t _s (h)	t _{fs} (V/V _r)	C _{ads} (mol kg ⁻¹)	K _d calculé (L kg ⁻¹)	t _{fd} (V/V _r)	C _d (mol kg ⁻¹)	C _f (mol kg ⁻¹)	T _r (%)
20	$5.67 \cdot 10^{-8}$	1.75	86	$8.4(\pm 1.0) \cdot 10^{-5}$	1479±182	278	$3.1(\pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	$5.32(\pm 1.39) \cdot 10^{-5}$	36.5±0.3
5	$5.67 \cdot 10^{-8}$	6.7	62*	$9.5(\pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	1989*±112	---	---	---	---

* le régime permanent n'est pas atteint. C_0 : concentration de Cs injectée ; Q : débit ; t_s : durée de la phase de sorption (exprimé en nombre de renouvellement du volume de réacteur) ; C_{ads} : concentration de Cs sorbée à t_{fs} ; K_d calculé: coefficient de distribution calculé à t_{fs} ; t_{fd} : durée de la phase de désorption (exprimé en nombre de renouvellement du volume de réacteur) ; C_d : concentration de Cs désorbée à t_{fd} ; C_f : concentration de Cs fixée à t_{fd} ; T_r : taux de restitution (C_f/C_{ads}).

La **Figure IV.14** représente les courbes de percée du Cs, en coordonnées normalisées, pour les deux débits testés : nombre de volume de réacteur écoulé (V/V_r) en fonction de la concentration de Cs en solution à la sortie du réacteur à l'instant t rapporté à la concentration initiale C_0 : $V/V_r = f(C/C_0)$.

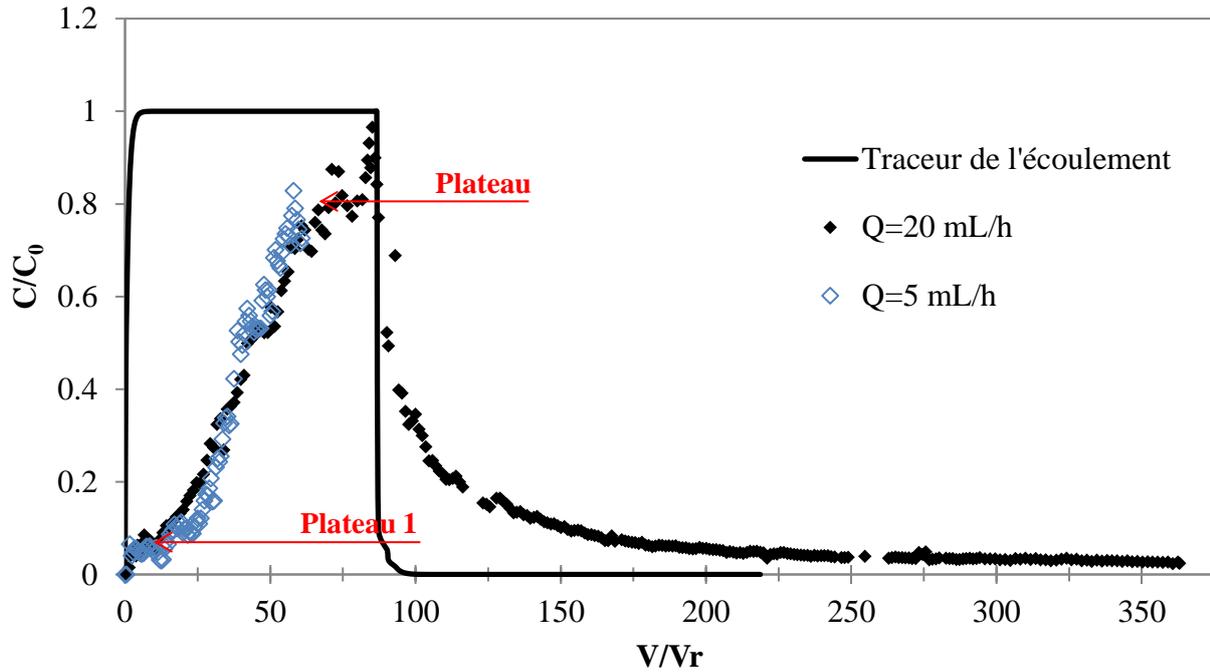


Figure IV.14 : Courbes de percée (phases de sorption et de désorption) en coordonnées normalisées du césium en sortie du réacteur ouvert, pour des débits $Q = 20$ et 5 mL h^{-1} , $C_0 = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, et courbe de percée du traceur de l'écoulement.

Comparée à la courbe de percée du traceur de l'écoulement, on constate aussi que celle du Cs, pour $Q = 20 \text{ mL h}^{-1}$, atteint le plateau avec un certain retard expliqué par une forte rétention du césium sur les particules du sol. Cette figure montre que la concentration de Cs en solution atteint pratiquement la concentration initiale C_0 pour le débit $Q = 20 \text{ mL h}^{-1}$ sans pour autant que l'on ait pu observer un plateau bien établi représentatif d'un état d'équilibre de régime (tel que $C/C_0 = 1$). La quantité de Cs fixée déterminée à la fin de l'étape sorption (C_{ads} , **Tableau IV.6**) peut donc légèrement sous-estimer la valeur représentative d'un équilibre de régime correspondant à la concentration injectée.

Par ailleurs, les courbes de percée pour les deux débits testés sont très proches ce qui signifie qu'il n'y a pas de différences significatives entre les processus et/ou la cinétique des processus impliqués pour ces deux temps de séjour. Suite à des contraintes expérimentales, l'expérimentation à 5 mL h^{-1} a dû être stoppée après une vingtaine de jours seulement ce qui ne nous a donc pas permis de vérifier cette similitude sur toutes les phases observées à 20 mL h^{-1} .

L'étape de désorption (visible seulement pour $Q = 20 \text{ mL h}^{-1}$) s'effectue en deux phases : une phase rapide (quelques dizaines de volumes de réacteur) pendant laquelle la quantité de Cs en solution chute considérablement (de 100% à 10% de C_0 après seulement 45 renouvellements de volume de réacteur (V/V_r) environ), suivie d'une phase beaucoup plus stable (pendant $\sim 230 V/V_r$) pendant laquelle une faible quantité de Cs (autour de 5% de C_0) est maintenue en solution. Ainsi, à l'arrêt de l'expérimentation cette concentration en solution représentait environ 2.5 % de la concentration initiale. A cet instant, la quantité de Cs désorbée représentait seulement de 36.5 % de la quantité fixée au terme de la phase de contamination du sol. Ceci peut s'expliquer par le fait que les temps caractéristiques des réactions

d'adsorption et de désorption ne sont pas équivalents et/ou que la sorption du Cs s'opère sur des sites présentant des affinités différents vis-à-vis de ce cation. Ce résultat est donc cohérent avec ce qui a été montré auparavant : dans cette gamme de concentration, la sorption du Cs est dominée par des sites spécifiques de forte affinité pour le Cs.

L'allure des courbes de percée du Cs, en particulier celle obtenue avec $Q=20 \text{ mL h}^{-1}$, permet d'identifier deux plateaux caractéristiques d'un changement dans le comportement de l'adsorption du Cs par le sol d'Auzeville. Ceci permet à nouveau d'étayer l'hypothèse de l'existence de deux types de sites de sorption, comme cela a été fait auparavant à partir des résultats des tests cinétiques et les isothermes de sorption.

L'examen du bilan de masse (**Tableau IV.6**) pour la condition 1 conduit à la valeur d'un taux de restitution T_r d'environ 36.5%. L'analyse détaillée de ce phénomène, présentée sur la **Figure IV.15** montre que le taux de désorption est à tout instant est inférieur au taux de sorption (les deux courbes ne sont pas symétriques par rapport à l'axe des abscisses). Ce constat permet d'affirmer que les processus contrôlant la sorption et la désorption du Cs ne sont pas équivalents. Ceci peut s'expliquer par une différence entre les temps caractéristiques des réactions de sorption et de désorption, dû à une très forte fixation du Cs sur des sites spécifiques. Cela pourrait également correspondre à une réversibilité partielle du processus de sorption.

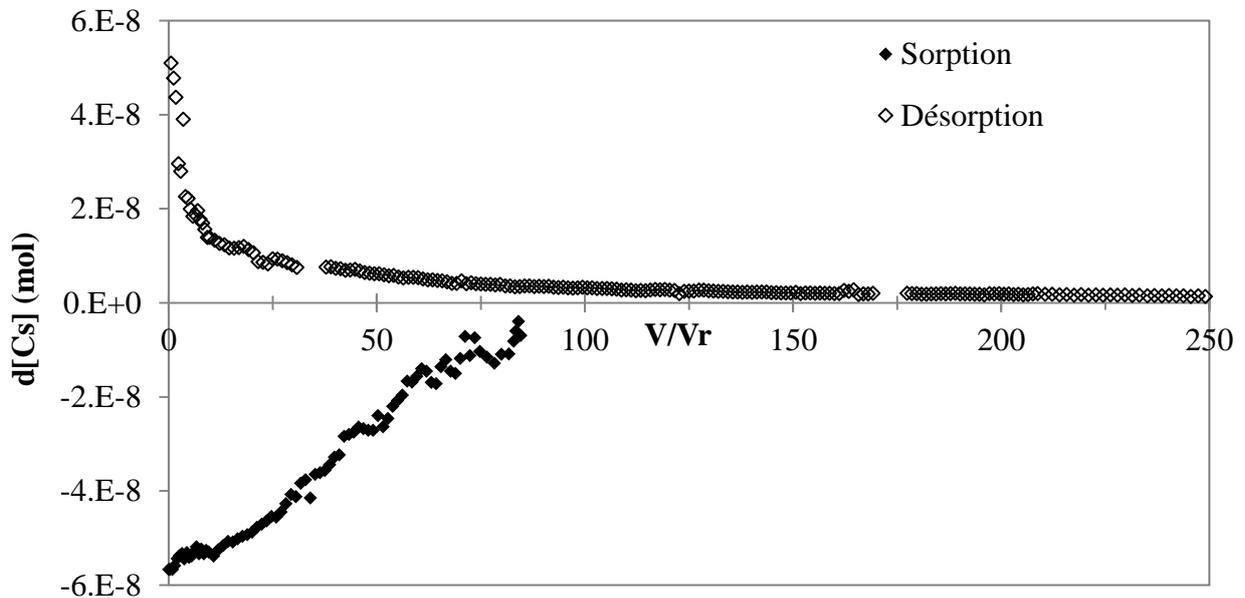


Figure IV.15 : Comparaison des taux de sorption et de désorption (en mole de Cs ajoutées ou retirée de la solution) pour la condition 1 ($Q=20 \text{ mL h}^{-1}$).

La concentration de Cs adsorbée sur le sol pour le débit $Q=20 \text{ mL h}^{-1}$ est $C_{ads}=8.4 (\pm 1.0) \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$, ce qui conduit au terme de la phase de sorption (t_s) à une valeur de $K_d=1479 \pm 182 \text{ L kg}^{-1}$. En comparaison avec les résultats de l'expérience en réacteur fermé équivalente (après 48h de contact) ou en rhizotest, c'est-à-dire la condition $Cs_{4rhizotest}$, montrent que les concentrations de Cs adsorbé mesurée et simulée sont plutôt de $1.22 \cdot 10^{-4}$ et $1.23 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$, respectivement (+ 32%) (**Tableau IV.5**), ce qui correspond à une valeur de K_d expérimentale

calculée de $1896 \pm 85 \text{ L kg}^{-1}$. Ainsi, les résultats obtenus en réacteur ouvert sont en bonne corrélation avec les résultats obtenus en batch ce qui renforce les capacités du modèle mécaniste 1-pK DL/IE pour interpréter les résultats des expériences en réacteur ouvert.

Par ailleurs, dans l'expérience en batch avec sac à dialyse pour la condition $Cs_{4\text{batch}} (1.17 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1})$, équivalente de la condition testée en réacteur à flux en termes de concentration de Cs maximale adsorbée, montre que la quantité totale de Cs désorbée est de 3% après la 507h de contact. Ceci signifie que le dispositif réacteur ouvert est beaucoup plus efficace en termes de capacité à remobiliser du Cs par rapport au dispositif batch avec sac à dialyse. Ceci est confirmé par les volumes totaux de solutions utilisées (V_T) dans chaque dispositif à savoir : pour le réacteur ouvert $V_T = V_r \cdot 278 (V/V_r) = 9313 \text{ mL}$, et pour le batch avec sac à dialyse $V_T = V_r \cdot 4 + \text{volume du sac à dialyse} = 215 \text{ mL}$.

3.2. Confrontation modèles (K_d , EK et 1-pK DL/IE) et -expériences

La **Figure IV.16**, représente les courbes de percée expérimentales et simulées du Cs ($C_0 = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ et $Q = 20$ et 5 mL h^{-1}) en utilisant les trois formalises de modélisation : K_d , EK et 1-pK DL/IE. Le **Tableau IV.7** résume les principaux résultats expérimentaux et de modélisations comparés à ceux obtenus par les modélisations.

Un exemple de script de modélisation du fonctionnement du dispositif du réacteur ouvert à flux continu est donné en annexes (**Annexe D.2**).

Tableau IV.7 : Comparaison des résultats de simulations des modèles K_d , EK et 1-pK DL/IE.

Modalités	Paramètres	Valeurs expérimentales	Modèle K_d $K_d = 2189.5 \text{ L kg}^{-1}$	Modèle EK (ajustement 3)	Modèle 1-pK DL/IE
Q= 20 (mL h ⁻¹)	$C_{ads} \text{ (mol kg}^{-1})$	$8.39(\pm 1) \cdot 10^{-5}$	$8.7 \cdot 10^{-5}$	$8.79 \cdot 10^{-5}$	$6.38 \cdot 10^{-5}$
	$C_d \text{ (mol kg}^{-1})$	$3.06(\pm 0.35) \cdot 10^{-5}$	$8.12 \cdot 10^{-5}$	$4.85 \cdot 10^{-5}$	$4.98 \cdot 10^{-5}$
	K_d calculé (L kg ⁻¹)	1479 ± 182	1547	1564	1126
	T_r (%)	36.5 ± 0.3	98	55.7	78
Q= 5 (mL h ⁻¹)	$C_{ads} \text{ (mol kg}^{-1})$	$9.46(\pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$8.3 \cdot 10^{-5}$	$8.79 \cdot 10^{-5}$	$6.84 \cdot 10^{-5}$
	K_d calculé (L kg ⁻¹)	1989 ± 112	1763	1875	1540

Q : débit ; C_{ads} : concentration de Cs sorbée ; K_d calculé : coefficient de distribution calculé à partir des simulations ou des données expérimentales ; C_d : concentration de Cs désorbée ; T_r : taux de restitution.

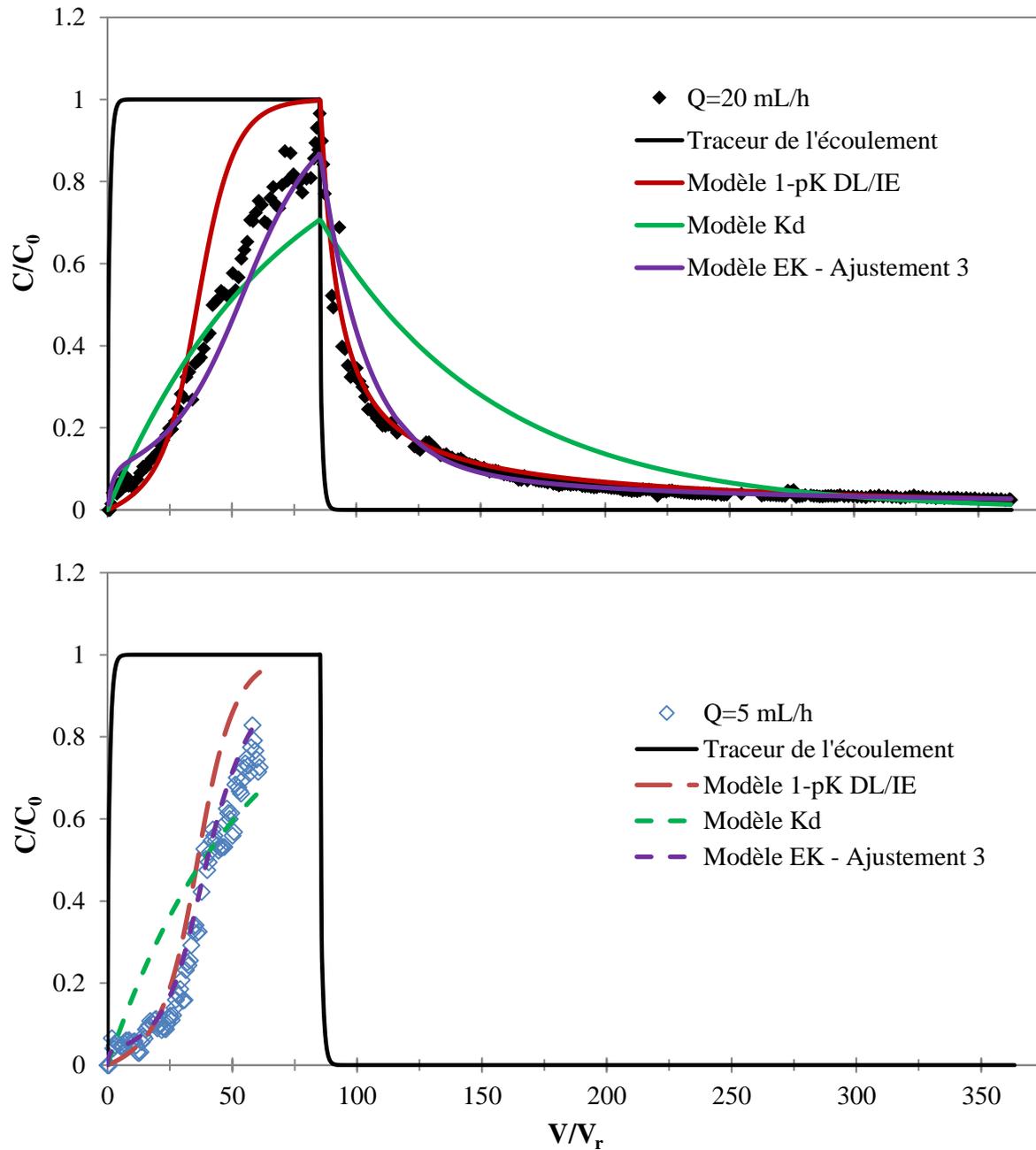


Figure IV.16 : Confrontations modèles-expériences et modèles-modèles des courbes de percée du Cs ($C_0 = 5.67 \cdot 10^{-8} M$ et $Q = 20$ et 5 mL h^{-1}) effectuées en utilisant les modèles étudiés : K_d , EK et 1-pK DL/IE.

En effectuant un ajustement basé sur la méthode des moindres carrés, le modèle K_d a été ajusté sur les expériences en réacteur ouvert à flux continu. Le logiciel R a été utilisé pour cela. La valeur du coefficient de distribution ajustée pour le sol d'Auzeville est égale à $K_d = 2189.5 \text{ L kg}^{-1}$. Cette valeur est supérieure à la valeur du coefficient de distribution calculé à partir des données expérimentales obtenue en réacteur fermé pour la condition $Cs_{4\text{batch}}$, ($K_{d,\text{mesuré}} = 1479 \pm 182 \text{ L kg}^{-1}$).

Les résultats des expérimentations en réacteur ouvert à flux continu ont été également confrontés à des simulations effectuées à partir du modèle EK présenté dans le paragraphe 5.2

du **CHAPITRE I**. Ce formalisme de modélisation est inclus dans des outils de calcul spécifiques développés par le laboratoire sous le logiciel R capable de prendre en compte les spécificités des expérimentations en réacteurs ouverts. Ces outils permettent d'extraire le jeu de paramètres du modèle le plus à même d'ajuster les jeux de données expérimentales. Les résultats de ces simulations permettent notamment d'évaluer la part des processus cinétiques contrôlant la sorption et la désorption du Cs sur le sol étudié.

La résolution des équations décrivant le fonctionnement du système réacteur ouvert à flux continu (**Eqn. I.14 – 17**, pour plus de détail voir **Annexe C**) en utilisant l'ajustement par la méthode des moindres carrées permet l'extraction des 5 paramètres du modèle EK à savoir : $K_{d,1}$, k^+ , k^- , C_{s1}^{max} et C_{s2}^{max} ($K_{d,1}$ (L kg⁻¹) constante d'équilibre associée aux sites type 1 ; k^+ (L kg⁻¹ s⁻¹) et k^- (s⁻¹) les constantes du premier ordre associées aux sites type 2 ; C_{s1}^{max} et C_{s2}^{max} (mol kg⁻¹) sont les concentrations de saturation des sites de type 1 et 2, respectivement). Plusieurs procédures d'ajustement ont été testées : dans un premier cas, l'ajustement de ces 5 paramètres a été réalisé d'une manière libre (ajustement 1). Dans un second cas, la concentration de saturation des sites de type 1 (C_{s1}^{max}) a été fixée à la CEC du sol d'Auzeville (ajustement 2), soit $11.52 \cdot 10^{-2}$ mol kg⁻¹. Un troisième cas d'ajustement a été effectué en fixant les concentrations de saturation des sites de type 1 et 2 (C_{s1}^{max} et C_{s2}^{max}), respectivement, à la CEC du sol d'Auzeville, et à la capacité des sites spécifiques ($\equiv \text{SOH}^{0.5}$) du modèle mécaniste, soit $6 \cdot 10^{-5}$ mol kg⁻¹ (ajustement 3).

Les valeurs des paramètres du modèles EK obtenus suite aux différents ajustements, ainsi que les principaux résultats déduits de ce paramétrage sont présentés dans le **Tableau IV.8**. Ce tableau permet également de comparer les paramètres équivalents des modèle EK et 1-pK DL/IE ainsi que les principaux résultats simulés par ces deux modèles.

Tableau IV.8 : Valeurs des paramètres des modèles EK ajustées et 1-pK DL/IE et principaux résultats associés.

Modalité d'ajustement	Ajustement 1	Ajustement 2	Ajustement 3	Paramètres du modèle 1-pK DL/IE
Paramètres modèle EK	5 paramètres libres	4 paramètres libres et 1 fixe ($S_{ex} = CEC$)	3 paramètres libres et 2 fixes ($S_{ex} = CEC$ $S_{fix} = \equiv SOH^{0.5}$)	
$\log K_{d,1}$ (L kg ⁻¹)	2.64	2.64	2.79	3
k^+ (L kg ⁻¹ h ⁻¹)	158.6	158.6	155.6	-
k^- (h ⁻¹)	$5.30 \cdot 10^{-3}$	$5.30 \cdot 10^{-3}$	$2.48 \cdot 10^{-3}$	-
$C_{s1}^{max} / \equiv X^-$ (mol kg ⁻¹)	$81.11 \cdot 10^{-2}$	$11.52 \cdot 10^{-2}$	$11.52 \cdot 10^{-2}$	$5.44 \cdot 10^{-2}$
$C_{s2}^{max} / SO^{0.5}$ (mol kg ⁻¹)	$7.05 \cdot 10^{-5}$	$7.05 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Moindre carré	0.95	0.95	1.04	
$\log K_d^{app}$ (L kg ⁻¹)	4.48	4.48	4.72	-
$\log K_{d,2}$ (L kg ⁻¹)	4.48	4.48	4.73	4.25
t_{fix} (h)	2.01	2.01	2.84	-
C_{ads} / Q_{20} (mol kg ⁻¹)	$8.80 \cdot 10^{-5}$	$8.80 \cdot 10^{-5}$	$8.79 \cdot 10^{-5}$	$6.38 \cdot 10^{-5}$
C_d / Q_{20} (mol kg ⁻¹)	$5.15 \cdot 10^{-5}$	$5.15 \cdot 10^{-5}$	$4.85 \cdot 10^{-5}$	$4.98 \cdot 10^{-5}$
C_{ads} / Q_5 (mol kg ⁻¹)	$8.87 \cdot 10^{-5}$	$8.87 \cdot 10^{-5}$	$8.79 \cdot 10^{-5}$	$6.84 \cdot 10^{-5}$
T_r / Q_{20} (%)	59	59	55.7	78

Avec : $K_{d,1}$, $K_{d,2}$ et K_d^{app} sont les coefficients de distribution sur les sites type 1/ $\equiv SO^{0.5}$, type 2/ $\equiv X^-$ et apparent ($K_{d1} + K_{d2}$) ; t_{fix} est le 1/2 temps de mise en équilibre ; C_{ads} : concentration de Cs sorbée ; C_d : concentration de Cs désorbée ; T_r : taux de restitution. $Q_{20} = 20$ mL h⁻¹ ; $Q_5 = 5$ mL h⁻¹.

L'analyse du **Tableau IV.8** montre que :

- Les valeurs des paramètres du modèle EK, ainsi que les valeurs des K_d^{app} , $K_{d,2}$ et t_{fix} , obtenues dans les deux premiers ajustements sont quasi-identiques,
- La concentration de saturation des sites de type 2 (C_{s2}^{max}) obtenue avec ces deux premiers ajustements est relativement proches à celle qui a été fixée dans le troisième modalité à la concentration des sites spécifiques $\equiv SOH^{0.5}$ du modèle mécaniste développé, soit $6 \cdot 10^{-5}$ mol kg⁻¹.

Ceci signifie que pour le jeu de données utilisées (mêmes concentrations de Cs injectée à plusieurs débits), le paramètre C_{s1}^{max} n'a pas ou a peu d'influence sur le paramétrage du modèle EK. Ce constat n'est pas vrai pour la dernière modalité d'ajustement pour laquelle les concentrations de saturation des sites de type 1 et 2 (C_{s1}^{max} et C_{s2}^{max}) sont fixées. En effet, dans ce dernier cas, on note une augmentation de la valeur du $K_{d,1}$ et une diminution des valeurs de k^+ et k^- , plus marquée pour k^- , par rapport à celles obtenues dans les deux premières modalités. Ceci a impliqué une augmentation des valeurs de K_d^{app} et $K_{d,2}$ ainsi que du demi-temps de mise en équilibre (t_{fix}).

De plus, dans les trois modalités d'ajustement choisies, les valeurs de K_d^{app} et $K_{d,2}$ sont de même ordre de grandeur et très supérieures à la valeur du $K_{d,1}$. On peut déduire que la sorption du Cs sur le sol est principalement contrôlée par les sites cinétiques de type 2, plus marqué dans la troisième modalité d'ajustement.

Les résultats de simulations avec le modèle K_d montrent que la concentration de Cs en solution est loin d'atteindre la concentration initiale C_0 (pour le débit $Q= 20 \text{ mL h}^{-1}$), ce qui signifie que l'état d'équilibre de régime $C/C_0=1$ n'est pas établi (absence d'un plateau bien défini) à la date d'arrêt de la phase de sorption. Bien que le modèle K_d fournisse une bonne estimation des quantités de Cs adsorbé, il ne convient pas pour décrire la forme des courbes de percée du Cs. D'autre part, le modèle du K_d qui repose sur l'équilibre instantané réversible surestime nettement la quantité de Cs désorbé pour l'essai effectué avec $Q= 20 \text{ mL h}^{-1}$, et par conséquent surestime le taux de restitution, avoisinant le 100% **Tableau IV.7**).

De même que le modèle K_d , les résultats de simulations de modèle EK montrent que l'état d'équilibre de régime $C/C_0=1$ n'est pas vraisemblablement établi pour le débit $Q= 20 \text{ mL h}^{-1}$ (absence d'un plateau bien défini) confirmant ainsi les observations expérimentales.

Qualitativement, le modèle EK, faisant intervenir de cinétique de sorption, permet une meilleure description de la phase de sorption par rapport aux modèles K_d et le 1-pK DL/IE, comme le montre la **Figure IV.16**. Néanmoins, le modèle 1-pK DL/IE semble reproduire globalement les données expérimentales d'une manière plus satisfaisante que le modèle K_d . En effet, l'allure en « S » des courbes de percée expérimentale du césium pendant la phase de sorption est moyennement reproduite du fait que le modèle 1-pK DL/IE est un modèle à deux sites de sorption. Contrairement à la phase de sorption, la phase de désorption (seulement dans la condition $Q= 20 \text{ mL h}^{-1}$) est mieux reproduite par le modèle 1-pK DL/IE que les deux autres modèles (K_d et EK).

Quantitativement aussi, le modèle EK semble être, globalement, le modèle le plus adapté pour ajuster les différents paramètres déduits des expériences en réacteur ouvert. En effet, pour les trois modalités d'ajustement, notamment la troisième, la concentration du Cs adsorbée (C_{ads}) ainsi que le K_d simulés sont en corrélation avec les valeurs expérimentales. Cependant, la concentration du Cs fixée (C_f), ainsi que le taux de restitution (T_r) déduits expérimentalement sont légèrement surestimés par ce modèle (**Tableau IV.7**).

Bien que le modèle 1-pK DL/IE permette de reproduire l'allure des courbes de percée du césium, les données expérimentales ne sont pas correctement reproduites, notamment pour la phase de sorption. Ce modèle, d'une part sous-estime les quantités de Cs adsorbé pendant la phase de sorption et d'autre part surestime les quantités de Cs désorbé pendant de la phase de désorption (**Tableau IV.7**). Par conséquent, les valeurs du K_d calculé pour les deux débits testés sont sous-estimées et le taux de restitution est surestimé par le modèle 1-pK DL/IE comme le montre le **Tableau IV.7**. En effet, notre modèle suggère que l'état d'équilibre de régime $C/C_0=1$ est atteint plus rapidement (exprimé par un décalage vers la gauche de la courbe expérimentale) et donc surestime la concentration de Cs en solution dans les volumes du réacteur $V/V_r > 14$ et 28 pour $Q= 5$ et 20 mL h^{-1} , respectivement. Ceci est expliqué par le fait que le modèle 1-pK DL/IE suppose que la sorption du Cs est instantanée et qu'il est en équilibre thermodynamique avec le sol à tout instant, ce qui ne semble pas être tout à fait le cas pour les débits testés. Pour la phase de désorption (essai avec $Q= 20 \text{ mL h}^{-1}$), la **Figure IV.16** montre que le modèle 1-pK DL/IE semble simuler correctement les données expérimentales. Cependant, le **Tableau IV.7** montre que la quantité de Cs remise en solution

simulée par notre modèle est plus importante que celle mesurée. Ceci peut être expliqué par le fait que l'état d'équilibre de régime $C/C_0=1$ simulé par ce modèle est atteint. Par conséquent, pour cette expérience, le modèle mécaniste surestime légèrement la disponibilité du Cs.

Pour la phase de désorption, les différences entre les courbes simulées par les deux modèles EK et 1-pK DL/IE et la courbe expérimentale, sont moins marquées. La **Figure IV.16** **Error! Reference source not found.** montre que le modèle 1-pK DL/IE permet une meilleure reproduction de la phase de désorption par rapport au modèle EK. Le bilan de masse simulé par le modèle EK surestime le bilan de masse expérimental, à cela s'ajoute le fait que le temps caractéristique de demi-réaction simulé par ce modèle est de l'ordre de quelques heures (~3h pour l'ajustement 3). On en peut déduire que la part des processus cinétiques contrôlant la désorption du Cs sur le sol d'Auzeville est peu significative voir non existante. De ce fait, le modèle 1-pK DL/IE basé sur une description mécaniste semble être satisfaisant pour simuler la disponibilité du Cs dans le sol testé dans des conditions dynamiques.

Ceci est confirmé par de fortes similitudes des grandeurs associées aux deux modèles 1pK-DL/IE et EK (**Tableau IV.8**) :

- (i) Entre les valeurs des coefficients de distribution des sites de type 1 et 2 du modèle EK ($\log K_{d,1}=2.79$ et $\log K_{d,2}= 4.73$) d'une part, et d'autre part ceux des sites non spécifiques et spécifiques du modèle 1-pK DL/IE à l'équilibre ($\log K_{d,\equiv X}=3$ et $\log K_{d,\equiv SO^{0.5}}=4.25$),
- (ii) Entre la valeur de la concentration de saturation des sites de type 2 du modèle EK ($C_{s2}^{max} = 7.05 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$), et la valeur de la capacité des sites spécifique ($\equiv SO^{0.5}$) du modèle 1-pK DL/IE ($7.05 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$).

Par ailleurs, l'analyse détaillée de la distribution du Cs adsorbé sur les deux sites de sorption telle que simulée avec le modèle 1-pK DL/IE, montre qu'au début de l'expérience, la concentration de césium en solution étant faible ($C/C_0 < 0.06$), la sorption du Cs est dominée par les sites spécifiques $\equiv SOCs^{0.5}$ (99% du Cs adsorbé) (**Figure IV.17**). Cette figure permet aussi de constater que la sorption du Cs simulée par notre modèle s'effectue en deux étapes : (i.) une première étape pendant laquelle le Cs s'adsorbe majoritairement sur les sites spécifiques ($\equiv SOCs^{0.5}$), avec une participation des sites non spécifiques négligeable (<5% du Cs adsorbé), la fin de cette étape est marquée par un taux d'occupation des sites spécifique de 70% et une participation des sites non spécifiques de plus de 5% du Cs adsorbé ; et (ii.) une deuxième étape pendant laquelle l'adsorption du Cs se produit simultanément sur les sites spécifiques et les sites non spécifiques. L'adsorption du Cs sur les sites spécifiques se continue jusqu'à atteindre 91% de taux d'occupation (9% de la capacité de ces sites $\equiv SOH^{0.5}$ sont occupés par les cations compétiteurs ou sont déprotonnés $\equiv SO^{-0.5}$).

La phase de désorption s'effectue dès les premiers volumes sur les deux types de sites simultanément. En effet, les résultats de simulations du modèle 1-pK DL/IE suggèrent qu'une grande partie du Cs total adsorbé (environ 40%) est désorbée rapidement après seulement 45 renouvellements de volume de réacteur environ (**Figure IV.17**). Alors que le modèle EK simule une désorption très lente (pendant ~ 230 V/V_r) de la même part du Cs total adsorbé

(environ 38%). Ces simulations montrent aussi que la désorption du Cs se produit simultanément sur les deux types de sites de sorption mais est plus marquée sur les sites non spécifiques. Ainsi, une quantité de Cs considérable est susceptible de passer en solution facilement et rapidement et qu'elle semble être contrôlée principalement par des sites de sorption de faible affinité et en forte capacité ($\equiv X^-$). Cependant la majorité du Cs adsorbé reste fortement fixée par les particules de sol.

Contrairement à notre modèle mécaniste, le modèle EK permet de prendre en compte les éventuelles cinétiques de sorption (adsorption-désorption). En effet, dans ce modèle la fraction du sol pour laquelle le processus de sorption est considérée comme dépendante du temps (sites type 2), contrôle majoritairement le processus de sorption, comme le montre la **Figure IV.17**. A partir de cette figure, on peut déduire que (i.) la quantité adsorbée simulée par le modèle EK est plus importante et plus étalée dans le temps que celle simulée par notre modèle mécaniste, ceci est dû aux effets des cations compétiteurs au Cs présents dans la solution low K_{batch} (Ca et Mg), pris en compte seulement dans la modélisation mécaniste ; (ii.) la sorption sur les sites type 1 et 2 se produit simultanément, ce qui n'est pas le cas dans notre modèle, et ce dès le début de la phase de sorption. En début de la phase de désorption, la libération du Cs simulée par le modèle EK se produit principalement au niveau du site type 1 d'une manière rapide et importante du fait que la sorption est considérée à l'équilibre thermodynamique au niveau de ce site. Au-delà des cinquante premiers volumes du réacteur, la désorption du Cs est contrôlée par le site cinétique type 2 évoluant ainsi d'une manière beaucoup plus lente et en quantité moins importante. Ceci se traduit par le fait que le modèle EK permet d'étaler la restitution du Cs dans le temps grâce à son paramétrage cinétique. Cela confirme que le paramétrage du modèle EK n'est pas parfait mais que la part des processus cinétiques contrôlant la désorption du Cs sur le sol d'Auzeville est certainement négligeable.

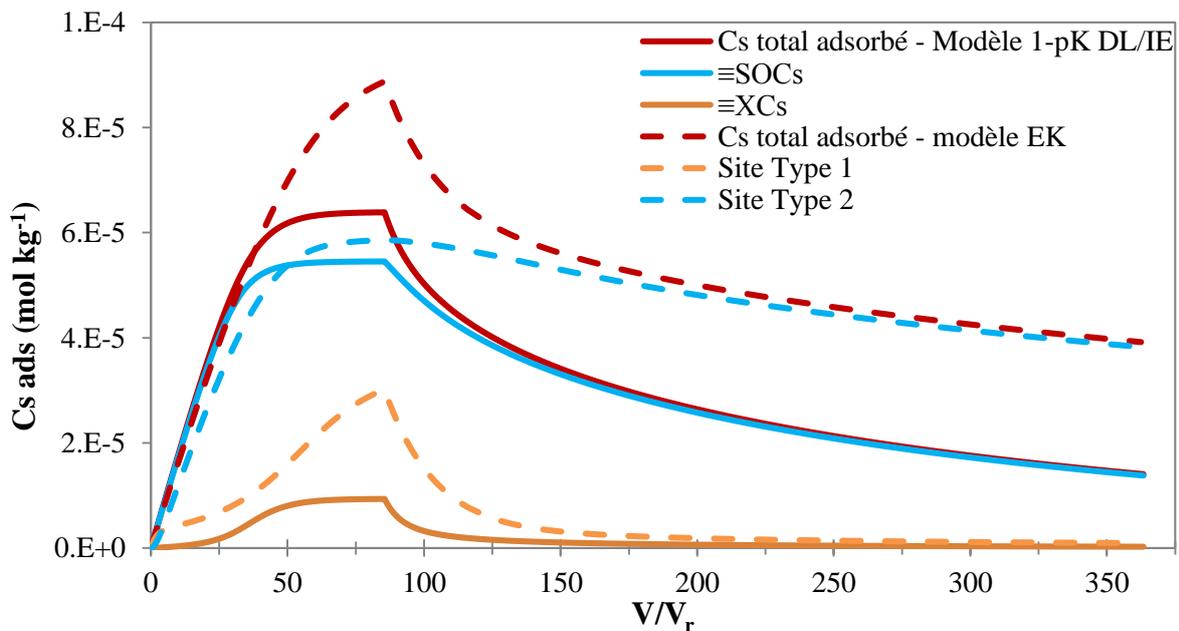


Figure IV.17 : Comparaison de l'évolution de la concentration du Cs adsorbé simulée par les modèles EK (ajustement 3) et 1-pK DL/IE ainsi que sa distribution sur les deux sites de sorption de chaque modèle (condition $Q= 20 \text{ mL h}^{-1}$).

Ainsi, en termes de disponibilité, on arrive à la même conclusion que précédemment, c'est-à-dire qu'une quantité de Cs non négligeable est susceptible de passer en solution facilement et rapidement (instantanément) et qu'elle semble être contrôlée principalement par des sites de sorption de faible affinité ou non cinétique et de forte capacité (Type 1/ $\equiv X^-$). Cependant la majorité du Cs adsorbé est fortement fixée par les sites de forte affinité ou cinétique et de faible capacité, c'est-à-dire les sites de Type 2 ou $\equiv SOH^{0.5}$.

On a montré précédemment que l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique de la réaction de sorption (Cs-sol) n'est pas vérifiée pour les deux débits testés. En conséquence, en supposant qu'il existe une cinétique de sorption au niveau des sites spécifiques, la quantité fixée par unité de volume de réacteur écoulé au départ de l'expérience, serait plus faible que pour une réaction instantanée et donc une concentration en solution plus importante. Afin de vérifier cette hypothèse, il faudrait refaire l'expérience en réacteur ouvert avec un très faible débit dont le temps de séjour de l'eau dans le réacteur soit plus grand que le temps de séjour caractéristique de la réaction de sorption.

4. Conclusions

Dans ce chapitre, il a été montré que la sorption du Cs sur le sol d'Auzeville est non linéaire, et n'est pas instantanément réversible. Afin d'estimer la fraction mobile du Cs dans ce sol, deux niveaux de modélisation décrivant ce processus ont été utilisés, à savoir : une approche opérationnelle (K_d) et une approche mécaniste.

La troisième étape de la construction du modèle mécaniste pour un sol était d'appliquer cette approche sur un sol naturel (Auzeville, France) en se basant uniquement sur sa composition minéralogique, et ce en conditions statique (batch). L'application du modèle sur le sol d'Auzeville montre que la prédiction de la sorption du Cs a été accomplie avec succès pour une large gamme de concentration de Cs, à l'exception des systèmes riches en K et ce pour des concentrations totales en Cs très élevées. Cette limitation a été franchie par la quatrième étape qui a constitué à ajouter au modèle des interactions cationiques (K^+ , Ca^{2+} , Na^+ et Mg^{2+}) des phases réactives non argileuses (non spécifiques) présentes dans le sol. En effet, la prise en compte des différentes composantes du sol dans la modélisation mécaniste a permis de prédire avec succès à la fois, les effets des conditions physico-chimiques (la nature et la concentration du cation compétiteur et la force ionique) et la variabilité de la sorption en fonction de la concentration initiale du Cs sur toute la gamme explorée. Par conséquent l'approche mécaniste développée dans ce chapitre permet d'estimer avec une précision satisfaisante la disponibilité du Cs dans le sol d'Auzeville, et ce en conditions physico-chimiques différentes. Ceci illustre le potentiel prédictif de l'approche mécaniste, sa transférabilité dans des systèmes naturels et son application sur des domaines physico-chimiques plus larges.

L'étude de la cinétique du processus de sorption en réacteur ouvert a confirmé la présence de deux types de sites de sorption et a montré que le temps caractéristique de demi-réaction est environ 3 heures. La modélisation des données expérimentales obtenues en réacteur ouvert avec le modèle 1-pK DL/IE semble être moins satisfaisante, pour les conditions testées, que celle obtenue en batch. Bien que le modèle 1-pK DL/IE permette de reproduire l'allure des

courbes de percée expérimentale du césium, notamment en phase de désorption, il semble d'une part sous-estimer les quantités de Cs adsorbé pendant la phase de sorption et d'autre part surestimer les quantités de Cs désorbé pendant de la phase de désorption. De ce fait, le taux de restitution est surestimé par le modèle 1-pK DL/IE.

Les données expérimentales acquises en réacteur ouvert à flux continu ainsi que les résultats de simulation du modèle 1-pK DL/IE ont été confrontés aux résultats de simulations du modèle cinétique EK. Ces résultats ont permis de mettre en évidence que la contribution de la part des processus cinétiques contrôlant la sorption et la désorption sur le sol d'Auzeville est négligeable et le temps caractéristique de demi-réaction est de l'ordre de quelques heures (~3h). En effet, les grandeurs associées au modèle EK, et notamment les coefficients de distribution et les capacités (concentration de saturation) des sites à l'équilibre (de type 1) et cinétiques (de type 2), sont fortement similaires à celles des sites non spécifiques ($\equiv X^-$) et spécifiques ($\equiv SO^{-0.5}$) du modèle 1pK-DL/IE. Par conséquent, il a été montré que le modèle 1-pK DL/IE suffisait pour décrire la sorption du Cs dans des conditions dynamiques.

Concernant la modélisation opérationnelle, pour les expériences en conditions statiques réalisées sur le sol d'Auzeville, l'approche K_d a été mise en œuvre en utilisant les valeurs proposées (moyenne, min et max) par l'IAEA (2009, 2010), selon les propriétés chimiques et la composition minéralogique du sol d'Auzeville disponibles. Il a été démontré que l'approche $K_{d/IAEA}$ ne permet pas de prendre en considération la variabilité de la sorption du Cs en fonction des conditions physico-chimiques et de sa concentration initiale. Ceci est dû au fait que l'utilisation de cette approche implique l'existence d'une seule valeur de coefficient de distribution sur toute la gamme de concentration et ceci quel que soit les conditions physico-chimiques. La bonne estimation de la disponibilité du Cs dans un sol en utilisant l'approche $K_{d/IAEA}$ est fonction du niveau de la contamination. Cependant, dans les systèmes complexes, notamment lorsque les conditions physico-chimiques du milieu et la concentration du Cs varient au cours du temps et/ou de l'espace, l'approche K_d peut être non satisfaisante pour décrire la sorption du Cs dans le sol, et donc sa disponibilité.

Pour les expériences en conditions dynamiques (réacteur ouvert), le modèle K_d , qui correspond à une valeur ajustée sur les ces expériences, donne une bonne estimation des quantités adsorbées du Cs et donc des valeurs du K_d expérimentales, mais ne convient pas pour décrire la forme des courbes de percée du Cs. Enfin, cette approche, qui repose sur l'équilibre instantané réversible, ne permet pas de reproduire les autres données expérimentales notamment la phase de désorption et suggère une restitution totale du Cs.

V. CHAPITRE 5 : Biodisponibilité de césium dans les sols : caractérisation de l'interface solide-liquide-plante

1. Introduction

La biodisponibilité d'un contaminant dans le sol est définie comme étant la somme de deux composantes : l'une physico-chimique et l'autre biologique. La composante physico-chimique définit la disponibilité du contaminant et qui correspond à la fraction mobile ou labile (capable de passer dans la phase aqueuse) de la concentration totale du contaminant présent dans le sol (i.e. phase liquide + phase solide), susceptible d'être acquise par une plante. Dans le chapitre précédent la disponibilité du Cs dans un substrat naturel (le sol d'Auzeville) a été estimée à partir de plusieurs types de données expérimentales obtenues sur différents dispositifs expérimentaux et à l'aide de différents modèles.

Ce chapitre est dédié à l'étude de la biodisponibilité du Cs dans le même sol (sol d'Auzeville) en intégrant la composante biologique via la plante, qui n'est autre que la fraction du Cs biologiquement disponible sur un temps donné. Cette composante est directement liée aux réponses physiologiques de la plante se traduisant par la capacité de prélèvement racinaire. Le dispositif expérimental rhizotest utilisé nous a permis de caractériser le flux de transfert entre les différentes composantes du sol, de la solution et de la plante et de mesurer la biodisponibilité de Cs.

L'utilisation des modèles présentés précédemment, couplés avec des modèles de prélèvement racinaire nous a également permis de simuler ces flux et d'estimer la biodisponibilité de Cs.

2. Résultats expérimentaux et discussion

2.1. Bilan

Le **Tableau V.1** représente la comparaison de la répartition de la quantité totale de Cs (\pm écart type), exprimée en % de l'activité totale initiale, au début (t_0) et à la fin des expériences de biodisponibilité (t_1 et t_3), sur les différents compartiments considérés à savoir : le sol, le ray-grass et la solution nutritive (partie basse du dispositif). La quantité de Cs prélevée par le ray-grass correspond à la quantité cumulée en termes de durée d'exposition (1 et 3×1 semaine respectivement) et dans les différentes parties de la plante (graines + racines + partie aérienne). La quantité de Cs passée dans la solution nutritive (partie basse du dispositif) est mesurée après constitution d'un échantillon composite de chaque groupe de trois rhizotests. Aucune activité n'a été détectée sur les membranes d'humidification qui assurent le transfert de la solution nutritive entre les différentes parties du rhizotest. En conséquence, ce compartiment a été ignoré dans le bilan de masse du Cs. Les écarts types des résultats présentés dans le **Tableau V.1** correspondent à la propagation des incertitudes (ou incertitudes cumulées) des mesures des différentes activités initiales et finales, qui sont estimées à $\pm 5.3\%$. On note que la variabilité inter-répliquas est incluse dans ces intervalles d'incertitudes cumulées.

Rappelons que les conditions d'exposition Cs4 et Cs2 utilisées dans le dispositif rhizotest correspondent aux concentrations totales en Cs : $[Cs]_{ini} = 1.23 \cdot 10^{-4}$ et $1.05 \cdot 10^{-2}$ mol kg⁻¹, respectivement.

Tableau V.1 : Répartition de l'activité totale de Cs, exprimée en % de l'activité totale, sur les différents compartiments, à t0 et à la fin de l'expérience (t1 et t3).

Conditions d'exposition	t0	t1 (1 sem.)		
		Ray-grass	Solution nutritive	Sol
Compartiments	Sol			
Cs4 sol nu ^a	100±5.3	---	0.08±0.01	96.06±10.18
Cs4 ray-grass ^b	---	0.42±0.20	0.16±0.05	97.12±10.29
Cs2 sol nu	100±5.3	---	0.60±0.03	91.41±9.69
Cs2 ray-grass	---	2.88±0.55	0.86±0.34	84.24±9.46
Conditions d'exposition	---	t3 (3 sem.)		
		Ray-grass	Solution nutritive	Sol
Compartiments	---			
Cs4 sol nu ^a	---	---	0.58±0.03	92.85±5.78
Cs4 ray-grass ^b	---	1.70±1.20	0.07±0.17	94.27±5.87
Cs2 sol nu	---	---	0.82±0.37	94.23±5.87
Cs2 ray-grass	---	21.34±2.43	0.57±1.63	66.24±4.13

^a sol nu= rhizotest sans plante ; ^b ray-grass= rhizotest avec plante.

Ce tableau montre que bilan d'activité du Cs semble être cohérent en considérant les incertitudes cumulées des activités du sol résiduelles. L'activité exportée vers la partie basse du dispositif dépasse rarement 1% de l'activité initiale du solide à t0 et être semble négligeable par rapport à aux activités initiales de Cs et des activités du sol résiduelles pour les deux durées d'expositions considérées. Cependant, elles peuvent être significatives par rapport aux activités prélevées par le ray-grass (puisque'elles sont de même ordre de grandeur), notamment pour la durée d'exposition de 1 semaine (t1). En effet, les 2 conditions testées n'ont pas permis d'observer une forte bioaccumulation du Cs par le ray-grass permettant d'appauvrir le stock de Cs disponible. Néanmoins, les deux conditions testées ont conduit à des niveaux d'accumulation du Cs très différents. En, effet, les expériences en rhizotest montrent que (**Tableau V.1**) :

- i. Pour la faible concentration en Cs (condition Cs4), la moyenne de la quantité absorbée par le ray-grass est très faible et ne dépasse pas 0.5% et 2% du Cs total initialement introduit dans les rhizotests, pour les deux modalités d'exposition (1 et 3×1 semaine, respectivement),
- ii. Pour la forte concentration en Cs (condition Cs2) environ 3% et 22% du Cs total ont été prélevés par le ray-grass pour les deux modalités d'exposition (1 et 3×1 semaine respectivement),
- iii. La variabilité observée pour le taux de Cs moyen absorbé par le ray-grass pour la condition Cs4 est très importante. En effet, elle représente entre 48% et 71% de la valeur moyenne, respectivement pour les durées d'expositions t1 et t3.

Ces résultats seront détaillés dans la suite de ce manuscrit.

2.2. Plante

2.2.1. Ray-grass

La **Figure V.1** montre les biomasses sèches moyennes des 3 compartiments : (a) racines, (b) graines et (c) feuilles, pour les deux conditions testées Cs4 et Cs2 ainsi que pour la condition de non exposition au sol contaminé (initial, pour laquelle les plantes ont été sacrifiées au moment de la mise en place des rhizotests sur le sol pour mesurer la biomasse initiale).

Une augmentation de la biomasse sèche de racines et de feuilles, des deux conditions Cs4 et Cs2 par rapport à biomasse initiale, est observée pour chaque série de tapis ce qui valide les conditions d'application du test. Cette augmentation de la biomasse semble se ralentir au cours des déploiements de tapis successifs. Comme la solution nutritive low $K_{\text{rhizotest}}$ n'est pas changée intégralement chaque semaine et qu'un apport de nouvelle solution n'est effectué que pour compenser les volumes évaporés, cette diminution est vraisemblablement le signe d'un épuisement progressif des nutriments les moins apportés (de faibles concentrations dans la solution low $K_{\text{rhizotest}}$), notamment K, Fe... L'analyse des valeurs moyennes permet de mettre en évidence une homogénéité entre conditions de Cs/type de tapis pour les racines et les feuilles (pas de différence significative entre les valeurs moyennes). Seule la matière sèche du compartiment graines du 2^{ème} tapis de la condition Cs4 est significativement inférieure aux valeurs des autres conditions. Ce tapis présente également des valeurs de biomasse racinaire et foliaire plus faibles que les autres.

L'analyse de la surface des tapis racinaires montre que le pourcentage de recouvrement de la membrane par les racines, est assez hétérogène et varie entre 72 et 97%. Seul le taux de couverture du 2^{ème} tapis de la condition Cs2 est significativement inférieur aux valeurs des autres conditions (46.9%). On a constaté aussi que le taux de couverture racinaire est plus élevé pour la faible concentration en Cs, condition Cs4 = $1.23 \cdot 10^{-4}$ mol kg⁻¹. Le tableau suivant montre les moyennes du taux de couverture racinaire selon le niveau de contamination et la durée d'exposition cumulée :

Tableau V.2 : Taux de couverture racinaire moyen (\pm écart type) des rhizotest selon les modalités de l'expérience (%).

Conditions d'exposition	t1 : 1 sem.	t3* : 3 sem.	Moyenne générale
Cs4 Ray-grass	90.6 \pm 5.3	87.3 \pm 7.7	85.8 \pm 8.4
Cs2 Ray-grass	85.4 \pm 0.9	79.9 \pm 14.7 [§]	

*moyenne des trois tapis racinaires ; [§]84.0% \pm 8.5 en éliminant le tapis du rhizotest 22 présentant un taux de couverture de 46.9 %).

En combinant les informations tirées de la **Figure V.1** et du **Tableau V.2**, il n'existe pas de lien évident entre la biomasse racinaire et ce taux de couverture.

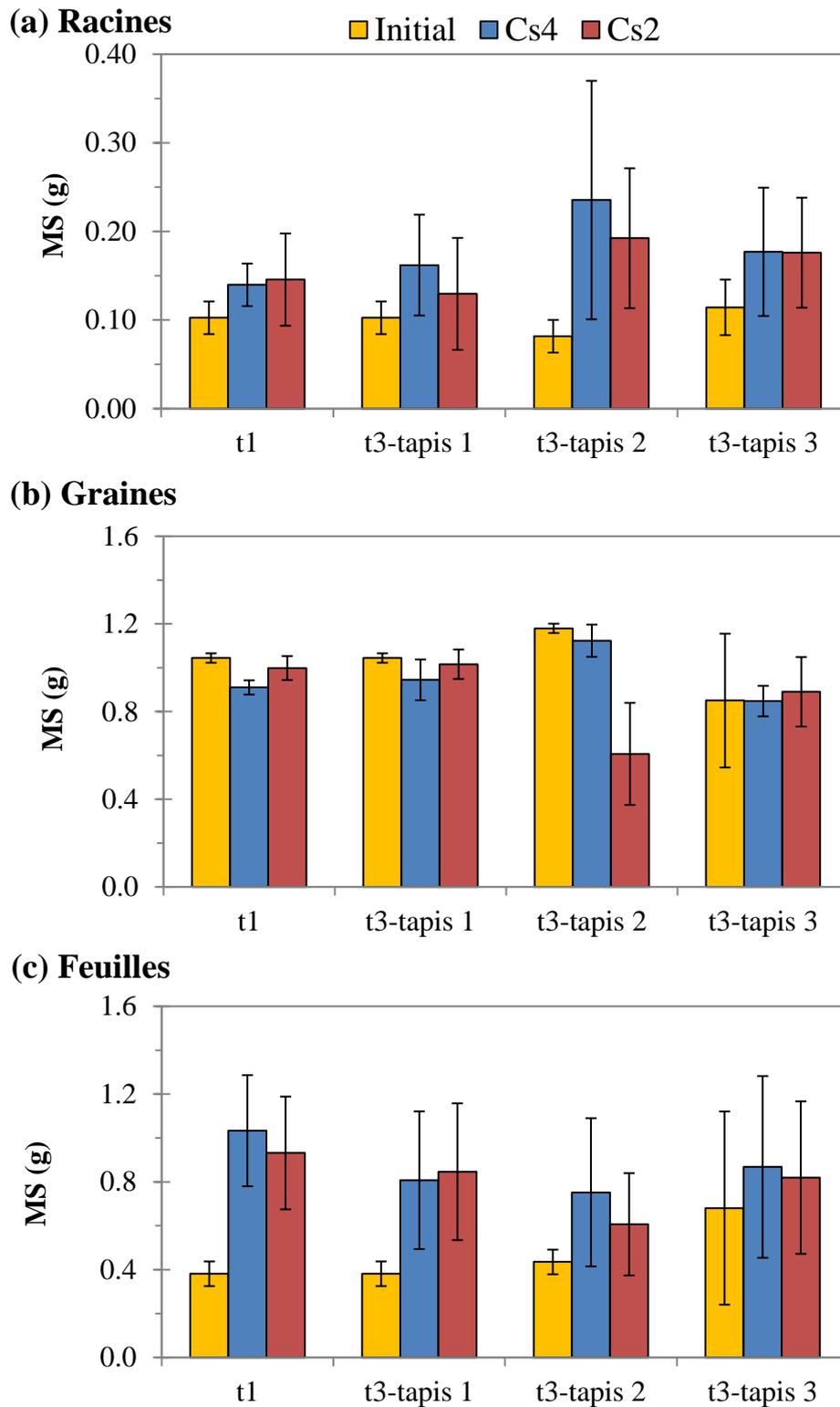


Figure V.1 : Biomasses sèches de (a) racines, (b) graines et (c) feuilles sur les différents rhizotests. Cs4 et Cs2 (Concentrations totales en Cs = $1.23 \cdot 10^{-4}$ et $1.05 \cdot 10^{-2}$ mol kg⁻¹ de sol sec ; couleurs bleu et rouge, respectivement) ; t1/t3 : durée d'exposition du sol aux tapis racinaires de 1 semaine (1 tapis) et pendant 3 semaines à raison d'un changement de tapis chaque semaine (tapis 1/2/3 correspond au tapis de la 1^{ère}/2^{ème}/3^{ème} semaine, respectivement). Témoin : témoins culture en hydroponie (couleur orange).

2.2.2. Suivi des flux d'eau

Les pertes en eau par évaporation et/ou évapotranspiration ont été suivies par pesée tous les jours pendant la première semaine puis tous les deux jours jusqu'à trois semaines. Les pertes en eau moyennes exprimées sous la forme de volumes de solution cumulés par semaine sont résumées dans le **Tableau V.3** (pour t3 la moyenne on a calculé la moyenne des trois tapis racinaires, trois \times 1 semaine).

Tableau V.3 : Volumes moyens (mL) de solution évaporée en une semaine (pour t3 moyenne de 3 semaines) pour chacune des conditions.

Conditions d'exposition	t1 (1 sem.)	t3 (3 sem.)
Cs4 sol nu	105.7 \pm 97.8	61.5 \pm 34.2
Cs4 Ray-grass	152.0 \pm 54.2	131.4 \pm 58.2
Cs2 sol nu	52.7 \pm 25.3	42.5 \pm 5.1
Cs2 Ray-grass	82.9 \pm 12.4	158.7 \pm 14.5

Les pertes en eau sont assez homogènes dans l'ensemble, notamment en considérant les variabilités intra- réplicas. On note en particulier que la valeur moyenne de perte en eau pour la condition Cs4 sol nu (105.7 \pm 97.8 mL) est nettement supérieure aux autres valeurs de condition sol nu. Ceci est expliqué par une forte évaporation observée pour un des trois reliquats. En éliminant ce reliquat la valeur moyenne de perte en eau devient environ 50 \pm 18.7 mL/semaine. On note également que la valeur moyenne de perte en eau pour la condition Cs2 Ray-grass est inférieure aux autres valeurs.

La variabilité de l'évaporation est plus forte pour les rhizotests de la condition Cs4 que pour ceux de la condition Cs2, qu'ils soient plantés ou non. A l'exception des rhizotests « 3 semaines » plantés, l'évaporation est globalement inférieure sur les rhizotests de la condition Cs2.

Par ailleurs, l'évaporation et/ou l'évapotranspiration journalière est de l'ordre de 9.4 \pm 3.8 mL pour les rhizotest non plantés et de 18.75 \pm 2.9 mL pour les rhizotest plantés avec le ray-grass. Cette différence est probablement due à la transpiration des plantes. Cependant des tests préliminaires ont montré d'une part que la montée de solution par capillarité était correcte et d'autre part que pour le dispositif à vide (partie basse vide + partie haute vide pour occultation), l'évaporation était environ de 15 ml par jour et relativement homogène d'un rhizotest à l'autre et d'un jour à l'autre. Le remplissage des rhizotests avec le sol est a priori assez homogène.

Une des sources des variations observées peut être liée au contact entre la membrane de la partie haute du dispositif supportant le tapis racinaire et le sol, un meilleur contact pouvant favoriser l'évaporation. Cette qualité de contact variable pourrait notamment expliquer les fortes variations inter-réplicas observées pour les rhizotests de sol nu. Pour cette condition, il est facile de voir par transparence si le contact avec la couche de sol se fait à la mise en place, la membrane étant humectée pour favoriser ce contact. Au démontage par contre, la membrane est parfois apparue peu humide (**Figure V.2.a**). Pour les rhizotests avec ray-grass,

la qualité du contact va conditionner les transferts aux racines. Lors du démontage, à une exception près (rhizotest 22, correspondant à la condition Cs4-t3, **Figure V.2.b et c**), le contact sol/membrane semblait correct et la présence de nombreux poils absorbants répartis de manière homogène en attestait (**Figure V.2.d**).

Pour essayer d'expliquer la variabilité entre rhizotests, les volumes évaporés ont été normalisés par différents paramètres : la biomasse racinaire qui constitue l'interface, la biomasse foliaire, qui est en partie le moteur du flux d'évapotranspiration, et le pourcentage de couverture du tapis racinaire. Globalement, il n'existe pas de lien évident entre les volumes évaporés et les variables testées.

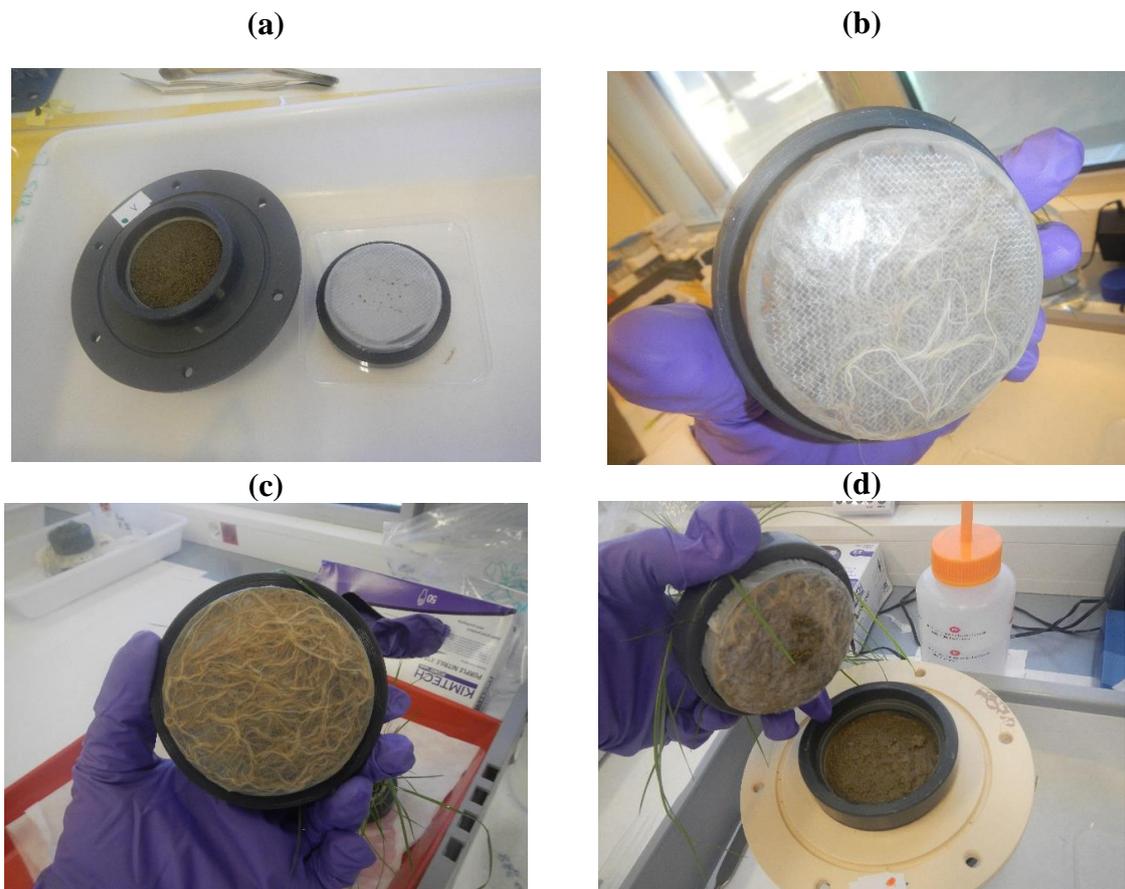


Figure V.2 : Photos de la membrane de la partie haute du dispositif supportant le tapis racinaire et le sol : (a) cas où la membrane est peu humide ; (b) rhizotest 22 tapis-2 ; (c) rhizotest 22 tapis-3 ; (d) cas où le contact sol/membrane est correct.

2.2.3. Accumulation du césium dans le ray-grass

Dans la suite les valeurs moyennes présentées tiennent compte de tous les rhizotests, y compris le n° 22-tapis 2 qui présente des valeurs de biomasse significativement inférieures aux autres. L'accumulation moyenne pour les différentes durées d'exposition (t1= une semaine et t3= trois semaines) et pour les deux conditions de concentration totale en Cs est présentée sur la **Figure V.3**.

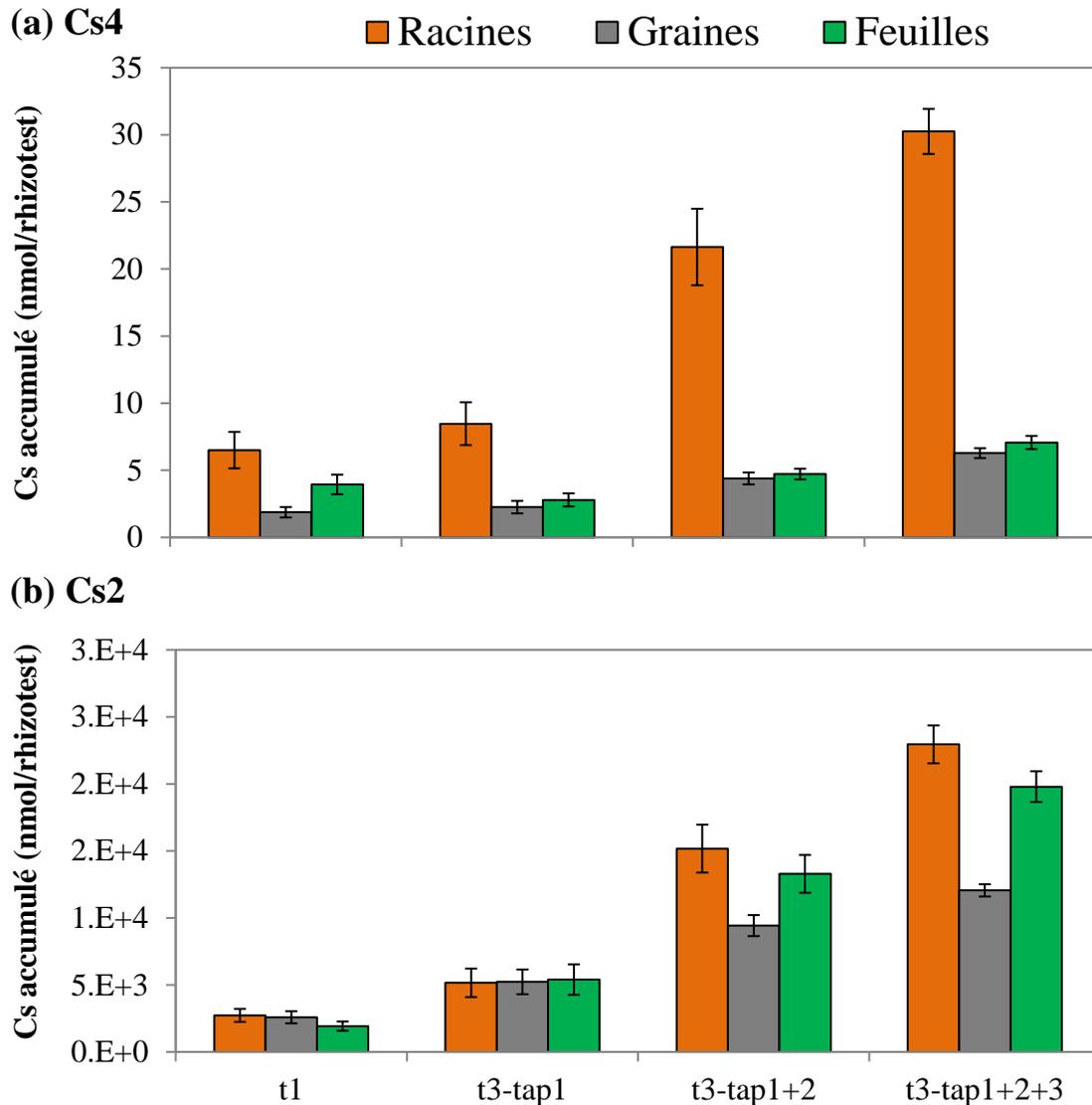


Figure V.3 : Quantité cumulée de Cs (nmol/rhizotest) prélevée par le ray-grass pour les différentes durées d'exposition ($t1 = 1$ semaine et $t3 = 3$ semaines) et conditions de Cs (Cs4 et Cs2 : Concentrations totales en Cs = $1.23 \cdot 10^{-4}$ et $1.05 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ de sol sec, respectivement).

De manière globale, la quantité de Cs accumulée dans le ray-grass est en accord avec le niveau de contamination, avec une augmentation d'un facteur 1000 environ entre Cs4 et Cs2. Il n'y a pas de différence significative entre tapis ce qui indique un maintien de la biodisponibilité du Cs dans le sol durant les trois semaines de test. Pour les deux conditions de contamination, le césium est principalement présent dans les racines. Par contre la répartition semble différente entre les deux conditions de Cs, avec une translocation aux feuilles proportionnel au niveau de contamination (**Figure V.4**).

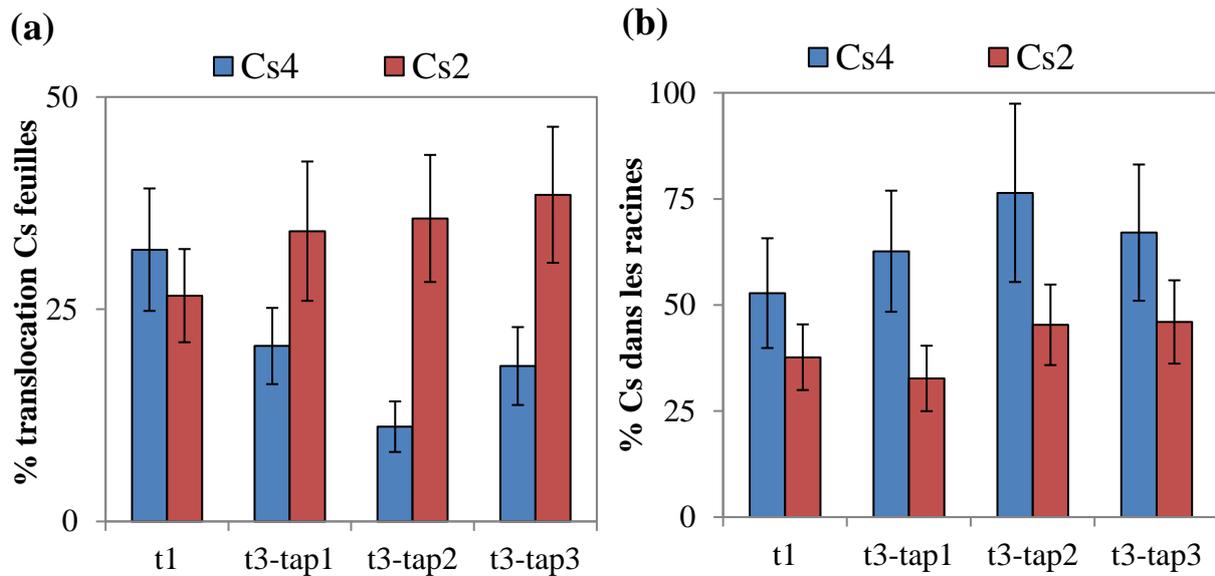


Figure V.4 : Répartition du Cs prélevé entre les feuilles (a) et les racines (b) par le ray-grass.

L'analyse détaillée des concentrations en Cs dans les racines et les feuilles semblent montrer une diminution au gré des tapis racinaires dans la condition Cs4, comportement particulier que l'on retrouve au niveau de la répartition du Cs (**Figure V.4**) restant dans les racines. Si le Cs présent dans l'ensemble des compartiments du ray-grass est rapporté à la biomasse sèche des racines (compartiment actif) (**Figure V.5.a**), et à la surface du rhizotest couvert par les racines (**Figure V.5.b**), le flux de Cs est constant aux deux niveaux de contamination, avec moins de variabilité dans le deuxième cas (rapporté à la surface du rhizotest couvert par les racines = taux de couverture racinaire).

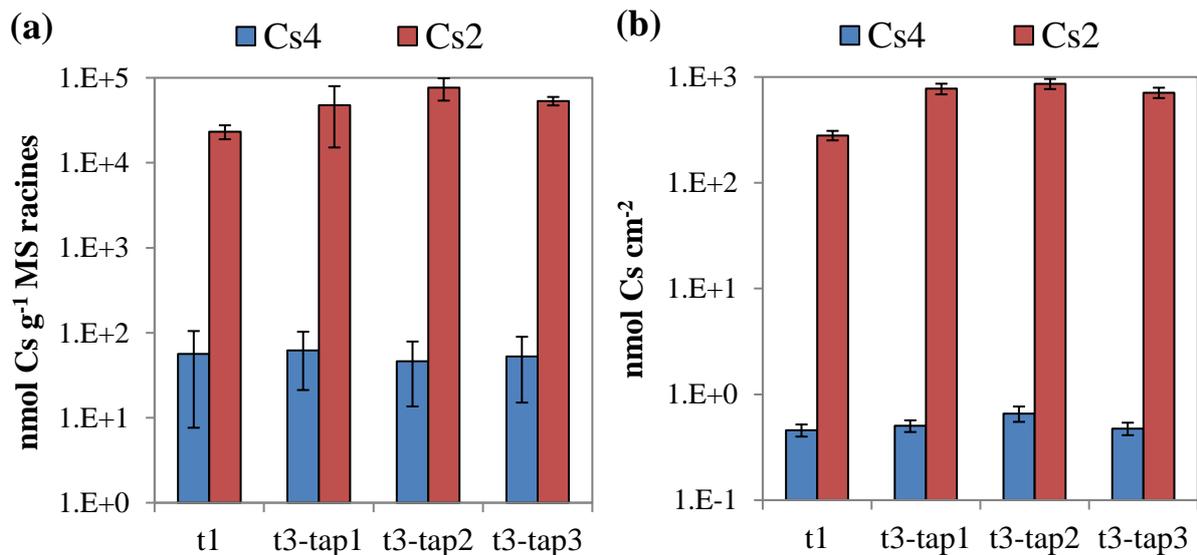


Figure V.5 : Flux de Cs prélevé par le ray-grass pour les différentes durées d'exposition et conditions de Cs exprimé en (a) nmol g^{-1} de biomasse sèche des racines et (b) nmol cm^{-2} de surface racinaire (valeurs logarithmiques).

2.3. Sol

La couche de sol dans la partie intermédiaire de chaque rhizotest est récupérée pour analyse. Les rhizotests plantés sont échantillonnés individuellement alors que les rhizotests non plantés sont groupés afin de constituer un échantillon moyen. Les échantillons de sol récupérés ont été pesés avant et après séchage afin d'estimer leur teneur en eau ainsi que la masse de sol sec et vérifier la masse initialement introduite. La disponibilité du Cs dans le sol, avant et après exposition au(x) tapis racinaire(s) a été évaluée à l'aide d'une série de 4 extractions (désorptions) en réacteur fermé selon le protocole décrit au **CHAPITRE II**.

La teneur en eau initiale est de $4.8\% \pm 2$ et $7.9\% \pm 6$ pour les conditions de contamination Cs4 et Cs2, respectivement. Les résultats des teneurs en eau moyennes des rhizotests à la fin de l'expérience sont regroupés dans le **Tableau V.4** selon les conditions testées. Ces résultats montrent qu'il y a une nette augmentation de la teneur en eau dans les rhizotests ce qui valide les conditions d'application du test (la solution nutritive est bien montée par effet de capillarité). Les teneurs en eau dans les rhizotests plantés sont supérieures à celles des rhizotests non plantés, à l'exception de la condition Cs2-t3.

Tableau V.4 : Teneurs en eau moyennes en % (\pm écart type) des rhizotests à la fin de l'expérience.

Conditions d'exposition	t1 (1 sem.)	t3 (3 sem.)	Moyenne générale
Cs4 sol nu	40.6 ± 4.7	47.6 ± 4.7	51.9 ± 7
Cs2 sol nu	46.7 ± 4.7	61.9 ± 4.7	
Cs4 Ray-grass	52.2 ± 8.4	57.2 ± 8.0	53.6 ± 4.7
Cs2 Ray-grass	55.2 ± 5.2	53.6 ± 4.7	

La **Figure V.6** présente les valeurs du $\log K_d$ mesurés (après la première extraction d'une heure) en fonction de la concentration de Cs en solution pour les deux conditions de contamination et les deux durées d'exposition, ainsi que pour t0 (48h de contact).

Les barres d'erreurs affichées sur cette figure correspondent aux incertitudes des mesures cumulées des différentes activités initiales et finales, qui sont estimées à $\pm 5.3\%$. En échelle logarithmique ($\log K_d$), ceci correspond à ± 0.05 en unité logarithmique.

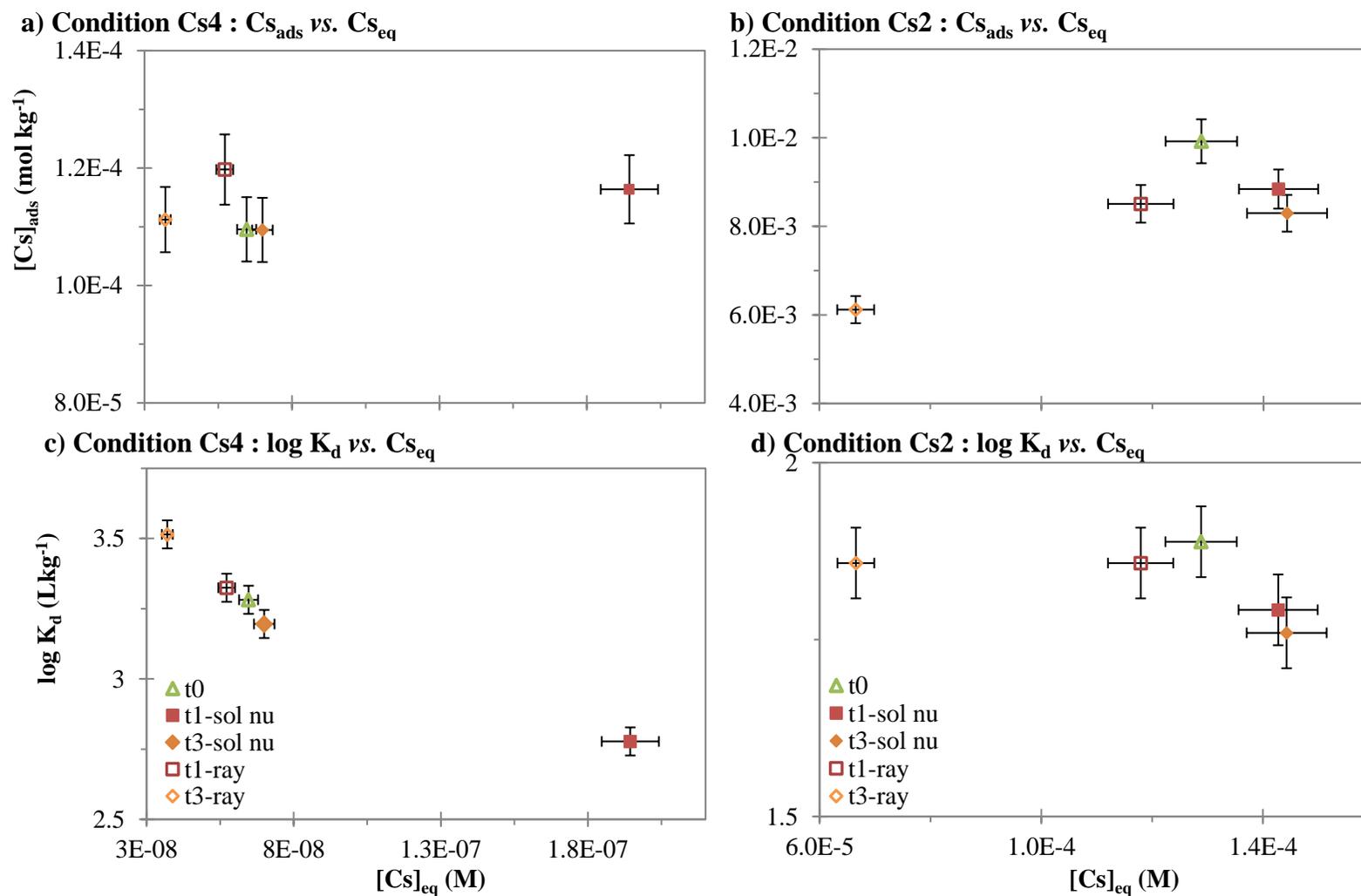


Figure V.6 : Quantité de Cs adsorbé par le sol (a, et b) et coefficient de distribution ($\log K_d$) (c et d) mesurés sur la bases des données expérimentales, en fonction de la concentration du Cs en solution pour les différentes durées d'exposition (t_0 = après 48 de la contamination, t_1 = 1 semaine et t_3 = 3 semaines) et conditions de Cs (Cs4 et Cs2 : Concentrations totales en Cs = $1.23 \cdot 10^{-4}$ et $1.05 \cdot 10^{-2}$ mol kg^{-1} de sol sec, respectivement).

Cette représentation des résultats des données expérimentales montre que le déplacement (augmentation ou diminution) des valeurs du $\log K_d$ calculées sur la base des données expérimentales en fonction de la concentration de Cs en solution à t_0 , semble être relativement faible voir peu significatif dans certaines modalités, notamment pour la durée d'exposition t_1 (une semaine). Ces évolutions sont plus marquées pour les rhizotests plantés que ceux non plantés, et ce pour les deux conditions d'exposition (Cs4 et Cs2), à l'exception de la modalité rhizotests non plantés de la condition Cs4- t_1 , pour laquelle la concentration du Cs a fortement augmenté. Ces déplacements sont induits vraisemblablement par les variations du stock du Cs initialement fixé sur le sol (**Figure V.6 . a et b**) et/ou de la concentration du Cs en solution.

Pour la durée d'exposition t_1 , on remarque que la quantité de Cs adsorbé a diminué (de 13% en moyenne) pour la condition Cs2, alors que pour la condition Cs4 celle-ci a augmenté (de 8% en moyenne). Ce contraste peut être expliqué par les incertitudes des mesures cumulées des différentes activités, initiales et finales, qui sont estimées à $\pm 5.3\%$, puisque l'évolution décroissante du stock du Cs fixé (condition Cs2) suit la logique attendue. En effet, une augmentation de la teneur en eau dans la couche du sol (et donc du ratio solide/liquide) pendant la phase d'exposition résulte de la diminution du stock du Cs initialement adsorbé due à sa remobilisation vers la phase liquide. Ceci est nous est indiqué par l'augmentation de la concentration de Cs dans la solution des rhizotests non végétalisés (200 et 11% avec Cs4 et Cs2, respectivement). Dans le cas des rhizotests végétalisés, la concentration du Cs en solution a diminué (soit 11 et 8% dans les conditions Cs4 et Cs2, respectivement), probablement en raison du faible prélèvement du Cs par le ray-grass estimé à $2.88\% \pm 0.55$ et $0.42\% \pm 0.2$ du Cs total à t_0 pour les conditions Cs2 et Cs4, respectivement (**Tableau V.1**). Ces résultats confirment l'hypothèse que l'augmentation de la quantité du Cs adsorbé dans la condition Cs4 est le résultat des incertitudes de mesure cumulées. Par ailleurs, l'évolution décroissante du stock du Cs initialement fixé dans la modalité Cs2-sols nus est un peu plus marquée que dans la modalité Cs2-sol végétalisés.

Pour la durée d'exposition t_3 (3 semaines), le déplacement des valeurs du $\log K_d$ calculées expérimentalement en fonction de la concentration de Cs en solution à t_0 , est plus important que celui observé à t_1 . Ce déplacement est beaucoup plus marqué dans la modalité sol végétalisé que sol-nu en lien avec les quantités de Cs absorbé par le ray-grass. En effet, pour la modalité rhizotests sol-nu, on observe une faible diminution des concentrations de Cs adsorbé accompagnée d'une faible augmentation des concentrations de Cs en solution. Ceci peut être expliqué, comme précédemment, par une augmentation de la teneur en eau dans la couche du sol pendant la phase d'exposition ou par les incertitudes de mesure cumulées des différentes activités volumiques initiales et finales. Ces évolutions se traduisent par une diminution des valeurs des $\log K_d$ calculées expérimentalement dans les deux conditions de contamination.

Dans la modalité Cs4-sol végétalisé, l'augmentation observée de la valeur du $\log K_d$ calculée expérimentalement peut être expliquée par un prélèvement racinaire du Cs par le ray-grass, soit $1.72\% \pm 1.41$ de l'activité initiale du solide à t_0 , puisque l'on constate une faible augmentation de 2% du stock de Cs adsorbé initialement, ne dépassant pas les erreurs de

mesures (**Figure V.6 .a et c**), accompagnée d'une diminution de la concentration en solution du Cs de 43%. On note que l'absorption du Cs par le ray-grass dans cette modalité représente en moyenne près de 110 fois de la quantité de Cs initialement présente dans la solution.

Pour la modalité Cs2-t3-rhizotests plantés, le déplacement observé de la valeur du $\log K_d$ calculée expérimentalement peut être expliqué par une diminution d'environ 38% du stock de Cs initialement fixé à t_0 , accompagné d'une réduction de la concentration du Cs en solution de 48% (**Figure V.6 .b et d**). Pour cette gamme de concentration, le Cs semble être adsorbé d'une manière facilement échangeable sur des sites de type non spécifiques et ainsi potentiellement disponible pour le prélèvement racinaire. En effet, pour cette modalité (Cs2-t3-sol végétalisé), le taux moyen du césium prélevés par le ray-grass est important, représentant $21.68\% \pm 5.12$ de l'activité initiale du solide (**Tableau V.1**). On note aussi que l'absorption du Cs par le ray-grass dans cette modalité représente en moyenne environ 57 fois la quantité de Cs initialement présente dans la solution.

L'analyse détaillée de ces tendances montre qu'elles sont moins marquées dans la condition Cs4. Ceci peut être dû à la forte fixation du Cs sur des sites de type spécifiques, notamment pour les basses concentrations en Cs.

Ces résultats confirment que les modalités testées n'ont pas permis d'observer une forte variation de la disponibilité physico-chimique du Cs (i.e. concentration dissoute) ni du stock de Cs disponible qui est fixé sur des sites de type non spécifique et facilement échangeable. Ceci étant certainement dû aux faibles exportations observées de Cs par le ray-grass.

Par ailleurs, trois extractions successives d'une heure ont été réalisées sur les échantillons du sol récupérés à chaque fin d'étape de l'expérience (t_0 , t_1 et t_3). Ces résultats sont représentés dans le **Tableau V.5** sous la forme d'activités moyennes cumulées après les 3 extractions successives exprimées en (i.) % de à l'activité du solide *relative*, c'est-à-dire l'activité totale du solide à la fin de la durée d'exposition (t_1 et t_3) et (ii.) % de à l'activité du solide *de référence*, c'est-à-dire l'activité totale du solide par rapport à l'activité à t_0 . Les écarts types présentés dans ce tableau correspondent à la propagation des incertitudes des mesures des différentes activités initiales et finales ($\pm 5.3\%$) dans les calculs. On note que la variabilité inter- répliquas est incluse dans ces intervalles d'incertitudes cumulées. Ce tableau montre que :

- (i) Les quantités de Cs extraites du sol semblent être assez homogènes d'une modalité à une autre, en particulier pour la condition Cs4 (sol nu et végétalisé),
- (ii) La désorption du Cs est beaucoup plus marquée dans la condition Cs2, et pour les différentes durées d'exposition (t_0 , t_1 et t_3),
- (iii) Les quantités de Cs exportées exprimées en % de à l'activité du solide de référence (t_0) sont plus importantes que celles exprimées en % de à l'activité du solide relative. On constate aussi que les différences d'une modalité à une autre ne sont pas significatives compte tenu des incertitudes qui leur sont associées. Pour les modalités

sol végétalisé, une partie de ces différences correspond à la quantité de Cs exportée par le ray-grass.

- (iv) Les quantités de Cs moyennes exportées pour les conditions Cs4 et Cs2, exprimées en % de l'activité du solide initiale, soit $1.2\pm 1\%$ et $21\pm 4\%$, respectivement, sont comparables à celles exportées par le ray-grass après 3 semaines d'exposition. Ce résultat confirme la forte fixation du Cs par le sol d'Auzeville du fait de l'abondance des minéraux argileux.

Tableau V.5 : *Activité moyenne exportée cumulée après les trois extractions successives (\pm écart type) à la fin de l'expérience, exprimées en % de à l'activité totale du solide à la fin de la durée d'exposition (t1 et t3) et à celle à t0.*

Conditions d'exposition	t0	t1 (1 sem.)	t1 (1 sem.)	t3 (3 sem.)	t3 (3 sem.)
	% Act. _{tot} à t0	% Act. _{tot} à t1	% Act. _{tot} à t0	% Act. _{tot} à t3	% Act. _{tot} t0
Cs4 sol nu	0.78 ± 0.07	2.29 ± 0.24	6.14 ± 9.94	0.87 ± 0.09	10.93 ± 9.44
Cs4 Ray-grass	---	0.82 ± 0.21	3.68 ± 9.19	0.75 ± 0.28	9.47 ± 8.78
Cs2 sol nu	16.21 ± 0.31	16.78 ± 1.78	22.94 ± 9.51	27.07 ± 2.87	31.22 ± 7.29
Cs2 Ray-grass	---	20.46 ± 3.13	28.11 ± 7.81	21.48 ± 2.66	47.90 ± 7.97

L'ensemble de ces observations ainsi que les résultats observés dans le paragraphe précédent est compatible avec les différentes interprétations faites sur la base du modèle utilisé pour décrire la sorption du Cs sur le sol d'Auzeville (cf. chapitre précédent). En particulier, le Cs adsorbé est distribué entre les différents sites d'adsorption des minéraux argileux du sol :

- A niveau de contamination élevé (Cs2), la quasi-totalité du Cs (99.7%) est adsorbée sur les sites non spécifiques (99.4% de \equiv XC_s). La forte proportion de Cs adsorbé sur ces sites facilite la mise à disponibilité du contaminant pour les plantes. Le modèle 1-pK DL/IE sous-estime légèrement le résultat expérimental de sorption pour cette condition (Cs2),
- Pour la condition Cs4, $46.2\pm 1.8\%$ du Cs adsorbé (soit 99.98% du Cs total initialement mis dans le système) est fixé par les sites spécifiques (\equiv SOC_s) et $53.8\pm 1.8\%$ par les sites d'échanges. Cette proportion bien plus importante des liaisons fortes rend plus difficile la mise en disponibilité du Cs par les activités racinaires. Néanmoins, 54% du Cs adsorbé demeure toujours facilement mobilisable. Le résultat expérimental de sorption pour la condition Cs4 est bien reproduit par le modèle 1-pK DL/IE.
- Le flux du Cs à la plante constant est constant entre t=0 et t=3 semaines et les quantités prélevées sont inférieures à celles adsorbées sur les sites non spécifiques, c'est-à-dire le stock facilement échangeable et donc potentiellement disponible à la

plante. Ceci pourrait expliquer la variation non significative de la biodisponibilité pour les différentes modalités testées.

3. Modélisation du transfert de césium du sol d'Auzeville-ray-grass en rhizotest

3.1. Modélisation opérationnelle : le facteur de transfert sol - plante

La quantité de Cs absorbée par le ray-grass peut être estimée en mesurant le facteur de transfert sol-plante (FT), qui est défini par (Eqn. I.1) :

$$FT = \frac{C_v}{C_{ads}} \quad (\text{V.1})$$

avec C_v et C_{ads} les concentrations du Cs dans la plante ou dans une partie de la plante (Bq kg⁻¹ de matière sèche) et dans le sol (Bq kg⁻¹ de sol sec) respectivement et FT le facteur de transfert (Bq kg⁻¹ de matière sèche/Bq kg⁻¹ de sol sec).

Nous avons également vu que l'IAEA (2010) a proposé des valeurs du facteur de transfert sol-plante pour le Cs, pour des graminées et selon différents groupes de sol. Rappelons que les tiges et les pousses ont été considérées par l'IAEA (2010) pour la collecte des données pour ce facteur. On note que les tiges et pousses seront désignées par le terme feuilles dans cette étude. D'une part, selon la classification proposée par IAEA (2009, 2010) (cf. paragraphe 2.3 du CHAPITRE IV) le sol d'Auzeville est un sol limoneux-argileux, et d'autre part le ray-grass est une plante de la famille des graminées, la valeur moyenne du FT proposée par l'IAEA (2010) correspondent donc à $3.0 \cdot 10^{-2}$ en Bq kg⁻¹ de feuilles sèches /Bq kg⁻¹ de sol sec (Tableau V.6 : Tableau V.6).

Tableau V.6 : Facteur de transfert sol-plante (FT_{IAEA}) proposé par l'IAEA (2010) pour une graminée et un sol limoneux argileux) (Bq kg-1 de feuilles sèches /Bq kg-1 de sol sec).

Groupe de sol	M	DS	Min	Max
Limoneux - argileux	$3.0 \cdot 10^{-2}$	3.1	$4.8 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-1}$

M: moyenne ; DS: déviation standard; Min–Max: valeurs minimum and maximum.

A partir des données expérimentales obtenues avec le dispositif rhizotest, on a pu calculer des valeurs du facteur de transfert sol d'Auzeville - ray-grass (FT_{mesuré}), à la fin de chaque durée d'exposition (t1 et t3) et pour chaque condition de contamination (Cs4 et Cs2).

Tableau V.7 : Valeurs du FT_{mesuré} sol d'Auzeville – feuilles du ray-grass (Bq kg-1 de ray-grass sec /Bq kg-1 de sol sec).

Conditions d'exposition	t1 (1 sem.)	t3 (3 sem.)
Cs4 Ray-grass	$3.1 (\pm 1) \cdot 10^{-2}$	$7.8 (\pm 5.1) \cdot 10^{-2}$
Cs2 Ray-grass	$2.1 (\pm 0.86) \cdot 10^{-1}$	$3.51 (\pm 1.48)$

Ce tableau montre que la majorité des valeurs du $FT_{\text{mesuré}}$ sol d'Auzeville – feuilles du ray-grass obtenues à la fin des expériences en rhizotest sont comprises dans la gamme de variation du FT_{IAEA} pour les graminées proposées par l'IAEA (2010) (**Tableau I.1**) pour le groupe de sol limoneux – argileux, à l'exception de la condition Cs2-t3 où la valeur du $FT_{\text{mesuré}}$ est supérieure à la valeur maximale FT_{IAEA} . Ainsi, il semble que l'approche FT sol-plante (feuilles) pourrait donner une estimation assez représentative de la biodisponibilité du Cs dans le sol d'Auzeville pour la plupart des conditions expérimentales testées. Cela n'est plus vrai pour la forte concentration de Cs testés (Cs2) pour laquelle l'approche FT sous-estime la valeur calculée expérimentalement pour la durée d'exposition t3.

Comme attendu, les valeurs du $FT_{\text{mesuré}}$ pour la condition Cs2 sont nettement plus élevées que celles pour la condition Cs4, (environ 7 à 45 fois pour les durées de contact t1 et t3, respectivement). Nous observons également une augmentation des valeurs du $FT_{\text{mesuré}}$ entre t1 et t3 pour chaque condition, qui semble être plus marquée dans la condition Cs2 (environ 17 vs. 2.5 fois pour la condition Cs4). Ceci est dû au fait que pour la condition Cs2, 99.4% du Cs total adsorbé est fixé sur les sites non spécifiques ($\equiv X^-$), dans lesquels il est facilement échangeable.

Par ailleurs, seules les feuilles des plantes sont considérées par l'IAEA (2010) pour le calcul des valeurs du FT_{IAEA} . Ainsi, la prise en compte de toutes les parties de la plante (c.-à-d. graines + racines + feuilles) conduit à des valeurs de $FT_{\text{mesuré}}$ plus élevées qui traduisent mieux la disponibilité réelle du Cs. Le tableau suivant présente les valeurs du $FT_{\text{mesuré}}$ réévaluées pour la plante entière exposée au sol d'Auzeville contaminé.

Tableau V.8 : Valeurs du $FT_{\text{mesuré}}$ sol d'Auzeville – ray-grass (plante entière) ($Bq\ kg^{-1}$ de ray-grass sec / $Bq\ kg^{-1}$ de sol sec).

Conditions d'exposition	t1 (1 sem.)	t3 (3 sem.)
Cs4 Ray-grass	0.48 ± 0.43	1.36 ± 0.94
Cs2 Ray-grass	2.37 ± 0.57	22.33 ± 9.65

Ces valeurs sont assez comparables de ce qui a été reporté, dans les zones de Tchernobyl affectées par l'accident où des valeurs du FT variant entre 0.5 et 33 $Bq\ kg^{-1}$ de matière sèche / $Bq\ kg^{-1}$ de sol sec pour des prairies de graminées ont été mesurées (Sanzharova et al., 1996).

3.2. Modélisation mécaniste

3.2.1. Absorption du Cs par le ray-grass : paramètres cinétiques

Le choix du modèle d'absorption racinaire du Cs par le ray-grass s'est porté sur le modèle cinétique de Michaelis-Menten noté MM (voir paragraphe 2.2. du **CHAPITRE I**), dans lequel nous distinguons deux systèmes d'absorption dépendants de la concentration du Cs en solution :

- Le Système 1 est actif pour des concentrations relativement faibles $[Cs^+]_{\text{ext}} < 0.1\ mM$. Cette valeur a été supposée égale à celle proposée par Bange and Overstreet (1960) (Shaw and

Bell (1989) ont proposé une valeur de 0.2 mM). Cette condition est vérifiée notamment pour la condition de contamination Cs4 pour laquelle la concentration en Cs dans la solution en moyenne = $6.5 \cdot 10^{-8}$ M. Dans ce cas, l'absorption racinaire est simulée avec le modèle de Michaelis-Menten à double cinétique comme proposé par Shaw and Bell (1989) pour les racines excisées du blé d'hiver et celles de l'orge (Broadley et al., 2001). Ce modèle s'écrit comme étant la somme de deux hyperboles de la cinétique de Michaelis–Menten, de faible affinité (LA) et de haute affinité (HA). Il permet une estimation de la variation de la vitesse d'absorption racinaire totale en fonction de $[Cs^+]_{ext}$:

$$v = \frac{V_{max.LA} \cdot [S]}{K_{m.LA} + [S]} + \frac{V_{max.HA} \cdot [S]}{K_{m.HA} + [S]} \quad (V.2)$$

Où : v : vitesse d'absorption totale ($\mu\text{mol g}^{-1}$ de matière sèche h^{-1}) du Cs en fonction de sa concentration $[S]$ (μM), $V_{max.LA}$ et $V_{max.HA}$: les vitesses d'absorption maximales des deux fonctions de faible et de haute affinité, respectivement ($\mu\text{mol g}^{-1}$ de matière sèches h^{-1}), et $K_{m.LF}$ et $K_{m.HF}$ les constantes de Michaelis des deux fonctions de faible et de haute affinité, respectivement (μM).

- Le Système 2 fonctionne lorsque la concentration du Cs dans le milieu est élevée $[Cs^+]_{ext} \geq 0.1$ mM et peut être représenté via une simple cinétique de Michaelis-Menten avec un K_m relativement élevé (comme dans le cas du K^+). Bange and Overstreet (1960) ont rapporté que la limite inférieure du domaine d'application de ce système était de l'ordre du mM et par conséquent on a choisi la limite supérieure du Système 1. D'un autre coté Shaw and Bell (1989) ont proposé une valeur de $[Cs^+]_{ext} = 2$ mM. On a supposé que ce système soit actif pour la condition de contamination Cs2 puisque la concentration de Cs en solution mesurée et simulée est égale à 0.13 et 0.10 mM, respectivement (cf. Tableau IV.5).

Les paramètres de l'hyperbole de Michaelis–Menten des deux isothermes du Système 1 ont été proposés par Shaw and Bell (1989) pour les racines excisées du blé d'hiver, à savoir : $K_{m.LA} = 1.18 \mu\text{M}$, $V_{max.LA} = 0.137 \mu\text{mol g}^{-1}$ racines h^{-1} (soit $3.24 \cdot 10^{-4} \mu\text{mol g}^{-1}$ racines s^{-1}) et $K_{m.HA} = 63.5 \mu\text{M}$, $V_{max.HA} = 1.166 \mu\text{mol g}^{-1}$ racines h^{-1} (soit $3.81 \cdot 10^{-5} \mu\text{mol g}^{-1}$ racines s^{-1}). Les vitesses d'absorption maximales des deux fonctions proposées par Shaw and Bell (1989) étant exprimées en unité massique de racines sèches, nous avons converti ces grandeurs en unités surfaciques selon les modalités de l'expérience afin que celles-ci soient compatibles avec le logiciel de modélisation utilisé (PHREEQC v2.18). Cette conversion a été réalisée en utilisant les masses de racines sèches du ray-grass ainsi que les surfaces racinaires mesurées. Ceci a nécessité de supposer que l'ensemble des racines, décrit par le taux couverture racinaire mesuré expérimentalement et par leur biomasse, participe activement aux transferts de Cs.

Concernant le Système 2, les paramètres cinétiques du modèle Michaelis-Menten ont été initialement supposés égaux à ceux proposés par Roose et al. (2001) pour le prélèvement du K^+ (voir Nowack et al. (2006)), notamment pour la durée d'exposition de 3 semaines, à savoir : $K_m = 14 \mu\text{M}$, $V_{max} = 3 \cdot 10^{-5} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. En effet, la valeur de la vitesse maximale du système 2, V_{max} a été ajustée pour la durée d'exposition t_1 en fonction du ratio « masse racine/taux de couverture racinaire » en prenant comme modalité de référence la durée d'exposition t_3 et les valeurs moyennes de la masse racinaire sèche et le taux de couverture

racinaire correspondants. Ainsi, la valeur effective de V_{max} qui a été considérée pour le système 1 afin de réaliser les simulations à t1 et t3 est de $3 \cdot 10^{-5} \mu\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Le **Tableau V.9** regroupe les valeurs des différents paramètres du modèle Michaelis-Menten utilisées pour les deux systèmes, ainsi que leur variabilité prenant en compte des incertitudes sur les masses de racines sèches et les surfaces racinaires (voir paragraphe 2.1. de ce chapitre). Les écarts types présentés dans ce tableau correspondent aux incertitudes inter-répliquas de masses des racines sèches et de surfaces racinaires sur la base de 3 répliquas.

Tableau V.9 : Valeurs des paramètres du modèle cinétique d'absorption racinaire du Cs par le ray-grass utilisées dans cette étude (\pm écart type).

Conditions d'exposition	Système 1 double Michaelis-Menten : $[\text{Cs}^+]_{\text{ext}} < 0.1 \text{ mM}$			
	$K_{m.LA}$ (μM)	$V_{max.LA}$ ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	$K_{m.HA}$ (μM)	$V_{max.HA}$ ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
Cs4 Ray-grass - t1	1.18	$16.5 (\pm 1.85) \cdot 10^{-7}$	63.5	$19.4 (\pm 1.85) \cdot 10^{-8}$
Cs4 Ray-grass - t3		$25.1 (\pm 9.31) \cdot 10^{-7}$		$2.94 (\pm 1.09) \cdot 10^{-7}$
Conditions d'exposition	Système 2 simple Michaelis-Menten : $[\text{Cs}^+]_{\text{ext}} > 0.1 \text{ mM}$			
	K_m (μM)	V_{max} ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)		
Cs2 Ray-grass - t1	14	$25.4 (\pm 8.85) \cdot 10^{-6}$		
Cs2 Ray-grass - t3		$30.0 (\pm 6.29) \cdot 10^{-6}$		

3.2.2. Couplage du modèle 1-pK DL/IE et du modèle de Michaelis-Menten

La modélisation du dispositif rhizotest est assez complexe et plusieurs hypothèses ont été considérées pour y parvenir. Celles-ci sont les suivantes :

- Chaque modalité d'exposition, c'est-à-dire, un couple condition de contamination (Cs4 et Cs2) / durée d'exposition (t1 et t3), est simulée à la fois comme étant 12 rhizotests (puisque en total on dispose de 24 rhizotests, 12 pour chaque condition de contamination, voir **Tableau II.2**). Ceci pour ne pas d'individualiser les dispositifs, et dans le but de conserver les totalités de la masse du sol et des moles, en conséquence 4 modalités sont considérées : Cs4/t1, Cs4/t3, Cs2/t1 et Cs2/t3,
- La couche du sol est considérée comme uniformément contaminée ; une éventuelle déplétion du sol au contact des racines et la diffusion verticale au sein de la couche du sol sont négligées compte tenu de son épaisseur ($\approx 3 \text{ mm}$) ; la totalité de la masse du sol contenu dans chaque dispositif est considérée comme homogène et est susceptible de réagir avec le Cs, comme dans un système en suspension (batch),
- L'adsorption du Cs sur et via la membrane d'humidification est négligeable. De ce fait les pertes en Cs dans la solution nutritive (partie basse du dispositif) ne sont pas considérées, d'autant qu'elles ne sont pas significatives comme on a démontré précédemment,

- d. Les données expérimentales utilisées pour la confrontation modèle-expérience sont les taux de Cs prélevés par la plante entière (graines + racines + feuilles) exprimé en % de l'activité initiale du solide à t_0 , puisque cette donnée est la variable la plus sensible et est initialement connue (nulle à t_0),
- e. Les surfaces racinaires utilisées dans les simulations sont calculées à partir des mesures de taux de couverture racinaire moyens (cf. **Tableau V.2**),
- f. Les différentes sources d'incertitudes et de variabilités sont prises en compte dans les simulations, à savoir : les incertitudes de mesure de concentrations initiales Cs4 et Cs2 ($\pm 5.3\%$), celles concernant les paramètres des lois de Michaelis-Menten ($V_{max.HA}$, $V_{max.LA}$ et $V_{max.}$) et enfin les masses de racines sèches, les surfaces racinaires,
- g. Deux scénarios de modélisation seront considérés : l'un avec le ratio m/V de contamination (noté $(m/V)_{t_0}$), et l'autre avec les ratios m/V corrigé des variations en teneur en eau déterminées à la fin de l'expérience (notés $(m/V)_{if/moy}$, $(m/V)_{t1}$ et $(m/V)_{t3}$), présentées précédemment (cf. **Tableau V.4**). Ceci est nécessaire car le logiciel utilisé (PHREEQC) ne permet pas de prendre en compte la variation de la teneur en eau dans la couche du sol (et donc la variation du ratio solide/liquide),
- h. Les résultats obtenus à l'issue de ces deux scénarios de simulations (ratios initial et final), avec prise en compte des écarts produits par différentes sources d'incertitudes et variabilités, sont représentés sous forme de valeurs moyennes.

Les valeurs des surfaces racinaires (pour 12 rhizotests) ainsi que les ratios m/V utilisées dans les simulations sont représentées dans le **Tableau V.10** dans des conditions non végétalisées (sol nu) et végétalisées.

Tableau V.10 : Valeurs des surfaces racinaires ($Surf_{rac}$) et des rapports m/V utilisés afin de simuler les résultats expérimentaux.

Conditions d'exposition	t1 (1 sem.)		t3 (3 sem.)	
	Surf. _{rac} (cm ²)	m/V (kg L ⁻¹)	Surf. _{rac} (cm ²)	m/V (kg L ⁻¹)
Cs4 sol nu	---	2.46	---	2.10
Cs2 sol nu	---	2.14	---	1.62
Cs4 Ray-grass	328.3±19.1	1.91	316.3±28.1	1.75
Cs2 Ray-grass	309.6±3.1	1.81	289.5±53.3	1.86

L'effet du rapport m/V sur la sorption du Cs avait déjà été simulé précédemment (cf. paragraphe 2.2.3 du **CHAPITRE IV**). Le modèle 1-pK DL/IE s'avérait plus ou moins sensible à la variation du ratio m/V selon la concentration totale du Cs. Pour illustrer cet effet dans le cas du dispositif rhizotest, on a comparé les résultats de simulations du modèle 1-pK DL/IE effectuées avec le ratio de contamination à t_0 (soit 3.26 kg L⁻¹) et celui obtenu en considérant la teneur en eau moyenne générale calculée en fin d'expérience, soit 1.93 kg L⁻¹ (**Figure V.7**).

Cette figure confirme bien les résultats obtenus précédemment (cf. paragraphe 2.2.3 du chapitre précédent). En effet, pour la condition Cs4 la variation des différentes variables simulées (les concentrations de Cs en solution et adsorbées et donc des valeurs du $\log K_d$ calculé ainsi que la distribution sur les deux sites de sorption du Cs total adsorbé) est négligeable voir absente (**Tableau V.11**). Le tableau illustre également le fait que dans la condition Cs2, l'augmentation de la teneur en eau induit une faible diminution de la concentration de Cs en solution et une diminution non significative de la quantité de Cs adsorbé. Ces variations produisent une baisse de $\log K_d$ d'environ 8.5%. La spéciation du Cs sur les différents sites d'adsorption n'est pas modifiée.

Tableau V.11 : Illustration de la sensibilité du modèle 1-pK DL/IE à la variation du ratio m/V pour le dispositif rhizotest.

Sorption rhizotest	[Cs] _{éq} simulée (M)	[Cs] _{ads} simulée (mol kg ⁻¹)	≡SOCs ^{0.5} (%)	≡XC _s (%)	logK _d simulé (L kg ⁻¹)
[Cs4]moy et ratio $(m/V)_{t0}$	$6.73 \cdot 10^{-8}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	46.14%	53.86%	3.26
[Cs2]moy et ratio $(m/V)_{t0}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$1.05 \cdot 10^{-2}$	0.57%	99.43%	2.00
[Cs4]moy et ratio $(m/V)_{tf/moy}$	$6.73 \cdot 10^{-8}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	46.15%	53.85%	3.26
[Cs2]moy et ratio $(m/V)_{tf/moy}$	$7.14 \cdot 10^{-5}$	$1.05 \cdot 10^{-2}$	0.57%	99.43%	2.17
Variabilité résultante [Cs4]	-0.05%	-0.02%	0.02%	-0.02%	0.00%
Variabilité résultante [Cs2]	-32.51%	-0.25%	0.25%	0.00%	8.49%

La modélisation de la cinétique de prélèvement du Cs par la plante est assurée par les modules « KINETICS » et « Rates » du logiciel PHREEQC v2.18. Afin de prendre en compte les différentes sources d'incertitudes et variabilités, 90 scripts ont été créés au total pour les durées d'exposition t0, t1 et t3. Deux exemples de fichiers d'entrée (scripts) de modélisation du fonctionnement du dispositif rhizotest sont donnés en annexes (**Annexe D.3**)

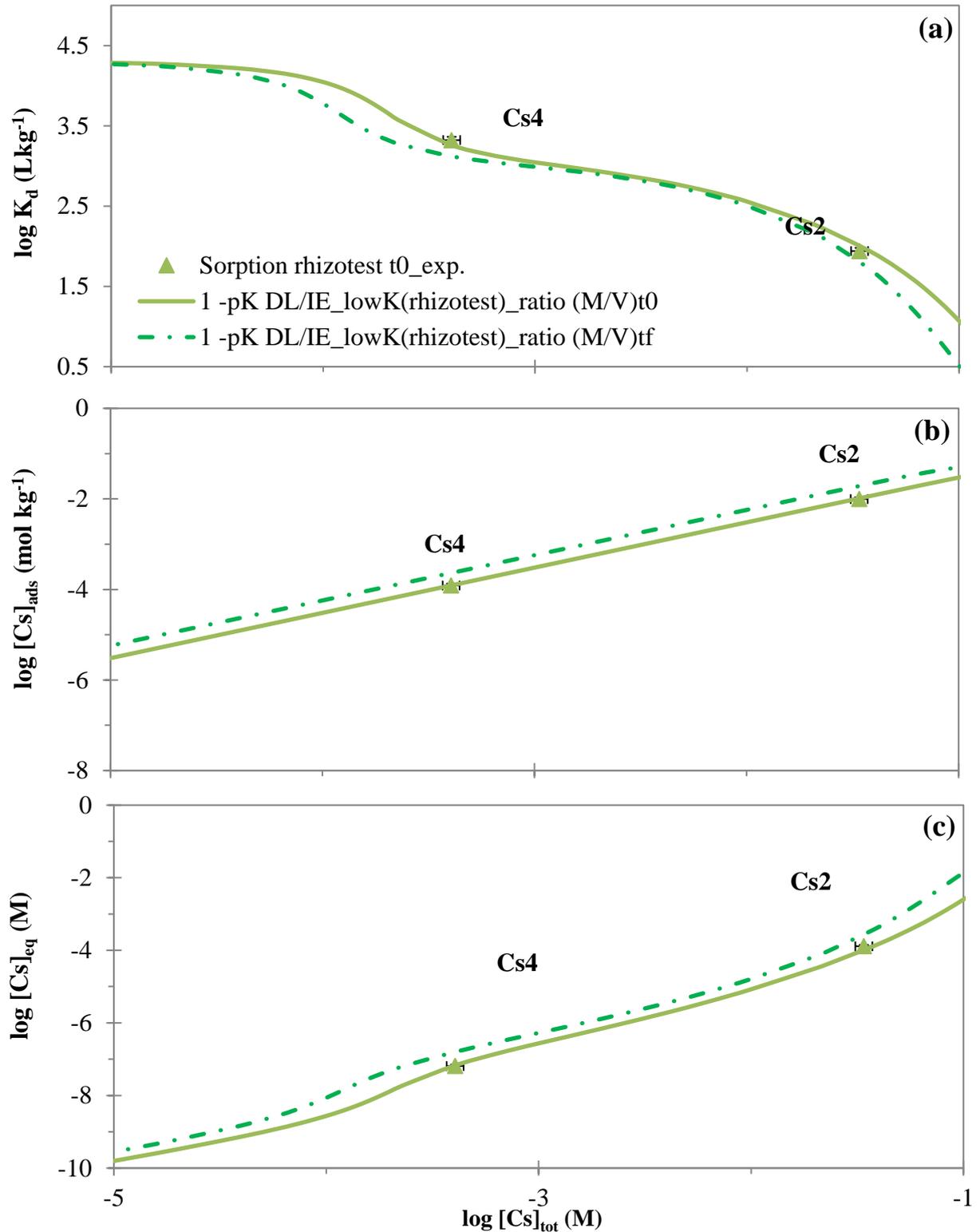


Figure V.7 : Comparaison des résultats des simulations du Cs dans la rhizosphère : (a) $\log K_d$, (b) concentration du Cs adsorbé et (c) concentration du Cs en solution. Calculs réalisés en utilisant le modèle 1-pK DL/IE et un rapport de contamination moyen initial (à t_0 , soit 3.26 kg L^{-1}) et celui déduit de la teneur en eau moyenne générale calculée à la fin de l'expérience (**Tableau V.4**), soit 1.93 kg L^{-1} .

3.3. Confrontations modèle-mesures

Les résultats des simulations du fonctionnement du rhizotest pour la condition de forte contamination (Cs2) montrent que le modèle mécaniste 1-pK DL/IE/MM surestime fortement les taux de Cs prélevés par le ray-grass comparé aux mesures (résultats non représentés). Ceci peut être expliqué par le fait que le Système 2, dont les paramètres ont été supposés égaux à ceux du K^+ , possède une forte discrimination du Cs^+ par rapport au K^+ (c'est-à-dire affinité moindre pour le césium), comme observé par Schachtman and Schroeder (1994), Maathuis and Sanders (1995) et Rubio et al. (1995). La valeur de la constante de Michaelis-Menten K_m du Système 2 a dû être calibrée afin d'obtenir de bons résultats de simulations. A l'issue de ce calage, la valeur K_m obtenue, $K_m = 89 \mu M$, est nettement supérieure à celle proposée pour K^+ par Roose et al. (2001), $K_m=14 \mu M$. Ceci est en adéquation avec les observations de ces auteurs puisqu'une augmentation du K_m traduit une diminution de l'affinité.

Le **Tableau V.12** ainsi que la **Figure V.8** représentent les résultats de simulations obtenus en considérant cette nouvelle valeur ($K_m = 89 \mu M$). En particulier, le **Tableau V.12** permet de comparer les activités résiduelles dans le sol ainsi que les taux de Cs prélevés par le ray-grass, exprimés en % de l'activité initiale du solide à t_0 , mesurés expérimentalement et simulés avec le modèle mécaniste développé pour les 4 modalités étudiées. La **Figure V.8** présente les mesures et la modélisation de la concentration et du coefficient de distribution du Cs dans le sol d'Auzeville planté en fonction de la concentration en solution, et ce pour les différentes durées d'exposition (t_0 , t_1 et t_3) et les deux niveaux de contamination (Cs4 et Cs2). Le résultat de propagation des différentes sources d'incertitudes et variabilités prises en compte dans les simulations est représenté dans le **Tableau V.12** sous forme de valeurs maximales et minimales, et sous forme de barre d'erreur dans la **Figure V.8**. Les résultats simulés en utilisant les rapports solide/liquide de contamination ($(m/V)_{t_0} = 3.26 \text{ kg L}^{-1}$) et de fin d'expérience déduit de la teneur en eau ($(m/V)_{ff/moy} = 1.93 \text{ kg L}^{-1}$) y sont distingués.

Ces résultats montrent que, même si les quantités prélevées par le ray-grass sont très faibles, les valeurs moyennes simulées sont en bon accord avec les valeurs moyennes mesurées expérimentalement. Toutefois, le modèle mécaniste développé dans cette thèse conduit à surestimer légèrement les valeurs expérimentales, à l'exception de la modalité Cs4- t_3 pour laquelle l'incertitude est assez importante, où le modèle sous-estime légèrement la valeur expérimentale. Les quantités de Cs fixées sur le sol sont aussi surestimées par le modèle. Cependant, en considérant les différentes incertitudes, les données simulées sont proches des données expérimentales. Les incertitudes cumulées simulées semblent plus importantes que celles associées aux données expérimentales, et ce pour les quantités absorbées par le ray-grass et les quantités fixées sur le sol.

Tableau V.12 : Comparaison du taux de Cs moyen prélevés par le ray-grass, exprimé en % de l'activité initiale du solide à t0, mesurés expérimentalement et simulés par le modèle mécaniste 1-pK DL/IE/MM.

Conditions d'exposition	t1 (1 sem.)			
	Expérience		Modélisation	
Compartiments	Ray-grass	Sol	Ray-grass	Sol
Cs4 ray-grass	0.42±0.20	89.16±4.76	0.59±0.13	97.78±3.91
Cs2 ray-grass	2.88±0.55	78.98±5.44	6.37±2.68	91.73±6.68
Conditions d'exposition	t3 (3 sem.)			
	Expérience		Modélisation	
Compartiments	Ray-grass	Sol	Ray-grass	Sol
Cs4 ray-grass	1.70±1.20	90.60±4.83	2.53±1.38	95.87±5.31
Cs2 ray-grass	21.34±2.43	58.26±3.68	18.57±5.90	76.02±7.72

On a vu précédemment que pour la plus faible concentration testée (condition Cs4) et à t0, le modèle mécaniste suggère qu'en moyenne 53.8±1.8 % et 46.2±1.8 % du Cs total adsorbé est fixé sur les sites non spécifiques et les sites spécifiques, respectivement. A la fin de l'expérience (à t3), le modèle mécaniste montre une légère évolution de cette distribution relative due à une faible diminution du Cs total adsorbé moyen simulé : 3.5% correspondant à une répartition moyenne simulée de 52.2±2.8 % du Cs total adsorbé sur les sites non spécifiques et 47.8±2.8 % du Cs total adsorbé sur les sites spécifiques. Ces évolutions semblent peu significatives en particulier lorsqu'on considère les incertitudes associées aux valeurs mesurées et simulées. Néanmoins, ce faible déplacement à la faveur des sites spécifiques montre que ce sont les sites non spécifiques qui ont libérés du Cs. Ceci est conforme à ce qui est attendu puisque que la réduction du stock total du Cs adsorbé s'est produite sur les sites les plus accessibles et sur lesquels le Cs est facilement échangeables (de faible affinité pour le Cs).

En effet, ce faible déplacement est induit par l'absorption d'une faible quantité de Cs par le ray-grass, soit un taux simulé égale à 2.53%± 1.38 de l'activité initiale du solide (**Tableau V.12**). Pour cette modalité (Cs4-3), on peut donc déduire que la composante biologique de la biodisponibilité du Cs dans le sol d'Auzeville, qui se traduit par une faible capacité de prélèvement racinaire, est non significative par rapport au stock de Cs sur le sol potentiellement disponible à la plante. De plus, l'effet du ray-grass sur la disponibilité du Cs (la fraction labile dans le sol) est très peu visible sur les valeurs simulées du coefficient de fractionnement et sa concentration en solution (**Figure V.8.c**), par contre il est un peu mieux visible sur les valeurs simulées de la concentration de Cs adsorbé (**Figure V.8.a**). En effet, les trois valeurs de logK_d simulées, pour les différentes durées d'exposition, sont très proches contrairement aux points expérimentaux assez éloignés. Par conséquent, les résultats de modélisation confirment l'hypothèse d'un déplacement visible sur l'isotherme n'est que le résultat des incertitudes cumulées sur les données expérimentales. Ainsi, on peut déduire à partir des résultats de simulation que la variation de la biodisponibilité du Cs dans cette

condition (Cs4) est négligeable. De même pour la condition Cs2, la distribution initiale du Cs total adsorbé sur le sol est presque inchangée (99,2% du Cs total adsorbé est fixé sur les sites non spécifiques à t3 au lieu 99,4% t0). Cependant la sorption du Cs sur le sol à t0 pour cette condition est surestimée par le modèle 1-pK DL/IE (**Figure V.8.b** et **d**). En conséquence, cette surestimation s'est propagée sur l'ensemble des résultats de simulation pour t1 et t3. Malgré tout, on constate que la modélisation mécaniste permet de simuler un déplacement des valeurs du $\log K_d$ et des concentrations de Cs adsorbé entre t0, t1 et t3 similaire à celui des valeurs expérimentales (**Figure V.8.b** et **d**). Pour cette condition, ce déplacement est le résultat, à la fois, (i.) de la réduction de la concentration en solution du Cs (soit 53%, qui correspond à 0,5% du Cs total), et (ii.) de la désorption du Cs fixé vers la solution, soit une réduction moyenne de 24,3% du Cs total adsorbé (99,7% du Cs total). La remobilisation du Cs vers la phase aqueuse s'est produite uniquement sur les sites non spécifiques. Cette quantité correspond approximativement à la quantité accumulée dans le ray-grass simulée, soit $18,57 \pm 5,90\%$ de l'activité initiale du solide à t0 (**Tableau V.12**). Cette capacité de prélèvement, qui traduit la composante biologique de la biodisponibilité du Cs dans le sol d'Auzeville, est plus importante que celle simulée pour la condition Cs4. Cependant, pour la condition Cs2, la capacité de prélèvement du Cs par le ray-grass n'a pas permis l'épuisement des quantités de Cs en solution et l'appauvrissement du stock de Cs sur les sites non spécifiques (disponibilité). Par conséquent, cette condition n'a pas permis d'avoir une forte variation de la biodisponibilité du Cs. Comme attendu, cette variation est plus marquée que celle mesurée ou simulée dans la condition Cs4.

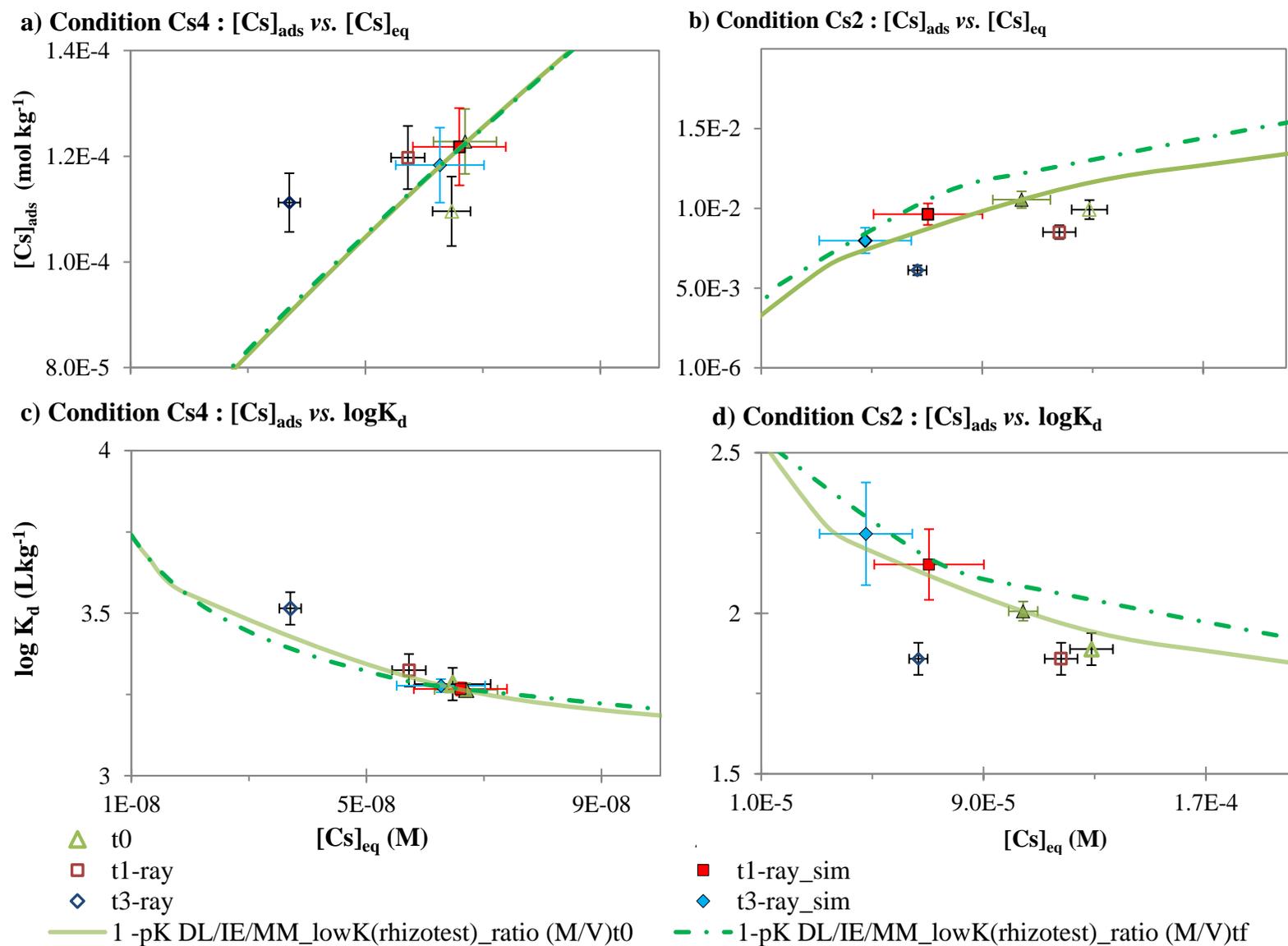


Figure V.8 : Confrontation modèle-expérience de l'évolution des concentrations du Cs adsorbé (a et b) et des coefficients de fractionnement du Cs sur le sol d'Auzeville (c et d), avec le modèle 1-pK DL/IE/MM entre les différentes durées d'exposition (t0= après 48 de la contamination, t1= 1 semaine et t3= 3 semaines) et conditions de Cs (Cs4 et Cs2 : Concentrations totales en Cs = $1.23 \cdot 10^{-4}$ et $1.05 \cdot 10^{-2}$ mol kg⁻¹ de sol sec, respectivement).

Par ailleurs, l'analyse détaillée des résultats de simulations montre que l'utilisation du ratio solide/liquide de contamination initiale $(m/V)_{i0}$ permet une meilleure reproduction des données expérimentales que lorsqu'on utilise les ratios solide/liquide de fin d'expérience $(m/V)_{tf/moy}$, $(m/V)_{t1}$ et $(m/V)_{t3}$. Ceci est illustré par les deux isothermes de sorption dans la **Figure V.8** simulées avec le modèle mécaniste avec ces deux ratios $(m/V)_{i0}$ et $(m/V)_{tf/moy}$.

A partir de la base des données simulées, on peut déduire les valeurs du facteur de transfert $FT_{\text{simulé}}$ sol d'Auzeville - ray-grass (gaines + racines + feuilles) (**Tableau V.13**) et ainsi les comparer aux valeurs calculées expérimentalement dans le paragraphe précédent (**Tableau V.7**). On note que ces calculs ont été faits uniquement sur la base des simulations effectuées avec le ratio solide/liquide de contamination $(m/V)_{i0}$, et que les valeurs maximales et minimales correspondent à la prise en compte des incertitudes de mesure d'activité, des incertitudes des paramètres du modèle Michaelis-Menten ($V_{max,HA}$, $V_{max,LA}$ et V_{max}) ainsi que les incertitudes des masses racinaires. Ce tableau montre que le modèle 1-pK DL/IE/MM donne une bonne estimation de l'ordre de grandeur des valeurs du FT expérimentales. On constate que les valeurs du FT simulées sont supérieures aux valeurs expérimentales. Cette surestimation est due d'une part à la surestimation des taux de Cs absorbé par le ray-grass, et d'autre part par la prise en compte de la biomasse totale de la plante (gaines + racines + feuilles) dans le calcul des paramètres du modèle cinétique utilisé. Cette surestimation peut également être due à l'hypothèse que l'ensemble des racines, décrit par le taux couverture racinaire mesurés expérimentalement, participe activement aux transferts de Cs.

Tableau V.13 : Comparaison des valeurs du facteur de transfert FT sol d'Auzeville - ray-grass (exprimées en Bq kg⁻¹ de ray-grass sec /Bq kg⁻¹ de sol sec), mesurées expérimentalement et simulées par le modèle mécaniste 1-pK DL/IE/MM.

Conditions d'exposition	t1 (1 sem.)		t3 (3 sem.)		
	Expérience	Modélisation	Expérience	Modélisation	
Cs4 Ray-grass	Max	0.90	0.98	2.30	5.61
	Moy	0.48	0.83	1.36	3.85
	Min	0.05	0.69	0.42	2.09
Cs2 Ray-grass	Max	2.95	14.8	31.98	64.33
	Moy	2.37	10.81	22.33	45.42
	Min	1.80	6.83	12.68	26.5

Comparées aux valeurs du facteur de transfert sol-plante (FT_{IAEA}) proposées par l'IAEA (2010), présentées précédemment (**Tableau V.6**), celles simulées par notre modèle permettent une meilleure estimation des valeurs du FT calculées à partir des données expérimentales. De plus, du fait que le modèle mécaniste prend en compte toutes les parties de la plante, il permet une meilleure estimation de la biodisponibilité du Cs dans le sol que le modèle empirique de l'IAEA. En outre le modèle mécaniste permet une estimation continue de la biodisponibilité du Cs dans le sol, alors que l'approche FT_{IAEA} propose une estimation discrète limitée à trois valeurs (moyenne, max et min).

4. Discussion et Conclusion

Dans ce chapitre, l'interface solide - liquide - plante dans la rhizosphère a été étudiée par des moyens expérimentaux et numériques (deux approches de modélisation). Les expériences en rhizotest semblent être insuffisantes pour permettre une caractérisation complète de cette interface, dans la mesure où les deux seules conditions testées (Cs4 et Cs2) ne permettent pas de vérifier que le modèle développé est capable de prédire comment le Cs s'accumule dans la plante sur une gamme étendue de concentration. Plus particulièrement, les premières confrontations modèle-mesures réalisées ne permettent pas de vérifier totalement si la formulation actuelle du modèle est satisfaisante pour prédire ce qui se passerait à plus faible concentration. Néanmoins, globalement, dans les conditions testées, le couplage réalisé, entre le modèle mécaniste 1-pK DL/IE pour l'adsorption du Cs sur les sols argileux et le modèle cinétique proposé pour simuler l'absorption du Cs par le ray-grass, permet de décrire correctement l'interface sol - solution - plante, même s'il surestime légèrement la bioaccumulation du Cs dans le ray-grass.

Les 2 conditions testées ont conduit à des niveaux de bioaccumulation du Cs très différents. En effet, pour la plus longue durée d'exposition testée (3 semaines), l'absorption du Cs par la plante ne représente que de 2% du Cs total pour la plus faible concentration testée ($Cs \approx 10^{-4}$ mol kg⁻¹) et jusqu'à 22% du Cs total pour $Cs \approx 10^{-2}$ mol kg⁻¹. Par ailleurs, on a constaté une variabilité assez importante du taux de Cs absorbé par le ray-grass pour la condition Cs4. Cependant, les quantités de Cs prélevées par le ray-grass n'ont pas permis de mettre en évidence une forte variation de la biodisponibilité du césium. En effet, la capacité du ray-grass à absorber le Cs pour la plus forte condition (forte concentration-longue durée d'exposition) s'avère insuffisante pour appauvrir suffisamment le stock de Cs disponible, dans la mesure où on estime que cette fraction correspond au Cs adsorbé sur les sites non spécifiques susceptibles de libérer plus facilement le Cs en solution. Ce constat est par ailleurs renforcé par l'observation d'un flux de Cs à la plante constant entre $t=0$ et $t=3$ semaines.

Les extractions successives effectuées sur le sol à chaque étape de l'expérience n'ont pas permis de prélever le Cs plus efficacement que le ray-grass : les quantités de Cs moyennes prélevées pour les conditions Cs4 et Cs2, exprimées en % de l'activité du solide initiale, soit $1.2 \pm 1\%$ et $21 \pm 4\%$, respectivement, sont comparables à celles prélevées par le ray-grass après 3 semaines d'exposition. Ceci confirme la forte fixation du Cs sur le sol d'Auzeville due aux phases argileuses présentes dans ce sol, notamment l'illite. De ces résultats on peut aussi déduire que : (i.) le comportement du Cs dans le sol n'est pas perturbé après que le sol ait été exposé à la plante ; et (ii.) les quantités extraites instantanément (ou presque) par une solution simple ou par la plante sont du même ordre de grandeur ce qui démontre encore que le ray-grass n'a pas une forte capacité à déplacer les équilibres géochimiques dans le sol d'Auzeville.

Pour la durée d'exposition $t_1 = 1$ semaine, la modification des valeurs de fractionnement liquide/solide du Cs ($\log K_d$) en réponse au prélèvement du Cs par le ray-grass faible est peu significatif ($< 2\%$ du Cs total à t_0). On a observé expérimentalement des évolutions contrastées du stock du Cs adsorbé entre les deux conditions testées (une diminution de 13%

en moyenne pour la condition Cs2 *vs.* et une augmentation de 8% en moyenne pour la condition Cs4). Ce contraste peut être expliqué par les incertitudes des mesures cumulées des différentes activités, initiales et finales, qui sont estimées à $\pm 5.3\%$, puisque l'évolution décroissante du stock du Cs fixé (condition Cs2) suit la logique attendue. Néanmoins, on a pu mettre en évidence des évolutions opposées de la concentration du Cs dans la phase aqueuse entre les rhizotests plantés et non plantés (une augmentation de la concentration de Cs en solution dans le cas des rhizotests non végétalisés *vs.* une diminution de la concentration du Cs en solution pour les rhizotests végétalisés), dues au prélèvement racinaire du Cs par ray-grass. Ces évolutions semblent être plus marquées dans la condition Cs2. En effet, pour cette dernière condition à t_0 , le modèle mécaniste montre que la quasi-totalité de Cs (99.7%) est adsorbée sur les sites non spécifiques des minéraux argileux ($\equiv XCs$) qui représente le stock de Cs disponible pour les plantes. Cependant, les résultats expérimentaux et de modalisation mécaniste montrent que la capacité du ray-grass à prélever du Cs pendant une semaine d'exposition est largement inférieure au stock du Cs disponible. De ce fait, on estime que la variation de la biodisponibilité du Cs pour la durée d'exposition 1 semaine est négligeable, et ce pour les deux conditions testées (Cs4 et Cs2).

Les résultats expérimentaux et issus des simulations effectués à l'aide du couplage des modèles 1-pK DL/IE/MM de la modalité Cs4-t3 ont permis d'aboutir à la même conclusion. En effet, les diminutions des quantités mesurées du Cs adsorbé pour les rhizotests plantés et non plantés sont de même ordre de grandeur ce qui démontre encore que l'effet du prélèvement Cs par le ray-grass sur les équilibres géochimiques dans le sol d'Auzeville est négligeable.

Ceci a été confirmé par les résultats des simulations du modèle 1-pK DL/IE/MM. L'analyse des stocks de Cs sur les deux sites de sorption simulés à t_0 et t_3 montre que la remise en solution du Cs s'est produite uniquement sur les sites non spécifiques. En effet, la distribution initiale du Cs total adsorbé simulée (soit 54% de $\equiv XCs$ et 46% de $\equiv SOCs^{0.5}$) a légèrement évolué au gré des sites spécifiques entre t_0 et 3 (soit 52% de $\equiv XCs$ et 48% de $\equiv SOCs^{0.5}$).

Concernant la modalité Cs2-t3, la modification des valeurs du $\log K_d$ sur l'isotherme de sorption est plus importante que celle observée précédemment. Ce résultat est dû à l'absorption du Cs par le ray-grass qui représente environ 22% de l'activité initiale du solide. Cette quantité de Cs prélevée par le ray-grass a provoqué une diminution significative (38%) du stock du Cs sur les sites non spécifiques (99%). Le modèle mécaniste 1-pK DL/IE/MM simule une réduction d'environ 24% du Cs adsorbé sur les sites non spécifiques uniquement, correspondant approximativement à la quantité simulée de Cs accumulée dans la plante. La distribution initiale du Cs total adsorbé sur les deux sites de sorption est presque inchangée (99,3% du Cs total adsorbé est fixé sur les sites non spécifiques à t_3 au lieu 99,2% à t_0). Pour cette modalité, on peut déduire donc que la remobilisation du stock du Cs des sites non spécifiques vers la solution en réponse à la capacité d'absorption du Cs par le ray-grass est limitée. Par conséquent, on simule une faible variation de la biodisponibilité du césium, dans la mesure où la capacité d'absorption racinaire de la plante traduit la composante biologique de la biodisponibilité, et que la variation de la fraction mobile du Cs dans la phase aqueuse est négligeable par rapport au Cs total.

Parallèlement à l'utilisation du couplage 1-pK DL/IE/MM, l'approche du facteur de transfert sol-plante (FT) a été mise en œuvre dans le cas du transfert du Cs du sol d'Auzeville vers le ray-grass. Les valeurs du FT_{IAEA} (moyenne, maximale et minimale) pour les graminées (tiges et pousses) et le groupe de sol limoneux-argileux fournissent globalement une bonne estimation de la biodisponibilité du Cs dans le sol d'Auzeville. Cependant, pour la forte concentration de Cs testés (Cs_2) et pour la durée d'exposition t_3 , cette approche sous-estime la valeur calculée expérimentalement. L'approche FT_{IAEA} est également limitée à trois valeurs qui ne permettent pas de couvrir une la gamme de concentration de Cs. De plus, on a montré qu'en considérant toutes les parties du ray-grass (c.-à-d. graines + racines + feuilles) cette approche sous-estime la biodisponibilité du Cs.

Les résultats de simulation du modèle 1-pK DL/IE/MM donne donc une estimation satisfaisante des valeurs de FT expérimentales permettant une approche continue sur la gamme des concentrations de Cs testée avec un seul jeu de paramètres même si le modèle surestime légèrement les valeurs expérimentales. Cette surestimation est due à la fois, (i.) à la surestimation des taux de Cs absorbé par le ray-grass, (ii.) à la prise en compte de la biomasse totale de la plante (gainés + racines + feuilles) dans le calcul des paramètres du modèle cinétique utilisé, et (iii.) à l'hypothèse que l'ensemble de la biomasse racinaire participe activement aux transferts de Cs. Cependant, dans le cas où le ray-grass est utilisé dans des études de phyto-remédiation, le modèle mécaniste surestimerait les quantités de Cs adsorbé. De plus, il existe d'autres sources de contamination de la plante, tels que le prélèvement foliaire, qui peuvent être prise en considération dans la modélisation mécaniste. Néanmoins, le modèle mécaniste développé permet de considérer d'autres origines de contamination, par exemple l'adhésion de sol par remise en suspension. En effet, la prise en compte de ces différents processus chimiques améliore considérablement les prédictions du transfert sol-plante du radiocésium (Kirchner, 1999; Konoplev, 1997; Roca et al., 1997; Sauras Yera et al., 1999).

L'extrapolation des simulations du modèle 1-pK DL/IE/MM permettra éventuellement d'estimer la durée d'exposition nécessaire pour appauvrir le stock de Cs sur les sites non spécifiques et ainsi de créer une forte variation de la biodisponibilité.

Ces simulations ont montré que cette durée est d'environ 340 semaines ce qui correspond à 6 années et 3 mois environ. Cependant, les simulations ne prennent pas en compte la variation ni de la biomasse ni des conditions physico-chimiques. Les résultats de simulation sont représentés dans la **Figure V.9**.

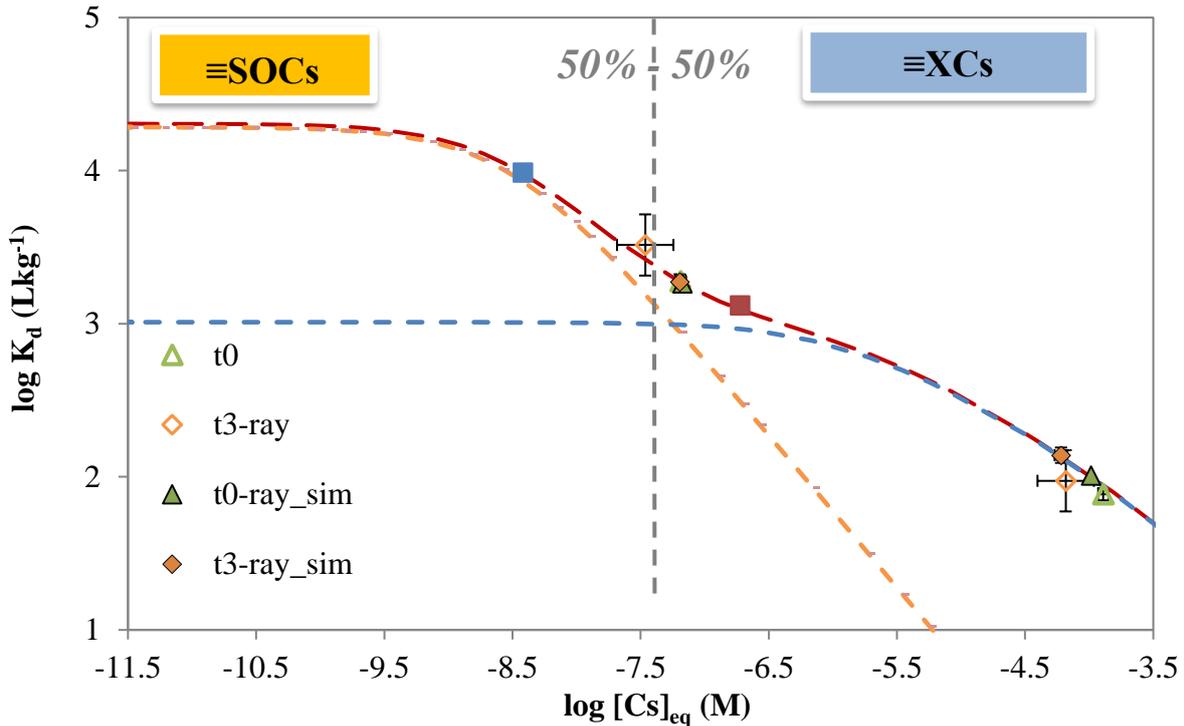


Figure V.9 : Simulation de l'évolution de l'isotherme de sorption Cs-sol d'Auzeville avec le modèle 1-pK DL/IE/MM pour les durées d'exposition : t_0 = après 48 de la contamination, t_3 = 3 semaines et la durée fictive t_{340} = 340 semaines, et pour les conditions de contamination Cs4 et Cs2 (Concentrations totales en Cs = $1.23 \cdot 10^{-4}$ et $1.05 \cdot 10^{-2}$ mol kg⁻¹ de sol sec, respectivement).

On constate que pour la durée d'exposition fictive t_{340} , le déplacement des valeurs du $\log K_d$ sur l'isotherme de sorption de la condition Cs2 est plus important que celui de la condition Cs4. Cela est évidemment dû à la distribution initiale du Cs total adsorbé sur les deux sites spécifiques et non spécifiques. En termes de quantité de Cs initialement adsorbé sur les sites non spécifiques, soit 99% du Cs total, on arrive à t_{340} à appauvrir la totalité de ce stock qui s'accumule dans la plante (**Tableau V.14**), mais l'analyse des quantités de Cs adsorbé sur les deux sites de sorption montre une redistribution du Cs adsorbé sur ces sites à la faveur des sites spécifiques.

En effet, pour la condition Cs2 à t_{340} , la distribution du Cs est quasi-équivalente à la distribution initiale pour la condition Cs4 (sites spécifiques : passe de 1% à t_0 jusqu'à 24% du Cs total adsorbé à t_{340} ; sites non spécifiques : passe de 99% à t_0 jusqu'à 76% du Cs total adsorbé à t_{340}), ce qui explique le fait d'avoir le point Cs2- t_{340} -ray_sim de l'isotherme de sorption proche de celui de la condition Cs4 à t_0 (**Figure V.9**). Concernant la condition Cs4, la distribution du Cs total adsorbé a évolué entre t_0 et t_{340} de 54% à 11% du Cs total adsorbé pour les sites non spécifiques et de 46% à 89% du Cs total adsorbé les sites spécifiques. Ceci est visible par le déplacement moins marqué du point Cs4- t_0 -ray_sim sur l'isotherme de sorption vers le point Cs4- t_{340} -ray_sim. En termes de quantité remobilisée en solution (désorbée), puis accumulée dans la plante, ceci représente environ 60% du Cs total.

Le **Tableau V.14** permet de comparer les simulations de l'évolution du taux de Cs moyen cumulé absorbé par le ray-grass entre t0 et t3 d'une part et t0 et t340 d'autre part.

Tableau V.14 : Comparaison des simulations de l'évolution du taux de Cs moyen cumulé prélevés par le ray-grass entre t0, t3 et t340, exprimé en % de l'activité initiale du solide à t0.

Conditions d'exposition	t3 (3 sem.)	t340 (340 sem.)
Cs4 Ray-grass	2.53	70.4
Cs2 Ray-grass	18.57	99

Dans le même contexte, nous avons effectué des simulations avec le modèle 1-pK DL/IE/MM pour une durée d'exposition d'une année afin de simuler l'évolution du facteur de transfert annuel (FT_{annuel}) en utilisant le même paramétrage que pour le système sol d'Auzeville - ray-grass (**Tableau V.9**) et nous avons calculé les coefficients de distribution (K_d) correspondants, comme le montre la **Figure V.10**.

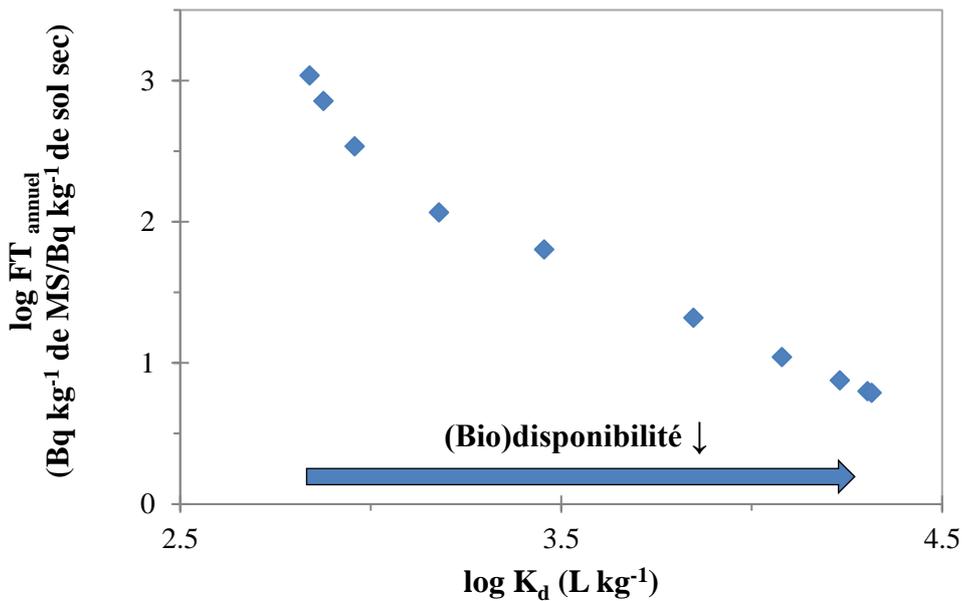


Figure V.10 : Relation entre le FT_{annuel} sol d'Auzeville – ray-grass et le coefficient de distribution K_d simulés avec le modèle 1-pK DL/IE/MM. Chaque point simulé correspond à une durée d'exposition cumulée d'un an, la première année correspondant au point possédant la plus forte valeur de FT et le plus petit K_d .

Cette figure permet de déduire que :

- i. Le FT_{annuel} diminue lorsque le K_d augmente et donc la biodisponibilité du Cs diminue avec l'augmentation du fractionnement solide/liquide.
- ii. L'utilisation d'une approche mécaniste permet de simuler la modification du FT en fonction du temps et/ou du niveau de contamination initiale en connectant cette grandeur au fractionnement liquide/solide apparent.

De ces résultats on peut déduire que le FT peut dépendre de la durée d'exposition et du niveau de contamination initial. Le modèle mécaniste permet un calcul évolutif du FT présentant ainsi un avantage majeur par rapport à l'utilisation d'une valeur unique du FT, ce qui permet de mieux modéliser le comportement du Cs à long terme.

Dans la mesure où le modèle 1-pK DL/IE/MM ne considère pas les variations de la biomasse et des conditions physico-chimiques, il permet cependant d'estimer le temps nécessaire pour l'appauvrissement du stock du Cs facilement échangeable et ainsi sa biodisponibilité pour une durée donnée. Ceci justifie le potentiel prédictif de l'approche mécaniste développée et sa transférabilité dans des systèmes naturels plus larges.

Cette approche de modélisation pourrait être utilisée dans des études de phyto-remédiation des sols contaminés par le Cs qui ont pour but de réduire les risques de transfert vers les cibles sensibles à savoir : l'homme et les écosystèmes, et ainsi de restaurer la ressource en sols. Certes, le ray-grass anglais n'est pas considéré comme une plante accumulatrice du Cs mais l'approche mécaniste peut être adaptée pour ce type de plante afin de simuler la biodisponibilité du Cs et le temps nécessaire pour l'extraction de la partie biodisponible.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cas de la contamination des sols par les radionucléides (RN), il est important de mieux appréhender et prédire l'impact de ces éléments afin de déterminer les risques qu'ils représentent sur les plans sanitaires et environnementaux. Afin de contribuer à l'amélioration des outils numériques de modélisation nécessaires à la prévision du devenir des RN dans les écosystèmes terrestres, ce travail de thèse s'est intéressé plus particulièrement au transfert du césium (Cs) dans le continuum sol - solution du sol - plante (rhizosphère). L'objectif principal de cette étude était la modélisation et la quantification de la disponibilité et finalement de la biodisponibilité du Cs dans la rhizosphère en se basant sur des confrontations modèles-modèles et modèles-mesures.

Il a notamment été démontré que la prise en compte des différentes composantes réactives du sol et des principaux processus aux interfaces solide-liquide permet une meilleure représentation et prédiction de la (bio)disponibilité du Cs dans un sol.

Dans la première partie de cette étude, il a été confirmé que la sorption du césium par les minéraux argileux phyllosilicatés est le processus qui contrôle majoritairement la disponibilité de cet élément dans les sols. Afin de représenter correctement cette interaction, un outil opérationnel, robuste et parcimonieux, basé sur une description mécaniste, a été proposé afin de modéliser l'adsorption du Cs sur les minéraux argileux de référence (illite, montmorillonite, et kaolinite), et ce dans des conditions physico-chimiques variées en tirant partie des données disponibles dans la littérature. Ce travail sur des systèmes binaires (cations-minéral dans un premier temps), qui constituait la première étape pour comprendre et prédire le processus d'adsorption dans les sols, a débouché sur la formulation d'un nouveau modèle combinant des processus de complexation de surface (sites spécifiques de forte affinité) et l'échange d'ions (sites non spécifiques de faible affinité). Cette nouvelle formulation a été baptisée 1-pK DL/IE. En termes de prédiction et de transférabilité dans des systèmes naturels, ce modèle constitue une alternative et un avantage majeur par rapport aux différents modèles de sorption Cs-minéraux disponibles dans la littérature (principalement des modèles d'échange d'ions multi-sites). Il permet en effet d'augmenter le domaine de validité ces modèles, généralement limités à des domaines et des conditions physico-chimiques spécifiques à chaque étude. Les confrontations modèles-modèles et modèles-mesures ainsi réalisées ont montré que l'approche de modélisation 1-pK DL/IE, offre une flexibilité plus grande pour mieux reproduire, qualitativement et quantitativement, la majorité des données expérimentales extraites de la littérature. Ceci est en partie dû au fait que les constantes intrinsèques des réactions de complexation (y compris les réactions acido-basiques) sont moins dépendantes du système que les coefficients de sélectivité des modèles d'échange d'ions multi-sites. Lors de cette étape, il a été démontré que l'effet électrostatique (décrit par l'approche DLM) sur la sorption du Cs sur les phases argileuses étudiées peut être négligé, ce

qui permet de simplifier encore le paramétrage du modèle et d'accentuer son caractère parcimonieux.

Dans une seconde étape, l'additivité des propriétés d'adsorption d'un mélange de minéraux argileux naturels (i.e. matériaux argileux naturels) a pu être vérifiée en utilisant le modèle développé. Ceci confirme les capacités de prédiction et de transférabilité du modèle 1-pK DL/IE dans des systèmes naturels et sur un large domaine d'application.

L'étude de la partition entre phases solide et liquide du Cs dans un sol naturel permet d'estimer sa disponibilité physico-chimique qui a été réalisé lors de la troisième étape de cette étude. Dans ce cadre, différents niveaux de modélisation décrivant le processus de sorption ont été mis en œuvre ainsi qu'une série d'expérimentations sur un sol naturel contenant des minéraux argileux (Auzeville – France). Ces différents essais ont été conduits dans différents environnements physico-chimiques. Il a été montré que la sorption du Cs sur le sol d'Auzeville est non linéaire, et n'est pas instantanément réversible. Sur la base des données expérimentales obtenues en réacteurs fermés (batch), il a été démontré que le modèle 1-pK DL/IE, utilisé selon une approche par addition des composantes réactives argileuses du sol, est capable de rendre compte correctement des niveaux d'interactions variables du Cs avec le sol d'Auzeville. Il a également été confirmé que l'illite est la principale phase réactive dans le mélange de minéraux argileux. Si les simulations sont globalement très proches des données expérimentales, une surestimation de la sorption du Cs prédite par le modèle a cependant été observée pour des systèmes riches en K et ce pour des concentrations totales en Cs très élevées ($[Cs]_{tot} > 10^{-4} M$). Cet écart entre modèle et mesures a été minimisé grâce à l'ajout au système déjà modélisé des interactions cationiques (K^+ , Ca^{2+} , Na^+ et Mg^{2+}) correspondantes aux phases réactives non argileuses (non spécifiques) présentes dans le sol (ex. matière organique). Pour achever ce travail, ces confrontations modèle 1-pK DL/IE-mesures ont été complétées par une dernière confrontation avec l'approche opérationnelle couramment utilisée, le modèle K_d , en s'appuyant sur les valeurs proposées par l'IAEA (2009, 2010). En considérant la gamme des valeurs proposées pour le K_d , il est possible de simuler l'ensemble des données expérimentales obtenues mais une valeur unique ne le permet pas. Par construction, cette approche n'est pas capable de rendre compte des effets des ions compétiteurs ni de la variabilité de la sorption dans des systèmes complexes avec des changements de la composition chimique de la solution. Il a ainsi été démontré qu'elle n'est pas satisfaisante pour décrire correctement la sorption du Cs dans le sol argileux étudié, et donc sa disponibilité, dans différentes conditions physico-chimiques.

La deuxième partie de ce travail, a été consacrée (i.) à la réalisation d'une série d'expérimentations conduite en réacteur à flux avec le sol d'Auzeville exposé à une seule concentration de Cs, et (ii.) à la modélisation de la disponibilité du Cs dans ce système. L'étude de la cinétique du processus de sorption a confirmé la présence de deux types de sites de sorption et a montré que le temps caractéristique de demi-réaction est d'environ 3 heures. La mise en œuvre du modèle K_d , qui correspond à une valeur ajustée sur ces expériences, donne une bonne estimation des quantités adsorbées mesurées, mais ne convient pas pour décrire la forme des courbes de restitution du Cs. La modélisation des données expérimentales obtenues en réacteur à flux à l'aide du modèle 1-pK DL/IE est globalement satisfaisante pour

les conditions testées, bien qu'elle conduise à une légère sous-estimation de la quantité sorbée de Cs (Rappelons que pour le débit $Q=20$, $[Cs]_{ads}$ mesurée = $8.39(\pm 1) \cdot 10^{-5}$ mol kg^{-1} et $[Cs]_{ads}$ simulée = $6.38(\pm 1) \cdot 10^{-5}$ mol kg^{-1}). Les confrontations des résultats de simulations du modèle développé et du modèle cinétique EK, ainsi que les confrontations modèles-mesures ont permis de mettre en évidence que la contribution des processus cinétiques contrôlant l'adsorption et la désorption du Cs sur le sol d'Auzeville est négligeable (le temps caractéristique de demi-réaction est de l'ordre de quelques heures). En effet, les grandeurs, associées aux sites thermodynamiques et cinétiques du modèle EK, traduisant leur capacité et affinité, sont fortement similaires à celles des sites non spécifiques et spécifiques du modèle 1pK-DL/IE, respectivement. Par conséquent, on peut en conclure que le modèle 1pK DL/IE peut être suffisant pour décrire la sorption, et donc la disponibilité du Cs dans ces conditions dynamiques.

Enfin, la dernière partie de ce travail de thèse, a porté sur la modélisation de la biodisponibilité du Cs à l'interface solide - liquide - plante dans la rhizosphère. Ainsi, une série d'expérimentations conduite sur le dispositif normalisé « Rhizotests », couplant sol, solution et plante, a été effectuée en milieux contrôlés, en utilisant le sol d'Auzeville et du ray-grass anglais (*Lolium perenne L.*). Deux types de modélisation ont été mises en œuvre : l'une s'appuie sur l'approche opérationnelle couramment utilisée (facteur de transfert sol-plante) et l'autre fondée sur l'approche mécaniste proposée par le modèle 1pK-DL/IE. Pour la première, le facteur de transfert sol-plante (FT) a été sélectionné selon le guide de valeurs proposé par l'IAEA (2010) selon la classification du sol et de l'espèce végétale étudiés (seules les parties aériennes de la plante sont considérées). A l'issue de cette confrontation, il a été observé que cette approche était capable de donner une estimation assez représentative de la biodisponibilité du Cs dans le sol d'Auzeville et ce pour la majorité des conditions expérimentales testées. Cependant, on a montré qu'en considérant toutes les parties du ray-grass (c.-à-d. graines + racines + feuilles) cette approche sous-estime la biodisponibilité du Cs.

Dans la mesure où on considère que l'absorption du césium par les végétaux dépend principalement des processus de sorption dans le sol et de l'absorption racinaire, une partie de ce travail a été consacré au couplage entre le modèle mécaniste 1pK-DL/IE pour l'adsorption du Cs sur les sols argileux et le modèle cinétique de Michaelis et Menten proposé pour simuler l'absorption du Cs par le ray-grass. Cette approche mécaniste a permis de mieux décrire l'interface sol - solution - plante que l'approche opérationnelle (FT), même si elle surestime légèrement la bioaccumulation du Cs dans le ray-grass. Toutefois, les expériences en rhizotest semblent ne pas être suffisantes pour permettre une caractérisation complète de cette interface, dans la mesure où les deux seules conditions testées ne permettent pas de vérifier si le modèle développé est capable de prédire correctement la bioaccumulation du Cs à plus faible concentration. En particulier, les conditions testées n'ont pas permis de mettre en évidence l'appauvrissement par le ray-grass des stocks de Cs sur les sites non spécifiques, que l'on considère plus disponible pour les racines par rapport aux sites spécifiques portés par les illites.

L'étude de la biodisponibilité du Cs pourrait se poursuivre en privilégiant des durées d'exposition plus longues et/ou à plus faible concentrations en Cs afin de tester la capacité du modèle développé à prédire la bioaccumulation et biodisponibilité du Cs dans ces conditions. La prise en compte dans la modélisation des variations de la biomasse et des conditions physico-chimiques dues aux effets rhizosphériques (cf. **CHAPITRE I**), dans la couche du sol semblent également nécessaires. Dans la continuité des travaux présentés ici, des études en cours portent sur la modélisation dynamique de la biodisponibilité du Cs dans ces systèmes en se basant sur (i.) le modèle 1pK-DL/IE et d'autres approches de modélisation, et (ii.) des jeux données expérimentaux plus contrastées (différents types de sol, durées d'exposition, concentrations de Cs dans le système...).

En termes de perspective d'application des approches mécanistes développées, celles-ci peuvent être couplées avec d'autres modèles permettant de mettre en œuvre des approches globales dans le but (i.) de construire une base de données alternative aux modèles empiriques (K_d et FT), et (ii.) de proposer une meilleure compréhension et prédiction du transfert du Cs dans les différents compartiments des écosystèmes terrestres. Il est possible d'intégrer, le modèle 1-pK DL/IE au sein d'outils de modélisation globaux permettant par exemple de contribuer à l'évaluation des risques ou à la prédiction du transport réactif du Cs depuis la surface des sols ou depuis un lieu de stockage afin de mieux rendre compte des variabilités de la concentration du Cs ou des conditions physico-chimiques au cours du temps et dans l'espace. Cette approche peut avoir une forte plus-value en particulier dans les zones non saturées du sol ou dans les barrières argileuses de stockage profond des déchets nucléaires. Ce type de couplage a déjà été utilisée avec succès dans des études de transport réactif des radionucléides (Cs et Sr) dans des milieux poreux (Nardi et al., 2014; Trincherio et al., 2016).

Dans ce contexte, le modèle 1-pK DL/IE a été utilisé afin de prédire la composition chimique (cations et anions) et les principaux paramètres chimiques (alcalinité et pH) de l'eau porale de la formation argileuse de Tournemire (cf. **Annexe E**).

D'un autre côté, le couplage entre les interactions géochimiques et le transfert vers la plante peut être utilisé pour déduire des valeurs de l'approche globale FT plus affinées, en fonction de la concentration en solution du Cs et de la durée d'exposition. Une autre perspective d'utilisation est d'adapter cette approche mécaniste pour d'autres types de plantes dites « accumulatrices de Cs » afin de simuler la biodisponibilité et la bioaccumulation du Cs avec une meilleure précision.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Absalom, J.P., Young, S.D., Crout, N.M.J., 1995. Radio-caesium fixation dynamics: measurement in six Cumbrian soils. *European Journal of Soil Science* 46, 461-469.
- Absalom, J.P., Young, S.D., Crout, N.M.J., Sanchez, A., Wright, S.M., Smolders, E., Nisbet, A.F., Gillett, A.G., 2001. Predicting the transfer of radiocaesium from organic soils to plants using soil characteristics. *Journal of Environmental Radioactivity* 52, 31-43.
- Aertsens, M., Wemaere, I., Wouters, L., 2004. Spatial variability of transport parameters in the Boom Clay. *Applied Clay Science* 26, 37-45.
- Agapkina, G.I., Tikhomirov, F.A., 1994. Radionuclides in the liquid phase of the forest soils at the Chernobyl accident zone. *Science of The Total Environment* 157, 267-273.
- Akiba, K., Hashimoto, H., Kanno, T., 1989. Distribution Coefficient of Cesium and Cation Exchange Capacity of Minerals and Rocks. *Journal of Nuclear Science and Technology* 26, 1130-1135.
- Amirouche, L., 2011. Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc(II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes., Mémoire de Magister - Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou Faculté des sciences - Département de Chimie Tizi-Ouzou -Algérie, p. 183.
- Angove, M.J., Johnson, B.B., Wells, J.D., 1997. Adsorption of cadmium(II) on kaolinite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 126, 137-147.
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 1993. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Rotterdam, Brookfield: A. A 132, 124-125.
- Avena, M.J., De Pauli, C.P., 1996. Modeling the interfacial properties of an amorphous aluminosilicate dispersed in aqueous NaCl solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 118, 75-87.
- Avena, M.J., De Pauli, C.P., 1998. Proton Adsorption and Electrokinetics of an Argentinean Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 202, 195-204.
- Avery, S.V., 1996. Fate of caesium in the environment: Distribution between the abiotic and biotic components of aquatic and terrestrial ecosystems. *Journal of Environmental Radioactivity* 30, 139-171.
- Baeyens, B., Bradbury, M.H., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Namontmorillonite Part I: Titration and sorption measurements. *Journal of Contaminant Hydrology* 27, 199-222.
- Baeza, A., Guillén, J., Mietelski Jerzy, W., Gaca, P., 2006. Soil-to-fungi transfer of ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, and ^{241}Am , *Radiochimica Acta*, p. 75.
- Bange, G.G.J., Overstreet, R., 1960. Some Observations on Absorption of Cesium by Excised Barley Roots. *Plant Physiology* 35, 605-608.
- Barber, D.A., 1964. Influence of soil organic matter on the entry of ^{137}Cs into plants. *Nature* 154, 1326 - 1327.
- Barber, D.A., 1968. Microorganisms and the Inorganic Nutrition of Higher Plants. *Annual Review of Plant Physiology* 19, 71-88.
- Barber, D.A., Lee, R.B., 1974. The effect of micro-organisms on the absorption of Manganese by plants. *New Phytologist* 73, 97-106.
- Barber, S.A., 1962. A diffusion and mass-flow concept of soil nutrient availability. *Soil Science* 93, 39-49.

- Barbier, F., Duc, G., Petit-Ramel, M., 2000. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 166, 153-159.
- Baudet, G., 1981. Mechanisms of the deflocculation. *Ind. Céram N°753*, 627-723.
- Bellenger, J.-P., Staunton, S., 2008. Adsorption and desorption of ⁸⁵Sr and ¹³⁷Cs on reference minerals, with and without inorganic and organic surface coatings. *Journal of Environmental Radioactivity* 99, 831-840.
- Benedetti, M.D.F., Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., 1995. Metal ion binding to humic substances: application of the Non-Ideal Competitive Adsorption Model. *Environmental Science & Technology* 29, 446-457.
- Benedetti, M.D.F., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., 1996. Humic substances considered as a heterogeneous donnan gel phase. *Environmental Science and Technology* 30, 1805-1813.
- Benedicto, A., Degueldre, C., Missana, T., 2014a. Gallium sorption on montmorillonite and illite colloids: Experimental study and modelling by ionic exchange and surface complexation. *Applied Geochemistry* 40, 43-50.
- Benedicto, A., Missana, T., Fernández, A.M., 2014b. Interlayer Collapse Affects on Cesium Adsorption Onto Illite. *Environmental Science & Technology* 48, 4909-4915.
- Bockris, J.O.M., Conway, B.E., Yeager, E., 1980. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry: Vol.1 : The Double Layer*. R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science : Principles and Applications*.
- Bockris, J.O.M., Devanathan, M.A.V., Muller, K., 1963. On the Structure of Charged Interfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 274, 55-79.
- Bockris, J.O.M., Reddy, A.K.N., 1977. *Modern Electrochemistry 2B: Electrode Processes in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science*, 6 ed. New York : Plenum Press.
- Bolt, G.H., 1982. *Soil Chemistry: B. Physico-Chemical Models*. Elsevier, 527.
- Bolt, G.H., de Boodt, F., Hayes, M.H.B., McBride, B., de Strooper, E.B.A., 1990. *Interactions at the Soil Colloid: Soil Solution Interface*. Springer Netherlands.
- Bolt, G.H., Van-Riemsdijk, W.H., 1987. Surface chemical processes in soil, in: John Wiley & Sons, N.Y. (Ed.), *Aquatic Surface Chemistry, STUMM W.*, pp. 127-164.
- Bolt, G.H., Van Riemsdijk, W.H., 1982. Ion Adsorption on Inorganic Variable Charge Constituents, in: Bolt, G.H. (Ed.), *Soil Chemistry part B. Physico-chemical Models*, 2nd ed. Elsevier, Amsterdam, pp. 459-504.
- Bostick, B.C., Vairavamurthy, M.A., Karthikeyan, K.G., Chorover, J., 2002. Cesium Adsorption on Clay Minerals: An EXAFS Spectroscopic Investigation. *Environmental Science & Technology* 36, 2670-2676.
- Boudenne, J.-L., Coulomb, B., Prudent, P., 2011. Méthodes d'évaluation de la biodisponibilité des métaux lourds dans des sols contaminés. *Anses • Bulletin de veille scientifique no 15 • Santé / Environnement / Travail, France*, p. 69.
- Bourg, I.C., Sposito, G., Bourg, A.C.M., 2007. Modeling the acid–base surface chemistry of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 312, 297-310.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Namontmorillonite Part II: modelling. *Journal of Contaminant Hydrology* 27, 223-248.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2000. A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology* 42, 141-163.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2002a. Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physico-chemical characterisation and geochemical modelling, PSI Report Nr. 02-10 and Nagra Tech. Rep. NTB 01-08.

- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2002b. Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 2325-2334.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2005. Experimental and Modelling Investigations on Na-Illite: Acid-base Behaviour and the Sorption of Strontium, Nickel, Europium and Uranyl. Paul-Scherrer-Institut, PSI.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2009. Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 990-1003.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2010. Comparison of the reference Opalinus Clay and MX-80 bentonite sorption databases used in the Entsorgungsnachweis with sorption databases predicted from sorption measurements on illite and montmorillonite, PSI Bericht Nr. 10-09 and Nagra Tech. Rep. NTB 09-07.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2011. Physico-chemical characterisation data and sorption measurements of Cs, Ni, Eu, Th, U, Cl, I and Se on MX-80 bentonite, PSI Bericht Nr. 11-05, Nagra Tech. Rep. NTB 09-08.
- Breitner, D., Osán, J., Fábrián, M., Zagyvai, P., Szabó, C., Dähn, R., Marques Fernandes, M., Sajó, I.E., Máthé, Z., Török, S., 2014. Characteristics of uranium uptake of Boda Claystone Formation as the candidate host rock of high level radioactive waste repository in Hungary. *Environmental Earth Sciences* 73, 209-219.
- Broadley, M.R., Escobar-Gutiérrez, A.J., Bowen, H.C., Willey, N.J., White, P.J., 2001. Influx and accumulation of Cs⁺ by the akt1 mutant of *Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh. lacking a dominant K⁺ transport system. *Journal of Experimental Botany* 52, 839-844.
- Brouwer, E., Baeyens, B., Maes, A., Cremers, A., 1983. Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. *The Journal of Physical Chemistry* 87, 1213-1219.
- Bruggeman, C., Liu, D.J., Maes, N., 2010. Influence of Boom Clay organic matter on the adsorption of Eu³⁺ by illite – geochemical modelling using the component additivity approach, *Radiochimica Acta International journal for chemical aspects of nuclear science and technology*, p. 597.
- Burnol, A., Duro, L., Grive, M., 2006. *Eléments traces métalliques : Guide méthodologique : Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines*. INERIS-DRC-06-66246/DESP-R01a, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, p. 138.
- Cambier, P., 1991. Modélisation des phénomènes d'adsorption des solutés sur les surfaces minérales. Synthèse bibliographique. *Science du sol* 29, 245-264.
- Cameron, D.R., Klute, A., 1977. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Water Resources Research* 13, 183-188.
- Carver A.M., Hinton T.G., Fjeld R.A., Kaplan D.I., 2007. Reduced plant uptake of ¹³⁷Cs grown in illite-amended sediments. *Water Air Soil Pollut* 185, 255–263.
- Chang, F.-R.C., Sposito, G., 1994. The Electrical Double Layer of a Disk-Shaped Clay Mineral Particle: Effect of Particle Size. *Journal of Colloid and Interface Science* 163, 19-27.
- Chang, F.-R.C., Sposito, G., 1996. The Electrical Double Layer of a Disk-Shaped Clay Mineral Particle: Effects of Electrolyte Properties and Surface Charge Density. *Journal of Colloid and Interface Science* 178, 555-564.
- Chapman, D.L., 1913. Diffuse Distribution of Adsorbed Ions. *Phil. Mag* 25, 475.
- Charlet, L., Schindler, P.W., Spadini, L., Furrer, G., Zysset, M., 1993. Cation adsorption on oxides and clays: The aluminum case. *Aquatic Science* 55, 291-303.
- Chauvel, A., Monnier, G., 1967. Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. série D, 1969-1972. (1967). *C. R. Acad. Sci.*, 264.

- Chen, Z., Montavon, G., Ribet, S., Guo, Z., Robinet, J.C., David, K., Tournassat, C., Grambow, B., Landesman, C., 2014. Key factors to understand in-situ behavior of Cs in Callovo–Oxfordian clay-rock (France). *Chemical Geology* 387, 47-58.
- Cherif, M.A., Martin-Garin, A., Gérard, F., Bildstein, O., 2017. A robust and parsimonious model for caesium sorption on clay minerals and natural clay materials. *Applied Geochemistry* 87, 22-37.
- Chorover, J., Choi, S., Amistadi, M.K., Karthikeyan, K.G., Crosson, G., Mueller, K.T., 2003. Linking Cesium and Strontium Uptake to Kaolinite Weathering in Simulated Tank Waste Leachate. *Environmental Science & Technology* 37, 2200-2208.
- Claret, F., Sakharov, B.A., Drits, V.A., Velde, B., Meunier, A., Griffault, L., Lanson, B., 2004. Clay minerals in the Meuse - Haute Marne underground laboratory (France): Possible influence of organic matter on clay mineral evolution. *Clays and Clay Minerals* 52 (5), 515-532.
- Cline, J., 1962. Effect of nutrient potassium on the uptake of caesium-137 and potassium discrimination factor. *Nature* 193, 1302–1303.
- Cline, J.F., Hungate, F.P., 1960. Accumulation of Potassium, Cesium, and Rubidium in Bean Plants Grown in Nutrient Solutions. *Plant Physiology* 35, 826–829.
- Collander, R., 1941. Selective Absorption of Cations by Higher Plants. *Plant Physiology* 16, 691-720.
- Colomb, B., Debaeke, P., Jouany, C., Nolot, J.M., 2007. Phosphorus management in low input stockless cropping systems: Crop and soil responses to contrasting P regimes in a 36-year experiment in southern France. *European Journal of Agronomy* 26, 154-165.
- Comans, R.N.J., Haller, M., De Preter, P., 1991. Sorption of cesium on illite: Non-equilibrium behaviour and reversibility. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 433-440.
- Comans, R.N.J., Hockley, D.E., 1992. Kinetics of cesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1157-1164.
- Cornell, R.M., 1993. Adsorption of cesium on minerals: A review. *J Radioanal Nucl Chem* 171, 483-500.
- Courchesne, F., Gobran, G.R., 1997. Mineralogical Variations of Bulk and Rhizosphere Soils from a Norway Spruce Stand. *Soil Science Society of America Journal* 61, 1245-1249.
- Crançon, P., 2001. Migration de l'uranium dans un podzol. Le rôle des colloïdes dans la zone non saturée et la nappe : application aux Landes de Gascogne, Thèse de doctorat Université de Grenoble 1, Saint-Martin-d'Hères, France. Grenoble, France, p. 284.
- Crançon, P., Pili, E., Charlet, L., 2010. Uranium facilitated transport by water-dispersible colloids in field and soil columns. *Science of The Total Environment* 408, 2118-2128.
- Crancon, P., Van Der Lee, J., 2003. Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils. *Radiochimica Acta* 91, 673-679.
- Cremers, A., Elsen, A., Preter, P.D., Maes, A., 1988. Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils. *Nature* 335, 247-249.
- Cremers, A., Elsen, A., Valcke, E., Wauters, J., Sandalls, F.J., Gaudern, S.L., 1990. The sensitivity of upland soils to radiocesium contamination in: G. Desmet, P.N., & M. Belli (Ed.), *Transfer of radionuclides in natural and semi-natural environments*, London: Elsevier, pp. 238–248.
- Cuadros, J., Linares, J., 1996. Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 439-453.
- Darrah, P.R., 1993. The rhizosphere and plant nutrition: a quantitative approach. *Plant Soil* 155/156, 1-20.
- Davis, J.A., Coston, J.A., Kent, D.B., Fuller, C.C., 1998. Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages. *Environmental Science and Technology* 32, 2820-2828.

- Davis, J.A., James, R.O., Leckie, J.O., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science* 63, 480-499.
- Davis, J.A., Kent, D.B., 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 23, 177-260.
- Davis, J.A., Leckie, J.O., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science* 67, 90-107.
- De-Craen, M., Wang, L., Van-Geet, M., Moors, H., 2004. Geochemistry of Boom Clay pore water at the Mol site, SCK-CEN Report BLG-990. Mol, Belgium.
- De Koning, A., Comans, R.N.J., 2004. Reversibility of radiocaesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2815–2823.
- De Preter, P., 1990. Radiocaesium retention in the aquatic, terrestrial and urban environment: a quantitative and unifying analysis. Katholieke Universiteit Leuven, Belgium.
- Delvaux, B., Kruyts, N., Cremers, A., 2000. Rhizospheric Mobilization of Radiocesium in Soils. *Environmental Science & Technology* 34, 1489-1493.
- Delvaux B., Kruyts N., Bouchama H., 2000. FES-RES speciation of radiocesium in soils as a prerequisite to predict Cs? mobility in the rhizosphere, Proceedings of international workshop on distribution and speciation of radionuclides in the environment, pp. 181–187.
- Desmet, G.M., Van Loon, L.R., Howard, B.J., 1991. An Honour Volume For Eric I. Hamilton Chemical speciation and bioavailability of elements in the environment and their relevance to radioecology. *Science of The Total Environment* 100, 105-124.
- Devau, N., 2010. Processus rhizosphériques déterminant la disponibilité en phosphore : apport de la modélisation mécaniste géochimique, Ecole doctorale : Systèmes Intégrés en Biologie, Agronomie, Géosciences, Hydrosociences et Environnement. Centre international d'études supérieures en sciences agronomiques, France, p. 224.
- Devau, N., Hinsinger, P., Le Cadre, E., Colomb, B., Gérard, F., 2014. Reply to the Comment by D.G. Lumsdon on “Fertilization and pH effects on processes and mechanisms controlling dissolved inorganic phosphorus in soils” by N. Devau, P. Hinsinger, E. Le Cadre, B. Colomb and F. Gérard. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 124, 410-417.
- Devau, N., Le Cadre, E., Hinsinger, P., Gérard, F., 2011. Fertilization and pH effects on processes and mechanisms controlling dissolved inorganic phosphorus in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 2980-2996.
- Du, Q., Sun, Z., Forsling, W., Tang, H., 1997. Acid–Base Properties of Aqueous Illite Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 187, 221-231.
- Duc, M., Gaboriaud, F., Thomas, F., 2005. Sensitivity of the acid–base properties of clays to the methods of preparation and measurement: 1. Literature review. *Journal of Colloid and Interface Science* 289, 139-147.
- Duc, M., Thomas, F., Gaboriaud, F., 2006. Coupled chemical processes at clay/electrolyte interface: A batch titration study of Na-montmorillonites. *Journal of Colloid and Interface Science* 300, 616-625.
- Duchoufour, P., 1995. *Pédologie. sol, végétation, environnement*. 4ème édition., Paris : Masson. (Abrégés). p. 323.
- Duputel, M., Devau, N., Brossard, M., Jaillard, B., Jones, D.L., Hinsinger, P., Gérard, F., 2014. Reply to the Comment by J.P. Gustafsson and D.G. Lumsdon on “Citrate adsorption can decrease soluble phosphate concentration in soils: Results of theoretical modeling” by M. Duputel, N. Devau, M. Brossard, B. Jaillard, D.L. Jones, P. Hinsinger, and F. Gérard. *Applied Geochemistry* 46, 90-94.
- Dyer, A., Chow, J.K.K., Umar, I.M., 2000. The uptake of caesium and strontium radioisotopes onto clays. *Journal of Materials Chemistry* 10, 2734-2740.

- Dzene, L., Tertre, E., Hubert, F., Ferrage, E., 2015. Nature of the sites involved in the process of cesium desorption from vermiculite. *Journal of Colloid and Interface Science* 455, 254-260.
- Dzombak, D.A., Hudson, R.J.M., 1995. Ion Exchange : The Contribution of Diffuse Layer Sorption and Surface Complexation, *Aquatic Chemistry*. American Chemical Society, pp. 59-94.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. Wiley.
- Ebbs, S.D., Brady, D.J., Kochian, L.V., 1998. Role of uranium speciation in the uptake and translocation of uranium by plants. *Journal of Experimental Botany* 49, 1183-1190.
- Eberl, D.D., 1980. Alkali Cation Selectivity and Fixation by Clay Minerals. *Clays and Clay Minerals* 1980, 191-172.
- Ehlken, S., Kirchner, G., 1996. Seasonal variations in soil-to-grass transfer of fallout strontium and cesium and of potassium in North German soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 33, 147-181.
- Ehlken, S., Kirchner, G., 2002. Environmental processes affecting plant root uptake of radioactive trace elements and variability of transfer factor data: a review. *Journal of Environmental Radioactivity* 58, 97-112.
- Eliason, J.R., 1966. Montmorillonite exchange equilibria with strontium-sodium-cesium. *American Mineralogist* 51, 324-335.
- EPRI, Palo Alto, CA, Southern Company Services Inc, 2009. CD-MUSIC Reaction Database for Modeling Adsorption of Oxyanions on Iron Oxyhydroxides, in: 1017921 (Ed.).
- Epstein, E., 1961. The essential role of calcium in selective cation transport by plant cells. *Plant Physiology* 36, 437-444.
- Epstein, E., 1972. *Mineral nutrition of plants: Principles and perspectives*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 412.
- Epstein, E., Hagen, C.E., 1952. A Kinetic Study of the Absorption of Alkali Cations by Barley Roots. *Plant Physiology* 27, 457-474.
- Epstein, E., Leggett, J.E., 1954. The absorption of alkaline earth cations by barley roots: kinetics and mechanisms. *American Journal of Botany* 41, 785-791.
- Epstein, E., Rains, D.W., Elzam, O.E., 1963. Resolution of Dual Mechanisms of Potassium Absorption by Barley Roots. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 49, 684-692.
- Eslinger, E., Pevear, D.R., 1988. *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*. SEPM Short course Notes N° 22, Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.
- Evans, E.J., Dekker, A.J., 1969. Effect of nitrogen on cesium-137 in soils and its uptake by oat plants. *Canadian Journal of Soil Science* 49.
- Evans, L.J., 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science & Technology* 23, 1046-1056.
- Eyheraguibel, B., 2004. Caractérisation des substances humiques biomimétiques - effets sur les végétaux, *Sciences des Agroressources*. L'institut national polytechnique de Toulouse Toulouse, p. 230.
- FAO-UNESCO, 2007. *Soil Map of the World at 1:5.000.000 Scale*. . FAO Press, Rome.
- Faure, G., 1998. *Principles and Applications of Geochemistry: A Comprehensive Textbook for Geology Students*. Prentice Hall.
- Forsberg, S., Strandmark, M., 2001. Migration and Chemical Availability of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr in Swedish Long-Term Experimental Pastures. *Water Air Soil Pollut* 127, 157-171.
- Francis, C.W., Brinkley, F.S., 1976. Preferential adsorption of ¹³⁷Cs to micaceous minerals in contaminated freshwater sediment. *Nature* 260, 511-513.

- Fuller, A.J., Shaw, S., Peacock, C.L., Trivedi, D., Small, J.S., Abrahamsen, L.G., Burke, I.T., 2014. Ionic strength and pH dependent multi-site sorption of Cs onto a micaceous aquifer sediment. *Applied Geochemistry* 40, 32-42.
- Fuller, A.J., Shaw, S., Ward, M.B., Haigh, S.J., Mosselmans, J.F.W., Peacock, C.L., Stackhouse, S., Dent, A.J., Trivedi, D., Burke, I.T., 2015. Caesium incorporation and retention in illite interlayers. *Applied Clay Science* 108, 128-134.
- Gaines, G.L., Thomas, H.C., 1953. Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption. *The Journal of Chemical Physics* 21, 714-718.
- Gamerding, A.P., Wagenet, R.J., van-Genuchten, M.T., 1990. Application of two-site/two-region models for studying simultaneous nonequilibrium transport and degradation of pesticides. *Soil Science Society of America* 54, 957.
- Garcia-Sanchez, L., Loffredo, N., Mounier, S., Martin-Garin, A., Coppin, F., 2014. Kinetics of selenate sorption in soil as influenced by biotic and abiotic conditions: a stirred flow-through reactor study. *Journal of Environmental Radioactivity* 138, 38-49.
- Gaucher, E.C., 1998. Interactions Eaux-Argiles Etude Expérimentale., Dissertation. Paris-7 University, Paris.
- Gibb, A.W.M., Koopal, K., L., 1990. Electrochemistry of a model for patchwise heterogeneous surfaces: The rutile-hematite system. *Journal of Colloid and Interface Science* 134, 122-138.
- Gil-García, C., Rigol, A., Vidal, M., 2009. New best estimates for radionuclide solid-liquid distribution coefficients in soils, Part 1: radiostrontium and radiocaesium. *Journal of Environmental Radioactivity* 100, 690-696.
- Gileadi, E., Kirowa-Eisner, E., Penciner, J., 1975. Interfacial electrochemistry: an experimental approach. Addison-Wesley Pub. Co., Advanced Book Program.
- Goldberg, S., 2013. Surface Complexation Modeling, Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Elsevier.
- Goldberg, S., Criscenti, L.J., 2007. Modeling Adsorption of Metals and Metalloids by Soil Components, *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*. John Wiley & Sons, Inc., pp. 215-264.
- Goldberg, S., Su, C., Forster, H.S., 1998. Chapter 19 - Sorption of Molybdenum on Oxides, Clay Minerals, and Soils: Mechanisms and Models, in: Jenne, E.A. (Ed.), *Adsorption of Metals by Geomedia*. Academic Press, San Diego, pp. 401-426.
- Gorgeon, L., 1994. Contribution a la modelisation physico-chimique de la retention de radioelements a vie longue par des materiaux argileux, p. 189 P.
- Gouy, G., 1910. Constitution of the Electric Charge at the Surface of an Electrolyte *Journal of Physique* 9, 457.
- Grahame, D.C., 1947. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chemical Reviews* 41, 441-501.
- Gu, X., Evans, L.J., 2007. Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite. *Journal of Colloid and Interface Science* 307, 317-325.
- Gu, X., Evans, L.J., 2008. Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 267-276.
- Gustafsson, J.P., 2001. Modeling the Acid-Base Properties and Metal Complexation of Humic Substances with the Stockholm Humic Model. *Journal of Colloid and Interface Science* 244, 102-112.
- Gustafsson, J.P., Berggren Kleja, D., 2005. Modeling Salt-Dependent Proton Binding by Organic Soils with the NICA-Donnan and Stockholm Humic Models. *Environmental Science & Technology* 39, 5372-5377.
- Gutierrez, M., Fuentes, H.R., 1996. A mechanistic modeling of montmorillonite contamination by cesium sorption. *Applied Clay Science* 11, 11-24.

- Hampton, C.R., Bowen, H.C., Broadley, M.R., Hammond, J.P., Mead, A., Payne, K.A., Pritchard, J., White, P.J., 2004. Cesium Toxicity in Arabidopsis. *Plant Physiology* 136, 3824-3837.
- Handley, R., Overstreet, R., 1961. Effects of various cations upon absorption of carrier free cesium. *plant Physiology* 36, 66-69.
- Harmsen, J., Rulkens, W., Eijsackers, H., 2005. Bioavailability: concept for understanding or tool for predicting? *Land Contamination & Reclamation* 13, 161-171.
- Harmsen, K., 1979. Chapter 4: Theories of Cation Adsorption by Soil Constituents: Discrete-Site Models, in: Bolt, G.H. (Ed.), *Developments in Soil Science*. Elsevier, pp. 77-139.
- Hayes, K.F., Leckie, J.O., 1987. Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 115, 564-572.
- Hazotte, A., 2016. Rôle de métabolites bactériens dans la mobilisation du césium d'une illite dopée : étude mécaniste et application à a phytoextraction., *Environnement et Société*. Université de Nantes.
- Henocq, P., 2005. Modélisation des interactions ioniques à la surface des Silicates de Calcium Hydratés, *Faculté Des Sciences et de Génie et Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie*. Université Laval Québec et Université de Cergy-Pontoise - France p. 245.
- Hiemstra, T., De Wit, J.C.M., Van Riemsdijk, W.H., 1989a. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach: II. Application to various important (hydr)oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 133, 105-117.
- Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., 1996. A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model. *Journal of Colloid and Interface Science* 179, 488-508.
- Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., Bolt, G.H., 1989b. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *Journal of Colloid and Interface Science* 133, 91-104.
- Hinsinger, P., 1998. How do plant acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in the rhizosphere. *Adv. Agron* 64, 225-265.
- Hinsinger, P., 2001. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant Soil* 237, 173-195.
- Hinsinger, P., Jaillard, B., 1993. Root-induced release of interlayer potassium and vermiculitization of phlogopite as related to potassium depletion in the rhizosphere of ryegrass. *Journal of Soil Science* 44, 525-534.
- Hird, A.B., Rimmer, D.L., Livens, F.R., 1995. Total caesium-fixing potentials of acid organic soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 26, 103-118.
- Hoagland, Arnon, 1950. The water-culture method for growing plants without soil. University of California, College of Agriculture, Agriculture Experiment Station, Berkeley, California.
- Hoch, M., Weerasooriya, R., 2005. Modeling interactions at the tributyltin-kaolinite interface. *Chemosphere* 59, 743-752.
- Hohl, H., Stumm, W., 1976. Interaction of Pb²⁺ with hydrous γ -Al₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science* 55, 281-288.
- Huang, C.-P., Stumm, W., 1973. Specific adsorption of cations on hydrous γ -Al₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science* 43, 409-420.
- Huertas, F., Cantillana, J.L.F., Jullien, F., Rivas, P., Linares, J., Farina, P., Ghoreychi, M., Jockwer, N., Kickmaier, W., Martinez, M.A., Samper, J., Alonso, E., Elorza, F.J., 2000. FEBEX project Final Report. EUR 19147, p. 362.
- Hunter, R.J., 2001. *Foundations of Colloid Science*. Oxford University Press.
- Hurel, C., Marmier, N., Séby, F., E.Giffaut, Bourg, A.C.M., Fromage, F., 2002. Sorption behaviour of caesium on a bentonite sample. *Radiochim. Acta* 90, 695-698.

- IAEA, 2009. Quantification of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments for Radiological Assessments. TECDOC-1616, Vienna.
- IAEA, 2010. Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments. Technical Report No. 472, Vienna.
- Ijagbemi, C.O., Baek, M.-H., Kim, D.-S., 2009. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 166, 538-546.
- Ikhsan, J., Johnson, B.B., Wells, J.D., 1999. A Comparative Study of the Adsorption of Transition Metals on Kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* 217, 403-410.
- Ikhsan, J., Wells, J.D., Johnson, B.B., Angove, M.J., 2005. Surface complexation modeling of the sorption of Zn(II) by montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 252, 33-41.
- ISO16198, 2015. Qualité du sol — Test végétal pour l'évaluation de la biodisponibilité environnementale des éléments traces pour les végétaux. AFNOR, Suisse.
- Jackson, M.L., 1963. Interlaying of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. *Clays and Clay Minerals* 11, 29 - 46.
- Jackson, M.L., 1968. Weathering of primary and secondary minerals in soils. *Transactions of the International Society of Soil Science* 4, 281-292.
- Jacquier, P., Ly, J., Beaucaire, C., 2004. The ion-exchange properties of the Tournemire argillite: I. Study of the H, Na, K, Cs, Ca and Mg behaviour. *Applied Clay Science* 26, 163-170.
- Janot, N., 2011. Influence de la matière organique naturelle et des surfaces minérales sur la spéciation des radionucléides en contexte environnemental, *Géochimie Fondamentale et Appliquée*. Institut de Physique du Globe de Paris - Université Paris 7 – Denis Diderot, Paris, p. 194.
- Jones, D.L., Kochian, L.V., 1996. Aluminium-organic acid interactions in acid soils. *Plant Soil* 182, 221-228.
- Jung, J.H., Cho, Y.H., Hahn, P., 1998. Comparative Study of Cu²⁺ Adsorption on Goethite, Hematite and Kaolinite: Mechanistic Modeling Approach. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 19, 324 - 327.
- Jungk, A., Claassen, N., 1986. Availability of phosphate and potassium as the result of interactions between root and soil in the rhizosphere. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 149, 411-427.
- Kamei-Ishikawa, N., Tagami, K., Uchida, S., 2011. Relationships among ¹³⁷Cs, ¹³³Cs, and K in plant uptake observed in Japanese agricultural fields. *J Radioanal Nucl Chem* 290, 247-252.
- Karland, O., 2010. Chemical and mineralogical characterization of the bentonite buffer for the acceptance control procedure in a KBS-3 repository, Technical Report SKB TR-10-60.
- Kawasaki, T., Moritsugu, M., 1987. Effect of calcium on the absorption and translocation of heavy metals in excised barley roots: Multi-compartment transport box experiment. *Plant Soil* 100, 21-34.
- Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Borkovec, M., Benedetti, M.F., Avena, M.J., 1999. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 151, 147-166.
- Kirchner, G., Ehlken, S., 1999. Soil-to-plant transfer of strontium: another test of the observed ratio model using data from field experiments, in: Gerzabek, M.H. (Ed.), *Soil-plant-relationships*, Proceedings of the XXIXth Annual ESNA=IUR meeting, OEFSZ-L-209. Forschungszentrum Seibersdorf Austria, pp. 194-200.

- Konoplev, A.V., Bulgakov, A.A., Popov, V.E., Bobovnikova, T.I., 1992. Behaviour of long-lived Chernobyl radionuclides in a soil-water system. *Analyst* 117, 1041-1047.
- Konoplev, A.V., Drissner, J., Klemt, E., Konopleva, I. V., Miller, R., Zibold, G., 1997. Characterisation of soil in terms of radiocaesium availability to plants, in: Gerzabek, M.H. (Ed.), *Soil-plant-relationships, Proceedings of the XXIIth annual ESNA/IUR meeting*, Forschungszentrum Seibersdorf Austria, pp. 163-169.
- Koopal, L.K., 1993. Ion Adsorption on Homogeneous Surfaces, in: Dekker, M. (Ed.), *Coagulation and Flocculation: Theory and Applications*. Surfactant Science series Vol. 47, New York, p. 101.
- Koretsky, C., 2000. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. *Journal of Hydrology* 230, 127-171.
- Kraepiel, A.M.L., Keller, K., Morel, F.M.M., 1999. A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 210, 43-54.
- L. Garcia-Sanchez, V. Nicoulaud, 2015. Etude de faisabilité de l'extraction des paramètres de sorption EK à partir de données issues de différents dispositifs expérimentaux par inférence bayésienne. Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, France, p. 45.
- Lackovic, K., Angove, M.J., Wells, J.D., Johnson, B.B., 2003. Modeling the adsorption of Cd(II) onto Mulloorina illite and related clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science* 257, 31-40.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall.
- Lanno R, W.J., Conder J, Bradham K and Basta N, 2004. The bioavailability of chemicals in soil for earthworms. *Ecotox. Enviro. Safe.* 57, 39-47.
- Lee, J., Park, S.-M., Jeon, E.-K., Baek, K., 2017. Selective and irreversible adsorption mechanism of cesium on illite. *Applied Geochemistry*.
- Lee, S.-J., Chung, S.-G., Kim, D.-J., Lee, C.E., Choi, J.-W., 2009. New method for determination of equilibrium/kinetic sorption parameters. *Current Applied Physics* 9, 1323-1325.
- Lee, S., Kim, D.-J., Choi, J.-W., 2012. Comparison of First-Order Sorption Kinetics Using Concept of Two-Site Sorption Model. *Environmental Engineering Science* 29, 1002-1007.
- Lefevre, R., 2015. Matière organique stable du sol : dynamique et mécanismes de (dé)stabilisation, Département Sol et Eau. Université Pierre et Marie Curie, Paris, p. 145.
- Lietard, O., 1977. Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins. , Thèse de Doctorat Sciences, Nancy.
- Liu, C., Zachara, J.M., Smith, S.C., 2004. A cation exchange model to describe Cs⁺ sorption at high ionic strength in subsurface sediments at Hanford site, USA. *Journal of Contaminant Hydrology* 68, 217-238.
- Liu, W., Sun, Z., Forsling, W., Du, Q., Tang, H., 1999. A Comparative Study of Surface Acid-Base Characteristics of Natural Illites from Different Origins. *Journal of Colloid and Interface Science* 219, 48-61.
- Lofts, S., Tipping, E.W., Sanchez, A.L., Dodd, B.A., 2002. Modelling the role of humic acid in radiocaesium distribution in a British upland peat soil. *Journal of Environmental Radioactivity* 61, 133-147.
- Long, H., Wu, P., Zhu, N., 2013. Evaluation of Cs⁺ removal from aqueous solution by adsorption on ethylamine-modified montmorillonite. *Chemical Engineering Journal* 225, 237-244.
- Lorenz, S.E., Hamon, R.E., McGrath, S.P., Holm, P.E., Christensen, T.H., 1994. Applications of fertilizer cations affect cadmium and zinc concentrations in soil solutions and uptake by plants. *European Journal of Soil Science* 45, 159-165.
- Luckham, P.F., Rossi, S., 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science* 82, 43-92.

- Lumsdon, D.G., 2012. Comment on “Fertilization and pH effects on processes and mechanisms controlling dissolved inorganic phosphorus in soils” by Nicolas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 92, 260-264.
- Lund, T., Koretsky, C., Landry, C., Schaller, M., Das, S., 2008. Surface complexation modeling of Cu(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide and kaolinite. *Geochemical Transactions* 9, 9.
- Maathuis, F.J.M., Sanders, D., 1995. Contrasting roles in ion transport of two K⁺-channel types in root cells of *Arabidopsis thaliana*. *Planta* 197, 456-464.
- Madsen, F.T., 1998. Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals* 33, 109-129.
- Maes, A., Cremers, A., 1986. Highly Selective Ion Exchange in Clay Minerals and Zeolites, *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. American Chemical Society, pp. 254-295.
- Maes, N., Salah, S., Jacques, D., Aertsens, M., Van Gompel, M., De Cannière, P., Velitchkova, N., 2008. Retention of Cs in Boom Clay: Comparison of data from batch sorption tests and diffusion experiments on intact clay cores. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 33, Supplement 1, S149-S155.
- Mahoney, J., Langmuir, D., 1991. Adsorption of Sr on Kaolinite, Illite and Montmorillonite at High Ionic Strengths, *Radiochimica Acta*, p. 139.
- Marang, L., 2007. Influence de la matière organique naturelle sur la spéciation des radionucléides en contexte géochimique, *Géochimie Fondamentale et Appliquée*. Institut de Physique du Globe de Paris - Université Paris 7 – Denis Diderot, Paris, p. 186.
- Marcos, L., 2001. Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles. , Thèse de doctorat en Sciences de l'ingénieur - Génie civil, BTP, transport - Géotechnique Université de Nantes. Ecole polytechnique. France - Laboratoire central des ponts et chaussées. Nantes. France, p. 281.
- Marmier, N., Delisée, A., Fromage, F., 1999. Surface Complexation Modeling of Yb(III), Ni(II), and Cs(I) Sorption on Magnetite. *Journal of Colloid and Interface Science* 211, 54-60.
- Marques Fernandes, M., Vér, N., Baeyens, B., 2015. Predicting the uptake of Cs, Co, Ni, Eu, Th and U on argillaceous rocks using sorption models for illite. *Applied Geochemistry* 59, 189-199.
- Marschner, P., Godbold, D.L., Jentschke, G., 1996. Dynamics of lead accumulation in mycorrhizal and non-mycorrhizal Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.). *Plant Soil* 178, 239-245.
- Marschner, P., Solaiman, Z., Rengel, Z., 2005. Growth, phosphorus uptake, and rhizosphere microbial-community composition of a phosphorus-efficient wheat cultivar in soils differing in pH. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 168, 343-351.
- Martin-Garin, A., Van Cappellen, P., Charlet, L., 2003. Aqueous cadmium uptake by calcite: a stirred flow-through reactor study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 2763-2774.
- Matsunaga, T., Koarashi, J., Atarashi-Andoh, M., Nagao, S., Sato, T., Nagai, H., 2013. Comparison of the vertical distributions of Fukushima nuclear accident radiocesium in soil before and after the first rainy season, with physicochemical and mineralogical interpretations. *Science of The Total Environment* 447, 301-314.
- McBride, M.B., 1979. An interpretation of cation selectivity variations in M⁺-M⁺ exchange on clays. *Clays and Clay Minerals* 27, 417-422.
- McBride, M.B., 1989. Reactions Controlling Heavy Metal Solubility in Soils, in: Stewart, B.A. (Ed.), *Advances in Soil Science*. Springer New York, pp. 1-56.
- McBride, M.B., Bloom, P.R., 1977. Adsorption of Aluminum by a Smectite: II. An Al³⁺-Ca²⁺ Exchange Model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 1073-1077.

- McCarthy, J.F., Sanford, W.E., Stafford, P.L., 1998. Lanthanide Field Tracers Demonstrate Enhanced Transport of Transuranic Radionuclides by Natural Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 32, 3901-3906.
- McKinley, J.P., Zachara, J.M., Smith, S.C., Turner, G.D., 1995. The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U(VI) to montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* 43, 586-598.
- McLean, J.E., Bledsoe, B.E., 1992. Behaviour of metals in soils. Ground water issue. EPA/540/S-92/018.
- Menzel, R.G., Heald, W.R., 1955. Distribution of potassium, rubidium, cesium, calcium, and strontium within plants grown in nutrient solutions. *Soil Science* 80, 287-294.
- Merckx, R., Sinnaeve, J., Van Ginkel, J. H., Cremers, A., 1983. The effect of growing plant roots on the speciation of Co-60, Zn-65, Mn-54 and Fe-59 in the rhizosphere, Proceedings of the seminar on the transfer of radioactive materials in the terrestrial environment subsequent to an accidental release to atmosphere. Commission of the European Communities, Luxembourg.
- Meunier, A., 2005. *Clays*. Springer.
- Michaud, A., 2007. Interaction entre la biodisponibilité, phytotoxicité du cuivre et la nutrition en fer de graminées : mécanismes physiologiques et rhizosphériques, p. 1 vol. (182 p.).
- Middleton, L.J., Handley, R., Overstreet, R., 1960. Relative Uptake and Translocation of Potassium and Cesium in Barley. *Plant Physiology* 35, 913-918.
- Missana, T., Alonso, U., García-Gutiérrez, M., 2009. Experimental study and modelling of selenite sorption onto illite and smectite clays. *Journal of Colloid and Interface Science* 334, 132-138.
- Missana, T., Benedicto, A., García-Gutiérrez, M., Alonso, U., 2014a. Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 128, 266-277.
- Missana, T., Garcia-Gutiérrez, M., 2007. Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 32, 559-567.
- Missana, T., Garcia-Gutierrez, M., Alonso, U., 2008. Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 33, Supplement 1, S156-S162.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., Alonso, U., 2004. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Applied Clay Science* 26, 137-150.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., Benedicto, A., Ayora, C., De-Pourcq, K., 2014b. Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition. *Applied Geochemistry* 49, 95-102.
- Montavon, G., Alhajji, E., Grambow, B., 2006. Study of the Interaction of Ni²⁺ and Cs⁺ on MX-80 Bentonite; Effect of Compaction Using the "Capillary Method". *Environmental Science & Technology* 40, 4672-4679.
- Morel, R., 1996. *Les sols cultivés*. Edition medicale internationale, lavoisier, Paris.
- Nagy, N.M., Kónya, J., 2006. Acid-base properties of bentonite rocks with different origins. *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 173-180.
- Nakano, M., Kawamura, K., Ichikawa, Y., 2003. Local structural information of Cs in smectite hydrates by means of an EXAFS study and molecular dynamics simulations. *Applied Clay Science* 23, 15-23.
- Nardi, A., Idiar, A., Trincheró, P., Vries, L.M.d., Molinero, J., 2014. Interface COMSOL-PHREEQC (iCP), an efficient numerical framework for the solution of coupled multiphysics and geochemistry. *Computers & Geosciences* 69, 10-21.

- Naveau, A., 2005. Etude et modélisation de la sorption d'ions à la surface de sulfures métalliques en conditions de stockage en milieu géologique profond, Thèse de doctorat en Sciences. Université de Reims Champagne Ardenne, Spécialité : Chimie Inorganique, Reims-Champagne Ardenne, p. 240.
- NDA, 2010. The 2010 UK Radioactive Waste Inventory.
- Nicoulaud-Gouin, V., Garcia-Sanchez, L., Giacalone, M., Attard, J.C., Martin-Garin, A., Bois, F.Y., 2016. Identifiability of sorption parameters in stirred flow-through reactor experiments and their identification with a Bayesian approach. *Journal of Environmental Radioactivity* 162–163, 328-339.
- Nilsson, N., Persson, P., Lövgren, L., Sjöberg, S., 1996. Competitive surface complexation of o-phthalate and phosphate on goethite (α -FeOOH) particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4385-4395.
- Nishita, H., Dixon, D., Larson, K.H., 1962. Accumulation of Cs and K and growth of bean plants in nutrient solution and soils. *Plant Soil* 17, 221–242.
- Nowack, B., Mayer, K.U., Oswald, S.E., Beinum, W.v., Appelo, C.A.J., Jacques, D., Seuntjens, P., Gérard, F., Jaillard, B., Schnepf, A., Roose, T., 2006. Verification and intercomparison of reactive transport codes to describe root-uptake. *Plant Soil* 285, 305–321.
- Nye, P.H., Tinker, P.B., 1977. *Solute Movement in the Soil-root System*. University of California Press.
- Papini, M.P., Majone, M., 2002. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Modeling of Heavy Metal Adsorption at Clay Surfaces*, A. Hubbard. Marcel Dekker : New York, pp. 3483-3498.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) : a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Water-Resources Investigations Report, - ed.
- Pauling, L., 1929. THE PRINCIPLES DETERMINING THE STRUCTURE OF COMPLEX IONIC CRYSTALS. *Journal of the American Chemical Society* 51, 1010-1026.
- Peynet, V., des phases solides polyminérales. Ph.D. Dissertation, P.-., University, P., 2003., 2003. Rétention d'Actinides et de produits de fission par des phases solides polyminérales, Dissertation. Paris-6 University, Paris.
- Piasecki, W., Zarzycki, P., Charnas, R., 2010. Adsorption of alkali metal cations and halide anions on metal oxides: prediction of Hofmeister series using 1-pK triple layer model. *Adsorption* 16, 295-303.
- Poinsot, C., Baeyens, B., Bradbury, M.H., 1999. Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3217-3227.
- Pusch, R., Yong, R., 2003. Water saturation and retention of hydrophilic clay buffer—microstructural aspects. *Applied Clay Science* 23, 61-68.
- Rafferty, P., Shiao, S.Y., Binz, C.M., Meyer, R.E., 1981. Adsorption of Sr(II) on clay minerals: Effects of salt concentration, loading, and pH. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 43, 797-805.
- Rautureau M., Liewig N., Gomes C., Katouzian-Safadi M., 2010. Argiles et santé, propriétés et thérapie. Edition medicale internationale, lavoisier.
- Rengel, Z., Marschner, P., 2005. Nutrient availability and management in the rhizosphere: exploiting genotypic differences. *New Phytologist* 168, 305-312.
- Rich, C.I., Black, W.R., 1964. Potassium exchange as affected by cation size, pH, and mineral structure. *Soil Science* 97, 384-390.
- Richards, B.N., 1987. *The microbiology of terrestrial ecosystems*. Longman Scientific & Technical.
- Riese, A.C., 1982. Adsorption of Radium and Thorium Onto Quartz and Kaolinite: A Comparison of Solution/surface Equilibria Models. Colorado School of Mines.

- Rigol, A., Vidal, M., Rauret, G., 2002. An overview of the effect of organic matter on soil–radiocaesium interaction: implications in root uptake. *Journal of Environmental Radioactivity* 58, 191-216.
- Riise, G., Bjørnstad, H.E., Lien, H.N., Oughton, D.H., Salbu, B., 1990. A study on radionuclide association with soil components using a sequential extraction procedure. *J Radioanal Nucl Chem* 142, 531-538.
- Roca, M.C., Vallejo, V.R., 1995. Effect of soil potassium and calcium on caesium and strontium uptake by plant roots. *Journal of Environmental Radioactivity* 28, 141-159.
- Roca, M.C., Vallejo, V.R., Roig, M., Tent, J., Vidal, M., Rauret, G., 1997. Prediction of Cesium-134 and Strontium-85 Crop Uptake Based on Soil Properties. *Journal of Environmental Quality* 26, 1354-1362.
- Rollin, C., Quiot, F., 2006. Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines, *Éléments traces métalliques : Guide méthodologique : Rapport final*. Ministère de l'Écologie et du Développement Durable, p. 119.
- Roose, T., Fowler, A., Darrah, P., 2001. Mathematical model of plant nutrient uptake. *J Math Biol* 42, 347–360.
- Rubio, F., Gassmann, W., Schroeder, J.I., 1995. Sodium-Driven Potassium Uptake by the Plant Potassium Transporter HKT1 and Mutations Conferring Salt Tolerance. *Science* 270, 1660.
- Russell, E.W., 1975. *Soil Conditions and Plant Growth* (10th Ed.). UK: William Clowes & Sons., London.
- Salles, F., Beurroies, I., Bildstein, O., Jullien, M., Raynal, J., Denoyel, R., Damme, H.V., 2008. A calorimetric study of mesoscopic swelling and hydration sequence in solid Na-montmorillonite. *Applied Clay Science* 39, 186-201.
- Salles, F., Douillard, J.-M., Bildstein, O., Gaudin, C., Prelot, B., Zajac, J., Van Damme, H., 2013. Driving force for the hydration of the swelling clays: Case of montmorillonites saturated with alkaline-earth cations. *Journal of Colloid and Interface Science* 395, 269-276.
- Santschi, P.H., Roberts, K.A., Guo, L., 2002. Organic Nature of Colloidal Actinides Transported in Surface Water Environments. *Environmental Science & Technology* 36, 3711-3719.
- Sanzharova, N.I., Belli, M., Arkhipov, A.N., Ivanova, T.G., Fesenko, S.V., Perepelyatnikov, G.P., Tsvetnova, O., 1996. Radionuclide transfer to meadow plants. The radiological consequences of the Chernobyl accident, The first international conference, Minsk, Belarus, pp. 507-510.
- Sauras Yera, T., Vallejo, V.R., Valcke, E., Colle, C., Förstel, H., Millán, R., Jouglet, H., 1999. ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr root uptake prediction under close-to-real controlled conditions. *Journal of Environmental Radioactivity* 45, 191-217.
- Savoye, S., Beaucaire, C., Fayette, A., Herbette, M., Coelho, D., 2012. Mobility of Cesium through the Callovo-Oxfordian Claystones under Partially Saturated Conditions. *Environmental Science & Technology* 46, 2633-2641.
- Sawhney, B.L., 1972. Selective Sorption and Fixation of Cations by Clay Minerals: A Review. *Clays and Clay Minerals* 1972, 93-100.
- Schachtman, D.P., Schroeder, J.I., 1994. Structure and transport mechanism of a high-affinity potassium uptake transporter from higher plants. *Nature* 370, 655-658.
- Schindler, P.W., Fürst, B., Dick, R., Wolf, P.U., 1976. Ligand properties of surface silanol groups. I. surface complex formation with Fe³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺. *Journal of Colloid and Interface Science* 55, 469-475.
- Schnitzer, M.a.S.U.K., 1978. *Soil organic matter*, Elsevier Scientific Publ., New York.

- Schnoor, J.L., 1996. Environmental modeling: Fate and transport of pollutants in water, air, and soil. Wiley & Sons, Inc., New York.
- Secor, R.B., Radke, C.J., 1985. Spillover of the diffuse double layer on montmorillonite particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 103, 237-244.
- Shahwan, T., Erten, H.N., 2002. Thermodynamic parameters of Cs⁺ sorption on natural clays. *J Radioanal Nucl Chem* 253, 115-120.
- Shaw, G., Bell, J.N.B., 1989. The Kinetics of Caesium absorption by roots of winter wheat and the possible consequences for the derivation of soil-to-plant transfer factors for radiocaesium. *Journal of Environmental Radioactivity* 10, 213-231.
- Shaw, G., Bell, J.N.B., 1991. Competitive effects of potassium and ammonium on caesium uptake kinetics in wheat. *Journal of Environmental Radioactivity* 13, 283-296.
- Shaw, G., Bell, J.N.B., 1994. Plants and Radionuclides, Farago, M.E. (Ed.), *Plants and the Chemical Elements: Biochemistry, Uptake, Tolerance and Toxicity*, Wiley-VCH Verlag GmbH, pp. 179-220.
- Shaw, G., Hewamanna, R., Lillywhite, J., Bell, J.N.B., 1992. Radiocaesium uptake and translocation in wheat with reference to the transfer factor concept and ion competition effects. *Journal of Environmental Radioactivity* 16, 167-180.
- Shenber, M.A., Eriksson, Å., 1993. Sorption behaviour of caesium in various soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 19, 41-51.
- Silva, R.J., Benson, L. V., Yee, A. W., Parks, G. A., 1979. Waste isolation safety assessment program. Task 4. Collection and generation of transport data theoretical and experimental evaluation of waste transport in selected rocks., in: -9945, L.B.L. (Ed.). Lawrence Berkeley Laboratory pp. 249 - 355.
- Smolders, E., Kiebooms, L., Buysse, J., Merckx, R., 1996a. ¹³⁷Cs Uptake in spring wheat (*Triticum aestivum* L. cv Tonic) at varying K supply. *Plant Soil* 181, 205-209.
- Smolders, E., Kiebooms, L., Buysse, J., Merckx, R., 1996b. Cs uptake in spring wheat (*Triticum aestivum* L. cv. Tonic) at varying K supply: II. A potted soil experiment. *Plant Soil* 181, 211-220.
- Smolders, E., Sweeck, L., Merckx, R., Cremers, A., 1997a. Cationic interactions in radiocaesium uptake from solution by spinach. *Journal of Environmental Radioactivity* 34, 161-170.
- Smolders, E., Van den Brande, K., Merckx, R., 1997b. Concentrations of ¹³⁷Cs and K in Soil Solution Predict the Plant Availability of ¹³⁷Cs in Soils. *Environmental Science & Technology* 31, 3432-3438.
- Sondi, I., Praydic, V., 2002. Electrokinetic Investigations of Clay Mineral Particles, in: Delgado, A.V. (Ed.), *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*. Dekker, New York, p. 773.
- Sposito, G., 1983. On the surface complexation model of the oxide-aqueous solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 91, 329-340.
- Sposito, G., 1984. *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press.
- Sposito, G., 1989. Surface-reactions in natural aqueous colloidal systems. *Chimia* 43, 169-176.
- Stadler, M., Schindler, P.W., 1993. Modeling of H⁺ and Cu²⁺ adsorption on calcium-montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* 41, 288-296.
- Staunton, S., Dumat, C., Zsolnay, A., 2002. Possible role of organic matter in radiocaesium adsorption in soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 58, 163-173.
- Staunton, S., Roubaud, M., 1997. Adsorption of ¹³⁷Cs on montmorillonite and illite; effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays and Clay Minerals* 45, 251-260.

- Steeffel, C.I., Carroll, S., Zhao, P., Roberts, S., 2003. Cesium migration in Hanford sediment: a multisite cation exchange model based on laboratory transport experiments. *Journal of Contaminant Hydrology* 67, 219-246.
- Stern, O., 1924. The +theory of Electrolytic Double-Layer Z. *Elektrochemie und Angewandte Physikalische chemie* 30, 508.
- Strebl, F., Gerzabek, M.H., Bossew, P., Kienzl, K., 1999. Distribution of radiocaesium in an Austrian forest stand. *Science of The Total Environment* 226, 75-83.
- Stumm, W., Huang, C.P., Jenkins, S.R., 1970. Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croatica Chem. Acta* 1970, 223-245.
- Stumm, W., Kummert, R., Sigg, L., 1980. A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands *Croat. Chem. Acta*, 291-312.
- Sutcliffe, J.F., 1957. The Selective Uptake of Alkali Cations by Red Beet Root Tissue. *Journal of Experimental Botany* 8, 36-49.
- Sverjensky, D.A., 2005. Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M+L-) electrolytes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 225-257.
- Sverjensky, D.A., 2006. Prediction of the speciation of alkaline earths adsorbed on mineral surfaces in salt solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2427-2453.
- Sverjensky, D.A., Sahai, N., 1996. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3773-3797.
- Sweeck, L., Wauters, J., Valcke, E., Cremers, A., 1990. The sensitivity of upland soils to radiocesium contamination in: G. Desmet, P.N., & M. Belli (Ed.), *Transfer of radionuclides in natural and semi-natural environments*, London: Elsevier, pp. 249-258.
- Sze, H., Hodges, T.K., 1977. Selectivity of Alkali Cation Influx Across the Plasma Membrane of Oat Roots: Cation Specificity of the Plasma Membrane ATPase. *Plant Physiology* 59, 641-646.
- Taylor, R.K., 1985. Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology* 35, 195-207.
- Tegen, I., Dörr, H., Münnich, K.O., 1991. Laboratory experiments to investigate the influence of microbial activity on the migration of cesium in a forest soil. *Water Air Soil Pollut* 57, 441-447.
- Tertre, E., Castet, S., Berger, G., Loubet, M., Giffaut, E., 2006. Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60°C: Experimental and modeling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4579-4599.
- Thiry, Y., 1997. *Etude du Cycle du Radiocésium en Ecosystème Forestier: Distribution et Facteurs de Mobilité*. Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgium.
- Thiry, Y., Myttenaere, C., 1993. Behaviour of radiocaesium in forest multilayered soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 18, 247-257.
- Tipping, E., 1993. Modelling ion binding by humic acids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 73, 117-131.
- Tipping, E., 1998. Humic Ion-binding Models VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry* 4, 3 - 48.
- Tipping, E., 2002. *Cation binding by humic substances*, Cambridge Environmental Chemistry. Cambridge University Press, London.
- Tipping, E., Hurley, M.A., 1992. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 3627-3641.
- Todorov, B., Pekov, G., Djingova, R., 2008. Fractionation of ¹³⁷Cs and ⁶⁰Co in soils by sequential extractions. *J Radioanal Nucl Chem* 278, 9-15.

- Tombácz, E., Nyilas, T., Libor, Z., Csanaki, C., 2004. Surface charge heterogeneity and aggregation of clay lamellae in aqueous suspensions, in: Zrínyi, M., Hórvölgyi, Z.D. (Eds.), *From Colloids to Nanotechnology*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 206-215.
- Tombácz, E., Szekeres, M., 2004. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science* 27, 75-94.
- Torstenfelt, B., Andersson, K., Allard, B., 1982. Sorption of strontium and cesium on rocks and minerals. *Chemical Geology* 36, 123-137.
- Tournassat, C., Ferrage, E., Poinسیون, C., Charlet, L., 2004a. The titration of clay minerals: II. Structure-based model and implications for clay reactivity. *Journal of Colloid and Interface Science* 273, 234-246.
- Tournassat, C., Gailhanou, H., Crouzet, C., Braibant, G., Gautier, A., Gaucher, E.C., 2009. Cation Exchange Selectivity Coefficient Values on Smectite and Mixed-Layer Illite/Smectite Minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73, 928-942.
- Tournassat, C., Grangeon, S., Leroy, P., Giffaut, E., 2013. Modeling specific pH dependent sorption of divalent metals on montmorillonite surfaces. A review of pitfalls, recent achievements and current challenges. *American Journal of Science* 313, 395-451.
- Tournassat, C., Greneche, J.-M., Tisserand, D., Charlet, L., 2004b. The titration of clay minerals: I. Discontinuous backtitration technique combined with CEC measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* 273, 224-233.
- Tournassat, C., Neaman, A., Villiéras, F., Bosbach, D., Charlet, L., 2003. Nanomorphology of montmorillonite particles: Estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations. *American Mineralogist* 88, 1989-1995.
- Tremosa, J., Arcos, D., Matray, J.M., Bensenouci, F., Gaucher, E.C., Tournassat, C., Hadi, J., 2012. Geochemical characterization and modelling of the Toarcian/Domerian porewater at the Tournemire underground research laboratory. *Applied Geochemistry* 27, 1417-1431.
- Tributh, H., Boguslawski, E.V., Lieres, A.V., Steffens, D., Mengel, K., 1987. Effect of potassium removal by crops on transformation of illitic clay minerals. *Soil Science* 143, 404-409.
- Trincherо, P., Painter, S., Ebrahimi, H., Koskinen, L., Molinero, J., Selroos, J.-O., 2016. Modelling radionuclide transport in fractured media with a dynamic update of K_d values. *Computers & Geosciences* 86, 55-63.
- Valcke, E., 1993. The behaviour dynamics of radiocesium and radiostrontium in soils rich in organic matter. Katholieke Universiteit Leuven, Belgium.
- Valcke, E., Cremers, A., 1994. Sorption-desorption dynamics of radiocaesium in organic matter soils. *Science of The Total Environment* 157, 275-283.
- Van-Оlphen, H., 1977. *An introduction to clay colloid chemistry : for clay technologists, geologists, and soil scientists*. Wiley, New York.
- Van Bergeijk, K.E., Noordijk, H., Lembrechts, J., Frissel, M.J., 1992. Influence of pH, soil type and soil organic matter content on soil-to-plant transfer of radiocesium and -strontium as analyzed by a nonparametric method. *Journal of Environmental Radioactivity* 15, 265-276.
- van Genuchten, M.T., Davidson, J., Wierenga, P., 1974. An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 38, 29-35.
- van Genuchten, M.T., Wagenet, R.J., 1989. Two-Site/Two-Region Models for Pesticide Transport and Degradation: Theoretical Development and Analytical Solutions. *Soil Science Society of America Journal* 53, 1303-1310.
- Van Riemsdijk, W.H., 1979. *Reaction Mechanisms of Phosphate with Al(OH)₃ and Sandy Soil*. Wageningen Agricultural University, Netherlands.

- Van Riemsdijk, W.H., Bolt, G.H., Koopal, L.K., Blaakmeer, J., 1986. Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models. *Journal of Colloid and Interface Science* 109, 219-228.
- Van Riemsdijk, W.H., de Wit, J.C.M., Koopal, L.K., Bolt, G.H., 1987. Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: Adsorption models. *Journal of Colloid and Interface Science* 116, 511-522.
- Viallisse-Terrisse H., 2000. Inter action des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, Thèse de doctorat, Mention Sciences, Spécialités Chimie-Physique. Université de Bourgogne-UFR des Sciences et Techniques, p. 256.
- Vidal, M., Roig, M., Rigol, A., Llaurodo, M., Rauret, G., Wauters, J., Elsen, A., Cremers, A., 1995. Two approaches to the study of radiocaesium partitioning and mobility in agricultural soils from the Chernobyl area. *Analyst* 120, 1785–1791.
- Vinichuk, M.M., Johanson, K.J., Rosén, K., Nilsson, I., 2004. Role of the fungal mycelium in the retention of radiocaesium in forest soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 78, 77-92.
- Von Helmholtz, H.L., 1879. The Double Layer. *Wied Ann.* 7, 337.
- Waegeneers, N., Smolders, E., Merckx, R., 1996. A statistical approach for estimating the radiocaesium interception potential of soils. *J. Environ. Qual.* 28, 1005–1011.
- Wahlberg, J.S., Fishman, M.J., 1962. Adsorption of Cesium on Clay Minerals. U.S. Government Printing Office.
- Wang, X., Tan, X., Chen, C., Chen, L., 2005. The concentration and pH dependent diffusion of ¹³⁷Cs in compacted bentonite by using capillary method. *Journal of Nuclear Materials* 345, 184-191.
- Wanner, H., Albinsson, Y., Wieland, E., 1996. A thermodynamic surface model for caesium sorption on bentonite. *Fresenius J Anal Chem* 354, 763-769.
- Wanner, H., Wersin, P., Sierro, N., 1992. A Surface Chemical Model of the Bentonite-water Interface and Its Implications for Modelling the Near Field Chemistry in a Repository for Spent Fuel. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
- Watanabe, T., Tsuchiya, N., Oura, Y., Ebihara, M., Inoue, C., Hirano, N., Yamada, R., Yamasaki, S.-I., Okamoto, A., Watanabe Nara, F., Nunohara, K., 2012. Distribution of artificial radionuclides (^{110m}Ag, ^{129m}Te, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs) in surface soils from Miyagi Prefecture, northeast Japan, following the 2011 Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident. *GEOCHEMICAL JOURNAL* 46, 279-285.
- Weerasooriya, R., Wickramaratne, H.U.S., Dharmagunawardhane, H.A., 1998. Surface complexation modeling of fluoride adsorption onto kaolinite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 144, 267-273.
- Wendling, L.A., Harsh, J.B., Ward, T.E., Palmer, C.D., Hamilton, M.A., Boyle, J.S., Flury, M., 2005. Cesium Desorption from Illite as Affected by Exudates from Rhizosphere Bacteria. *Environmental Science & Technology* 39, 4505-4512.
- Westall, J.C., 1987. Reactions at the Oxide-Solution Interface: Chemical and Electrostatic Models, *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. American Chemical Society, pp. 54-78.
- Wieland, E., Wanner, H., Albinsson, Y., Wersin, P., Karnland, O., 1994. A Surface Chemical Model of the Bentonite-water Interface and Its Implications for Modelling the Near Field Chemistry in a Repository for Spent Fuel. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
- Wu, J., Li, B., Liao, J., Feng, Y., Zhang, D., Zhao, J., Wen, W., Yang, Y., Liu, N., 2009. Behavior and analysis of Cesium adsorption on montmorillonite mineral. *Journal of Environmental Radioactivity* 100, 914-920.

- Yoshikawa, N., Obara, H., Ogasa, M., Miyazu, S., Harada, N., Nonaka, M., 2014. ^{137}Cs in irrigation water and its effect on paddy fields in Japan after the Fukushima nuclear accident. *Science of The Total Environment* 481, 252-259.
- Zachara, J., McKinley, J., 1993. Influence of hydrolysis on the sorption of metal cations by smectites: Importance of edge coordination reactions. *Aquatic Science* 55, 250-261.
- Zachara, J.M., Smith, S.C., Liu, C., McKinley, J.P., Serne, R.J., Gassman, P.L., 2002. Sorption of Cs^+ to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 193-211.
- Zarzycki, P., Thomas, F., 2006. Theoretical study of the acid–base properties of the montmorillonite/electrolyte interface: Influence of the surface heterogeneity and ionic strength on the potentiometric titration curves. *Journal of Colloid and Interface Science* 302, 547-559.
- Zežina, N.V., Savchuk, S. A., Kutlakhmedov, Y. A., Serdiuk, E. M., Izzheurova, V. V., 1992. Influence of some physical and biological factors on the values of Cs-137 transfer factor, in: *Radioecologists, I.U.o. (Ed.), VIIIth report of the working group soil-to-plant transfer factors. IUR Pub R-9212-02, Balen, Belgium.*
- Zhu, Y.G., 1998. Effect of potassium supply on the uptake of radiocaesium by crops. The University of London, UK.
- Zhu, Y.G., Shaw, G., 2000. Soil contamination with radionuclides and potential remediation. *Chemosphere* 41, 121-128.
- Zhu, Y.G., Smolders, E., 2000. Plant uptake of radiocaesium: a review of mechanisms, regulation and application. *Journal of Experimental Botany* 51, 1635-1645.

A. ANNEXE A

A.1. Paramètres de classification des différents groupes de sols

Tableau A.1 : Gammes de valeurs usuelles pour les plusieurs paramètres de classification des différents groupes de sols selon AIEA, 2009, 2010 :

Groupe de sol	pH	%MO	CEC ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	Taux de sable dans la fraction minérale	Taux d'argile dans la fraction minérale
Sableux	3.5-6.5	0.5-3.0	3.0-15.0	≥ 65	<18
Limoneux	4.0-6.0	2.0-6.5	5.0-25.0	65-82	18-35
Argileux	5.0-8.0	3.5-10.0	20.0-70.0		≥ 35
Organique	3.0-5.0	≥ 20	20.0-200.0		

Tableau A.1 : Classification des différents groupes de sols selon la FAO-UNESCO basée sur la texture:

SOIL GROUP									
SAND			LAOM			CLAY			
Texture	Content %		Texture	Content %			Texture	Content %	
	Clay	Sand		Clay	Silt	Sand		Clay	Silt
COARSE			MEDIUM			FINE			
Sand	<18	>65	Sandy loam	18-35	65-82	Clay	>35		
Loamy sand			Loam			Silty clay			
Sandy loam			Sandy clay loam			Sandy clay			
			Silt loam			Clay loam			
						Silty clay loam			

Clay: <0.002 mm; Sand: >0.5 mm; Silt: 0.02-0.5mm.

A.2. Les différents modèles de complexation de la surface

A.2.1. Modèle à capacité constante

Ce modèle initial été proposé par Helmholtz (Von Helmholtz, 1879). Selon ce modèle de complexation de la surface, les espèces adsorbées se situent à la surface du solide au sein d'une seule couche par la formation des complexes de sphère interne, créant une densité de charge σ_s (Cambier, 1991). Un potentiel électrique (Ψ_s) est de ce fait présent entre la surface du solide et la solution aqueuse (cf. Figure 7.a). En effet, l'espace compris entre le plan où se situent les ions adsorbés à la surface du solide et le plan à partir duquel la neutralité électrique de la solution est conservée se comporte comme un condensateur de capacité C (constante pour une force ionique donnée).

Selon le CCM, le potentiel Ψ_s diminue d'une manière linéaire pour atteindre une valeur de zéro suffisamment loin de la surface (cf. Figure 7a). La relation entre la charge et le potentiel de surface de ce modèle est la suivante (Schindler et al., 1976; Stumm et al., 1980) :

$$\sigma_s = \frac{C \cdot SSA \cdot a}{F} \cdot \psi_s$$

Où : σ_s la charge de surface (cmol/L), Ψ_s le potentiel de surface (V), C la capacitance (F/m²), SSA la surface spécifique (m²/g), a le ratio de mise en suspension (g/L), F la constante de Faraday (96 485,3399 C/cmol).

La capacitance est fonction de la nature de la surface et de l'adsorbant, de la force ionique (Cambier, 1991)

La solution d'électrolyte a une composition de fond constant et détermine les coefficients d'activité des espèces chimiques en solution, et par conséquent détermine la force ionique. De ce fait, les ions de l'électrolyte de fond ne forment pas de complexes internes (Schindler et al., 1976; Stumm et al., 1980).

Mais ce modèle de Helmholtz ne prend pas en compte les interactions entre la surface chargée et les espèces ioniques au sein de la solution (i.e. au-delà des ions adsorbés). La concentration des ions en solution n'a également aucune influence dans la description proposée par Helmholtz (Henocq, 2005).

A.2.2. Modèle à couche diffuse (DLM)

Gouy (1910) et Chapman (1913) ont développé un modèle prenant en compte l'influence de la surface chargée du solide sur les ions en solution à son voisinage. La double couche diffuse est caractérisée par une variation de son potentiel électrique et des concentrations ioniques dans la couche diffuse (Henocq, 2005) (cf. Figure 7.b).

Les différents ions obéissent à une loi de distribution dite de Boltzmann. La double couche n'est alors plus une couche compacte limitée à la surface (sous forme de complexe de surface de type sphère interne), mais une région interfaciale dans laquelle les ions ont un certain degré de liberté pour se déplacer. Cette région est appelée couche diffuse ; elle possède une certaine

épaisseur (longueur de Debye), qui est fonction de la concentration des ions en solution (Henocq, 2005).

Dans cette couche diffuse, la distribution des contre-ions et des co-ions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique, qui tendent à rétablir l'équilibre avec la solution extérieure de la couche diffuse - (Viallisse-Terrisse H., 2000).

Cependant, le modèle de Gouy-Chapman ne prend pas en compte la taille des ions. De plus, les ions sont considérés comme des charges électriques ponctuelles et le solvant comme un continuum diélectrique. Cette approximation pose un problème physique quant à la notion de concentration à la surface même du solide. Des ions se trouveraient ainsi à l'abscisse $x = 0$ (cf. Figure 7.b), ce qui est impossible étant donné leur taille physique ; il existe une distance limite d'accessibilité à la surface qui correspond au rayon ionique. De ce fait le modèle de couche diffuse suppose que le potentiel de surface Ψ_s est identique à celui au début de la couche diffuse Ψ_d , et que σ_d vaut $-\sigma_s$ pour la neutralité électrique.

Celui présenté par Huang and Stumm (1973); Stumm et al. (1970) diffère du CCM car l'électrolyte y intervient au-delà du plan externe, liant le potentiel de surface à sa charge (Ψ_{sid}) selon la loi suivante (Cambier, 1991):

$$\sigma_d = -\sigma_s = -\sqrt{8De_oRTI/1000} \cdot \sinh\left(\frac{zF\psi_d}{2RT}\right)$$

I est la force ionique, e_o la permittivité du vide ($\approx 9 \cdot 10^{-12}$ F/m), D la constante diélectrique dans la couche diffuse, R est la constante des gaz parfaits ($8,3144621 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T la température ($^{\circ}\text{K}$), F la constante de Faraday ($96\,485,3399 \text{ C/mol}$), z la valence de l'électrolyte supposé symétrique.

A.2.3. Modèle basique de Stern (BSM) à double couche diffuse (DDLDM)

Stern (1924) a utilisé les modèles de Helmholtz et de Gouy-Chapman pour élaborer une double couche constituée (cf. Figure 7.c) :

- d'une couche compacte (dite couche de Stern) qui est proche de la surface (Henocq, 2005), d'épaisseur d matérialisant la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non. Cette couche est donc exempte d'ions et peut être identifiée comme un condensateur de capacité C_s , où règne un potentiel Ψ_i (Cambier, 1991; Viallisse-Terrisse H., 2000).
- d'une couche diffuse qui s'étend jusqu'au sein de la solution, dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle précédent, commence au plan externe au même potentiel ($\Psi_d = \Psi_i$) (Cambier, 1991). Le plan séparant la couche compacte de la couche diffuse est noté plan de Helmholtz ou de Stern (Henocq, 2005; Viallisse-Terrisse H., 2000).

Les relations entre les charges et les potentiels de surface de ce modèle sont les suivantes :

$$\sigma_s = \sigma_d = \sigma$$

$$\psi_s - \psi_d = \frac{\sigma}{C_s}$$

$$\sigma_d = \sqrt{8De_oRTI/1000} \cdot \sinh\left(\frac{zF\psi_d}{2RT}\right)$$

Cette combinaison a permis à Stern d'éliminer les principales lacunes des deux précédents modèles. Les ions de la couche diffuse ressentent l'influence électrostatique de la surface chargée tandis que la couche compacte est le siège de l'adsorption spécifique.

A.2.4. Modèle à triple couches (TLM)

A la suite des travaux de Stern, Grahame (1947) puis Bockris et al. (1963) (cf. Figure 7.d) ont affiné le modèle physique de la double couche (Bockris et al., 1980; Bockris and Reddy, 1977; Gileadi et al., 1975). La principale caractéristique du modèle de Stern est la notion de deux couches bien distinctes. L'interprétation de la couche compacte comme étant constituée d'ions adsorbés spécifiquement non hydratés (complexes de sphère interne) est à l'initiative de Grahame. Celui-ci propose plus précisément un modèle de couche compacte selon lequel deux couches caractéristiques apparaissent (Henocq, 2005; Viallise-Terrisse H., 2000):

- la première est située entre la surface et le plan interne de Helmholtz (Steeffel et al.). C'est une couche où seuls les ions présentant une interaction forte avec la surface (ions spécifiquement adsorbés) peuvent se loger, en perdant partiellement ou totalement leur sphère d'hydratation (complexes de sphère interne). Le centre de ces ions est localisé au niveau du PIH, et cette couche peut être définie comme un condensateur de capacité C_i ;
- la deuxième partie est comprise entre le PIH et le plan externe de Helmholtz (PEH), confondu avec le plan de Stern. Elle prend en compte, comme la couche de Stern, les ions hydratés retenus par les forces électrostatiques. Du point de vue électrique, cette couche se comporte comme un deuxième condensateur de capacité C_e .

Les équations régissant l'interface sont :

$$\sigma_s + \sigma_d + \sigma_i = 0 \quad ; \quad \psi_s - \psi_d = \frac{\sigma_s}{C_i} \quad ; \quad \psi_s - \psi_d = \frac{\sigma_d}{C_e}$$

$$\sigma_d = \sqrt{8De_oRTI/1000} \cdot \sinh\left(\frac{zF\psi_d}{2RT}\right)$$

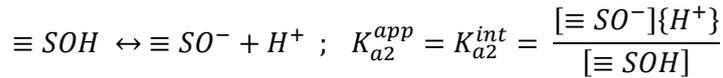
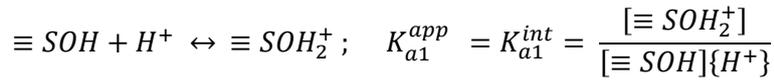
Dans ces trois modèles, l'épaisseur de la couche diffuse apparaît comme un paramètre essentiel, permettant de caractériser la décroissance du potentiel. Cette épaisseur, appelée longueur de Debye et notée κ , dépend de la force ionique de la solution. Elle diminue lorsque la force ionique augmente. L'expression de la longueur réciproque de Debye est la suivante (Viallise-Terrisse H., 2000) :

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sum_i n_i^b z_i^2 F^2}{\varepsilon K T}}$$

avec n_i^b l'ensemble des ions i au sein de la solution possédant un potentiel Ψ_b , z_i la charge de l'ion i , ε la permittivité ou constante diélectrique du milieu, R est la constante des gaz parfaits (8,3144621 J·K⁻¹·mol⁻¹), T la température (°K), F la constante de Faraday (96 485,3399 C/cmole).

A.2.5. No electrostatic model (NEM)

Ce modèle ignore la double couche électrique en éliminant le terme électrostatique des équations de bilan de masse des réactions de surface (Bradbury and Baeyens, 1997) :



A.2.6. Modèle à capacité constante étendue (ECCM)

Le modèle ECCM peut être vue comme un TLM sans considérer la couche diffuse, en supposant que la capacitance totale C_{tot} , entre la surface et la solution globale est supposée être constante, et résultante de deux capacitances montées en série (Nilsson et al., 1996; Westall, 1987):

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

En considérant seulement la complexation de sphère interne, ce modèle se présente exactement comme un CCM ordinaire avec une capacitance C_1 égale à C_{tot} (Nilsson et al., 1996).

A.2.7. Modèles MUSIC (Multi Site Complexation) et CD-MUSIC (Charge Distribution-MUSIC)

Les modèles MUSIC (Hiemstra et al., 1989a; Hiemstra et al., 1989b) et CD-MUSIC (Hiemstra and Van Riemsdijk, 1996), tiennent compte de la présence de différents sites de surface à partir de considération physico-chimiques et cristallographiques ; ils trouvent que la gibbsite possède 2 types de sites de surface donnant 5 états fondamentaux: $\equiv AlOH^{-1/2}$, $\equiv AlOH_2^{1/2}$, $\equiv Al_2O^-$, $\equiv Al_2OH$, $\equiv Al_2OH_2^+$; la goéthite quand à elle posséderait 3 types de sites donnant 7 états fondamentaux $\equiv FeOH^{-1/2}$, $\equiv FeOH_2^{-1/2}$, $\equiv Fe_2O^-$, $\equiv Fe_2OH$, $\equiv Fe_2OH_2^+$, $\equiv Fe_3O^{-1/2}$, $\equiv Fe_3OH^{1/2}$. Ceci implique l'utilisation d'un ensemble de valeurs de K pour les réactions de protonation/déprotonation des différents groupes considérés (Hiemstra et al., 1989a; Hiemstra et al., 1989b).

Bolt and Van-Riemsdijk (1987); Hiemstra et al. (1989a); Van Riemsdijk et al. (1986); Van Riemsdijk et al. (1987), se distinguent par rapport aux autres modèles cités par un autre point, à savoir : ils considèrent que les sites à 2 états fondamentaux, soit $\equiv SOH^{-1/2}$ et $\equiv SOH_2^{+1/2}$, sont théoriquement plus justifiés et peuvent satisfaire à l'expérience. L'introduction de ce type de sites ne pose pas de problème dans le formalisme mathématique applicable aux modèles de complexation de la surface (équations d'équilibre et de conservation) (Westall, 1987).

La structure de double couche diffuse du modèle CD (Charge Distribution) est basé sur le modèle de Stern, en considérant trois plans électrostatiques (plan -0, -1, -2 ou -d), nommé Three Plane Model (TPM) (cf. Figure A.1). En effet, ce modèle décrit la formation du complexe de sphère interne en deux modes : seulement une partie du complexe de surface est incorporée au sein du solide par les ligands d'échange (plan-0), tandis que l'autre partie est localisée dans la couche compacte Stern (plan-1). Les complexes de sphère externe, sont adsorbés dans un plan électrostatique positionné sur à la limite de la couche Stern et la couche diffuse (plan 2 ou d).

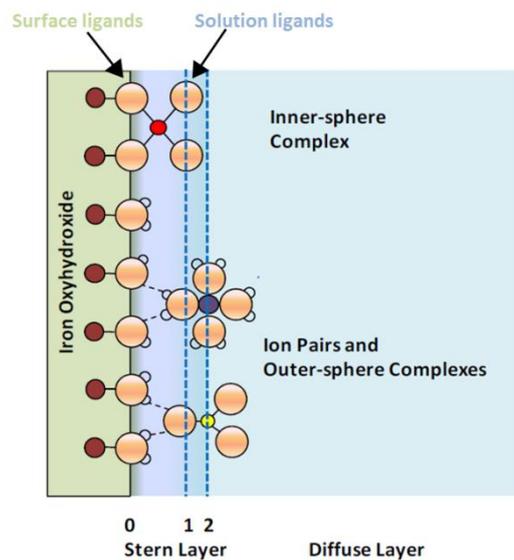


Figure A.1 : Représentation schématique de la localisation des complexes de sphère interne et externe à l'interface solide-liquide dans le modèle CD (EPRI et al. (2009) d'après Hiemstra and Van Riemsdijk (1996)).

Le modèle CD ne traite pas les complexes de surface comme des charges ponctuelles mais il considère une distribution spatiale de charge dans la région interfaciale. Ce modèle utilise le concept de distribution de charge de Pauling (Pauling, 1929). Dans la structure ionique d'un cristal (exemple $Al(OH)_3$ dans la gibbsite), le principe d'électroneutralité implique que la charge d'un cation (Al^{3+}) est compensé par la charge des anions environnant (OH^-), et donc la neutralisation des charges positives peuvent être considérées comme la distribution de ces charges sur tous les anions liés à ce cation. A son tour, la charge d'un anion est généralement compensée, en partie, par les champs électriques de plusieurs cations, et donc il n'est que partiellement neutralisé par un seul cation. Si le degré de neutralisation des charges est exprimé par des liaisons (Al-OH), la neutralisation des charges anioniques sera égale à la somme des charges cationiques liées à l'anion (Hiemstra et al., 1989b). Ce concept a été introduit par Pauling (Pauling, 1929).

A.3. Réactions de surface : Adsorption d'une espèce ionique

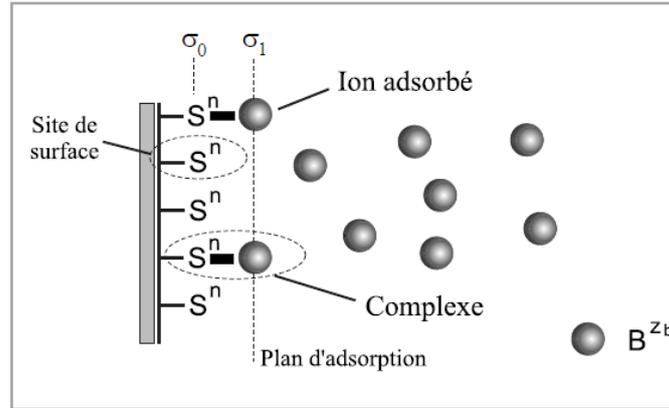
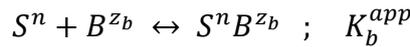


Figure A.2 : Représentation schématique d'adsorption d'une espèce ionique (Henocq, 2005).

L'interaction spécifique de l'espèce B en solution, de valence z_b , et de sites S à la surface, de charge n^*e , conduit à la formation d'un complexe $[S^n B^{z_b}]$ (Bolt et al., 1990; Papini and Majone, 2002; Sposito, 1984) (cf. Figure A.2) :



Soit K_b^{app} , la constante d'équilibre relative à la réaction. Elle s'écrit comme suit :

$$K_b^{app} = \frac{[S^n B^{z_b}]}{[S^n] \{B^{z_b}\}}$$

Où : $\{B^{z_b}\}$ l'activité de l'espèce B en solution (mol/l) ; $[S^n]$ et $[S^n B^{z_b}]$ étant des densités molaires de site (mol/m²), avec nombre de sites disponibles étant : $N_s = [S^n] + [S^n B^{z_b}]$.

La constante d'équilibre K_b^{app} apparente s'exprime également en fonction de l'énergie libre d'adsorption ΔG_{ads}^0 (cf. partie 4.2.1) définie par la relation suivante et permet d'introduire la constante d'équilibre intrinsèque K_b^{int} :

$$K_b^{app} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\theta_b}{RT} - \frac{z_b F \psi_s}{RT}\right) = K_b^{int} \exp\left(-\frac{z_b F \psi_s}{RT}\right)$$

K_b^{int} renferme le caractère spécifique de l'adsorption. La définition des constantes d'équilibre K_b^{app} et K_b^{int} , à partir de l'énergie libre d'adsorption, caractérise thermodynamiquement l'adsorption spécifique ou complexation de la surface. D'une manière plus simple, les constantes apparentes de réactions de surface comportent les deux composantes, chimique et coulombique (électrostatique) (Henocq, 2005; Naveau, 2005).

Le terme $\exp\left(-\frac{z_b F \psi_s}{RT}\right)$ représente les interactions de nature électrostatique.

A noter que la notation ψ_s est conservée pour caractériser le potentiel au plan d'adsorption afin de développer le phénomène de complexation de la surface tout en restant indépendant dans le choix du modèle de double couche.

A.4. Application des modèles mécanistes d'adsorption

Les principaux minéraux argileux étudiés sont :

- ❖ La MX-80 bentonite (Wyoming, USA) est essentiellement constituée de montmorillonite (environ 80%) et possède les mêmes propriétés. Elle est donc considérée par plusieurs études comme étant une montmorillonite pure (Bradbury and Baeyens, 2010, 2011; Duc et al., 2005; Duc et al., 2006; Long et al., 2013; Montavon et al., 2006; Nagy and Kónya, 2006; Tournassat et al., 2004a; Tournassat et al., 2009; Tournassat et al., 2004b; Wanner et al., 1996; Wanner et al., 1992).
- ❖ Des échantillons de la montmorillonite de Wyoming, provenant du même gisement de la MX-80 bentonite et avec des degrés de substitutions isomorphiques différents (SWy-1 et SWy-2), sont largement utilisées dans la littérature (Baeyens and Bradbury, 1997; Barbier et al., 2000; Bradbury and Baeyens, 1997, 2011; Taylor, 1985; Tertre et al., 2006; Tombácz and Szekeres, 2004; Wu et al., 2009).
- ❖ La bentonite FEBEX est constituée d'environ 93% (± 2) de smectite. La phase smectite de la bentonite FEBEX est en fait constituée par des couches inter-stratifiées illite-smectite avec un taux de 10-15% de couches d'illite (Benedicto et al., 2014a; Cuadros and Linares, 1996; Huertas, 2000; Missana et al., 2009; Missana et al., 2014a; Missana and Garcia-Gutiérrez, 2007; Missana et al., 2014b).
- ❖ l'illite du Puy-en-Velay (Haute-Loire-France) noté IdP, la plus utilisée, il en existe 3 types selon la technique de purification : IdP1 : 93 % illite et 7% kaolinite ; IdP2 : 88 % illite et 12% sanidine ; IdP3 : 74 % illite et kaolinite, 20% calcite et 5%.

Tableau A.3 : Compilation des modèles de complexation de surface et d'échange ionique de la montmorillonite pour l'adsorption du H^+ , Cs^+ et les ions échangeables (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Cl^-)

<i>Auteur-Minéral</i>	<i>SSA (m²/g)</i>	<i>CEC (meq/kg)</i>	<i>Modèle</i>	<i>Sites</i>	<i>Espèces</i>	<i>capacité de site (meq/kg)</i>	<i>log K</i>	
Chen et al. (2014) Na-montmorillonite	32	900	EI	XNa	XCs	900.0	1.7	
					XK		1.1	
					X ₂ Ca / X ₂ Mg		0.6	
					X ₂ Sr		0.3	
Missana et al. (2014a) FEBEX bentonite	33	1020	EI	XNa (T1)	XCs (T1)	0.0231	7.6	
				X ₂ Ca (T1)		0.1155	14.41	
				XK (T1)		0.429	5.15	
				XNa (T2)	XCs (T2)	1020.03	1.68	
				X ₂ Ca (T2)			3.02	
				XK (T2)			1.16	
Bradbury and Baeyens (1997, 2002b, 2010) Na-montmorillonite (Swy-1)	35	870	2-pK 2SPNEM	S ^s OH	S ^s OH ₂ ⁺ / S ^s O ⁻	2.0	4.5 / -7.9	
				S ^{w1} OH	S ^{w1} OH ₂ ⁺ / S ^{w1} O ⁻	40.0	4.5 / -7.10	
			2-pK 1SPNEM	S ^{w2} OH	S ^{w2} OH ₂ ⁺ / S ^{w2} O ⁻	40.0	6 / -10.5	
				SOH	SOH ₂ ⁺ / SO ⁻	80.0	5 / -9.5	
Bradbury and Baeyens (2010, 2011) Na-montmorillonite (Swy-1) / Mx-80	35/ 31.3	870/ 787	EI	XNa	XK	870/787	0.60	
					XCs		1.18	
					X ₂ Mg		0.34	
					X ₂ Ca / X ₂ Sr		0.41	
Missana and Garcia-Gutiérrez (2007) FEBEX bentonite	33	1020	2-pK 2SPNEM	S ^s OH	S ^s OH ₂ ⁺ / S ^s O ⁻	2.0	4.8 / -7	
					S ^w OH ₂ ⁺ / S ^w O ⁻		60.1	5.3 / -8.4 /
					S ^w OHCa ⁺			-4.4
			EI	XNa	S ^w OHSr ⁺	1020	-5.2	
					X ₂ Ca		0.65	
					X ₂ Sr		0.66	
Missana et al. (2009) FEBEX bentonite	33	1020	2-pK 2SPNEM	S ^s OH	S ^s OH ₂ ⁺ / S ^s O ⁻	2.0	4.8 / -9.9	
				S ^w OH	S ^w OH ₂ ⁺ / S ^w O ⁻	60.1	5.3 / -8.4	
			2-pK 1SPNEM	SOH	SO ⁻ / SOH ₂ ⁺	60.1	5.3 / -8.4	
Montavon et al. (2006)	33	776 ± 106	2-pK 3SPNEM	S ^{1s} OH	S ^{1s} OH ₂ ⁺ / S ^{1s} O ⁻	1.7	4.5 / -7.9	
					S ^{1w} OH	S ^{1w} OH ₂ ⁺ / S ^{1w} O ⁻	33.6	4.5 / -7.9
			1-pK 2SPNEM	S ² OH	S ² OH ₂ ⁺	33.6	6	
					SOH	SO ⁻	0.11	-4.7
			EI	X _a Na/XNa	X ₂ Ca	2 E-4 / 640	0.4	
					X ₂ Mg		0.34	
					XK		0.6	
					XH		0	
					XCs		6/1.65	
XNa	X _a Cs	2 E-4			1.36			

Ikhsan et al. (2005) K-montmorillonite Swy-1	32	764	2-pK ECCM	SOH	SOH ₂ ⁺ / SO ⁻	57.3	5 / -7.2	
			EI	XK	SOCa ⁺		-6.9	
					XH		2.2	
				X ₂ Ca	400.0	4.1		
Tertre et al. (2006) Na-montmorillonite (SWy-1)	24	875	2-pK DDLM	AlOH	AlOH ₂ ⁺ / AlO ⁻	40.8	5.1 / -8.5	
			1-pK DDLM	SiOH	SiO ⁻		81.6	-7.9
			EI	XNa	XH		871	3.6
Wieland et al. (1994) MX 80 bentonite	32	850	DDLM	SOH	SOH ₂ ⁺ / SO ⁻	28.4	5.4 / -6.7	
			EI	X-	XNa		1.301	
					X ₂ Ca		850	1.619
X ₂ Mg	1.616							
Tombácz and Szekeres (2004) Na - montmorillonite (Swy-2)	32	1050	2-pK DDLM	AlOH	AlOH ₂ ⁺ / AlO ⁻	40.0	5.8 / -10.2	
			1-pK DDLM	SiOH	SiO ⁻		81.6	-8.02
			EI	XNa	XH		1000	-7.99
Tournassat et al. (2004b) MX 80 bentonite	788	820	MUSIC model	SiOH	SiO ⁻	67.5	8.2	
				AlOH	AlOH ₂ ^{0.5}	19.3	10.5	
				AlO-Al	Al-AlOH ⁺	33.7	4.8	
				AlO ^{-1/6} -Mg	AlOH ^{5/6} -Mg	10	7.3	
				AlO ^{-0.5} -Si	AlOH ^{0.5} -Si	31.3	7.2	
			EI	XNa	X ₂ Ca	760	0.4	
					XH		0.0	
					XCaCl		2.5	
				XCaOH	2.5			
Gutierrez and Fuentes (1996) Ca-montmorillonite STx- 1	80	844	2-pK TLM	SOH	SOH ₂ ⁺ / SO ⁻	0.0375	7.5 / -10	
					SOCs		3	
			EI	XOCa ⁺	XOCs	0.7125	0.50	
					XOCaCl		3.40	
				XOSr ⁺	-0.50			
Devau et al. (2014) Montmorillonite SWy-1 (A)	19.10	1150	1-pK TPM	SOH ^{-0.5}	SOH ₂ ^{0.5}	0.03	3.46	
					SOCa ^{1.5}		1.3	
					SOH ₂ Cl ^{-0.5}		7.5	
			EI	XH	XNa	1150	2.2	
					X ₂ Ca		3.93	
Zarzycki and Thomas (2006) smectite	---	0.87 sites/nm ²	1-pK TLM	SiOH	0.058 sites/nm ²	-8 (-9)		
				AlOH ^{0.5}	0.029 sites/nm ²	-5 (Peynet et al.)		
			EI	XH	HC ^a	0.78 sites/nm ²	-1.26	
Mahoney and Langmuir (1991)	800	-	2-pK TLM	SiOH	SiOH ₂ ⁺ / SiO ⁻	0.36	0.85 / 3.9 // -1.25/ 3.85	
					SiONa		-1.25// -2	
					SiOSr ⁺		-1.4 // -1.7	
Silva (1979)	800	870	1-pK TLM	SiOH	SiO ⁻	0.36	4	
					SiONa		-0.2	
					SiOCs		0.84	

				AIOH	AIO-		7.1
					AIONa	0.84	-3
					AIOCs		-1.8
Goldberg et al. (1998) Montmorillonite SWy-1	18.6	764	2-pK TLM	AIOH	$\text{AlOH}_2^+ / \text{AlO}^-$	---	5.065 / -9.09
					AIONa	---	-6.47
McKinley et al. (1995)	31	740	2-pK TLM	AIOH	$\text{AlOH}_2^+ / \text{AlO}^-$	9.90E-06	12.3 / -1.6
					AIONa		-10.37
				SiOH	$\text{SiOH}_2^+ / \text{SiO}^-$	1.10E-06	-0.95 / -6.6
					SiONa		-6.6

SSA : surface spécifique (Specific Surface Area) / EI : échange ionique / 1-2 SPNEM : one-tow site protolysis model with no electrostatic term / C⁺ désigne un cation.

Tableau A.4 : Compilation des modèles de complexation de surface et d'échange ionique de la illite pour l'adsorption du H^+ , Cs^+ et les ions échangeables (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} et Cl^-)

<i>Auteur-Mineral</i>	<i>SSA (m²/g)</i>	<i>CEC (meq/kg)</i>	<i>Modèle</i>	<i>Sites</i>	<i>Espèces</i>	<i>Capacité de site (meq/kg)</i>	<i>log K</i>
Brouwer et al. (1983) Illite de Morris		200	EI	XK (FES T1)	XC _s (FES T1)	1	4.08
				XK (FES T2)	XC _s (FES T2)	6	1.38
				XK (Planar Site)	XC _s (Planar Site)	193	0.65
				X ₂ Ca (FES T1)	2XC _s (FES T1)	1.1	13.3
				X ₂ Ca (FES T2)	2XC _s (FES T2)	6.6	6
				X ₂ Ca (Planar Site)	2XC _s (Planar Site)	192.3	2
				XNa (FES T1)	XC _s (FES T1)	1	5.6
				XNa (FES T2)	XC _s (FES T2)	6	3
Staunton and Roubaud (1997) IdP1 ^a	97	300	EI	XNa	XC _s	300	4.5
				XK		300	3.6
				X ₂ Ca		300	6.4
Bradbury and Baeyens (2000) IdP1 ^a	97	200	EI	XNa (FES)	XC _s	0.5	7
					XK		2.4
				XNa (Interlayer Site)	XC _s	40	3.6
					XK		2.1
				XNa (Planar Site)	XC _s	160	1.6
					XK		1.1
Zachara et al. (2002) Argilite de sédiment de Hanford-USA	---	172	EI	XK (FES)	XC _s (FES)	0.03	4.73
					XNa (FES)		1.03
				XK (Planar Site)	XC _s (Planar Site)	82.48	0.96
					XNa (Planar Site)		0.24
				XNa (FES)	XC _s (FES)	0.03	6.76
				XNa (Planar Site)	XC _s (Planar Site)	42.57	2.2
Missana et al. (2014b) Illite	77	195	EI	XK (FES)	XC _s (FES)	0.462	4.2
					XNa (FES)		6.90
					X ₂ Ca (FES)		15.33
				XK (Interlayer Site)	XC _s (Interlayer Site)	38.8	2.0
					XNa (Interlayer Site)		3.10
					X ₂ Ca (Interlayer Site)		6.71
				XK (Planar Site)	XC _s (Planar Site)	155.2	1.15
					XNa (Planar Site)		1.75
					X ₂ Ca (Planar Site)		4.65
Benedicto et al. (2014b)	97	225 (collapsed)	EI	XK (FES-I)	XC _s (FES-I)	0.29	4.8
		900 (decollapsed)		XNa (FES-I)	XC _s (FES-I)		6.8
				X ₂ Ca (FES-I)	XC _s (FES-I)		15
				XK (FES-II)	XC _s (FES-II)	14.5	1.1
				XNa (FES-II)	XC _s (FES-II)		3.9
				X ₂ Ca (FES-II)	XC _s (FES-II)		5.4
				XK (Planar Site)	XC _s (Planar Site)	210	1.1
		XNa (Planar Site)		XC _s (Planar Site)	884 I ≤ 0.01M 210 I ≥ 0.1 M	1.7	
		X ₂ Ca (Planar Site)		XC _s (Planar Site)	884	5.4	
Bradbury and Baeyens (2005)	97	225	2-pK 2SPNEM	S ^o OH	S ^o OH ₂ ⁺ / S ^o O ⁻	2	5.5 / -6.2

IdP1 ^a				S ^{w1} OH	S ^{w1} OH ₂ ⁺ / S ^{w1} O ⁻	45	5.5 / -6.2	
				S ^{w2} OH	S ^{w2} OH ₂ ⁺ / S ^{w2} O ⁻	45	9 / -10.5	
					S ^{w2} OSr ⁺ (Ca/Mg)		-5	
			2-pK 1SPNEM	SOH	SOH ₂ ⁺ / SO ⁻	92	5.5 / -6.2	
			EI	XNa	X ₃ Al	225	1	
					X ₂ Sr/Mg/Ca		1.05	
Bradbury and Baeyens (2009) IdP2 ^b	97	225	2-pK 2SPNEM	S ^s OH	S ^s OH ₂ ⁺ / S ^s O ⁻	2	4 / -6.2	
				S ^{w1} OH	S ^{w1} OH ₂ ⁺ / S ^{w1} O ⁻	40	4 / -6.2	
				S ^{w2} OH	S ^{w2} OH ₂ ⁺ / S ^{w2} O ⁻	40	8.5 / -10.5	
			2-pK 1SPNEM	SOH	SOH ₂ ⁺ / SO ⁻	80	4 / -6.2	
			EI (IdP1)	XNa	225	XH	0	
XK	1.11							
X ₃ Al	1							
				X ₂ Sr/Mg/Ca	1.05			
Missana et al. (2009) IdP3 ^c	95	225	2-pK NEM	S ^s OH	S ^s OH ₂ ⁺ / S ^s O ⁻	45	4.5 / -9.5	
			2-pK NEM	S ^w OH	S ^w OH ₂ ⁺ / S ^w O ⁻	45	5.9 / -9.5	
Gu and Evans (2007) Illite de Fithian	66.8 (BET)	239	2-pK CCM	SOH	SOH ₂ ⁺ / SO ⁻ (0.1M)	152	7.43 / -8.99	
					SOH ₂ ⁺ / SO ⁻ (0.01M)		7.98 / -8.65	
					SOH ₂ ⁺ / SO ⁻ (0.001M)		8.66 / -9.15	
			EI	XH	87	XNa	-1.58	
-1.57								
-1.59								
Lackovic et al. (2003) Illite de Muloorina	123.3	---	1-pK ECCM	SOH	SOH ₂ ⁺	74	9.37	
			EI	XH		25	-3.02	
Mahoney and Langmuir (1991) Illite	100	---	2-pK TLM	AlOH	AlOH ₂ ⁺ / AlO ⁻	---	1.1 / -7.5	
					SiOH		SiOH ₂ ⁺ / SiO ⁻	1.1 / -5.7
							SiONa	-2.2
							SiOSr ⁺	-0.1
							SiOSrOH	-8.2
Devau et al. (2014)	26.2	6.25	1-pK TPM	SOH ^{-0.5}	SOH ^{0.5}	0.09	3.46	
					SOCa ^{1.5}		3.4	
					SOCaOH ^{0.5}		-8	
					SO ₂ Ca ⁺		1.5	
					SONa ^{0.5}		-2.7	
					SOH ₂ Cl ^{-0.5}		7.5	
			EI	XH	6.25	0.62		
Lumsdon (2012) Illite	30.2	200	CD-MUSIC	SOH ^{-0.5}	SOH ₂ ^{0.5}	152	8.21	
					SOHNa ^{+0.5}		-1	
					SOH ₂ Cl ^{-0.5}		7.21	
					SOH ₂ ^{0.5}		3.46	
Duputel et al. (2014)	123.3	200	1-pK TPM	SOH ^{-0.5}	SOK ^{-0.5}	74	-1.6	
					SOH ₂ ClO ₄ ^{-0.5}		7.5	
					SOHCaOH ^{0.5}		-8	
					SOHCa ^{1.5}		3.4	
					SO ₂ Ca ⁺		1.5	
					SOH ₂ Cl ^{-0.5}		7.5	
					EI		XH	25
			X ₂ Ca	0.62				

B. Annexe B

Supporting information for Applied Geochemistry

**A robust and parsimonious model for caesium sorption on
clay minerals and clay materials**

Mohamed A. Cherif¹, Arnaud Martin-Garin¹, Frédéric Gérard² and Olivier
Bildstein^{3*}

¹IRSN, PRP-ENV/SERIS, Laboratory of Biogeochemistry, Bioavailability and Transfers of
radionuclides, Bât. 183 - BP3, 13115 Saint-Paul-Lez-Durance Cedex , France

²INRA, UMR Eco & Sols - Functional Ecology and Biogeochemistry of Soils & Agroecosystems, 2
Place Pierre Viala F-34060 Montpellier, France

³CEA, DEN - Laboratory of Modeling of transfers in the Environment, Bât. 727 F-13108 Saint Paul
lez Durance cedex, France

* author to whom correspondence should be addressed

B.1. Description of Double Layer Model (DLM)

In the DLM, the diffuse double layer is composed of (**Fig. B.1**): a *compact layer* of thickness d materializing the minimum approach distance of ion (hydrated or not), and a *diffuse layer* that commences at the d -plane and extends into solution. The charge at the surface (compact layer) is balanced by a *diffuse layer* of counterions in solution. The separation of charge between these two layers gives rise to an electric potential, Ψ_x , which is a function of the distance, x , from the surface (Koretsky, 2000).

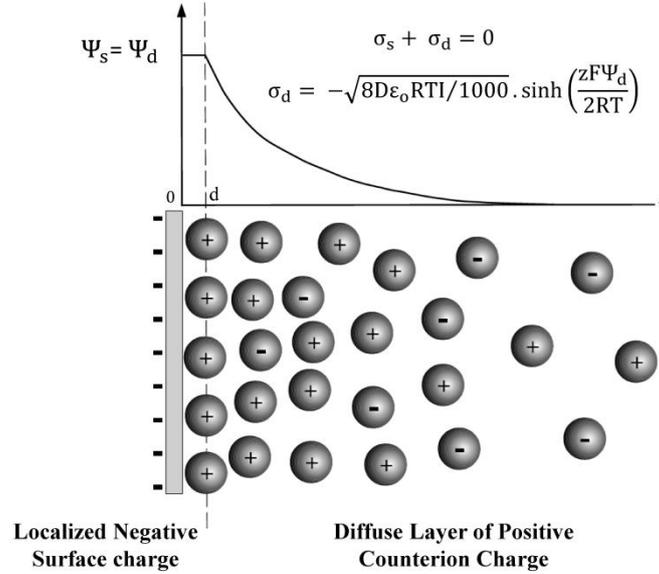


Figure. B.1 General form of the electric potential (Ψ) versus distance (x) from the surface for the double layer model (DLM).

The effect of surface charge leads a potential difference between the surface (Ψ_0) and the bulk solution (Ψ_x) that results in a difference in ions activities near the surface ($x = 0$) and far from the surface (x) which is the force that must be applied to bring the ion from zero potential to the surface potential. These corrections have been incorporated into intrinsic equilibrium constants typically using an *electrostatic* or *coulombic* correction factor of the form:

$$\exp\left(-\frac{zF\Psi_x}{RT}\right)$$

where z is the charge on the ion, F the faraday constant, R the universal gas constant, and T the temperature (in K), Ψ_x the electric potential as function of the distance x from the surface. Therefore,

$$K^{\text{int}} = K^{\text{app}} \exp\left(-\frac{zF\Psi_x}{RT}\right)$$

where K^{app} is the measured or apparent equilibrium constant.

In DLM, the relationship between the charge at the mineral surface (σ_0), the charge at the inner edge of the diffuse layer (σ_d) and the potential of the diffuse layer (Ψ_d) is fixed by the Gouy-Chapman equation:

$$\sigma_d = -\sigma_0 = -\sqrt{8D\varepsilon_0RTI/1000} \cdot \sinh\left(\frac{zF\Psi_d}{2RT}\right)$$

where ε_0 is the permittivity of vacuum, D the dielectric constant of water, and I the ionic strength.

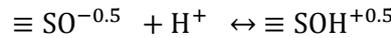
B.2. Description of the 1-pK approach

The 1-pK approach is a simplification of the classical 2-pK-DLM approach (adsorbing protons in two consecutive steps, each having its own affinity and charge properties) by the use of only one charge reaction. The relationship between these formalisms is described by (Bolt and Van Riemsdijk, 1982):

$$\text{Log}K_H = \frac{1}{2}(\text{Log}K_{a1} + \text{Log}K_{a2})$$

where $\log K_H$, $\log K_{a1}$ and $\log K_{a2}$ are the equilibrium constants of the basic protonation of the surface site in the 1-pK model, first and second protonation reactions of the surface site in the 2-pK model ($\equiv\text{SO}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{SOH}$, $\log K_{a1}$; and $\equiv\text{SOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{SOH}_2^+$, $\log K_{a2}$) respectively. According to 2-pK DLM, the pH of zero point charge of a mineral (pH_{ZPC}) corresponds to $\log K_H$.

In the 1-pK model proposed by Avena and De Pauli (1996) based on Gibb et al. (1990), H^+ adsorption/desorption properties of the surface are given by negatively charged surfaces sites, $\equiv\text{SO}^{-0.5}$, which can protonate to give positively charged ones, $\equiv\text{SOH}^{+0.5}$, through :



$$K_H^{int} = \frac{[\equiv\text{SOH}^{+0.5}]}{[\equiv\text{SO}^{-0.5}]\{\text{H}^+\}} \exp\left(\frac{F\Psi_0}{RT}\right)$$

and the reaction at the mineral/water interface (surface complexation) of the cation M^{n+} with a surface site $\equiv\text{SOH}^{+0.5}$ is described as:



$$K_{SOM}^{int} = \frac{[\equiv\text{SOM}^{(n-1)+}]\{\text{H}^+\}}{[\equiv\text{SOH}^{+0.5}]\{\text{M}^{n+}\}} \exp\left(-\frac{(n-1)F\Psi_x}{RT}\right) \quad \text{Eq. (B.V.2)}$$

where [] and { } are surface concentration (mol m^{-2}) and activity respectively. The total concentration of surface sites is calculated from the site density and the specific surface area (SSA).

B.3. Statistical analysis

The goodness of fit of the simulations was estimated in a standard way by using the Root Mean Square Deviation (RMSD) (Harmsen, 1979) .

The RMSD is a used measure of the difference between values predicted by a model and measured values that are being modelled. RMSD gives the standard deviation of the model prediction error; a smaller value indicates better model performance. The RMSD of a model prediction with respect to the estimated variable X_{mod} is defined as:

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_{mod,i} - X_{obs,i})^2}$$

where n is the number of measuring points, $X_{obs,i}$ is the measured Cs concentration (M) and $X_{mod,i}$ is the concentration calculated by the model (M).

To compare models we used the adjusted determination coefficient (R^2_{adj}) which takes into account the number of variables (parameters) of models. It is defined in terms of the correlation coefficient (R) as follows:

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{(1 - R^2)(n - 1)}{n - p - 1}$$

where n is the number of observations in the data set and p is the number of independent parameters.

R indicates the strength and direction of a linear relationship between model output and observed values, and is written as follows:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{obs,i} - \overline{X_{obs}}) \cdot (X_{model,i} - \overline{X_{model}})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_{obs,i} - \overline{X_{obs}})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (X_{model,i} - \overline{X_{model}})^2}}$$

B.4. Figures

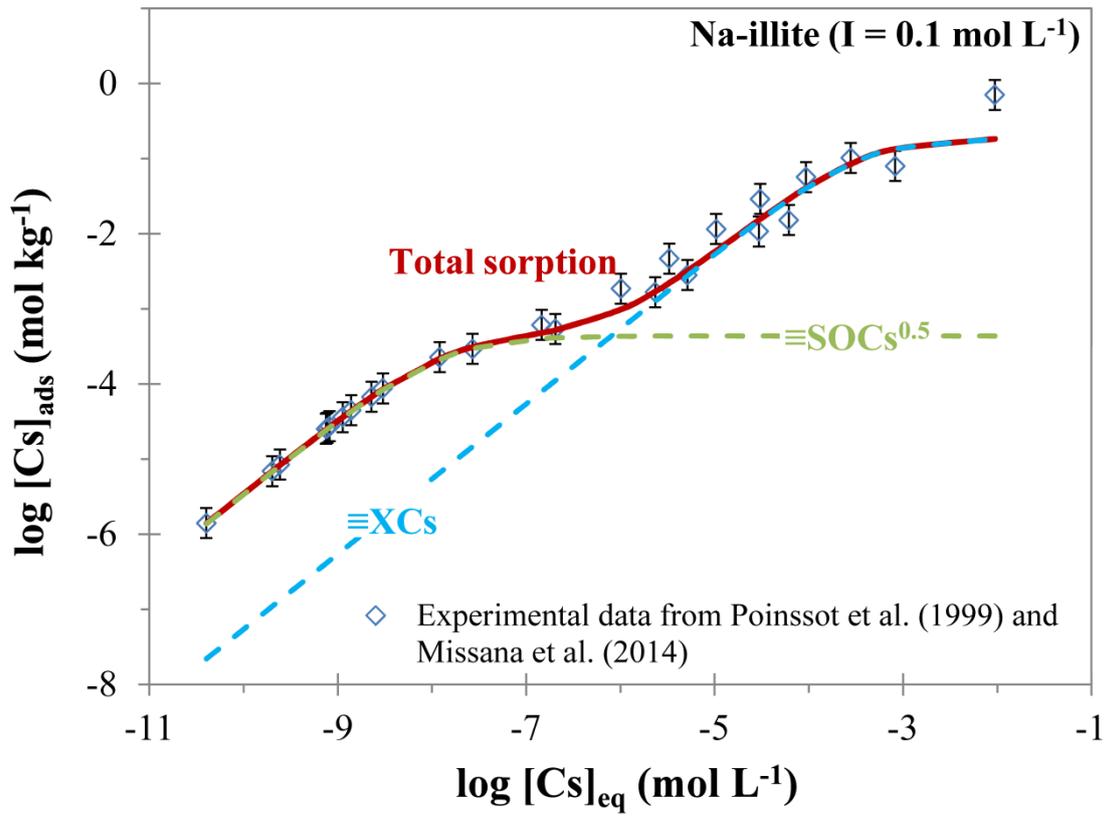


Figure B.4. Contribution of the different types of sorption sites to the Cs sorption on Na-Illite, at pH = 7 and ionic strength of 0.1 M (Experimental data from Poinssot et al. (199) and Missana et al. (2014)).

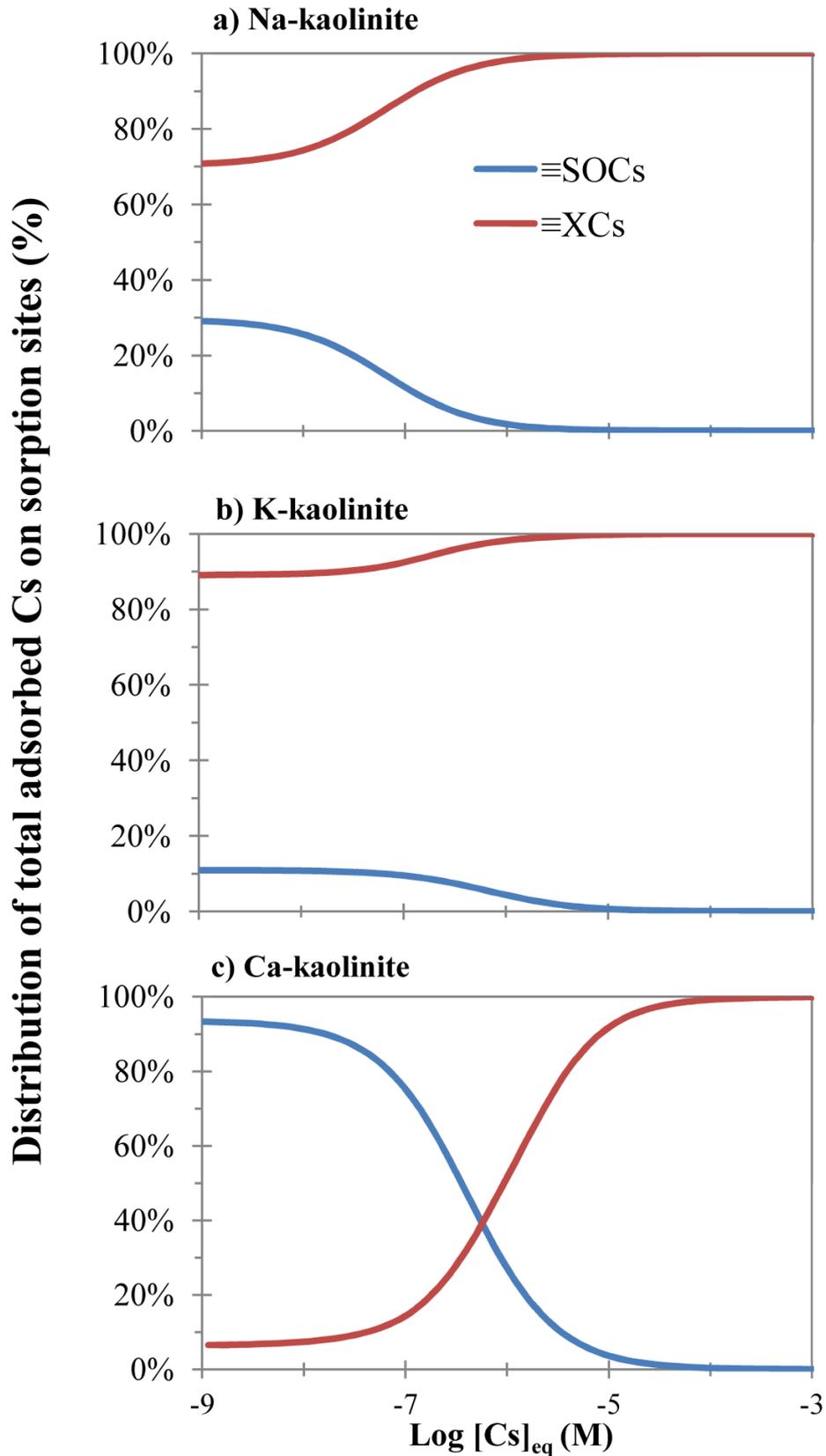


Figure B.5. Evolution of the distribution of total adsorbed Cs on sorption sites (%) as function of Cs equilibrium concentration generated by the 1-pK DL/IE model for Na-, K- and K-kaolinite.

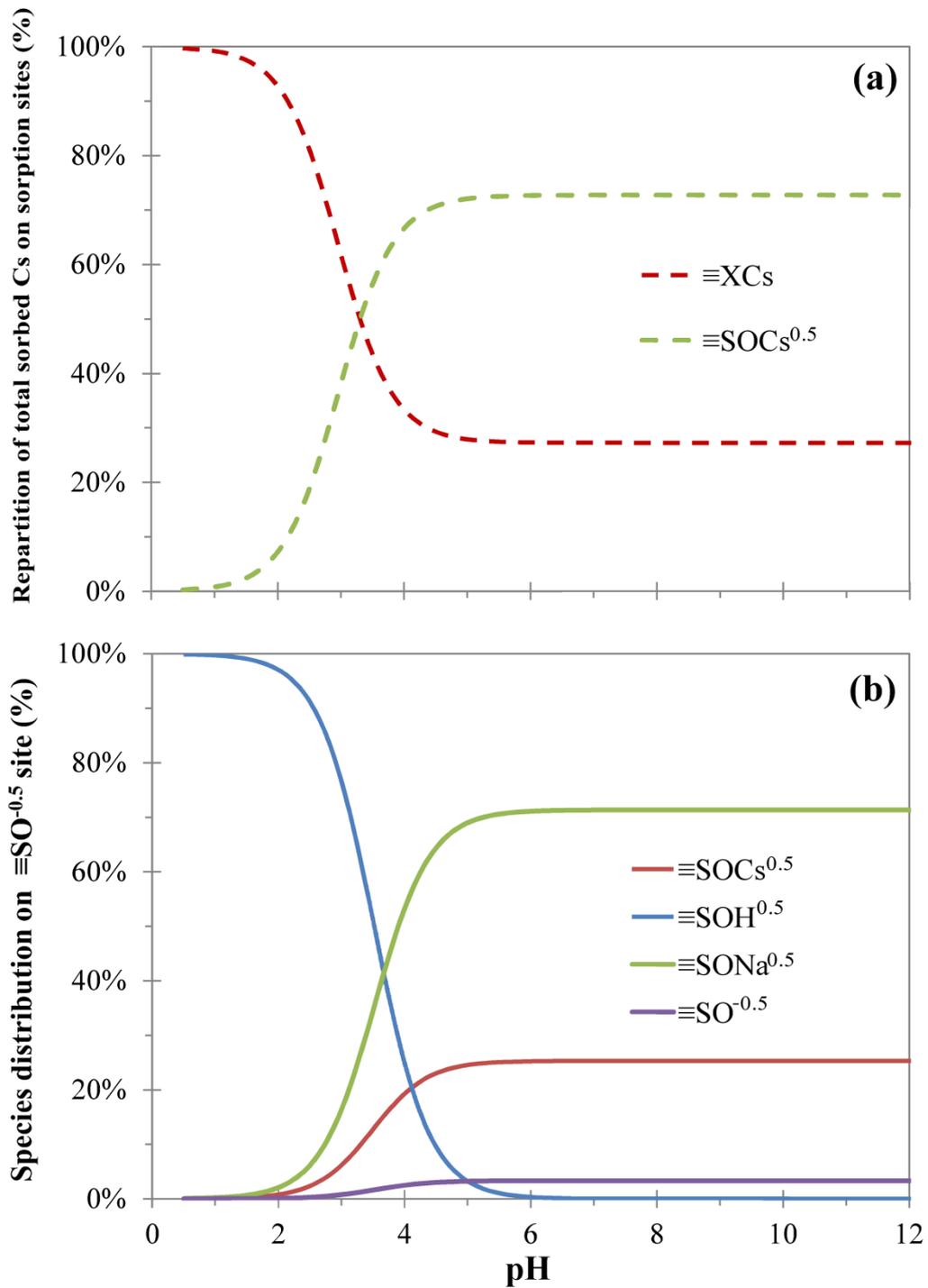


Figure B.6. Evolution of species distribution on $\equiv\text{SO}^{-0.5}$ site (%) as function of pH generated by the 1-pK DL/IE model (example of Na-kaolinite at $I = 1 \text{ M}$ and $[\text{Cs}]_{\text{tot}} = 10^{-7} \text{ M}$).

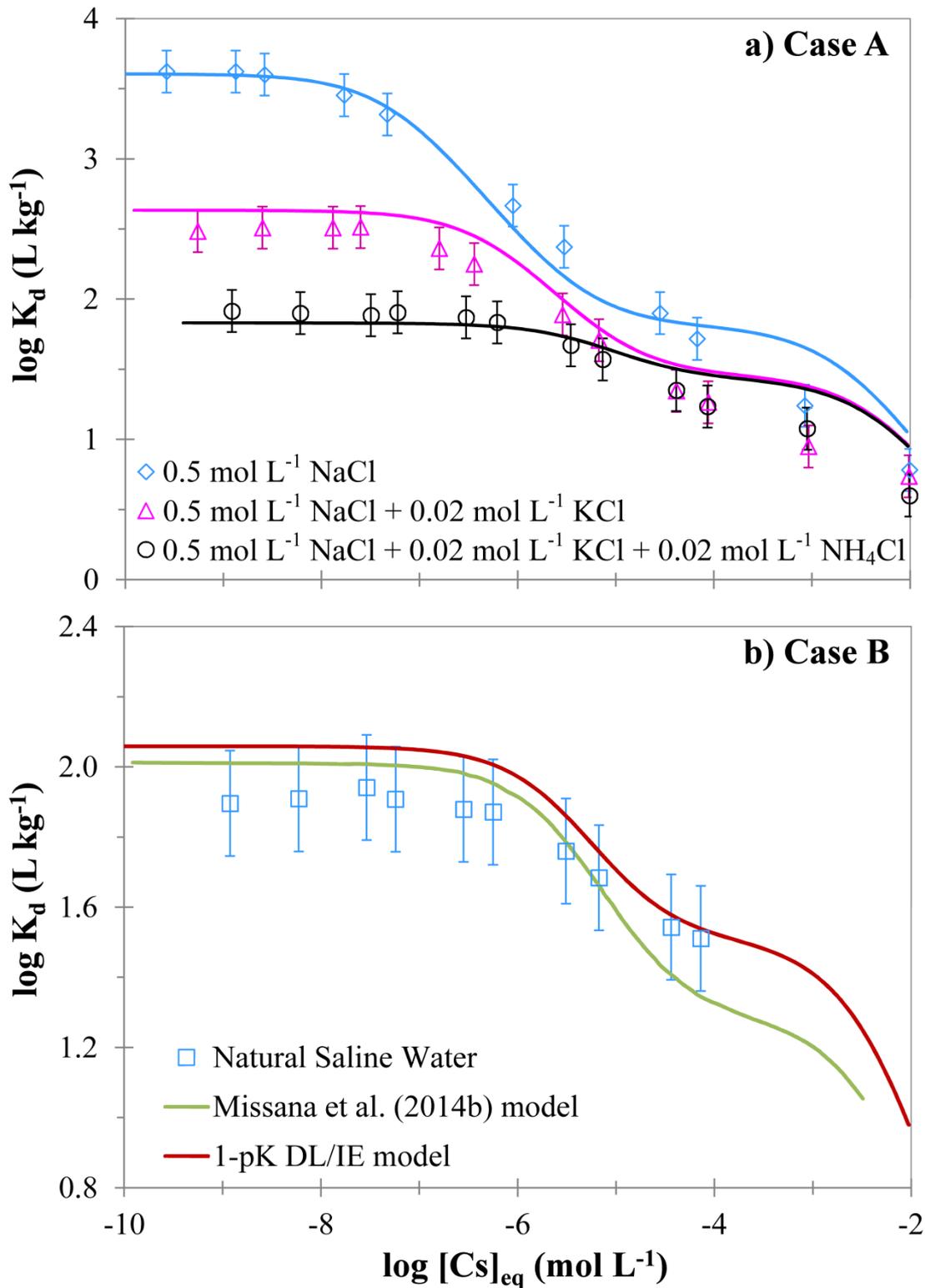


Figure B.7. Cs sorption isotherms for SJ clay (a) at pH 7 and different suspended conditions (case A : a simple electrolyte ($0.5\ M\ NaCl$) with increasing content of K^+ and NH_4^+ (obtained with the addition of $0.02\ mol\ L^{-1}\ KCl$ and $0.02\ mol\ L^{-1}\ NH_4Cl$, Continuous lines represent the modelling with 1-pK DL/IE model) and (b) in natural saline water (case B, green and red lines represent the modelling with cations exchange model of Missana et al. (2014b) and 1-pK DL/IE model, respectively).

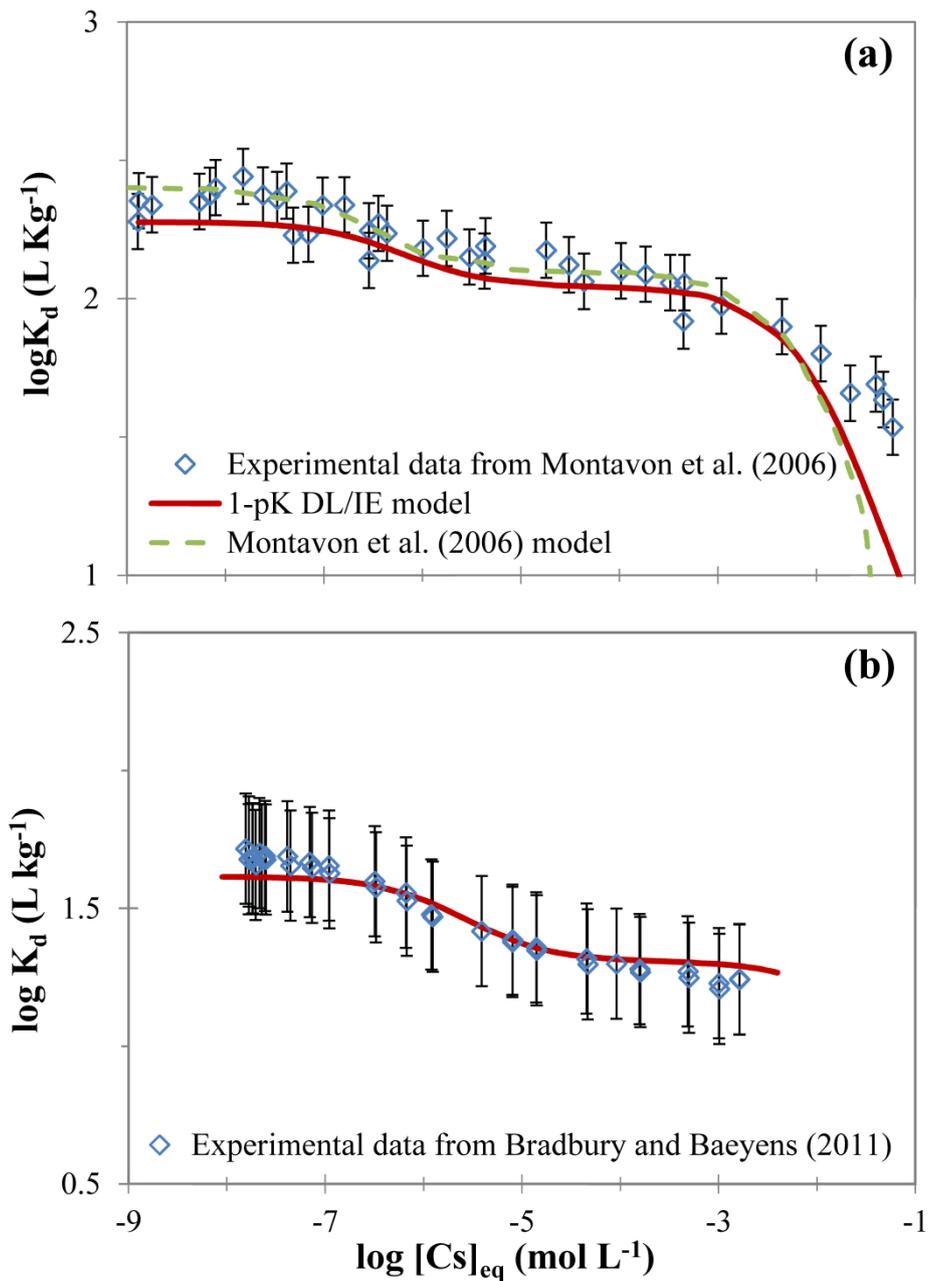


Figure B.8. Cs sorption isotherms for MX-80 bentonite in (a) EBPW 1 (experimental data from Montavon et al., (2006)) and (b) EBPW 2 (experimental data from Bradbury and Baeyens (2011)), and (c) evolution of species distribution on sorption sites (%) as function of the equilibrium Cs concentration in solution. Continuous red lines and dotted green lines represent the simulation results using the 1-pK DL/IE model and cation exchange model of Montavon et al., (2006), respectively.

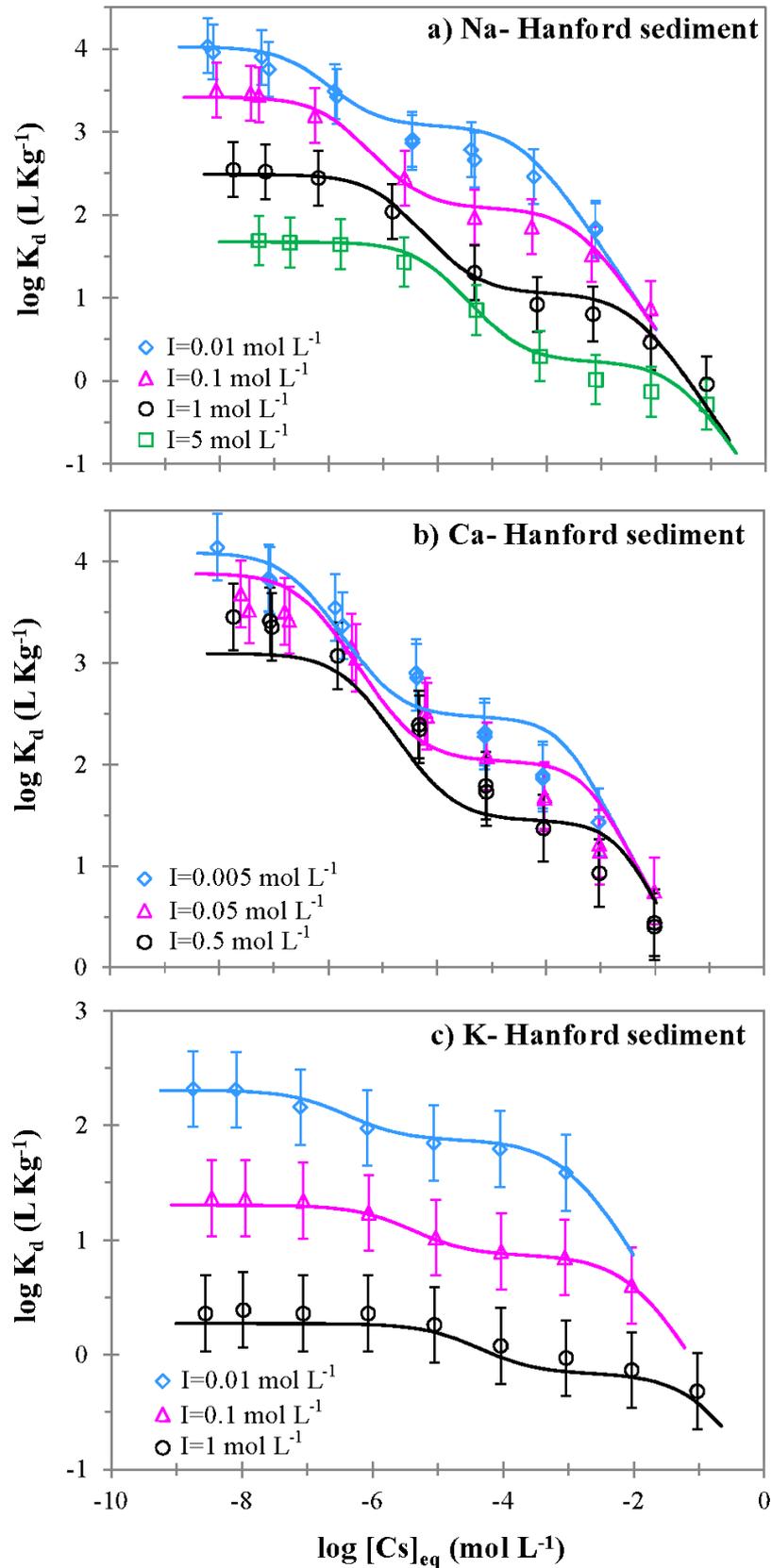


Figure B.9. Cs sorption isotherms (at pH 7) for (a) Na, (b) Ca, and (c) K-Hanford sediment at different electrolyte concentrations and solid/liquid ratio. Experimental data from Zachara and al. (2002). Continuous lines represent the modelling with 1-pK DL/IE model with illite parameters and CEC proposed by Zachara and al. (2002).

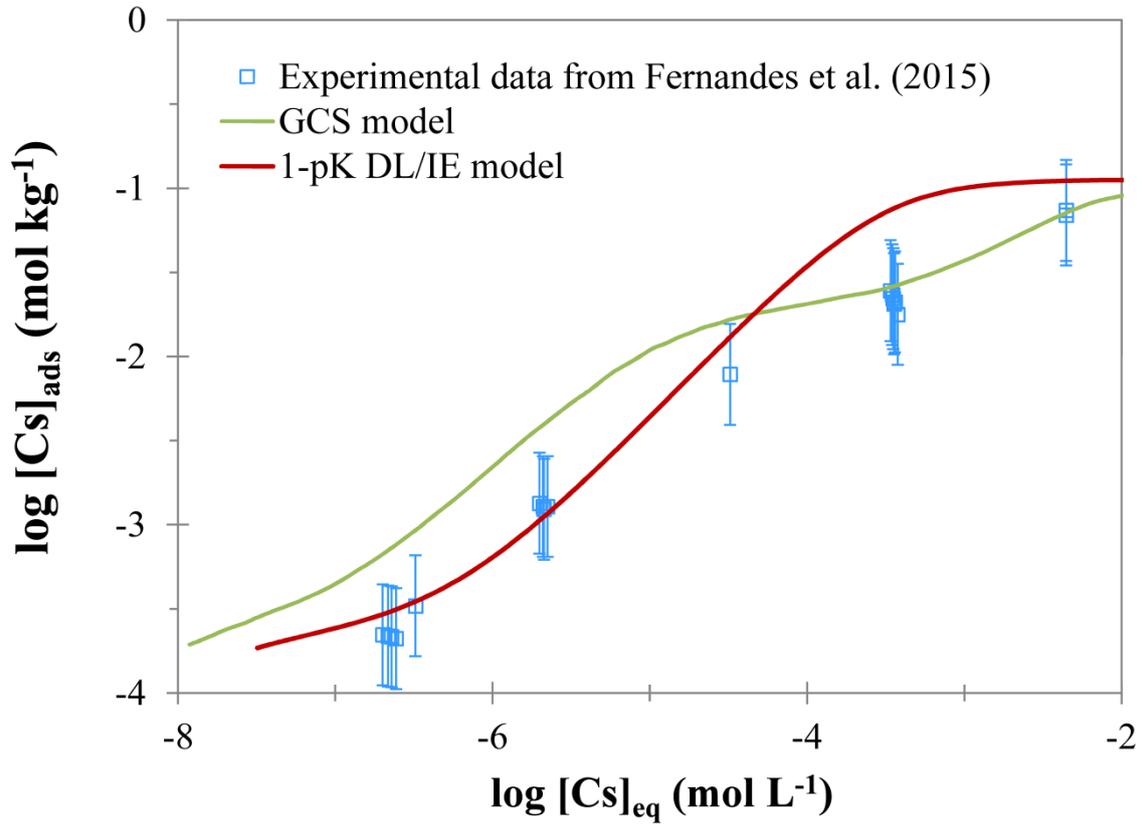


Figure B.10. Cs sorption isotherm for Boda claystone in corresponding SPW1 (Table 4). Experimental data from Fernandes et al. (2015). Green and red lines represent the modelling with the GCS model (Bradbury and Baeyens, 2000) and 1-pK DL/IE model, respectively.

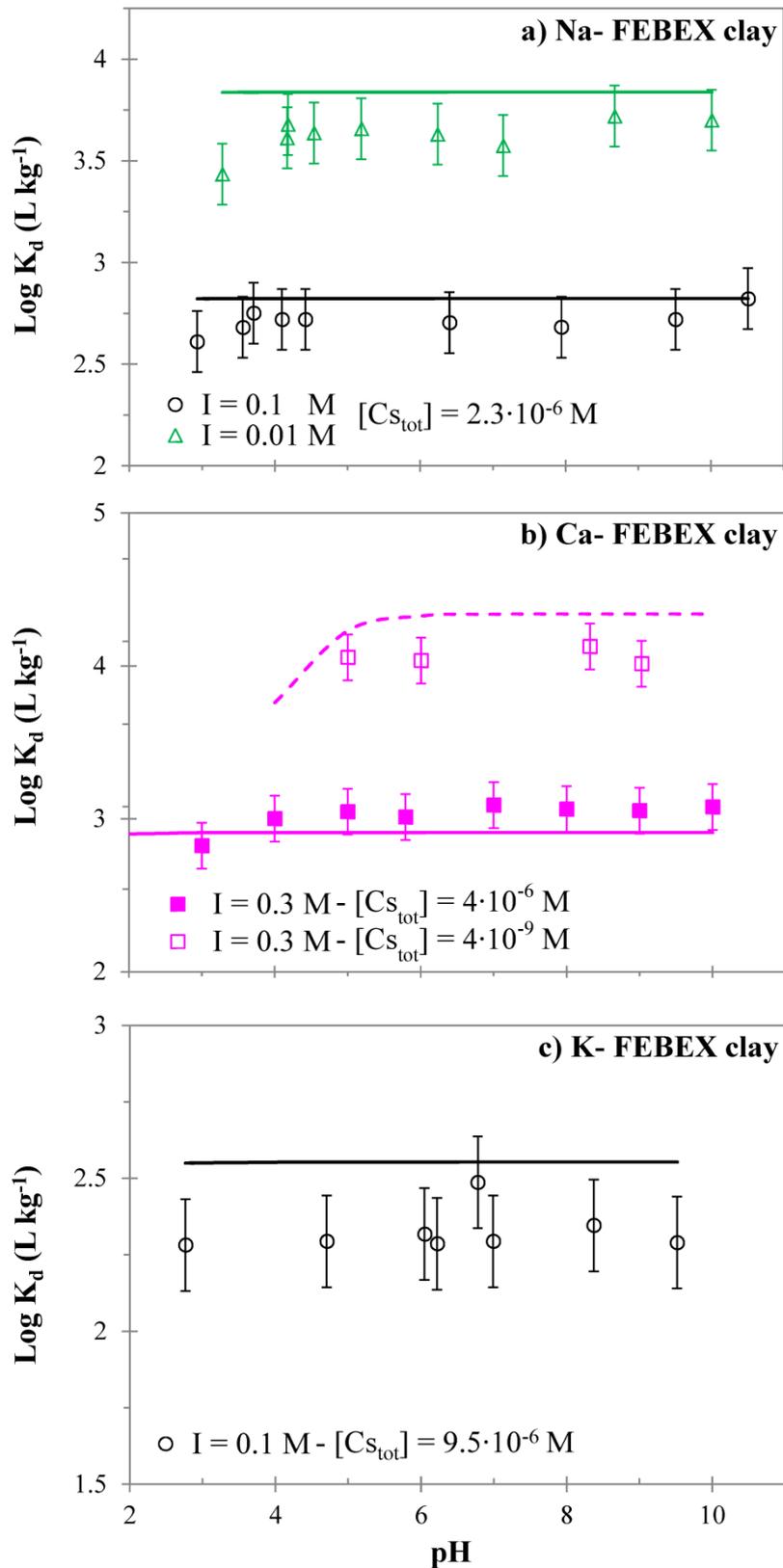


Figure B.11. Cs sorption edge for (a) Na, (b) Ca, and (c) K-FEBEX clay at different ionic strengths. Experimental data from Missana et al. (2014a). Continuous and dotted lines represent the modelling with 1-pK DL/IE model, using CA approach considering illite-montmorillonite interstratified mixed layers, with 15% of illite.

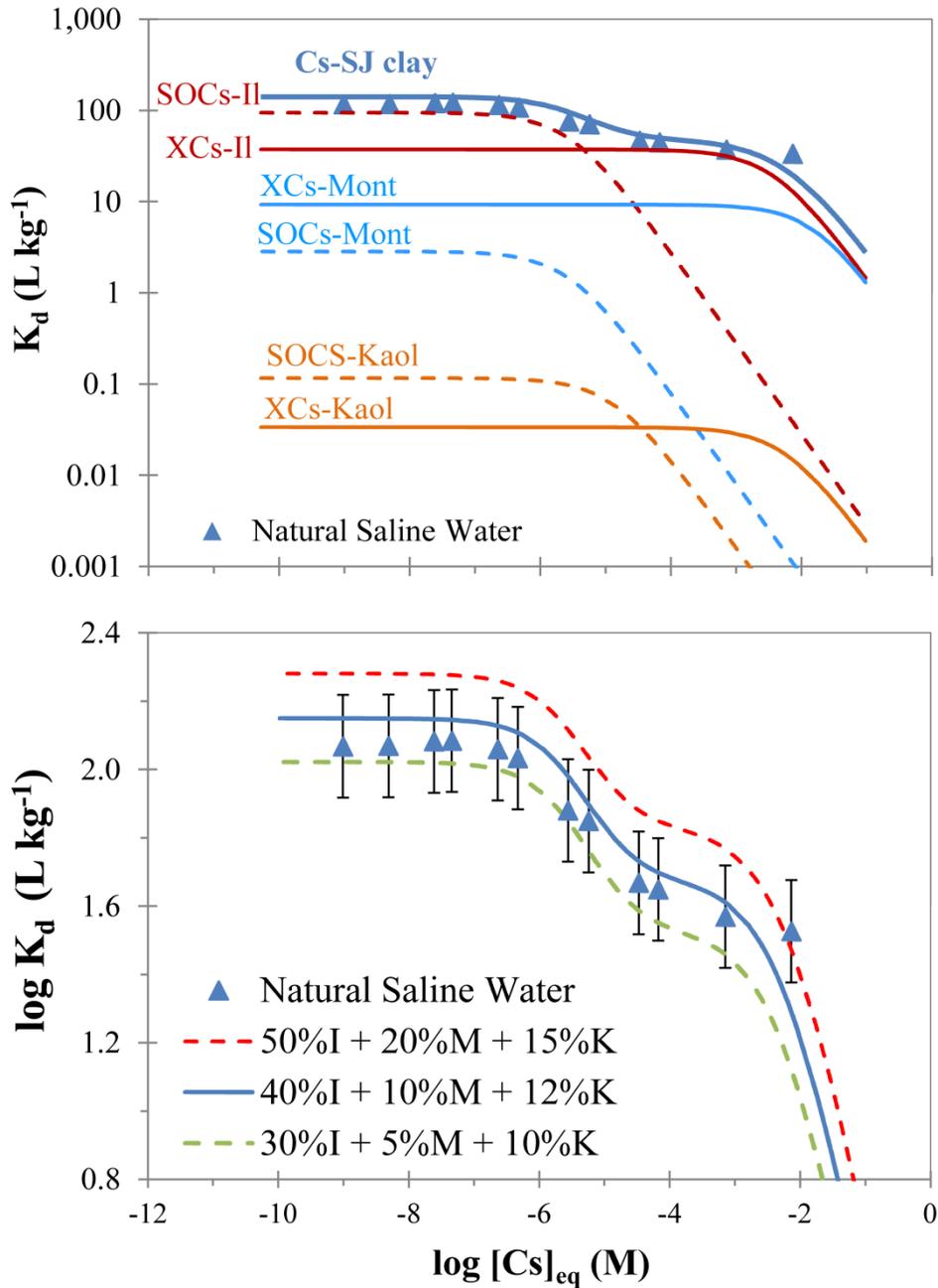


Figure B.12. (a) Adsorbed Cs distribution onto San Juan clay suspended at pH 9.4 in NSW (Table 4) considering medium mineralogy (40%I + 10%M + 12%K); (b) Cs sorption on San Juan clay suspended at pH 9.4 in NSW considering medium (continuous blue line), maximum (dotted red line) and minimum (dotted green line) mineralogy (Table 9).

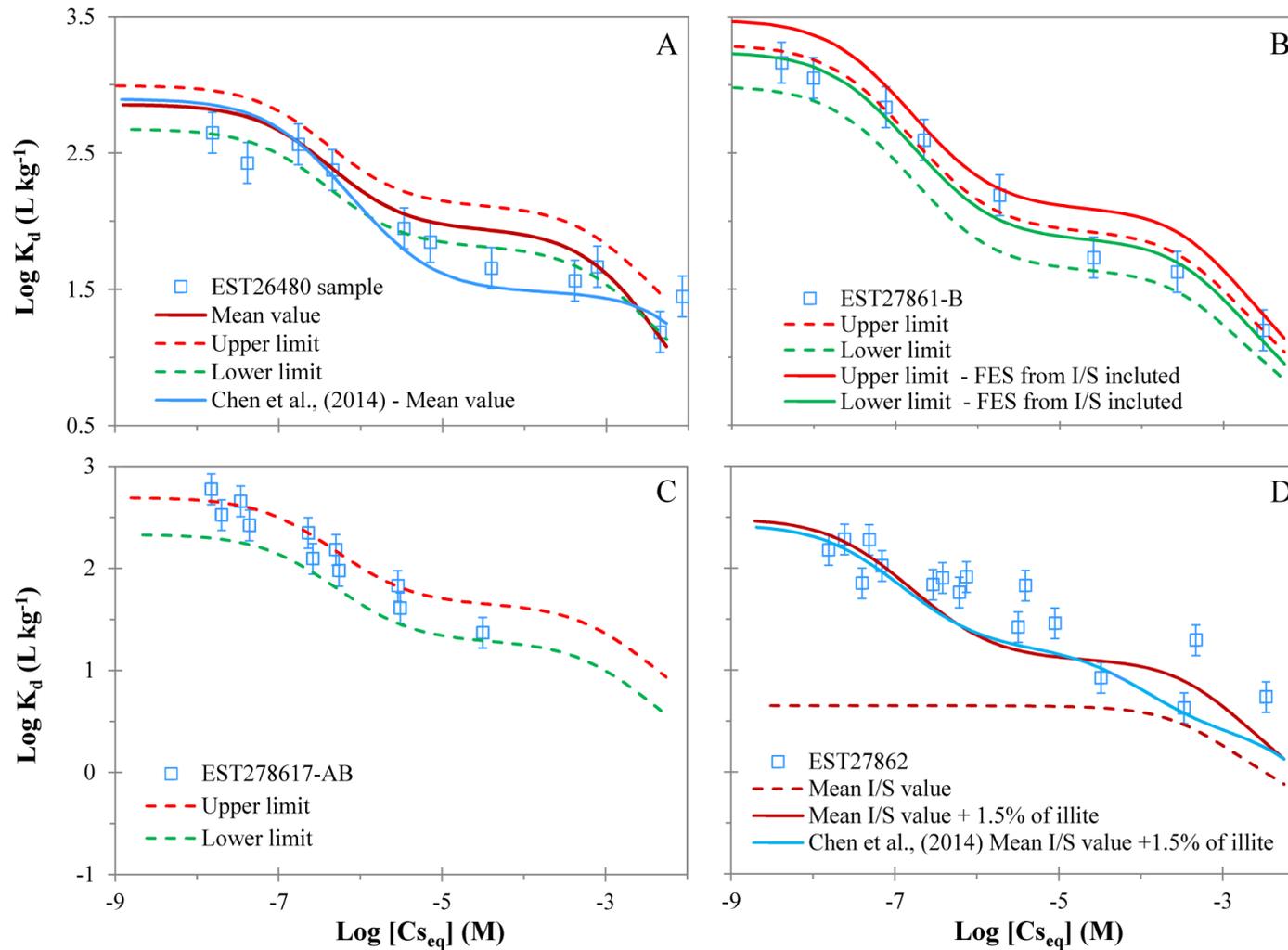


Figure B.13. Cs sorption on four Callovo–Oxfordian samples in SPW1 (B, C and D) and SPW2 (A) (Table 6). Experimental data from Chen et al. (2014). Dotted and continuous lines (green and red) represent the modelling with 1-pK DL/IE model using the CA approach considering clay minerals fraction given in Tables 9. The continuous blue lines in panel A and D corresponds to the calculation made with Chen et al. (2014) model. The continuous lines in panel B takes into account illite $\equiv \text{SO}^{-0.5}$ sites from I/S fraction. The continuous lines in panel D consider the presence of 1.5% of pure illite.

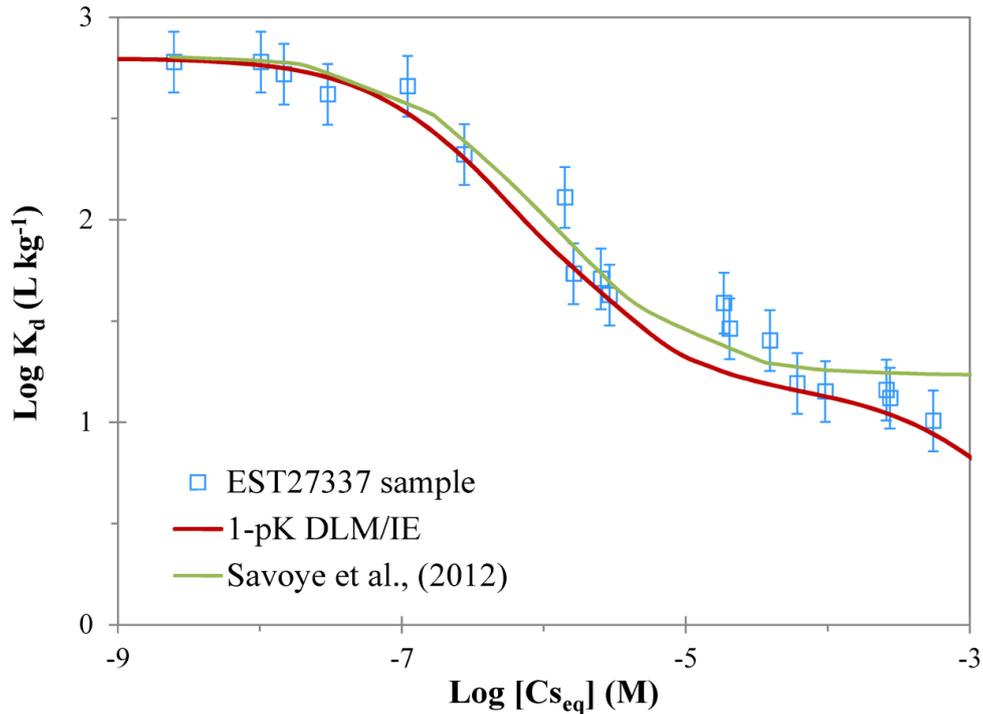


Figure B.14. Cs sorption on Callovo–Oxfordian EST27337- sample in RPW (Table 6). Experimental data from Savoye et al. (2012). Green and red lines represent the modeling with cations exchange model of Savoye et al. (2012) and the 1-pK DL/IE model using the CA approach considering clay minerals fraction given in Tables 8.

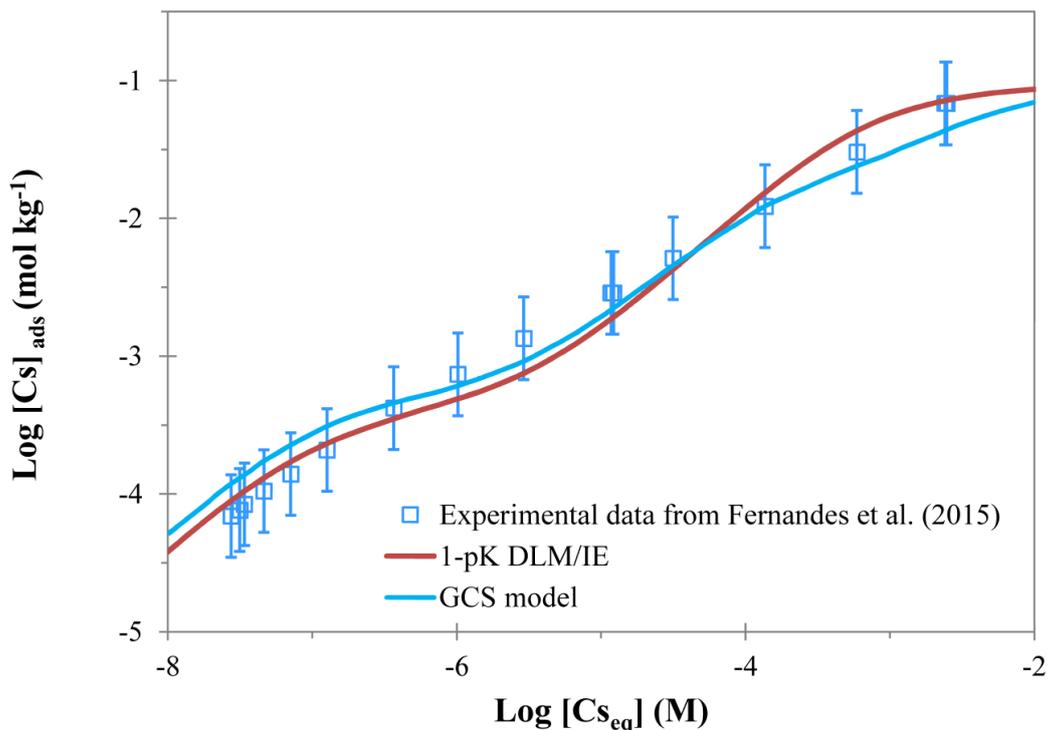


Figure B.15. Cs sorption on Opalinus clay in SPW3 (Table 6). Experimental data from Fernandes et al. (2015). Blue and red lines represent the modelling with the GCS model (Bradbury and Baeyens, 2000) and the 1-pK DL/IE model, respectively, using the CA approach considering clay minerals fraction given in Tables 9.

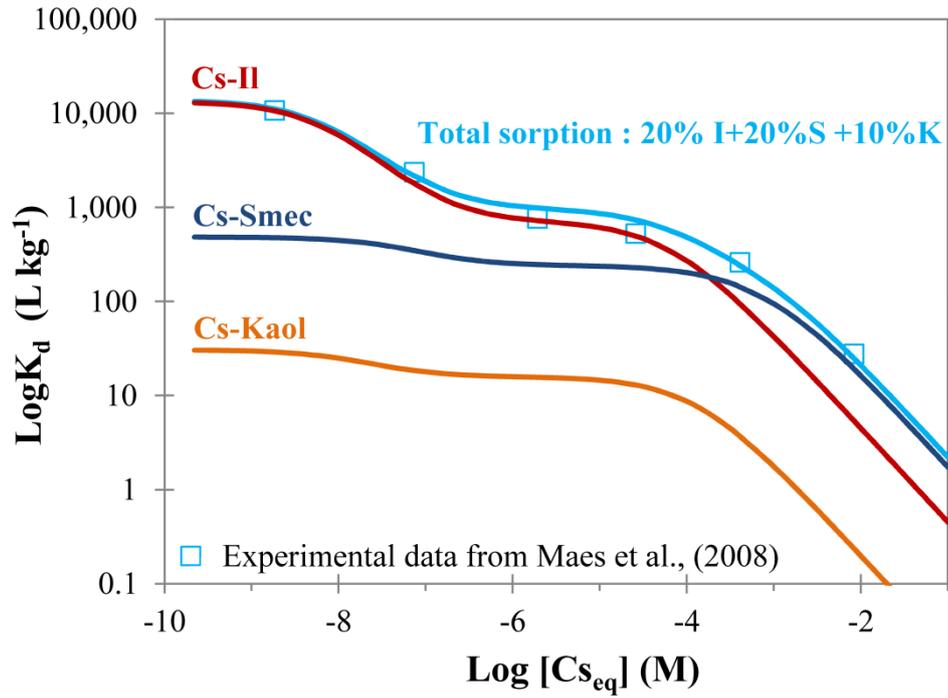


Figure B.16. Adsorbed Cs distribution onto Boom clay in RBCW (Table 6), considering 20% illite, 20% smectite and 10% kaolinite.

C. ANNEXE C

C.1. Solution analytique du modèle EK

En absence de saturation, le système batch admet une solution analytique de la forme :

$$S_{ex}(t) = \frac{b}{a+b} [S_{ex}(0) + S_{fix}(0)] + \frac{e^{-(a+b)t}}{a+b} [aS_{ex}(0) - bS_{fix}(0)]$$

$$S_{fix}(t) = \frac{b}{a+b} [S_{ex}(0) + S_{fix}(0)] + \frac{e^{-(a+b)t}}{a+b} [bS_{ex}(0) - aS_{fix}(0)]$$

Avec :

$$a = \frac{mk^+}{V+mK_{d,1}} \quad ; \quad b = k^-$$

ce qui donne alors accès aux concentrations C_w , C_{s1} et C_{s2} dans les différents compartiments :

$$C_w(t) = \frac{S_{ex}(t)}{V + mK_{d,1}}$$

$$C_{s1}(t) = K_{d,1}C_w(t)$$

$$C_{s2}(t) = \frac{S_{fix}(t)}{m}$$

C.2. Validation du modèle EK : cas batch sorption-désorption

C.2.1. Solution analytique

Si la concentration dissoute est diluée d'un facteur f au temps t_s , alors, en l'absence de saturation, le système batch admet, pour $t > t_s$, une solution analytique de la forme :

$$S_{ex}(t) = \frac{b}{a+b} [S_{ex}(t_s) + S_{fix}(t_s)] + \frac{e^{-(a+b)(t-t_s)}}{a+b} [aS_{ex}(t_s) - bS_{fix}(t_s)]$$

$$S_{fix}(t) = \frac{b}{a+b} [S_{ex}(t_s) + S_{fix}(t_s)] + \frac{e^{-(a+b)(t-t_s)}}{a+b} [bS_{ex}(t_s) - aS_{fix}(t_s)]$$

Avec :

$$S_{ex}(t) = fVC_w(t) + mC_{s1}(t_s)$$

$$S_{fix}(t) = mC_{s2}(t_s)$$

D. Annexe D**D.1.Exemples de fichiers d'entrée de modélisation du batch sous le logiciel PHREEQC :****D.1.1. Exemple 1 : cas batch CaCl₂ modèle original (non prise en compte des non argileuses)**

Surface 1-10

-sites_units density # site concentration in sites/nm²

Illite_ 0.27e-3 129 200

Mont_ 0.144e-5 800 200

Kaolinite_ 1.5e-5 10 200

end

USER_GRAPH

-headings Cs_aq Cs_ads Ca_aq Ca_ads

-chart_title Cs_isotherm

-axis_titles log[C_s]aq_(M) log[C_s]ads_(mol/l)

-axis_scale x_axis

-axis_scale y_axis

-connect_simulations true

-initial_solutions false

-start

01 graph_x (tot("Cs"))

10 graph_y (surf("Cs","Illite")+ surf("Cs","Mont") + surf("Cs","Kaolinite")+ mol("CsX")+ mol("CsY")+ mol("CsZ"))

20 graph_y surf("Cs","Illite")

30 graph_y mol("CsX")

40 graph_y surf("Cs","Mont")

```

50 graph_y    mol("CsY")
60 graph_y    surf("Cs","Kaolinite")
70 graph_y    mol("CsZ")
80 graph_y    mol("CsW")
90 graph_y    tot("Ca")
100 graph_y   tot("K")
110 graph_y   tot("Na")
120 graph_y   tot("Mg")

```

-end

```

Solution      1      ; units mol/L ; pH 7.18 ; Ca 0.01 ; Cl 0.02
; Cs 2.29E-08 ; use surface 1 ; Exchange 1 ; X 4e-3 ; Y 6.7e-3
; Z 2e-4; EQUILIBRIUM_PHASES 1 ; Fix_H+ -7.18 HCl 1 ; end

Solution      2      ; units mol/L ; pH 7.18 ; Ca 0.01 ; Cl 0.02
; Cs 2.47E-08 ; use surface 2 ; Exchange 2 ; X 4e-3 ; Y 6.7e-3
; Z 2e-4; EQUILIBRIUM_PHASES 2 ; Fix_H+ -7.18 HCl 1 ; end

Solution      3      ; units mol/L ; pH 7.18 ; Ca 0.01 ; Cl 0.02
; Cs 1.28E-06 ; use surface 3 ; Exchange 3 ; X 4e-3 ; Y 6.7e-3
; Z 2e-4; EQUILIBRIUM_PHASES 3 ; Fix_H+ -7.18 HCl 1 ; end

Solution      4      ; units mol/L ; pH 7.18 ; Ca 0.01 ; Cl 0.02
; Cs 7.00E-06 ; use surface 4 ; Exchange 4 ; X 4e-3 ; Y 6.7e-3
; Z 2e-4; EQUILIBRIUM_PHASES 4 ; Fix_H+ -7.18 HCl 1 ; end

Solution      5      ; units mol/L ; pH 7.18 ; Ca 0.01 ; Cl 0.02
; Cs 1.05E-05 ; use surface 5 ; Exchange 5 ; X 4e-3 ; Y 6.7e-3
; Z 2e-4; EQUILIBRIUM_PHASES 5 ; Fix_H+ -7.18 HCl 1 ; end

Solution      6      ; units mol/L ; pH 7.18 ; Ca 0.01 ; Cl 0.02
; Cs 2.29E-05 ; use surface 6 ; Exchange 6 ; X 4e-3 ; Y 6.7e-3
; Z 2e-4; EQUILIBRIUM_PHASES 6 ; Fix_H+ -7.18 HCl 1 ; end

Solution      7      ; units mol/L ; pH 7.18 ; Ca 0.01 ; Cl 0.02
; Cs 1.01E-04 ; use surface 7 ; Exchange 7 ; X 4e-3 ; Y 6.7e-3
; Z 2e-4; EQUILIBRIUM_PHASES 7 ; Fix_H+ -7.18 HCl 1 ; end

```

Solution 8 ; units mol/L ; pH 7.18 ; Ca 0.01 ; Cl 0.02
; Cs 2.29E-03 ; use surface 8 ; Exchange 8 ; X 4e-3 ; Y 6.7e-3
; Z 2e-4; EQUILIBRIUM_PHASES 8 ; Fix_H+ -7.18 HCl 1 ; end

Solution 9 ; units mol/L ; pH 7.18 ; Ca 0.01 ; Cl 0.02
; Cs 1.09E-02 ; use surface 9 ; Exchange 9 ; X 4e-3 ; Y 6.7e-3
; Z 2e-4; EQUILIBRIUM_PHASES 9 ; Fix_H+ -7.18 HCl 1 ; end

END

D.1.2. Exemple 2: cas batch CaCl₂ modèle avec prise en compte des non argileuses

Surface 1

-sites_units density # site concentration in sites/nm²

Illite_	0.27e-3	129	200	# Sites spécifiques de l'Illite
Mont_	0.144e-5	800	200	# Sites spécifiques de la
Montmorillonite				
Kaolinite_	5e-5	10	200	# Sites spécifiques de la Kaolinite

End

Exchange 1 ;

W	1.22E-02	# surface non-argileuses non spécifiques
X	4E-03	# Sites non-spécifiques de l'Illite
Y	6.7E-03	# Sites non-spécifiques de la Montmorillonite
Z	2.01E-04	# Sites non-spécifiques de la Kaolinite

End

USER_GRAPH

-headings Cs_aq Cs_ads SO-Ill-Cs XCs SO-Mont-Cs YCs SO-Kaol-Cs ZCs MOCs Ca
K Na Mg

-chart_title Cs_isotherm

-axis_titles log[Cs]aq_(M) log[Cs]ads_(mol/l)

-axis_scale x_axis

-axis_scale y_axis

-connect_simulations true

-initial_solutions false

-start

01 graph_x (tot("Cs"))

10 graph_y (surf("Cs","Illite")+ surf("Cs","Mont") + surf("Cs","Kaolinite")+ mol("CsX")+
mol("CsY")+ mol("CsZ"))

20 graph_y surf("Cs","Illite")

30 graph_y mol("CsX")

40 graph_y surf("Cs","Mont")

50 graph_y mol("CsY")

60 graph_y surf("Cs","Kaolinite")

70 graph_y mol("CsZ")

80 graph_y mol("CsW")

90 graph_y tot("Ca")

100 graph_y tot("K")

110 graph_y tot("Na")

120 graph_y tot("Mg")

-end

Solution 1 ; units mol/L ; pH 7 ; Ca 2.06E-2 ; Cl 0.22
; K 3.42e-3 ; Mg 3.44e-3 ; Na 1.25e-4 ; ; use surface 1 ; use Exchange 1 ;
EQUILIBRIUM_PHASES 1 ; Fix_H+ -7 HCl ; save surface 1 ; save Exchange 1 ;
end

Solution 1 ; units mol/L ; pH 7.18 ; Ca 0.01 ; Cl 0.02
; Cs 2.29E-08 ; use surface 1 ; use Exchange 1 ;
EQUILIBRIUM_PHASES 1 ; Fix_H+ -7.18 HCl 1 ; end

Solution 2 ; units mol/L ; pH 7.18 ; Ca 0.01 ; Cl 0.02
; Cs 2.47E-08 ; use surface 1 ; use Exchange 1 ;
EQUILIBRIUM_PHASES 3 ; Fix_H+ -7.18 HCl 1 ; end

Solution 4 ; units mol/L ; pH 7.18 ; Ca 0.01 ; Cl 0.02
; Cs 1.28E-06 ; use surface 1 ; use Exchange 1 ;
EQUILIBRIUM_PHASES 4 ; Fix_H+ -7.18 HCl 1 ; end

```

Solution      5      ; units mol/L ; pH   7.18  ;      Ca 0.01      ;      Cl   0.02
;      Cs   7.00E-06      ; use surface 1;      use Exchange 1      ;
EQUILIBRIUM_PHASES  5      ; Fix_H+   -7.18 HCl  1      ; end

Solution      6      ; units mol/L ; pH   7.18  ;      Ca 0.01      ;      Cl   0.02
;      Cs   1.05E-05      ; use surface 1;      use Exchange 1      ;
EQUILIBRIUM_PHASES  6      ; Fix_H+   -7.18 HCl  1      ; end

Solution      7      ; units mol/L ; pH   7.18  ;      Ca 0.01      ;      Cl   0.02
;      Cs   2.29E-05      ; use surface 1;      use Exchange 1      ;
EQUILIBRIUM_PHASES  7      ; Fix_H+   -7.18 HCl  1      ; end

Solution      8      ; units mol/L ; pH   7.18  ;      Ca 0.01      ;      Cl   0.02
;      Cs   1.01E-04      ; use surface 1;      use Exchange 1      ;
EQUILIBRIUM_PHASES  8      ; Fix_H+   -7.18 HCl  1      ; end

Solution      9      ; units mol/L ; pH   7.18  ;      Ca 0.01      ;      Cl   0.02
;      Cs   2.29E-03      ; use surface 1;      use Exchange 1      ;
EQUILIBRIUM_PHASES  9      ; Fix_H+   -7.18 HCl  1      ; end

Solution     10      ; units mol/L ; pH   7.18  ;      Ca 0.01      ;      Cl   0.02
;      Cs   1.09E-02      ; use surface 1;      use Exchange 1      ;
EQUILIBRIUM_PHASES  9      ; Fix_H+   -7.18 HCl  1      ; end

```

D.2.Exemples de fichiers d'entrée de modélisation du réacteur ouvert à flux continu sous le logiciel PHREEQC : cas du $Q_2=5 \text{ mL h}^{-1}$

I. Adsorption du Cs^+

#traceur Cl,compétiteur Ca

$t = 432.25\text{h} = 1556100\text{s}$, , $Q = 5 \text{ ml/h}$, $V_0 = 33.5 \text{ ml}$, tps de renouvellement = $V_0/Q = 6.7 \text{ h} = 24120 \text{ s}$

nbre volumes cellule = $t/\text{tps de R} = 64.51$

calcul $dt = \text{MIX}$: fraction mélangée $f_m = 5\%$; $f_m = V_0 \times 0.05 = 1.675 \text{ ml}$; $dt = f_m/Q = 0,335 \text{ h}$ donc $dt = 1206$

totalshifts = $t/dt = 1556100/1206 = 1290.3$

```
Solution      0-1      # injection eau d'alimentation + traceurs
units mol/L ; pH      7      ; Ca  2E-03 ; K  9.2E-05      ; Na  1.1E-03      ;
N(+5) 1.01e-2      ; Mg  6.91E-04 ; S(+6) 6.91e-4 ; P 9.53e-4      ; Cs  5.67e-8      ; Cl
                    5.67E-08 ;
```

end

```
Solution      3      # réacteur en équilibre avec l'eau d'alimentation
units mol/L ; pH      7      ;      Ca  2E-03 ; K  9.2E-05      ; Na  1.1E-03
                    ; N(+5) 1.01e-2      ; Mg  6.91E-04 ; S(+6) 6.91e-4 ; P 9.53e-4      ;
```

```
Exchange 3      ; X 6.27E-04      ; Y 8.15E-04 ; Z 3.15E-05 ;
```

Surface 3

```
-sites_units density # site concentration in sites/nm^2 ; SSA m2/g ; ratio 1g/34ml
Illite_      0.27e-3      129  31.34      # 10% illite
Mont_      0.144E-5      800  31.34      # 4% mont
```

Kaolinite_ 0.15E-4 10 31.34 # 10% kaol
end

MIX 3

0 0.05; 3 0.95

end

TRANSPORT

-cells 1

-shifts 1290.3

-time_step 1206

-flow_direction diffusion only

-boundary_conditions constant closed

-stagnant 1

-punch_cells 3

-punch_frequency 1

USER_GRAPH

-headings q Cs Cl

-chart_title "Courbe de percée du Cs+ (sol_nut low K)"

-axis_titles "nbre volumes cellule" "concentrations normalisées"

-axis_scale x_axis 0 64.51 32.25 8.06

-axis_scale y_axis 0 1.2 0.2 0.1

-connect_simulations true

-initial_solutions false

-plot_concentration_vs time

-start

10 dt = 1206 # le pas de temps en secondes

20 graph_x dt*(step_no)/24120 # nbre_volumes_de_cellulle (1.7 h pour renouveler 1 x la cellule)

30 graph_y mol("Cs+)/5.67e-8, tot("Cl")/5.67e-8

-end

SELECTED_OUTPUT

-reset false

-file C:\Users\Amine-Rym\Documents\Thèse Amine\Phreeqc_script\Cs-Sol
Auzeville\réacteur à flux\Cs6eq-exchange_Q5_new_1.sel

#-selected_out true

#-user_punch true

-step

-solution

USER_PUNCH

-headings V_Vr t(min) Cs_aq Cs_ads SOCs XCs Cl_aq

-start

10 dt = 1206

20 V_Vr = dt*(step_no)/24120

30 t = dt*(step_no)/60

40 Cs_aq = mol("Cs+")

50 Cs_ads = surf("Cs","Illite")+ surf("Cs","Kaolinite") + surf("Cs","Mont") + mol("CsX")+
mol("CsY")+ mol("CsZ")

60 SOCs = surf("Cs","Illite")+ surf("Cs","Kaolinite") + surf("Cs","Mont")

70 XCs = mol("CsX")+ mol("CsY")+ mol("CsZ")

80 Cl_aq = tot("Cl")

90 punch V_Vr
100 punch t
110 punch Cs_aq
120 punch Cs_ads
130 punch SOCs
140 punch XCs
150 punch Cl_aq
-end
end

#II. Désorption du Cs+

#traceur Cl,compétiteur Ca

t = 432.25h = 1556100s , , Q= 5 ml/h , V0=33.5 ml, tps de renouvellement = $V0/Q = 6.7$ h
= 24120 s

nbre volumes cellule = t/tps de R = 64.51

calcul dt = MIX : fraction mélangée $f_m = 5\%$; $f_m = V0 \times 0.05 = 1.675$ ml ; $dt = f_m/Q$
= 0,335 h donc dt = 1206

totalshifts = t/dt = 1556100/1206= 1290.3

SOLUTION 0-1

units mol/L ; pH 7.26 ; Ca 2E-03 ; K 9.2E-05 ; Na 1.1E-03
; N(+5) 1.01e-2 ; Mg 6.91E-04 ; S(+6) 6.91e-4 ; P 9.53e-4 ;

TRANSPORT

-cells 1

-shifts 1290.3

-time_step 1206

-flow_direction diffusion only
-boundary_conditions constant constant
-stagnant 1
-punch_cells 3
-punch_frequency 1

USER_GRAPH

-headings q Cs Cl
-chart_title "Courbe de percée du Cs+"
-axis_scale x_axis 0 258 129 30
-axis_scale y_axis 0 1.2 0.2 0.1
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-axis_titles "nbre volumes cellule" "concentrations normalisées"
-start
10 dt= 1206 # pas de temps en secondes
20 graph_x 64.51 + dt*(step_no)/24120 # nbre_volumes_de_cellulle(1.7h pour renouveler 1
x la cellule)
30 graph_y mol("Cs+)/5.67e-8, tot("Cl)/5.67e-8
-end

SELECTED_OUTPUT

-reset false
-file C:\Users\Amine-Rym\Documents\Thèse Amine\Phreeqc_script\Cs-Sol
Auzeville\réacteur à flux\Cs6eq-exchange_Q5_new_2.sel
#-selected_out true
#-user_punch true
#-high_precision false
-step

-solution

USER_PUNCH

-headings V_Vr t(min) Cs_aq Cs_ads SOCs XCs Cl_aq

-start

10 dt = 1206

20 V_Vr = 64.51 + dt*(step_no)/24120

30 t = 1556100 + dt*(step_no)/60

40 Cs_aq = mol("Cs+")

50 Cs_ads = surf("Cs","Illite")+ surf("Cs","Kaolinite") + surf("Cs","Mont") + mol("CsX")+
mol("CsY")+ mol("CsZ")

60 SOCs = surf("Cs","Illite")+ surf("Cs","Kaolinite") + surf("Cs","Mont")

70 XCs = mol("CsX")+ mol("CsY")+ mol("CsZ")

80 Cl_aq = tot("Cl")

90 punch V_Vr

100 punch t

110 punch Cs_aq

120 punch Cs_ads

130 punch SOCs

140 punch XCs

150 punch Cl_aq

-end

end

D.3.Exemple de fichiers d'entrée de modélisation du fonctionnement du dispositif rhizotest sous le logiciel PHREEQC :

D.3.1. Exemple 1 : Modèle d'absorption racinaire Système 2 : simple cinétique de Michaelis-Menten ($[Cs^+]_{ext} > 0.1 \text{ mM}$)

I. Adsorption du Cs+ BATCH

Surface 0

-sites_units density # site concentration in sites/nm² ; SSA m²/g ; ratio 300g/0.09 l

Illite_	0.27e-3	129	3232.84	# 10% illite
Mont_	0.144E-5	800	3232.84	# 4% mont
Kaolinite_	0.15E-4	10	3232.84	# 10% kaol

End

Solution 0 ; units mol/L ; pH 6.5 ; Ca 1.91E-03 ; Cl
3.65E-03 ; K 9.53E-05 ; Na 9.53E-04 ; Mg 6.91E-04
;

use surface 0 ;

Exchange 0 ; X 6.47e-2 ; Y 1.08e-1 ; Z 3.25e-3 ;

EQUILIBRIUM_PHASES 0 ; Fix_H+ -6.5 NaOH 1 ;

; save surface 3 ; save exchange 3 ;

end

Solution 3 ; units mol/L ; pH 6.5 ; Ca 1.91E-03 ; Cl
5.662E-02 ; K 9.53E-05 ; Na 9.53E-04 ; Mg 6.91E-04
; Cs 3.396E-02 ;

use surface 3 ;

use Exchange 3 ;

EQUILIBRIUM_PHASES 3 ; Fix_H+ -6.5 NaOH 1 ;

II. Modèle d'absorption racinaire Système 2 : simple cinétique de Michaelis-Menten ($[Cs^+]_{ext} > 0.1 \text{ mM}$)

Rates

Cs_sorption

-start

modèle d'absorption : simple cinétique de Michaelis-Menten : $V = \frac{Fm*[Cs]_{ext}}{Km+[Cs]_{ext}}$ # vitesse d'absorption totale (mol/g matière sèche/s)

10 Km = 14e-6 # Constante de Michaelis-Menten (mol/L)

20 Fm = 2.54e-11 # Vitesse d'absorption maximale (mol/cm²/s)

30 surf_rac = 309.6 # Surface racinaire (cm²)

40 rate = $-\frac{(FmLF * \text{mol}("Cs+"))}{(kmLF + \text{mol}("Cs+"))}$ # vitesse d'absorption totale (mol/cm²/s)

50 moles = rate * TIME * surf_rac # mol

60 if (M - moles) < 0 then moles = M

70 SAVE moles

-end

KINETICS 3

Cs_sorption # assimilation de la plante par la précipitation du
Cs avec le Cl

-formula CsCl

-m 0

-m0 0

-tol 1.e-16

-steps 0 604800 # durée d'exposition t1 = 1 semaine (secondes)

-runge_kutta 6

-end

D.3.2. Exemple 2 Modèle d'absorption racinaire Système 1 : Double cinétique de Michaelis-Menten ($[Cs+]_{ext} < 0.1 \text{ mM}$)

Surface 0

-sites_units density # site concentration in sites/nm² ; SSA m²/g ; ratio 300g/0.09 l

Illite_	0.27e-3	129	3232.84	# 10% illite
Mont_	0.144E-5	800	3232.84	# 4% mont
Kaolinite_	0.15E-4	10	3232.84	# 10% kaol

End

Solution 0 ; units mol/L ; pH 6.5 ; Ca 1.91E-03 ; Cl
3.65E-03 ; K 9.53E-05 ; Na 9.53E-04 ; Mg 6.91E-04
;

use surface 0 ;

Exchange 0 ; X 6.47e-2 ; Y 1.08e-1 ; Z 3.25e-3 ;

EQUILIBRIUM_PHASES 0 ; Fix_H+ -6.5 NaOH 1 ;

; save surface 3 ; save exchange 3 ;

end

Solution 3 ; units mol/L ; pH 6.5 ; Ca 1.91E-03 ; Cl
5.662E-02 ; K 9.53E-05 ; Na 9.53E-04 ; Mg 6.91E-04
; Cs 3.396E-02 ;

use surface 3 ;

use Exchange 3 ;

EQUILIBRIUM_PHASES 3 ; Fix_H+ -6.5 NaOH 1 ;

II. Modèle d'absorption racinaire Système 1 : double cinétique de Michaelis-Menten ($[Cs^+]_{ext} < 0.2 \text{ mM}$)

Rates

Cs_sorption

-start

modèle d'absorption : simple cinétique de Michaelis-Menten : $V = - \frac{(FmHF * mol("Cs+"))}{(kmHF + mol("Cs+"))} + \frac{(FmLF * mol("Cs+"))}{(kmLF + mol("Cs+"))}$
 # vitesse d'absorption totale (mol/g matière sèche/s)

10 kmHF = 1.18e-6 # Constante de Michaelis-Menten de la fonction de faible affinité (mol/L)

20 FmHF = 2.94e-13 # Vitesse d'absorption maximale de la fonction de faible affinité (mol/cm²/s)

30 kmLF = 63.5e-6 # Constante de Michaelis-Menten de la fonction de haute affinité (mol/L)

40 FmLF = 2.51e-12 # Vitesse d'absorption maximale de la fonction de faible affinité (mol/cm²/s)

50 surf_rac = 316.32 # Surface racinaire (cm²)

60 rate = $-\frac{(FmHF * mol("Cs+"))}{(kmHF + mol("Cs+"))} + \frac{(FmLF * mol("Cs+"))}{(kmLF + mol("Cs+"))}$

vitesse d'absorption totale (mol/cm²/s)

70 moles = rate * TIME * surf_rac # mol

80 if (M - moles) < 0 then moles = M

90 SAVE moles

-end

KINETICS 3

Cs_sorption # assimilation de la plante par la précipitation du Cs avec le Cl

-formula CsCl

-m 0

```
-m0 0  
-tol 1.e-16  
-steps          0 1814400      # durée d'exposition t3 = 3 semaine3 (secondes)  
-runge_kutta 6  
-end
```

E. Annexe E

E.1. Application du modèle 1-pK DL/IE dans le contexte de l'argilite de Tournemire

Dans le contexte de perspective d'utilisation du modèle 1-pK DL/IE, ce dernier a été utilisé afin de prédire la composition chimique (cations et anions) et les principaux paramètres chimiques (alcalinité et pH) de l'eau porale de la formation argileuse de Tournemire riche en minéraux argileux de type 2 :1. En effet, les principales phases minérales présentes dans cette roche argileuse sont l'illite et des couches mixte illite/smectite riches en illite, avec 50-90% d'illite (Tremosa et al., 2012). Les simulations ont été effectuées en se basant uniquement sur la composition minéralogique (illite et smectite) de chaque couche géologique présente de la formation de Tournemire. Les résultats de modélisation (cf. **Figure C.1**) obtenus en ne considérant que les des couches mixte illite/smectite sont formées de 50% d'illite, montrent que, globalement, les données mesurées ont été bien reproduites, sans ajustement préalables des paramètres intrinsèques du modèle 1-pK DL/IE.

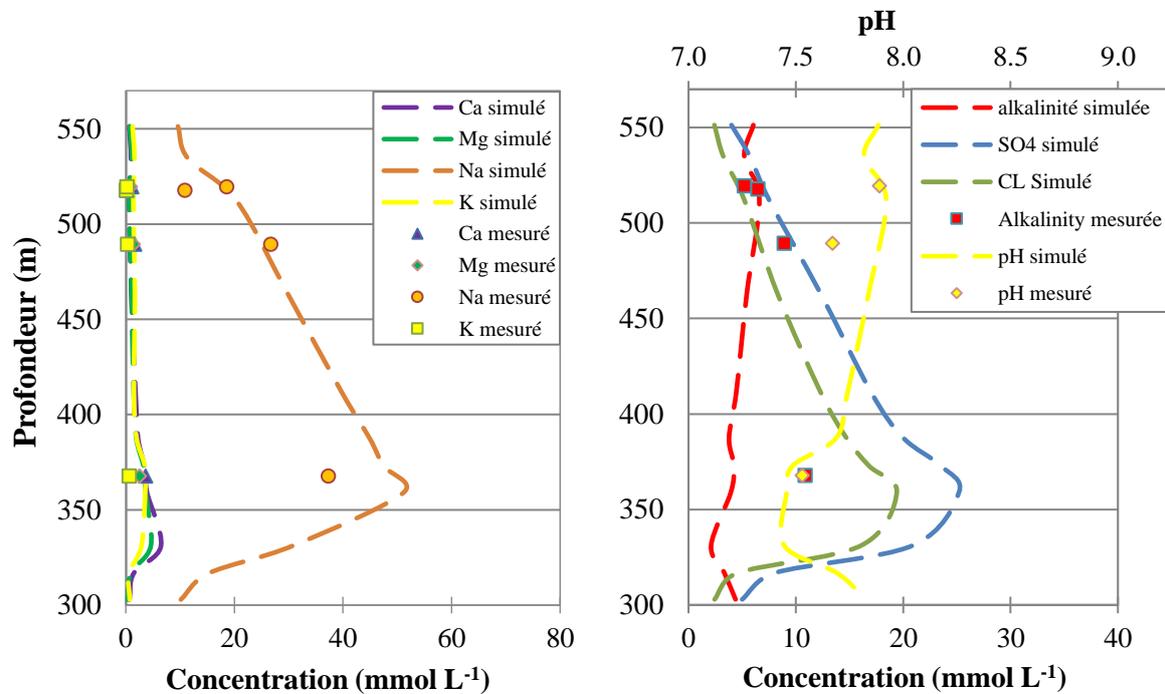


Figure C.1 : Modélisation de la composition chimique (cations et anions) et des principaux paramètres chimiques (alcalinité et pH) de l'eau porale de la formation argileuse de Tournemire, avec le modèle 1-pK DL/IE.

F. Référence bibliographique

- Avena, M.J., De Pauli, C.P., 1996. Modeling the interfacial properties of an amorphous aluminosilicate dispersed in aqueous NaCl solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 118, 75-87.
- Baeyens, B., Bradbury, M.H., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part I: Titration and sorption measurements. *Journal of Contaminant Hydrology* 27, 199-222.
- Barbier, F., Duc, G., Petit-Ramel, M., 2000. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 166, 153-159.
- Benedicto, A., Degueldre, C., Missana, T., 2014a. Gallium sorption on montmorillonite and illite colloids: Experimental study and modelling by ionic exchange and surface complexation. *Applied Geochemistry* 40, 43-50.
- Benedicto, A., Missana, T., Fernández, A.M., 2014b. Interlayer Collapse Affects on Cesium Adsorption Onto Illite. *Environmental Science & Technology* 48, 4909-4915.
- Bockris, J.O.M., Conway, B.E., Yeager, E., 1980. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry: Vol.1 : The Double Layer*. R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science : Principles and Applications*.
- Bockris, J.O.M., Devanathan, M.A.V., Muller, K., 1963. On the Structure of Charged Interfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 274, 55-79.
- Bockris, J.O.M., Reddy, A.K.N., 1977. *Modern Electrochemistry 2B: Electroics in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science*, 6 ed. New York : Plenum Press.
- Bolt, G.H., de Boodt, F., Hayes, M.H.B., McBride, B., de Strooper, E.B.A., 1990. *Interactions at the Soil Colloid: Soil Solution Interface*. Springer Netherlands.
- Bolt, G.H., Van-Riemsdijk, W.H., 1987. Surface chemical processes in soil, in: John Wiley & Sons, N.Y. (Ed.), *Aquatic Surface Chemistry, STUMM W.*, pp. 127-164.
- Bolt, G.H., Van Riemsdijk, W.H., 1982. Ion Adsorption on Inorganic Variable Charge Constituents, in: Bolt, G.H. (Ed.), *Soil Chemistry part B. Physico-chemical Models*, 2nd ed. Elsevier, Amsterdam, pp. 459-504.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part II: modelling. *Journal of Contaminant Hydrology* 27, 223-248.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2000. A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology* 42, 141-163.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2002. Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 2325-2334.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2005. *Experimental and Modelling Investigations on Na-Illite: Acid-base Behaviour and the Sorption of Strontium, Nickel, Europium and Uranyl*. Paul-Scherrer-Institut, PSI.

- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2009. Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 990-1003.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2010. Comparison of the reference Opalinus Clay and MX-80 bentonite sorption databases used in the Entsorgungsnachweis with sorption databases predicted from sorption measurements on illite and montmorillonite, PSI Bericht Nr. 10-09 and Nagra Tech. Rep. NTB 09-07.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2011. Physico-chemical characterisation data and sorption measurements of Cs, Ni, Eu, Th, U, Cl, I and Se on MX-80 bentonite, PSI Bericht Nr. 11-05, Nagra Tech. Rep. NTB 09-08.
- Brouwer, E., Baeyens, B., Maes, A., Cremers, A., 1983. Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. *The Journal of Physical Chemistry* 87, 1213-1219.
- Cambier, P., 1991. Modélisation des phénomènes d'adsorption des solutés sur les surfaces minérales. Synthèse bibliographique. *Science du sol* 29, 245-264.
- Chapman, D.L., 1913. Diffuse Distribution of Adsorbed Ions. *Phil. Mag* 25, 475.
- Chen, Z., Montavon, G., Ribet, S., Guo, Z., Robinet, J.C., David, K., Tournassat, C., Grambow, B., Landesman, C., 2014. Key factors to understand in-situ behavior of Cs in Callovo–Oxfordian clay-rock (France). *Chemical Geology* 387, 47-58.
- Cuadros, J., Linares, J., 1996. Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 439-453.
- Devau, N., Hinsinger, P., Le Cadre, E., Colomb, B., Gérard, F., 2014. Reply to the Comment by D.G. Lumsdon on “Fertilization and pH effects on processes and mechanisms controlling dissolved inorganic phosphorus in soils” by N. Devau, P. Hinsinger, E. Le Cadre, B. Colomb and F. Gérard. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 124, 410-417.
- Duc, M., Gaboriaud, F., Thomas, F., 2005. Sensitivity of the acid–base properties of clays to the methods of preparation and measurement: 1. Literature review. *Journal of Colloid and Interface Science* 289, 139-147.
- Duc, M., Thomas, F., Gaboriaud, F., 2006. Coupled chemical processes at clay/electrolyte interface: A batch titration study of Na-montmorillonites. *Journal of Colloid and Interface Science* 300, 616-625.
- Duputel, M., Devau, N., Brossard, M., Jaillard, B., Jones, D.L., Hinsinger, P., Gérard, F., 2014. Reply to the Comment by J.P. Gustafsson and D.G. Lumsdon on “Citrate adsorption can decrease soluble phosphate concentration in soils: Results of theoretical modeling” by M. Duputel, N. Devau, M. Brossard, B. Jaillard, D.L. Jones, P. Hinsinger, and F. Gérard. *Applied Geochemistry* 46, 90-94.
- EPRI, Palo Alto, CA, Southern Company Services Inc, 2009. CD-MUSIC Reaction Database for Modeling Adsorption of Oxyanions on Iron Oxyhydroxides, in: 1017921 (Ed.).
- Gibb, A.W.M., Koopal, K., L., 1990. Electrochemistry of a model for patchwise heterogeneous surfaces: The rutile-hematite system. *Journal of Colloid and Interface Science* 134, 122-138.
- Gileadi, E., Kirowa-Eisner, E., Penciner, J., 1975. *Interfacial electrochemistry: an experimental approach*. Addison-Wesley Pub. Co., Advanced Book Program.

Goldberg, S., Su, C., Forster, H.S., 1998. Chapter 19 - Sorption of Molybdenum on Oxides, Clay Minerals, and Soils: Mechanisms and Models, in: Jenne, E.A. (Ed.), Adsorption of Metals by Geomedia. Academic Press, San Diego, pp. 401-426.

Gouy, G., 1910. Constitution of the Electric Charge at the Surface of an Electrolyte *Journal of Physique* 9, 457.

Grahame, D.C., 1947. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chemical Reviews* 41, 441-501.

Gu, X., Evans, L.J., 2007. Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite. *Journal of Colloid and Interface Science* 307, 317-325.

Gutierrez, M., Fuentes, H.R., 1996. A mechanistic modeling of montmorillonite contamination by cesium sorption. *Applied Clay Science* 11, 11-24.

Harmsen, K., 1979. Chapter 4: Theories of Cation Adsorption by Soil Constituents: Discrete-Site Models, in: Bolt, G.H. (Ed.), *Developments in Soil Science*. Elsevier, pp. 77-139.

Henocq, P., 2005. Modélisation des interactions ioniques à la surface des Silicates de Calcium Hydratés, *Faculté Des Sciences et de Génie et Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie. Université Laval Québec et Université de Cergy-Pontoise - France* p. 245.

Hiemstra, T., De Wit, J.C.M., Van Riemsdijk, W.H., 1989a. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach: II. Application to various important (hydr)oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 133, 105-117.

Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., 1996. A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model. *Journal of Colloid and Interface Science* 179, 488-508.

Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., Bolt, G.H., 1989b. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach: I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *Journal of Colloid and Interface Science* 133, 91-104.

Huang, C.-P., Stumm, W., 1973. Specific adsorption of cations on hydrous γ -Al₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science* 43, 409-420.

Huertas, F., Cantillana, J.L.F., Jullien, F., Rivas, P., Linares, J., Farina, P., Ghoreychi, M., Jockwer, N., Kickmaier, W., Martinez, M.A., Samper, J., Alonso, E., Elorza, F.J., 2000. FEBEX project Final

Report. EUR 19147, p. 362.

Ikhsan, J., Wells, J.D., Johnson, B.B., Angove, M.J., 2005. Surface complexation modeling of the sorption of Zn(II) by montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 252, 33-41.

Koretsky, C., 2000. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. *Journal of Hydrology* 230, 127-171.

Lackovic, K., Angove, M.J., Wells, J.D., Johnson, B.B., 2003. Modeling the adsorption of Cd(II) onto Mulloorina illite and related clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science* 257, 31-40.

Long, H., Wu, P., Zhu, N., 2013. Evaluation of Cs⁺ removal from aqueous solution by adsorption on ethylamine-modified montmorillonite. *Chemical Engineering Journal* 225, 237-244.

- Lumsdon, D.G., 2012. Comment on “Fertilization and pH effects on processes and mechanisms controlling dissolved inorganic phosphorus in soils” by Nicolas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 92, 260-264.
- Mahoney, J., Langmuir, D., 1991. Adsorption of Sr on Kaolinite, Illite and Montmorillonite at High Ionic Strengths, *Radiochimica Acta*, p. 139.
- McKinley, J.P., Zachara, J.M., Smith, S.C., Turner, G.D., 1995. The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U(VI) to montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* 43, 586-598.
- Missana, T., Alonso, U., García-Gutiérrez, M., 2009. Experimental study and modelling of selenite sorption onto illite and smectite clays. *Journal of Colloid and Interface Science* 334, 132-138.
- Missana, T., Benedicto, A., García-Gutiérrez, M., Alonso, U., 2014a. Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 128, 266-277.
- Missana, T., Garcia-Gutiérrez, M., 2007. Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 32, 559-567.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., Benedicto, A., Ayora, C., De-Pourcq, K., 2014b. Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition. *Applied Geochemistry* 49, 95-102.
- Montavon, G., Alhajji, E., Grambow, B., 2006. Study of the Interaction of Ni²⁺ and Cs⁺ on MX-80 Bentonite; Effect of Compaction Using the “Capillary Method”. *Environmental Science & Technology* 40, 4672-4679.
- Nagy, N.M., Kónya, J., 2006. Acid–base properties of bentonite rocks with different origins. *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 173-180.
- Naveau, A., 2005. Etude et modélisation de la sorption d’ions à la surface de sulfures métalliques en conditions de stockage en milieu géologique profond, Thèse de doctorat en Sciences. Université de Reims Champagne Ardenne, Spécialité : Chimie Inorganique, Reims-Champagne Ardenne, p. 240.
- Nilsson, N., Persson, P., Lövgren, L., Sjöberg, S., 1996. Competitive surface complexation of o-phthalate and phosphate on goethite (α -FeOOH) particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4385-4395.
- Papini, M.P., Majone, M., 2002. Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Modeling of Heavy Metal Adsorption at Clay Surfaces, A. Hubbard. Marcel Dekker : New York, pp. 3483-3498.
- Pauling, L., 1929. THE PRINCIPLES DETERMINING THE STRUCTURE OF COMPLEX IONIC CRYSTALS. *Journal of the American Chemical Society* 51, 1010-1026.
- Peynet, V., des phases solides polyminérales. Ph.D. Dissertation, P.-., University, P., 2003., 2003. Rétention d’Actinides et de produits de fission par des phases solides polyminérales, Dissertation. Paris-6 University, Paris.
- Schindler, P.W., Fürst, B., Dick, R., Wolf, P.U., 1976. Ligand properties of surface silanol groups. I. surface complex formation with Fe³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺. *Journal of Colloid and Interface Science* 55, 469-475.

- Silva, R.J., Benson, L. V., Yee, A. W., Parks, G. A, 1979. Waste isolation safety assessment program. Task 4. Collection and generation of transport data theoretical and experimental evaluation of waste transport in selected rocks., in: -9945, L.B.L. (Ed.). Lawrence Berkeley Laboratory pp. 249 - 355.
- Sposito, G., 1984. The surface chemistry of soils. Oxford University Press.
- Staunton, S., Roubaud, M., 1997. Adsorption of ^{137}Cs on montmorillonite and illite; effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays and Clay Minerals* 45, 251-260.
- Steeffel, C.I., Carroll, S., Zhao, P., Roberts, S., 2003. Cesium migration in Hanford sediment: a multisite cation exchange model based on laboratory transport experiments. *Journal of Contaminant Hydrology* 67, 219-246.
- Stern, O., 1924. The +theory of Electrolytic Double-Layer *Z. Elektrochemie und Angewandte Physikalische chemie* 30, 508.
- Stumm, W., Huang, C.P., Jenkins, S.R., 1970. Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croatia Chem. Acta* 1970, 223-245.
- Stumm, W., Kummert, R., Sigg, L., 1980. A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands *Croat. Chem. Acta*, 291-312.
- Taylor, R.K., 1985. Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology* 35, 195-207.
- Tertre, E., Castet, S., Berger, G., Loubet, M., Giffaut, E., 2006. Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60°C: Experimental and modeling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4579-4599.
- Tombácz, E., Szekeres, M., 2004. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science* 27, 75-94.
- Tournassat, C., Ferrage, E., Poinسیون, C., Charlet, L., 2004a. The titration of clay minerals: II. Structure-based model and implications for clay reactivity. *Journal of Colloid and Interface Science* 273, 234-246.
- Tournassat, C., Gailhanou, H., Crouzet, C., Braibant, G., Gautier, A., Gaucher, E.C., 2009. Cation Exchange Selectivity Coefficient Values on Smectite and Mixed-Layer Illite/Smectite Minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 73, 928-942.
- Tournassat, C., Greneche, J.-M., Tisserand, D., Charlet, L., 2004b. The titration of clay minerals: I. Discontinuous backtitration technique combined with CEC measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* 273, 224-233.
- Tremosa, J., Arcos, D., Matray, J.M., Bensenouci, F., Gaucher, E.C., Tournassat, C., Hadi, J., 2012. Geochemical characterization and modelling of the Toarcian/Domerian porewater at the Tournemire underground research laboratory. *Applied Geochemistry* 27, 1417-1431.
- Van Riemsdijk, W.H., Bolt, G.H., Koopal, L.K., Blaakmeer, J., 1986. Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models. *Journal of Colloid and Interface Science* 109, 219-228.
- Van Riemsdijk, W.H., de Wit, J.C.M., Koopal, L.K., Bolt, G.H., 1987. Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: Adsorption models. *Journal of Colloid and Interface Science* 116, 511-522.

- Viallisse-Terrisse H., 2000. Inter action des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, Thèse de doctorat, Mention Sciences, Spécialités Chimie-Physique. Université de Bourgogne-UFR des Sciences et Techniques, p. 256.
- Von Helmholtz, H.L., 1879. The Double Layer. *Wied Ann.* 7, 337.
- Wanner, H., Albinsson, Y., Wieland, E., 1996. A thermodynamic surface model for caesium sorption on bentonite. *Fresenius J Anal Chem* 354, 763-769.
- Wanner, H., Wersin, P., Sierro, N., 1992. A Surface Chemical Model of the Bentonite-water Interface and Its Implications for Modelling the Near Field Chemistry in a Repository for Spent Fuel. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
- Westall, J.C., 1987. Reactions at the Oxide-Solution Interface: Chemical and Electrostatic Models, *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. American Chemical Society, pp. 54-78.
- Wieland, E., Wanner, H., Albinsson, Y., Wersin, P., Karnland, O., 1994. A Surface Chemical Model of the Bentonite-water Interface and Its Implications for Modelling the Near Field Chemistry in a Repository for Spent Fuel. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
- Wu, J., Li, B., Liao, J., Feng, Y., Zhang, D., Zhao, J., Wen, W., Yang, Y., Liu, N., 2009. Behavior and analysis of Cesium adsorption on montmorillonite mineral. *Journal of Environmental Radioactivity* 100, 914-920.
- Zachara, J.M., Smith, S.C., Liu, C., McKinley, J.P., Serne, R.J., Gassman, P.L., 2002. Sorption of Cs⁺ to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 193-211.
- Zarzycki, P., Thomas, F., 2006. Theoretical study of the acid–base properties of the montmorillonite/electrolyte interface: Influence of the surface heterogeneity and ionic strength on the potentiometric titration curves. *Journal of Colloid and Interface Science* 302, 547-559.

Résumé

Ce travail vise à développer un modèle générique capable de mieux rendre compte et de prédire les transferts de radionucléides dans le système sol/solution du sol/plante. La première partie de ce travail a été consacrée à l'analyse critique des modèles disponibles dans la littérature pour décrire l'adsorption du césium par les minéraux argileux, que l'on considère comme le processus qui contrôle majoritairement sa disponibilité environnementale dans les sols. Cette analyse a débouché sur la formulation d'un nouveau modèle mécaniste combinant deux approches: la complexation de surface et l'échange d'ions, appelée modèle "1-pK DLM/IE". Notre approche, a été testée afin de modéliser l'adsorption du Cs sur trois minéraux argileux de référence et plusieurs matériaux argileux naturels, et ce dans une large gamme de concentrations du Cs et de conditions physico-chimiques différentes. Ce travail a permis de valider le modèle mécaniste proposé et de démontrer qu'il constitue un avantage majeur par rapport aux différents modèles existants, car il permet de rendre compte des niveaux d'interactions variables du Cs avec ces substrats argileux, sans ajustement préalable des paramètres. La deuxième partie a été consacrée, à la réalisation d'une série d'expérimentations, conduite en milieux contrôlés sur des systèmes dynamiques, et la modélisation de la (bio)disponibilité du Cs dans ces systèmes. Ces expérimentations ont été conduites sur un sol naturel (Auzeville, France), contenant des minéraux argileux, placé dans différents environnements physico-chimiques. A la suite de ces essais, les interactions entre solide et solution observées ont pu être correctement reproduites à partir du modèle mécanistique proposé en prenant en compte la fraction argileuse du sol uniquement. Ces simulations ont également été comparées aux simulations obtenues à partir d'un modèle plus simple (K_d) ou d'un modèle permettant d'estimer l'impact des processus limités par leur cinétique sur les interactions entre solide et solution (approche E-K). Enfin, le développement d'un outil numérique permettant de coupler la description des interactions géochimiques au transfert vers la plante (approche Michaelis-Menten) a permis de reproduire correctement les essais réalisés en Rhizotests couplant sol, solution et plante et de mieux caractériser la fraction du Cs disponible pour les plantes.

Mot-clés : césium, modélisation dynamique, (bio)disponibilité, substrats argileux naturels, plante.

Abstract

The overall objective of this work is to develop a generic model able to better account and predict the transfer of radionuclides in the soil / soil solution / plant. The first part of the work was devoted to the critical analysis of the models available in the literature to describe the cesium adsorption on clay minerals, which is considered as the process that mainly controls the environmental availability of this element in the soils. This analysis enabled us to propose a new mechanistic model combining two approaches: surface complexation and cation exchange, referred to as the "1-pK DL/IE". Our approach has been tested in order to model the adsorption of Cs on three reference clay minerals and several natural clay materials, in a wide range of Cs concentrations and physicochemical conditions. This work allowed to validate the proposed mechanistic model and to demonstrate that it constitutes a major advantage over the various existing models, because it takes account for levels variable interactions of the Cs with these clayey substrates without prior adjustment of the parameters. The second part of the work was devoted, to the performing of a series of experiments, carried out in controlled environments on dynamic systems and modeling the (bio)availability of Cs in these systems. These experiments were performed on natural soil (Auzeville, France), containing clay minerals, placed in different physicochemical environments. Following these tests, the observed interactions between solid and solution could be correctly reproduced with the proposed mechanistic model taking into account only the clay fraction of the soil. These simulations were also compared with simulations obtained using a simpler model (K_d) or a model allowing to estimate the impact of the processes limited by their kinetics on the interactions between solid and solution (E-K approach). Finally, the development of a numerical tool for coupling the description of geochemical interactions with transfer to the plant (Michaelis-Menten approach) allowed to reproduce adequately the trials carried out in Rhizotests coupling soil, solution and plant, and to better characterize of the Cs fraction available for plants.

Key-words : caesium, dynamic modelling, (bio)availability, natural clayly substrates, plant.